
УДК 544.651.23

**ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ (II),
ФТОРИДА НИКЕЛЯ (I) И ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (VI)
В ТЕРМОАКТИВИРУЕМОМ ХИМИЧЕСКОМ ИСТОЧНИКЕ ТОКА**

© 2025 О. В. Волкова*, В. Б. Захаров, С. В. Першина, Б. Д. Антонов, А. А. Панкратов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*E-mail: volkova@ihte.ru

Поступила в редакцию 25.11.2024 г.

После доработки 24.12.2024 г.

Принята к публикации 10.01.2025 г.

В работе представлены результаты исследований разрядных характеристик элементов термоактивируемого химического источника тока (ТХИТ), содержащих в качестве положительного электрода смеси $\text{NiCl}_2\text{--NiF}_2\text{--WO}_3$. Показано, что добавка оксида вольфрама к смеси галогенидов лития позволяет повысить снимаемую плотность тока и напряжение разряда. Установлено, что причиной повышения данных электрических характеристик является наличие в продуктах восстановления вольфраматных соединений (вольфрамат никеля, вольфрамат лития), которые образуются при работе исследуемых элементов ТХИТ в стационарном режиме. Данные соединения обладают достаточно высокой проводимостью, что позволяет снизить пассивацию положительного электрода и уменьшить внутреннее сопротивление элемента ТХИТ. Определен оптимальный состав катодной смеси для исследуемых условий разряда элементов ТХИТ. Максимальная емкость разрядного плато $0.4 \text{ A} \times \text{ч} \times \text{Г}^{-1}$, напряжение разрядного плато варьируется от 2.40 до 1.65 В, в зависимости от плотности тока разряда. Методами РФА, РЭМ и СТА исследованы продукты восстановления катодных смесей $\text{NiCl}_2\text{--NiF}_2\text{--WO}_3$. Установлено, что галогениды никеля, входящие в состав исследуемых катодных смесей, восстанавливаются до металла и галогенидов лития по двухэлектронному механизму, согласно электрохимической реакции: $\text{NiX}_2 + \text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + 2\text{LiX}$, где X — Cl, F. Восстановленный никель образует металлическую дендритную губку, плотность которой при равных условиях разряда элементов ТХИТ, определяется соотношением компонентов в исходной катодной смеси. Поры дендритной губки частично заполнены солевой фракцией на основе галогенидов лития. Восстановление оксида вольфрама до металла имеет промежуточную стадию образования вольфраматных соединений протекающую при стационарном режиме работы элемента ТХИТ. В продуктах восстановления катодных смесей с содержанием до 5 масс. % оксида вольфрама, наблюдается образование твердых растворов $\text{LiCl--Li}_2\text{O}$. При более высоких концентрациях оксидного компонента в составе катодных смесей в солевой фракции продуктов восстановления формируются зоны, содержащие чистый оксид лития. Вольфрам высаживается на поверхность никелевых дендритов, образуя участки в виде точечных вкраплений. Кривые ДСК солевой фракции, образующейся в процессе электрохимических реакций, имеют один термоэффект, соответствующий температурам совместного плавления твердого раствора $\text{LiCl--Li}_2\text{O}$ и тройной смеси галогенидов лития LiF--LiCl--LiBr .

Ключевые слова: термоактивируемые химические источники тока; катод; хлорид никеля; фторид никеля; оксид вольфрама

DOI: 10.31857/S0235010625010069

ВВЕДЕНИЕ

Исторически термоактивируемые химические источники тока (ТХИТ) позиционировались как генераторы электрической энергии, обладающие высокой удельной мощностью, длительным сроком хранения и способностью функционировать в широком диапазоне температур окружающей среды [1–10]. В последнее время в требованиях, предъявляемых к ТХИТ, наблюдается тенденция увеличения токовых показателей разрабатываемых устройств. Это заставляет разработчиков ТХИТ искать материалы, способные обеспечивать высокие плотности тока при минимальном снижении напряжения разряда. Одним из способов минимизировать падение напряжения при больших плотностях токов разряда является снижение внутреннего сопротивления элемента ТХИТ. Как правило, основные активные потери при работе элемента ТХИТ приходятся на доставку носителей заряда в зону электрохимической реакции и включают в себя сопротивление электролита и продуктов восстановления катода.

