РАСПЛАВЫ 5 • 2019

УДК 544.651.23

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ(II) И ОКСИДА МОЛИБДЕНА(VI) В ТЕРМОАКТИВИРУЕМОМ ХИМИЧЕСКОМ ИСТОЧНИКЕ ТОКА

© 2019 г. О. В. Волкова^{а, *}, В. В. Захаров^а, Э. Г. Вовкотруб^а, С. В. Плаксин^а, С. В. Першина^а

^a Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: olga@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 17.09.2018 г. После доработки 28.09.2018 г. Принята к публикации 10.10.2018 г.

Исследованы разрядные характеристики элементов термоактивируемого химического источника тока, содержащих в качестве положительного электрода смеси ${\rm NiCl_2-MoO_3}$. Определены состав и морфология продуктов восстановления исследуемых катодных материалов. Установлено, что оксид молибдена(VI) стабилизирует и повышает напряжение разрядных кривых. Процесс восстановления ${\rm Ni^{2}^{+}}$ до металла ${\rm Ni^{0}}$ сопровождается снижением степени окисления иона молибдена с образованием ${\rm MoO_2}$. Электродный процесс осложнен наличием химических реакций взаимодействия исходных компонентов катода с продуктами его восстановления и образованием расплавов галогенид лития — оксид молибдена/молибдаты лития. Предложен механизм восстановления ${\rm Ni^{2+}}$ и ${\rm Mo^{6+}}$ до металлов через промежуточную стадию образования расплава хлорид никеля(II) — молибдаты лития — галогениды лития.

Ключевые слова: термоактивируемые химические источники тока, катод, хлорид никеля, оксид молибдена.

DOI: 10.1134/S0235010619050116

ВВЕДЕНИЕ

Основное применение первичные термоактивируемые химические источники тока (ТХИТ) традиционно находят в технике специального назначения [1–5]. Высокая удельная мощность, работоспособность в широком диапазоне температур окружающей среды, устойчивость к внешним воздействиям и длительный срок хранения по праву позволяют позиционировать ТХИТ как перспективный источник электроэнергии в условиях крайнего Севера и чрезвычайных ситуаций. Увеличение длительности работы ТХИТ при сохранении высоких удельных мощностных характеристик несомненно расширит сферу их использования в гражданских целях.

Одним из способов решения данной задачи является оптимизация теплового баланса батареи ТХИТ путем приближения ее геометрии к сферическим формам. Поскольку плотности тока, снимаемые с различных катодных материалов, имеют близкие значения [6—12], то повышение вариативности параметров батареи ТХИТ обеспечивается увеличением напряжения разряда на отдельно взятом электрохимическом элементе. Повышение напряжения на элементе ТХИТ зависит от выбора электрохимической пары и снижения сопротивления доставки электрических зарядов в зону электродной реакции. В настоящее время наибольшее распространение получили литиевые батареи ТХИТ. В качестве анодного материала в этих источниках тока используют литиевые сплавы и композиты, обладающие малой поляризацией и потенциалом близким к металлическому литию. Так, например, анод из литий-борного композита [13—16] позволяет снимать ток плотностью до 100 кА · м⁻² при поляризации не превы-

шающей 25 мВ. Его электрическая емкость в зависимости от содержания бора, варьируется от 1.5 до 2.5 А · ч · г $^{-1}$, а значения э.д.с. относительно хлорного электрода сравнения в температурном диапазоне $400-600^{\circ}$ С изменяется от 3.676 до 3.549 В. Аналогичные характеристики катодных материалов литиевых ТХИТ существенно уступают литий-борному композиту и следовательно именно свойства положительного электрода будут играть лимитирующую роль при протекании электрохимической реакции. Таким образом, поиск катодных материалов, способных повысить напряжение разряда, является приоритетной целью на данном этапе развития термоактивируемых химических источников тока.