Ранее нами был исследован ряд катодных материалов на основе смесей хлорида никеля и других галогенидов переходных металлов [11–16]. В результате было установлено, что при восстановлении этих смесей могут образовываться расплавы галогенидов лития, имеющие температуру плавления ниже рабочих температур хлорида никеля ($600\text{--}550^\circ\text{C}$). В частности, в состав продуктов восстановления двойных катодных смесей $\text{NiCl}_2\text{--}\text{NiF}_2$ входит солевая фракция на основе эвтектики $\text{LiCl}\text{--}\text{LiF}$ (30 мол. %), характеризующаяся пиком плавления в области температур $470\text{--}490^\circ\text{C}$. Температура плавления солевой фракции определяет нижнюю границу интервала рабочих температур исследуемого элемента ТХИТ. Наличие в катодном пространстве расплава, обладающего высокой ионной проводимостью, существенно снижает сопротивление продуктов восстановления катода. Однако было отмечено, что при плотностях тока менее $0.3 \text{ A}\times\text{cm}^{-2}$, емкость разрядного платы элементов ТХИТ на основе двойной смеси $\text{NiCl}_2\text{--}\text{NiF}_2$ с ростом температуры существенно снижается. Очевидно, при малых плотностях тока скорость растворения галогенидов никеля в расплаве существенно превышает скорость их восстановления. Это ведет к пересыщению расплава галогенидами никеля и, как следствие, их осаждению на никелевую дендритную матрицу, которая служит катодным токоотводом. В результате происходит частичная блокировка поверхности катодного токоотвода и рост сопротивления элемента ТХИТ. Одним из возможных решений данной проблемы может являться введение в катодную смесь добавки, способствующей формированию никелевой дендритной матрицы с более развитой поверхностью. Это позволит увеличить количество активных центров в зоне катодной реакции и тем самым снизить влияние пассивационных процессов. Из предыдущих исследований, проведенных нами, известно, что подобным образом морфологию продуктов восстановления смесей галогенидов переходных металлов модифицируют оксиды молибдена и вольфрама.

В данной статье мы представляем исследование катодного материала $\text{NiCl}_2\text{--}\text{NiF}_2\text{--}\text{WO}_3$. Выбор оксида вольфрама в качестве добавки к двойной катодной смеси $\text{NiCl}_2\text{--}\text{NiF}_2$ обусловлен способностью данного оксида образовывать вольфраматы переходных и щелочных металлов. Последние из них принято относить к вольфрамовым бронзам, которые представляют собой нестехиометрические соединения

с общей формулой M_xWO_3 (M — щелочной металл, $0 < x \leq 1$). Вольфрамовые бронзы лития обладают наиболее высокими электрическими характеристиками по сравнению с другими бронзами. Их свойства зависят от содержания щелочного металла. Монокристаллы M_xWO_3 с $x > 0.25$ обладают электронной проводимостью, их удельное сопротивление очень низкое ($\rho_0 \sim 10^{-4} - 10^{-5}$ Ом·см при 298 К) и линейно увеличивается с ростом температуры T [17–19]. При $x > 0.57$ удельное сопротивление вольфрамовых бронз лития при нагревании повышается, что указывает на преобладание ионной проводимости. Таким образом, вводя в смесь галогенидов никеля оксид вольфрама можно ожидать повышения электрических характеристик ТХИТ.

Целью работы является исследование влияния добавки оксида вольфрама (VI) на электрические характеристики двойной смеси $NiCl_2-NiF_2$, используемой в качестве катодного материала ТХИТ, определение оптимальных условий разряда и механизма восстановления твердофазного катода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При изготовлении элементов ТХИТ были использованы реактивы марки «ч.д.а.». Исходные навески хлорида никеля (II), фторида никеля (II) и оксида вольфрама (VI) гомогенизировали в агатовой ступке и спрессовывали в таблетки. При формировании элемента ТХИТ использовали токоотводы чашечной конструкции, в которые помещались активные электродные компоненты. В качестве отрицательного электрода использовали литий–борный композит с содержанием бора 24 масс. % [20]. 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 $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Все операции по изготовлению элемента ТХИТ проводили в сухом аргоновом боксе.

Разряд электрохимических ячеек проводили в гальванистическом режиме с помощью электрохимической рабочей станции «Zahner IM6». Схема конструкции элемента ТХИТ представлена на рис. 1 (врезка).

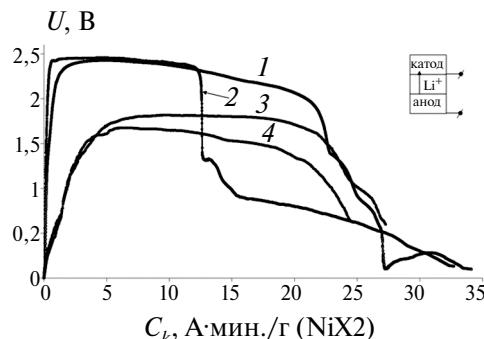


Рис. 1. Разрядные кривые элементов ТХИТ, снятые при 600°C . Катодная смесь NiX_2-WO_3 (20 масс. %), плотность тока разряда: 1 — 0.25 ; 3 — $2 \text{ A} \times \text{см}^{-2}$. Катодная смесь $NiX_2: NiCl_2-NiF_2$ (30 масс. %), плотность тока разряда: 2 — 0.25 ; 4 — $2 \text{ A} \times \text{см}^{-2}$.

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).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили при комнатной температуре на дифрактометре «Rigaku D/MAX-2200VL/PC» (Rigaku, Япония) с использованием Cu $\text{K}\alpha$ излучения в диапазоне брэгговских углов 2θ 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».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе представлены результаты исследований разрядных характеристик элементов ТХИТ, содержащих в качестве катодов твердофазные смеси NiCl_2 – NiF_2 – WO_3 . Съемку разрядных кривых проводили в температурном диапазоне 480 – 600 °C, варьируя плотность тока от 0.25 до 2.00 A/cm 2 . В ходе проведенных исследований установлено, что при температурах, близких к верхней границе исследуемого температурного диапазона, введение оксидной добавки позволяет снизить пассивацию положительного электрода при плотностях тока менее 0.3 A \times см $^{-2}$ (рис. 1). Мы полагаем, что данный эффект обусловлен образованием вольфраматных соединений, обладающих достаточно высокой смешанной проводимостью. Проводящая фаза стимулирует формирование дополнительных активных центров и способствует поддержанию концентрации восстанавливющихся компонентов в расплаве ниже предела насыщения. Это позволяет сохранить величину емкости разрядного плато при низких токах во всем диапазоне рассматриваемых температур. При более высоких плотностях тока добавка оксида вольфрама в катодную смесь галогенидов никеля позволяет повысить напряжение разряда элементов ТХИТ (рис. 1, кривые 2, 3; рис. 2; рис. 3). Выигрыш величины напряжения разрядных кривых увеличивается с ростом плотности тока разряда элемента ТХИТ. Из полученных данных следует, что для исследуемых условий разряда элементов ТХИТ, добавка 15 – 20 масс. % оксида вольфрама в смесь галогенидов никеля, позволяет получать более стабильное разрядное плато (рис. 3). Максимальная длительность разрядного плато составляет 0.4 A \times ч \times г $^{-1}$ (в расчете на вес галогенидов никеля). Напряжение разрядного плато в зависимости от выбранных условий разряда варьируется от 2.4 до 1.65 В.

Состав продуктов восстановления тройных катодных смесей NiCl_2 – NiF_2 – WO_3 определяли методом РФА. На дифрактограммах образцов с максимальным отбором электрической емкости (C_{\max}), присутствуют линии, относящиеся к галогенидам лития, оксиду лития и металлам: никелю и вольфраму (рис. 4, кривая 1). Это свидетельствует о том, что в заданных условиях разряда, при максимально возможном отборе емкости, происходит полное восстановление компонентов катодной смеси в соответствии с реакциями: $\text{NiX}_2 + \text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + 2\text{LiX}$; $\text{WO}_3 + 3\text{Li}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{W} + 3\text{Li}_2\text{O}$, где X — Cl, F. При отборе емкости $0.5 C_{\max}$ на дифрактограммах продуктов восста-

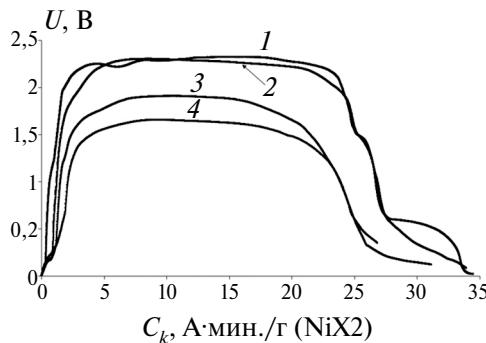


Рис. 2. Разрядные кривые элементов ТХИТ $\text{Li}-\text{B}/\text{NiX}_2-\text{WO}_3$ (20 масс. %), где $\text{NiX}_2: \text{NiCl}_2-\text{NiF}_2$ (30 масс. %), снятые при различных плотностях тока: 1 – 0.25; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – $2 \text{ A} \times \text{см}^{-2}$. $T_{\text{разряда}} = 480^\circ\text{C}$.

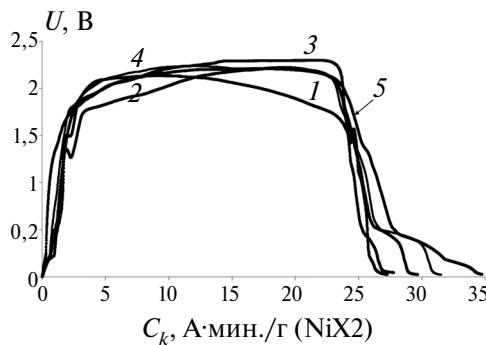


Рис. 3. Разрядные кривые элементов ТХИТ с различным составом катодной смеси NiX_2-WO_3 (x масс. %), x : 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20 масс. %. Плотность тока разряда $0.5 \text{ A} \times \text{см}^{-2}$, $T_{\text{разряда}} = 480^\circ\text{C}$.