Галогениды переходных металлов в расплавленных электролитах обладают высокими значениями плотности токов обмена [17], и в паре с литием дают высокие энергетические показатели электромоторных реакций. Наиболее перспективными в данной группе материалов являются фториды и хлориды переходных металлов. Однако, при работе с фторидами возникают трудности, связанные с их высокой коррозионной активностью. Поэтому предпочтение отдается хлоридам переходных металлов, коррозионная активность которых существенно ниже. Бромиды и иодиды переходных металлов, как правило, термически не устойчивы в области рабочих температур ТХИТ и обладают более низкими удельными энергетическими характеристиками. В свою очередь, катодные материалы на основе оксида молибдена(VI) обладают малой эквивалентной массой, не имеют существенных кинетических затруднений при восстановлении и образуют различные кислородные соединения с высокой электронной проводимостью [3]. В данной работе проведено исследование разрядных характеристик и продуктов восстановления элементов ТХИТ на основе смесей хлорида никеля(II) и оксида молибдена(VI). Целью работы является поиск катодных материалов, обеспечивающих повышение напряжения разряда ТХИТ, и определение механизма восстановления твердофазного катода. Понимание данного процесса существенно облегчит в дальнейшем выбор катодного материала для батарей ТХИТ с заданными характеристиками.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При изготовлении элементов ТХИТ были использованы реактивы марки "ч. д. а.". Исходные навески хлорида никеля(II) и оксида молибдена(VI) гомогенизировали в агатовой ступке. Полученную смесь, спрессованную в виде таблетки, помещали в никелевую чашку, служившую положительным токоотводом. В качестве отрицательного электрода использовали литий-борный композит с содержанием бора 24 мас. % [18], запрессованный в никелевую чашку. Анодный материал брали в избыточном количестве, что гарантировало лимитирующую роль катода в разрядных характеристиках элемента ТХИТ. В качестве сепаратора применяли низкоплавкую смесь галогенидов лития 22LiF—31LiCl—47LiBr, мол. %, с температурой плавления 430°C, загущенную γ-LiAlO₂. Все операции по изготовлению элемента ТХИТ проводили в сухом аргоновом боксе.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили при комнатной температуре на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) с использованием Си $K\alpha$ излучения в диапазоне брегговских углов 20 от 10° до 85° с шагом 0.02°.

Для синхронного термического анализа (СТА) использовали термический анализатор STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH). Измерения проводили в графитовых тиглях в интервале температур 35–650°C, скорость нагрева/охлаждения 10°C/мин. Измерительную ячейку с образцом продували аргоном со скоростью 50 мл/мин. Полученные данные были обработаны с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus.

Разряд электрохимических ячеек проводили в гальваностатическом режиме с помощью электрохимической рабочей станции Zahner IM6.

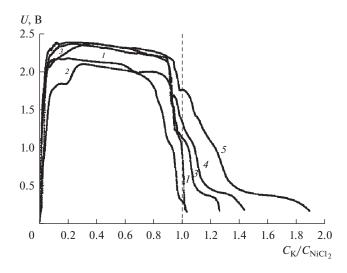


Рис. 1. Разрядные кривые элементов ТХИТ: $I-\text{Li-B/NiCl}_2$; $2-\text{Li-B/NiCl}_2-\text{MoO}_3$ (5 мас. %); $3-\text{Li-B/NiCl}_2-\text{MoO}_3$ (10 мас. %); $4-\text{Li-B/NiCl}_2-\text{MoO}_3$ (20 мас. %); $5-\text{Li-B/NiCl}_2-\text{MoO}_3$ (30 мас. %). Плотность тока разряда $0.5 \, \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$; $T_{\text{разряда}} = 550 \, ^{\circ}\text{C}$.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) снимали на рамановском микроскопеспектрометре U1000 (Renishaw, Англия), оборудованным микроскопом Leica DML, нотч-фильтром и ССД камерой. Микроскоп позволяет регистрировать спектры КР для объектов размером менее $1\,$ мкм и обладает абсолютной чувствительностью до $10^{-12}\,$ г. В качестве возбуждающего источника света использовали лазер с длиной волны 532 нм.

Морфологию продуктов восстановления катода исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) с безазотным энергодисперсионным детектором X-Act ADD + JSM-5900LV (Jeol, Япония), пространственное разрешение 3 нм ($2.5\,$ нм с катодом LaB6).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках данной работы были исследованы разрядные характеристики элементов ТХИТ с катодными смесями $NiCl_2$ — MoO_3 (содержание оксида молибдена(VI) до 30 мас. %) в диапазоне плотностей тока от 0.1 до $1~A/cm^2$ в расчете на поверхность исходного катода. Для всех катодов, масса $NiCl_2$ в исходной смеси составляла 1~r, масса MoO_3 варьировалась в соответствии с требуемым соотношением компонентов. Разряды элементов ТХИТ проводили при 550° C, так как это минимальная температура позволяющая реализовать весь рассматриваемый диапазон плотностей тока с максимальным отбором электрической емкости катода.

На рис. 1 представлены разрядные кривые элементов ТХИТ с различными составами катодных смесей. Для сравнения на рисунке также приведена разрядная кривая элемента ТХИТ с хлоридом никеля. Из полученных данных следует, что добавка оксида молибдена более 5 мас. % позволяет существенно повысить величину напряжения разряда элементов ТХИТ на основе хлорида никеля. Этот эффект наблюдается во всем диапазоне исследуемых плотностей тока (рис. 2). Помимо этого, при плотностях тока

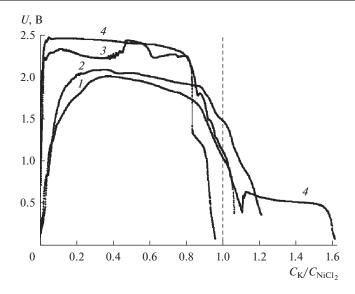


Рис. 2. Разрядные кривые элементов ТХИТ ($T_{\text{разряда}} = 550^{\circ}\text{C}$). Плотность тока разряда 1 A · cm $^{-2}$: $I - \text{Li-B/NiCl}_2$; $2 - \text{Li-B/NiCl}_2$ –MoO $_3$ (20 мас. %); плотность тока разряда 0.25 A · cm $^{-2}$: $3 - \text{Li-B/NiCl}_2$; $4 - \text{Li-B/NiCl}_2$ –MoO $_3$ (20 мас. %).

ниже 0.5 A/cm^2 , введение добавки оксида молибдена(VI) способствует стабилизации разрядной кривой (рис. 2, кривые 3, 4).

Характерной чертой разрядных кривых в исследуемом токовом диапазоне является наличие плато. Его длительность соответствует электрической емкости хлорида никеля, входящего в состав катодной смеси ($C_{\rm NiCl_2}=24.78~{\rm A}\cdot{\rm muh}$). Варьирование величины добавки оксида молибдена(VI) в катодной смеси от 10 до 30 мас. % не вносит существенных изменений в характер данного участка разрядной кривой. Поэтому мы относим его к процессу восстановления NiCl₂, который в присутствии MoO₃ протекает с меньшими затруднениями, чем в чистом хлориде никеля(II). Последующий участок на разрядных кривых имеет ступенчатый характер. Мы полагаем, что его вид определяется особенностями восстановления молибденовой составляющей катодной смеси при различных плотностях тока.

РЭМ исследования продуктов катодной реакции показали, что в них формируется металлическая матрица, покрытая солевой фракцией. В качестве примера, на рис. За представлен снимок катода после восстановления при протекании тока плотностью 0.5 А/см². Энергодисперсионный анализ солевой составляющей показал, что в исследуемых образцах помимо кислорода и хлора в небольшом количестве присутствуют Вг и F. Наличие этих элементов в разряженном катоде обусловлено диффузией соответствующих галогенидов лития из сепаратора в процессе разряда элемента ТХИТ. Рост матрицы происходит в течение всего разряда и направлен от границы с сепаратором вглубь катода. Формирование матрицы зависит от плотности тока разряда. При высоких плотностях тока, образуются прочные структуры с более развитой поверхностью и мелкими порами. Для более четкой прорисовки особенностей морфологии матрицы исследуемых объектов, часть микрофотографий снята на образцах, отмытых в дистиллированной воде (рис. 3б). Следует отметить, что поверхность матрицы со стороны

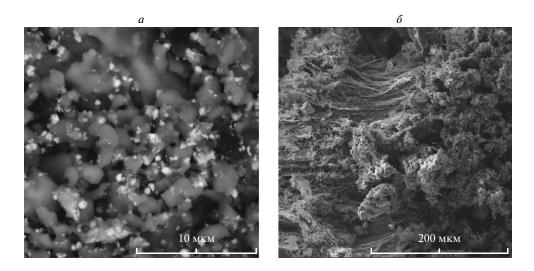


Рис. 3. РЭМ продуктов катодной реакции элементов ТХИТ: a — не отмытые; δ — отмытые в дистиллированной воде. Плотность тока разряда 1 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{cm}^{-2}$; $T_{\text{разряда}} = 550 ^{\circ} \mathbf{C}$.