новления присутствует ряд линий, которые мы относим к вольфраматам никеля и лития (рис. 4, кривая 2). Также следует отметить, что данные образцы не содержат линии металлического вольфрама. Очевидно, при работе элемента ТХИТ в стационарном режиме, когда содержание активных компонентов в расплаве солевой фракции остается постоянным, оксид вольфрама выполняет каталитическую функцию.

В проведенных нами ранее работах [16] было показано, что в процессе восстановления двойных катодных смесей $\text{NiCl}_2-\text{NiF}_2$ образуется рыхлая губка из дендритов металлического никеля, частично заполненная солевой фракцией на основе галогенидов лития. Увеличение концентрации фторидного компонента в составе исходной катодной смеси ведет к образованию металлической губки с порами большего объема. Образование рыхлых осадков ведет к существенному изменению геометрии и объемных параметров электрода, что в ряде случаев приводит к сбоям в работе элемента ТХИТ. Мы провели исследование влияния оксидной добавки на морфологию продуктов восстановления трой-

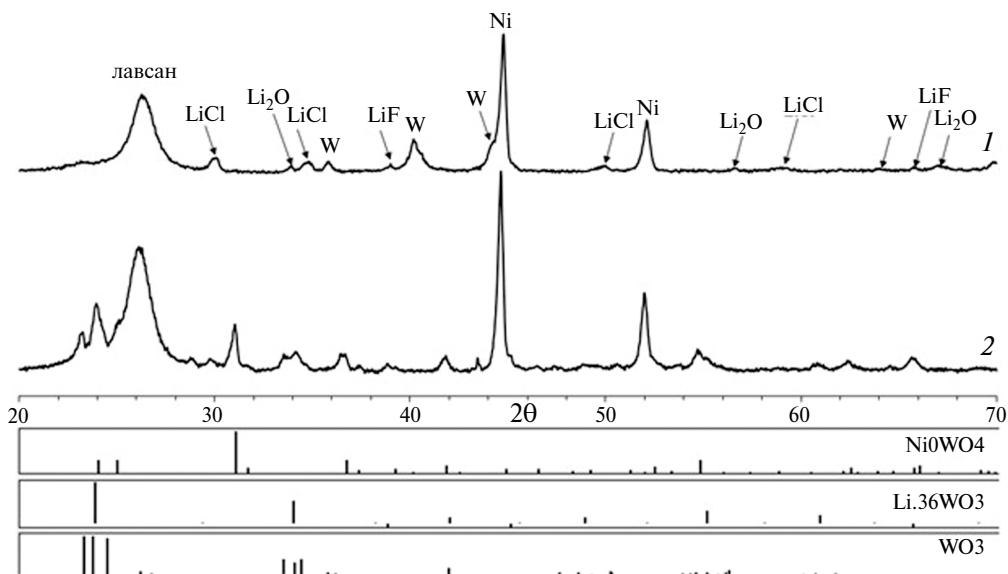


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов восстановления катодной смеси $\text{NiX}_2\text{--WO}_3$ (20 масс. %), где $\text{NiX}_2\text{--NiCl}_2\text{--NiF}_2$ (30 масс. %), при различном отборе емкости: 1 – максимальный отбор емкости (C_{\max}); 2 – 0.5 C_{\max} . Плотность тока разряда $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T_{\text{разряда}} = 480^\circ\text{C}$.

ных катодных смесей с помощью растрового электронного микроскопа. Съемка образцов с различной концентрацией оксида вольфрама в исходной катодной смеси показала, что добавка оксидного компонента в катодную смесь обеспечивает формирование в течение разряда элемента ТХИТ плотного дендритного осадка из металлического никеля (рис. 5а). Распределение кислорода в образцах с небольшой оксидной добавкой (до 5 масс. %) соответствует топографии атомов хлора. Это позволяет предположить образование твердых растворов $\text{LiCl--Li}_2\text{O}$. Солевая фракция, состоящая преимущественно из фторида лития, практически не содержит кислород (рис. 5а, маркер 3). По мере увеличения концентрации оксидной добавки в катодной смеси, наблюдается укрупнение металлических дендритов (рис. 5б). При этом в солевой фракции появляются зоны, содержащие более 90 ат. % кислорода, что соответствует образованию оксида лития. Вольфрам высаживается на поверхность никелевых дендритов, образуя участки в виде точечных вкраплений.