никелевой чашки имеет волокнистую структуру, более богатую по содержанию молибдена, чем остальная часть матрицы. Мы предполагаем, что подобная анизотропия состава матрицы является следствием образования летучих молибденсодержащих соединений (например, оксихлорида молибдена). По мере роста матрицы, образующиеся газообразные фракции вытесняются преимущественно в объем не восстановленной части твердофазного катода и в дальнейшем восстанавливаются до металлического молибдена.

На рис. 4 представлены данные РФА разряженных катодных смесей при максимальном отборе емкости (дифрактограмма 3) и частичном отборе емкости (дифрактограммы 4 и 5). Для сравнения, на рисунке также представлена дифрактограмма продуктов восстановления $NiCl_2$ (кривая I). На всех дифрактограммах присутствует набор линий, относящийся к LiCl и металлическому Ni. Линии, принадлежащие молибдену, появляются лишь на дифрактограммах катодных смесей с отбором электрической емкости более 1.05 $C_{\rm NiCl_2}$. Это подтверждает наше предположение о том, что начальное плато на разрядных кривых соответствует восстановлению NiCl₂ до металлического никеля. Линии исходных компонентов катода (NiCl₂, MoO₃) на дифрактограммах катодных смесей отсутствуют, в не зависимости от величины отобранной емкости. В тоже время при частичном разряде элементов ТХИТ с катодом из NiCl₂, наблюдается наличие слоя исходного компонента со стороны катодной чашки. Это позволяет предположить, что в процессе восстановления катодной смеси NiCl₂-MoO₃, на положительном электроде элемента ТХИТ, помимо электрохимических реакций, протекает ряд химических превращений, в которых задействованы как исходные компоненты катода, так и продукты его восстановления. В результате, процесс восстановления Ni^{2+} до Ni^{0} происходит из образовавшихся никельсодержащих фаз, отличных от исходного компонента смеси (NiCl $_2$). Например из ограниченного ряда твердых растворов, которые существуют в системе LiCl-NiCl₂ в области богатой хлоридом лития, из соединения Li₆NiCl₈, образующегося в твердой фазе и устойчивого до 575°C [19–21], либо из молибдатов никеля. В отличие от катодов из хлорида никеля(II), на дифракто-

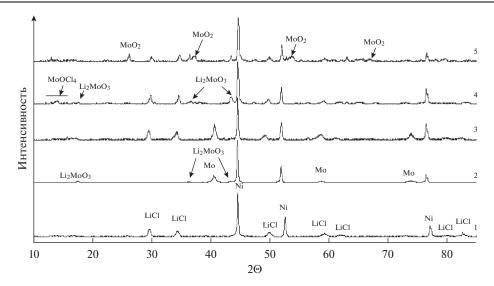


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов разряда катодных материалов элементов TXИТ: $1 - \text{Li-B/NiCl}_2$; $2 - \text{Li-B/NiCl}_2 - \text{MoO}_3$ (20 мас. %), катод отмыт в дистиллированной воде; $3 - \text{Li-B/NiCl}_2 - \text{MoO}_3$ (20 мас. %); $4 - \text{Li-B/NiCl}_2 - \text{MoO}_3$ (20 мас. %), $1.05 \ C_{\text{NiCl}_2}$; $5 - \text{Li-B/NiCl}_2 - \text{MoO}_3$ (20 мас. %), $0.75 \ C_{\text{NiCl}_3}$.

граммах разряженных смесей ${
m NiCl_2-MoO_3}$ появляется ряд дополнительных линии. Вследствие малой интенсивности этих линий, их однозначная идентификация в составе многофазного образца не представляется возможной. Однако мы предполагаем, что они относятся к соединениям на основе молибдатов лития и оксихлоридов молибдена. После удаления из образцов растворимых осадков (дифрактограмма 2), линии, отнесенные нами к оксихлоридам молибдена, исчезают. Помимо этих фаз, на дифрактограмме образца с отбором электрической емкости $0.75\ C_{
m NiCl_2}$, присутствуют линии относящиеся к $m MoO_3$.

Для дополнительной идентификации фаз, образующихся в процессе восстановления катода, нами были сняты спектры КР образцов с максимальным и частичным отбором электрической емкости (рис. 5, спектры 2 и 1, соответственно). Вследствие высокой гигроскопичности образцов, были использованы защитные покровные стекла (спектр 4). Для анализа исследуемых образцов, также были сняты спектры КР исходных компонентов катода (NiCl₂, MoO₃) и Li₂MoO₄ (последний также представлен на рис. 5, спектр 3). Сравнение полученных данных подтвердило отсутствие в образцах 1 и 2 компонентов исходного катода. В высокочастотной области спектра КР (950-750 см⁻¹) исследуемых образцов наблюдаются интенсивные линии, соответствующие частотам валентных колебаний тетраэдра МоО₄ в молибдате лития. В низкочастотной области спектра КР образца с максимальным отбором электрической емкости наблюдаются две интенсивные линии 344 и 282 см $^{-1}$. Их частоты близки к частоте колебания Мо=О октаэдрической группировки МоО₆ и колебаний мостиковых связей Мо-О-Мо кластеров Mo_3O_{13} в Li_2MoO_3 [22–24]. Спектр KP образца с отбором электрической емкости $0.75~C_{\rm NiCl}$, содержит ряд дополнительных линий характерных для спектра MoO₂ [25].

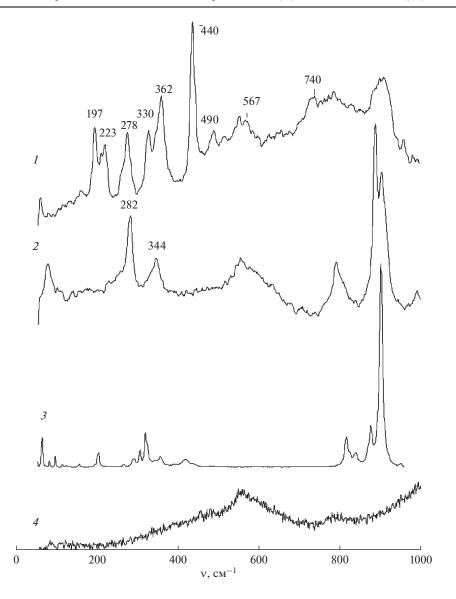


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света продуктов восстановления катодной смеси $NiCl_2$ – MoO_3 (20 мас. %) при отборе электрической емкости 0.75 C_{NiCl_2} (I) и 1.25 C_{NiCl_2} (I). Для сравнения представлены спектры реактива Li_2 MoO_4 и покровного стекла levenhuk G100.

Результаты СТА продуктов восстановления различных составов катодных смесей представлены на рис. 6a. В образцах содержащих менее 30 мас. % MoO₃, с ростом концентрации оксидной добавки на ДСК кривых наблюдается смещение пиков в область более низких температур. Также на положение пиков влияет степень восстановления катода. При отборе емкости $0.75\ C_{\rm NiCl_2}$, высокотемпературный пик близок к температуре плавления LiCl (рис. 66, кривая 3). Поэтому мы относим его к плавлению эвтек-

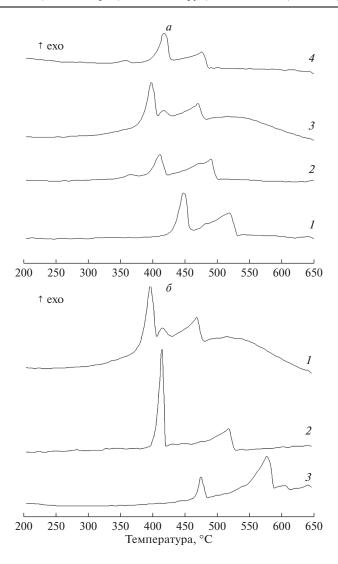


Рис. 6. ДСК кривые охлаждения разряженных катодных материалов элементов ТХИТ (плотность тока разряда $0.5 \, \mathrm{A \cdot cm^{-2}}$). (*a*): $I - \mathrm{Li-B/NiCl_2}$; $2 - \mathrm{Li-B/NiCl_2} - \mathrm{MoO_3}$ (10 мас. %), $3 - \mathrm{Li-B/NiCl_2} - \mathrm{MoO_3}$ (20 мас. %), $4 - \mathrm{Li-B/NiCl_2} - \mathrm{MoO_3}$ (30 мас. %); (*b*): $1 - \mathrm{Li-B/NiCl_2} - \mathrm{MoO_3}$ (20 мас. %), $2 - \mathrm{Li-B/NiCl_2} - \mathrm{MoO_3}$ (20 мас. %), $1.05 \, C_{\mathrm{NiCl_2}}$, $3 - \mathrm{Li-B/NiCl_2} - \mathrm{MoO_3}$ (20 мас. %), $0.75 \, C_{\mathrm{NiCl_2}}$.