Для проведения СТА использовали образцы тройных катодных смесей, полученные при двух режимах разряда элементов ТХИТ. В первом случае отбор емкости составлял $0.5 C_{\max}$, что соответствовало стационарному режиму работы элемента ТХИТ. Во втором случае отбор емкости был максимально возможным при заданном режиме разряда. Для сравнения на рисунке также приведены кривые ДСК образцов двойных смесей $\text{NiCl}_2\text{--NiF}_2$, полученные при тех же условиях разряда (рис. 6, кривые 1а, 1б), кривые ДСК тройных катодных смесей с отбором емкости $0.5 C_{\max}$ в исследуемом температурном диапазоне не имеют термоэффеクトов (рис. 6, кривые 2б, 3б). Это свидетельствует о том, что в присутствии оксида вольфрама восстанов-

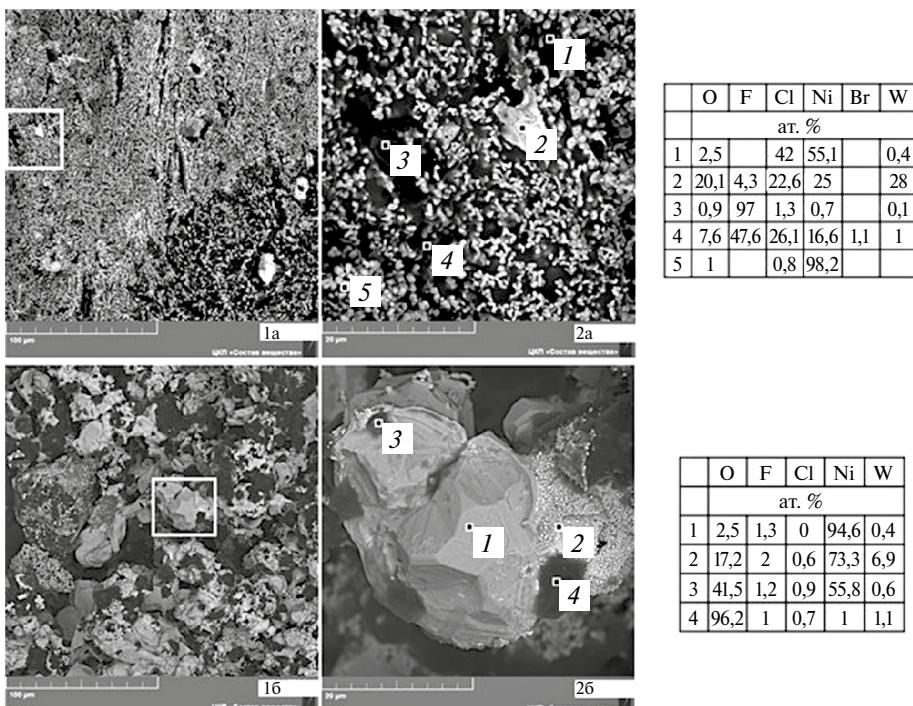


Рис. 5. СЭМ поперечного среза продуктов катодной реакции элементов ТХИТ, полученных при разряде плотностью тока $0.5 \text{ A} \times \text{см}^{-2}$, $T_{\text{разряда}} = 480^\circ\text{C}$: а – $\text{NiX}_2\text{-WO}_3$ (5 масс. %); б – $\text{NiX}_2\text{-WO}_3$ (20 масс. %), где $\text{NiX}_2\text{: NiCl}_2\text{-NiF}_2$ (30 масс. %).