тики в системе LiCl-MoO $_3$. Дальнейший отбор емкости также ведет к смещению пика в область более низких температур (рис. 6 δ , кривая 1 и 2). В процессе восстановления Ni $^{2+}$, осаждение LiCl происходит на поверхность металлической матрицы. Рост матрицы сопровождается увеличением ее дисперсности. В свою очередь это ведет к повышению количества поверхностных структурных дефектов LiCl и к снижению его температуры плавления. Низкотемпературный пик соответствует совместному плавле-

нию смеси молибдатов лития с галогенидами лития и имеет аналогичную зависимость от концентрации MoO_3 в исходной катодной смеси и глубины разряда катода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование разрядных характеристик элементов ТХИТ, содержащих в качестве положительного электрода смеси NiCl₂-MoO₃ показало, что оксид молибдена(VI) стабилизирует и повышает напряжение разрядных кривых. Процесс восстановления Ni^{2+} до металла Ni^{0} сопровождается снижением степени окисления иона молибдена с образованием МоО2. Электродный процесс также осложнен наличием химических реакций взаимодействия исходных компонентов катода с продуктами его восстановления. В виду того, что образующаяся солевая фракция распределена по мелкодисперсной металлической матрице, температура плавления ее компонентов вблизи поверхности металла снижается ниже рабочей температуры элемента ТХИТ, образуя расплавы галогенид лития-оксид молибдена/молибдаты лития. Температура образования расплава зависит от состава исходной катодной смеси и степени дисперсности, образующейся в процессе восстановления катода, металлической матрицы. Наличие жидкой фазы в восстановленной части катода обеспечивает доставку ионов лития к зоне электрохимической реакции. Процессу восстановления NiCl₂ предшествует его растворение в расплавах. Растворимость NiCl, в чистом хлориде лития невелика (менее 7 мол. % при 600°С [21]). Поэтому при частичном разряде элемента ТХИТ с NiCl₂ $(0.75~C_{\rm NiCl_2})$, в катоде наблюдается слой не восстановленного хлорида никеля(II). Присутствие в составе исходного катода оксида молибдена(VI) обеспечивает рост концентрации NiCl₂ в расплаве солевой составляющей в зоне катодной реакции, что снижает поляризационные затруднения и повышает напряжение разряда элемента ТХИТ.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Guidotti R.A., Masset P.//J. of Power Sources. 2006. **161**. № 2. P. 1443–1449. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.013
- 2. Коровин Н.В., Скундин А.М. Химические источники тока: Справочник. 3 Изд.: МЭИ, 2003.
- 3. Кукоз Ф.И., Труш Ф.Ф., Кондратенков В.И. Тепловые химические источники тока. Изд. Ростовского университета. 1989.
- 4. Guidotti R., Reinhardt F.W., Dai J., Reisner D.E.// J. of Power Sources. 2006. 160. № 2. P. 1456–1464.
- https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.025
- 5. Nelson P.A.//J. of Power Sources. 1990. **29**. P. 565–577. https://doi.org/10.1016/0378-7753(90)85026-9
- 6. Masset P.J., Guidotti R.A.//J. of Power Sources. 2008. 177. № 2. P. 595-609. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.017
- 7. Masset P.J., Guidotti R.A.//J. of Power Sources. 2008. **178**. № 1. P. 456-466. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.073
- 8. Butler P., Wagner C., Guidotti R., Francis I.// J. of Power Sources. 2004. 136. P. 240-245.
- https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.034
- 9. Au M.// J. of Power Sources. 2003. **115**. № 2. P. 360–366. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00627-4