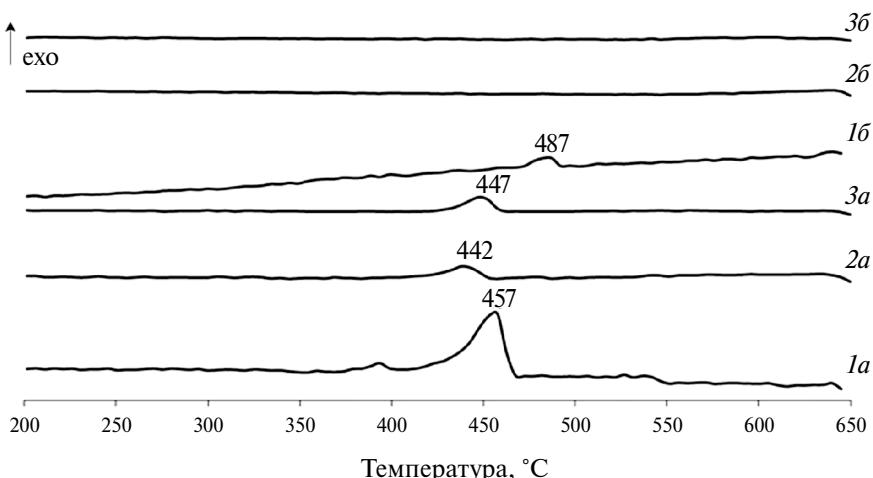


Рис. 6. Кривые ДСК продуктов восстановления различных катодов элементов ТХИТ: 1 – NiX_2 ; 2 – $\text{NiX}_2\text{-WO}_3$ (5 масс. %); 3 – $\text{NiX}_2\text{-WO}_3$ (20 масс. %), где $\text{NiX}_2\text{: NiCl}_2\text{-NiF}_2$ (30 масс. %). Условия разряда элементов ТХИТ: плотность тока разряда $0.5 \text{ A} \times \text{см}^{-2}$, $T_{\text{разряда}} = 480^\circ\text{C}$; а – максимальный отбор емкости (C_{max}); б – отбор емкости $0,5 C_{\text{max}}$.

ление галогенидов лития протекает без образования расплава эвтектики $\text{LiCl}-\text{LiF}$ (температура плавления 488°C), характерной для восстановления двойных смесей $\text{NiCl}_2-\text{NiF}_2$. При максимальном отборе емкости на кривых ДСК продуктов восстановления тройных катодных смесей наблюдается один пик с максимумом в области $442-447^\circ\text{C}$ (рис. 6, кривые 2а, 3а). Небольшое смещение пика в более низкотемпературную область относительно соответствующего пика двойной системы (457°C) обусловлено присутствием оксида лития. Мы предполагаем, что оксид лития и хлорид лития образуют твердые растворы, и в присутствии электролита $\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{LiBr}$ дают пик совместного плавления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование разрядных характеристик элементов ТХИТ, содержащих в качестве положительного электрода смеси $\text{NiCl}_2-\text{NiF}_2-\text{WO}_3$. Установлено, что добавка оксида вольфрама позволяет снизить пассивацию положительного электрода и повысить напряжения разряда элемента ТХИТ. Оптимальная концентрация оксида вольфрама в катодной смеси, для температурного интервала $480-600^\circ\text{C}$ и плотностей тока $0.25-2.00\text{ A/cm}^2$, варьируется от 15 до 20 масс. %. Максимальная емкость разрядного плато $0.4\text{ A}\times\text{ч}\times\text{г}^{-1}$, напряжение разрядного плато $2.40-1.65\text{ V}$, в зависимости от плотности тока разряда.

Методом СТА установлено, что кривые ДСК продуктов восстановления катодных смесей $\text{NiCl}_2-\text{NiF}_2-\text{WO}_3$ с отбором емкости 0.5 C_{\max} в исследуемом температурном диапазоне не имеют термоэффектов. Данный факт свидетельствует о том, что введение в катодную смесь галогенидов никеля оксида вольфрама препятствует образованию эвтектики двойной системы $\text{LiF}-\text{LiCl}$ при стационарном режиме работы элемента ТХИТ.

Методом РФА установлено, что в процессе разряда элемента ТХИТ исходные компоненты катодных смесей восстанавливаются до металлов. Восстановление оксида вольфрама сопровождается образованием вольфраматов никеля и лития. Образующаяся в процессе протекания электрохимической реакции солевая фракция содержит твердые растворы на основе хлорида лития.

Методом РЭМ установлено, что продукты восстановления всех исследуемых катодных смесей включают в себя дендритный металлический каркас и солевую фракцию. Добавка оксида вольфрама в катодную смесь обеспечивает формирование более плотного металлического дендритного осадка. По мере увеличения концентрации оксидной добавки в катодной смеси наблюдается укрупнение металлических дендритов. При этом в солевой фракции появляются зоны, содержащие чистый оксид лития.