- 10. Masset P.J. Thermal stability of FeS₂ cathode material in "thermal" batteries: effect of dissolved oxides in molten salt electrolytes // Z. Naturforsch. 2008. **63a**. P. 596–602.
- 11. Volkova O.V., Zakharov V.V., Reznitskikh O.G.// Russian Metallurgy. 2017. No 8. P. 655–659.
- https://doi.org/10.1134/S0036029517080134
- 12. Vo1kova O.V., Zakharov V.V.// Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 201–204. https://doi.org/10.1134/S0036029518020234
- 13. Dallek S., Ernst D.W., Larruck B.F. Thermal Analysis of Lithium-Boron Alloys // J. Electrochem. Soc. 1979. 126. № 5. P. 866-870.
- 14. Devries L.E., Jackson L.D., James S.D. Structure and anodic discharge behaviar of lithium-boron alloys in the LiCl–KCl eutectic melt (II) // J. Electrochem. Soc. 1979. **126**. \mathbb{N} 6 P. 993–996.
- 15. McManig G.E., Miles M.H., Fletcher A.N. The lithium-boron alloy anode in molten nitrate electrolytes // J. Electrochem. Soc. 1984. 131. № 2. P. 286–289.
- 16. Miles M.H., McManig G.E., Fletcher A.N. Effect of temperature and electrolyte composition on the lithium-boron alloy anode in nitrate melts: passivating films on solid and liquid lithium // J. Electrochim. Acta. 1985. 30. P. 889–897.
- 17. Барабошкин А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука. 1976.
- 18. Захаров В.В. и др. Способ изготовления литий-борного композита и реактор. Патент РФ № 2395603, 2010.
- 19. Голубева М.С., Медведев Б.С. Тройная взаимная система из хлоридов и сульфатов лития и никеля // Журн. неорган. химии. 1962. 7. № 2. С. 2600.
- 20. Сафонов В.В., Труш Ф.Ф., Нахшин М.Ю., Грызлова Е.С.// Журн. неорган. химии. 1983. 7. № 5. С. 1344.
- 21. Сафонов В.В., Миреев В.А., Брыксина-Лямина М.М., Баяндин Д.В., Прокрпец В.Е.// Журн. неорган. химии. 1990. **35**. № 2. С. 517.
- 22. Jezlorowsk
1 H., Knozinger H.//J. Phys. Chem. 1979. 83. \mathbb{N} 9. P. 1166—1173. https://doi.org/10.1021/j
100472a012
- 23. Hu H., Wachs I.E., Bare S.R.// J. Phys. Chem. 1995. **99**. P. 10897–10910. https://doi.org/10.1021/j100027a034
- 24. Ma J., Gao Y., Wang Z., Chen L. Structural and electrochemical stability of Lirich layer structured Li_2MoO_3 in air // J. of Power Sources. 2014. **258**. P. 314–320.
- 25. Spevack P.A., McIntyre N.S.// J. Phys. Chem. 1992. **96**. P. 9029-9035. https://doi.org/10.1021/j100201a062

Electroreduction of Nickel(II) Chloride and Molybdenum(VI) Oxide Mixtures in a Heat Activated Battery

O. V. Volkova¹, V. V. Zakharov¹, E. G. Vovkotrub¹, S. V. Plaksin¹, S. V. Pershina¹

¹Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

Discharge characteristics of the heat activated battery with $\rm NiCl_2-MoO_3$ mixtures as a cathode material has been investigated. Composition and morphology of reduction products of the cathode materials have been determined. The addition of molybdenum(VI) oxide to nickel(II) chloride leads to stabilization of the discharge curves and increase of the cell voltage. The formation of $\rm MoO_2$ was accompanied by the reduction process of $\rm Ni^{2+}$ to $\rm Ni^0$. The electrode process was complicated by interaction of the cathode material with the reduction products and the formation of the melt of molybdenum oxide / lithium molybdates with lithium halogenides. A mechanism of the reduction of $\rm Ni^{2+}$ and $\rm Mo^{6+}$ to metallic nickel and

molibdenum has been proposed, which includes an intermediate step of a melt formation of NiCl₂ and lithium molybdates with lithium halogenides.