Полученные данные свидетельствуют о том, что катодные смеси $\text{NiCl}_2-\text{NiF}_2-\text{WO}_3$ восстанавливаются через промежуточную стадию образования вольфраматов никеля и лития. Несмотря на отсутствие солевого расплава в продуктах восстановления катода, высокая проводимость вольфраматных соединений позволяет снизить внутреннее сопротивление источника тока.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated («thermal») battery technology Part IIIa: FeS₂ cathode material // Journal of Power Sources. 2008. **177**. P.595–609.
2. Butler P., Wagner C., Guidotti R., Francis I. Long-life, multi-tap thermal battery development // Journal of Power Sources. 2004. **136**. P.240–245.
3. Nelson P.A. Advanced high-temperature batteries // Journal of Power Sources. 1990. **29**. P.565–577.
4. Au M. Nanostructured thermal batteries with high power density // Journal of Power Sources. 2003. **115**. P.360–366.
5. Guidotti R., Reinhardt F.W., Dai J., Reisner D.E. Performance of thermal cells and batteries made with plasma-sprayed cathodes and anodes // Journal of Power Sources. 2006. **160**. P.1456–1464.
6. Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated («thermal») battery technology Part IIIb. Sulfur and oxide-based cathode materials // Journal of Power Sources. 2008. **178**. P.456–466.
7. 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.
8. Volkova O.V., Zakharov V.V., Reznitskikh O.G. Electroreduction of chromium (III) chloride in a thermal battery // Russian Metallurgy. 2017. №8. P. 655–659.
9. Volkova O.V., Zakharov V.V. Electroreduction of chromium (III) chloride and molybdenum (VI) oxide mixtures in a thermally activated battery // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 201–204.
10. Volkova O.V., Zakharov V.V., Plaksin S.V., Il'ina E. A., Pankratov A.A. Electroreduction of Cobalt(II) Chloride and Cobalt(II) Fluoride Mixtures in a Thermally Activated Chemical Current Source // Russian Metallurgy. 2021. № 2. P. 159–164.
11. Volkova O.V., Zakharov V.V., Il'ina E. A., Pankratov A.A. Electroreduction of Nickel(II) Chloride and Cobalt(II) Chloride Mixtures in a Heat Activated Battery // Russian Metallurgy. 2021. № 2. P. 118–128.
12. Volkova O.V., Zakharov V.V., Il'ina E. A., Antonov B.D., Pankratov A.A. Electroreduction of Nickel (II) Chloride and Cobalt (II) Fluoride Mixtures in a Heat Activated Battery // Russian Metallurgy. 2023. № 2. P. 106–113.
13. Волкова О.В., Захаров В.В., Вовкотруб Э.Г., Плаксин С.В., Першина С.В. Электровосстановление смесей хлорида никеля (II) и оксида молибдена (VI) в термоактивируемом химическом источнике тока // Расплавы. 2019. № 5. С. 411–422.
14. Волкова О.В., Захаров В.В., Першина С.В., Антонов Б.Д., Вахромеева А.Е. Электровосстановление смесей хлорида никеля (II) и оксида вольфрама (VI) в термоактивируемом химическом источнике тока // Расплавы. 2021. № 6. С. 647 – 655.
15. Volkova O.V., Zakharov V.V., Pershina S.V., Antonov B.D., Pankratov A.A. Electroreduction of Nickel(II) Chloride, Cobalt(II) Fluoride, and Molybdenum(VI) Oxide Mixtures in a Heat Activated Battery // Russian Metallurgy. 2023. № 8. P. 1122–1128.
16. Volkova O.V., Zakharov V.V., Il'ina E. A., Antonov B.D., Pankratov A.A. Electroreduction of Nickel(II) Chloride and Nickel(II) Fluoride Mixtures in a Heat Activated Battery// Russian Metallurgy. 2024. № 8. P. 42–48.
17. Brown B.W., Banks E. The Sodium Tungsten Bronzes // J. Am. Chem. Soc. 1954. **76(4)**. P. 963–966.
18. Dickens P.G., Whittingham M.S. The Tungsten Bronzes and Related Compounds // Q. Rev. Chem. Soc. 1968. № 22. P. 30–44.
19. Goodenough, J.B. Metallic oxides // Progress in Solid State Chemistry. 1971. № 5. P. 145–399.
20. Захаров В.В. и др. Способ изготовления литий-борного композита и реактор. Патент РФ № 2395603. Опубликован 27.07.2010

**ELECTROREDUCTION OF NICKEL (II) CHLORIDE,
NICKEL (II) FLUORIDE AND TUNGSTEN (VI) OXIDE MIXTURES
IN A HEAT ACTIVATED BATTERY**