Keywords: thermally activated chemical current sources, cathode, nickel chloride, molybdenum oxide

REFERENCES

- 1. Guidotti R.A., Masset P. // J. Power Sources. 2006. **161**. № 2. P. 1443–1449. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.013.
- 2. Korovin N.V., Skundin A.M. Khimicheskiye istochniki toka: Spravochnik. [Chemical current sources] 3 Izd.: MEI. 2003. (In Russian).
- 3. Kukoz F.I., Trush F.F., Kondratenkov V.I. Teplovyye khimicheskiye istochniki toka [Thermal chemical current sources]. Izd. Rostovskogo universiteta. 1989. (In Russian).
- 4. Guidotti R., Reinhardt F.W., Dai J., Reisner D.E. // J. of Power Sources. 2006. **160**. № 2. P. 1456–1464.
- https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.025
- 5. Nelson P.A. // J. of Power Sources. 1990. **29**. P. 565–577. https://doi.org/10.1016/0378-7753(90)85026-9
- 6. Masset P.J., Guidotti R.A. // J. Power Sources. 2008. **177**. № 2. P. 595–609. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.017
- 7. Masset P.J., Guidotti R.A. // J. Power Sources. 2008. **178**. № 1. P. 456–466. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.073
- 8. Butler P., Wagner C., Guidotti R., Francis I. // J. of Power Sources. 2004. **136**. P. 240–245. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.034
- 9. Au M. // J. Power Sources. 2003. **115**. № 2. P. 360–366. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00627-4
- 10. Masset P.J. Thermal stability of FeS_2 cathode material in "thermal" batteries: effect of dissolved oxides in molten salt electrolytes // Z. Naturforsch. 2008. **63a**. P. 596–602.
- 11. Volkova O.V., Zakharov V.V., Reznitskikh O.G. // Russian Metallurgy. 2017. № 8. P. 655–659. https://doi.org/10.1134/S0036029517080134
- 12. Volkova O.V., Zakharov V.V. // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 201–204. https://doi.org/10.1134/S0036029518020234
- 13. Dallek S., Ernst D.W., Larruck B.F. Thermal Analysis of Lithium-Boron Alloys // J. Electrochem. Soc. 1979. 126. № 5. P. 866–870.
- 14. Devries L.E., Jackson L.D., James S.D. Structure and anodic discharge behaviar of lithium-boron alloys in the LiCl–KCl eutectic melt (II) // J. Electrochem. Soc. 1979. **126**. № 6 P. 993–996.
- 15. McManig G.E., Miles M.H., Fletcher A.N. The lithium-boron alloy anode in molten nitrate electrolytes // J. Electrochem. Soc. 1984. **131**. № 2. P. 286–289.
- 16. Miles M.H., McManig G.E., Fletcher A.N. Effect of temperature and electrolyte composition on the lithium-boron alloy anode in nitrate melts: passivating films on solid and liquid lithium // J. Electrochim. Acta. 1985. **30**. P. 889–897.
- 17. Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley [Electrocrystallization of metals from molten salts]. M.: Nauka. 1976. (In Russian).
- 18. Zakharov V.V. i dr. Sposob izgotovleniya litiy-bornogo kompozita i reactor [A method of manufacturing a lithium-boron composite and a reactor]. The patent of the RF. № 2395603, 2010. (In Russian).
- 19. Golubeva M.S., Medvedev B.S. Troynaya vzaimnaya sistema iz khloridov i sul'fatov litiya i nikelya [Triple mutual system of lithium and nickel chlorides and sulfates] // Zhurn. neorgan. khimii. 1962. 7. № 2. P. 2600. (In Russian).

- 20. Safonov V.V., Trush F.F., Nakhshin M.YU., Gryzlova Ye.S. // Zhurn. neorgan. khimii. 1983. 7. № 5. P. 1344. (In Russian).
- 21. Safonov V.V., Mireyev V.A., Bryksina-Lyamina M.M., Bayandin D.V., Prokrpets V.Ye. // Zhurn. neorgan. khimii. 1990. 35. № 2. P. 517. (In Russian).
- 22. Jezlorowski H., Knozinger H. // J. Phys. Chem. 1979. **83**. \mathbb{N}_2 9. P. 1166–1173. https://doi.org/10.1021/j100472a012
- 23. Hu H., Wachs I.E., Bare S.R. // J. Phys. Chem. 1995. **99**. P. 10897—10910. https://doi.org/10.1021/j100027a034
- 24. Ma J., Gao Y., Wang Z., Chen L. Structural and electrochemical stability of Li-rich layer structured Li_2MoO_3 in air // J. of Power Sources. 2014. **258**. P. 314–320.
- 25. Spevack P.A., McIntyre N.S. // J. Phys. Chem. 1992. **96**. P. 9029–9035. https://doi.org/10.1021/j100201a062