O. V. Volkova*, V. V. Zakharov, S. V. Pershina, B. D. Antonov, A. A. Pankratov

Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of RAS,

Yekaterinburg, Russia

**E-mail: volkova@ihte.ru*

The paper presents the results of studies of the discharge characteristics of elements of a heat activated battery (HAB) containing mixtures of $\text{NiCl}_2\text{--NiF}_2\text{--WO}_3$ as a positive electrode. It is shown that the addition of tungsten oxide to a mixture of lithium halides makes it possible to increase the removable current density and discharge voltage. It has been established that the reason for the increase in these electrical characteristics is the presence of tungstate compounds (nickel tungstate, lithium tungstate) in the reduction products, which are formed during the operation of the studied HAB elements in a stationary mode. These compounds have a sufficiently high conductivity, which makes it possible to reduce the passivation of the positive electrode and reduce the internal resistance of the HAB element. The optimal composition of the cathode mixture for the studied discharge conditions of HAB elements has been determined. The maximum capacity of the discharge plateau is $0.4 \text{ A} \times \text{h} \times \text{g}^{-1}$, the voltage of the discharge plateau varies from 2.40 to 1.65 V, depending on the density of the discharge current. The reduction products of $\text{NiCl}_2\text{--NiF}_2\text{--WO}_3$ cathode mixtures were studied using XRD, SEM and STA methods. It has been established that nickel halides, which are part of the studied cathode mixtures, are reduced to metal and lithium halides by a two-electron mechanism, according to the electrochemical reaction: $\text{NiX}_2 + \text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + 2\text{LiX}$, where X is Cl, F. The reduced nickel forms a metallic dendritic sponge, the density of which, under equal discharge conditions, is determined by the ratio of the components in the initial cathode mixture. The pores of the dendritic sponge are partially filled with a salt fraction based on lithium halides. The reduction of tungsten oxide to metal has an intermediate stage of formation in tungstate compounds occurring during the stationary operation of the HAB element. In the reduction products of cathode mixtures with a content of up to 5 wt.% of tungsten oxides, the formation of $\text{LiCl--Li}_2\text{O}$ solid solutions is observed. At higher concentrations of the oxide component in the cathode mixtures, zones containing pure lithium oxide are formed in the salt fraction of the reduction products. Tungsten is deposited on the surface of nickel dendrites, forming areas in the form of dotted inclusions. The STA curves of the salt fraction formed during electrochemical reactions have a single thermal effect corresponding to the temperatures of co-melting of a solid solution of $\text{LiCl--Li}_2\text{O}$ and a triple mixture of lithium halides LiF--LiCl--LiBr .

Keywords: heat activated battery, cathode, nickel chloride, nickel fluoride, tungsten oxide

REFERENCES

1. Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated («thermal») battery technology Part IIIa: FeS_2 cathode material // Journal of Power Sources. 2008. **177**. P. 595–609.
2. Butler P., Wagner C., Guidotti R., Francis I. Long-life, multi-tap thermal battery development // Journal of Power Sources. 2004. **136**. P. 240–245.

3. Nelson P.A. Advanced high-temperature batteries // Journal of Power Sources. 1990. **29**. P. 565–577.
4. Au M. Nanostructured thermal batteries with high power density // Journal of Power Sources. 2003. **115**. P. 360–366.
5. Guidotti R., Reinhardt F.W., Dai J., Reissner D.E. Performance of thermal cells and batteries made with plasma-sprayed cathodes and anodes // Journal of Power Sources. 2006. **160**. P. 1456–1464.
6. Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated («thermal») battery technology Part IIIb. Sulfur and oxide-based cathode materials // Journal of Power Sources. 2008. **178**. P.456–466.
7. 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.
8. Volkova O.V., Zakharov V.V., Reznitskikh O.G. Electroreduction of chromium (III) chloride in a thermal battery // Russian Metallurgy. 2017. № 8. P. 655–659.
9. Volkova O.V., Zakharov V.V. Electroreduction of chromium (III) chloride and molybdenum (VI) oxide mixtures in a thermally activated battery // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 201–204.
10. Volkova O.V., Zakharov V.V., Plaksin S.V., Il'ina E. A., Pankratov A.A. Electroreduction of Cobalt (II) Chloride and Cobalt (II) Fluoride Mixtures in a Thermally Activated Chemical Current Source // Russian Metallurgy. 2021. № 2. P. 159–164.
11. Volkova O.V., Zakharov V.V., Il'ina E. A., Pankratov A.A. Electroreduction of Nickel (II) Chloride and Cobalt (II) Chloride Mixtures in a Heat Activated Battery // Russian Metallurgy. 2021. № 2. P. 118–128.
12. Volkova O.V., Zakharov V.V., Il'ina E. A., Antonov B.D., Pankratov A.A. Electroreduction of Nickel (II) Chloride and Cobalt (II) Fluoride Mixtures in a Heat Activated Battery // Russian Metallurgy. 2023. № 2. P. 106–113.
13. Volkova O.V., Zakharov V.V., Vovkotrub E.G., Plaksin S.V., Pershina S.V. Elektrovosstanovleniye smesey khlorida nikelya (II) i oksida molibdenu (VI) v termoaktiviruyemom khimicheskem istochnike toka [Electroreduction of mixtures of nickel (II) chloride and molybdenum (VI) oxide in a thermoactivated chemical current source] // Rasplavy (Melts). 2019. № 5. P. 411–422. [In Russian]
14. Volkova O.V., Zakharov V.V., Pershina S.V., Antonov B.D., Vakhromeeva A.E. Elektrovosstanovleniye smesey khlorida nikelya (II) i oksida volframa (VI) v termoaktiviruyemom khimicheskem istochnike toka [Electroreduction of nickel (II) chloride and tungsten (VI) oxide mixtures in a heat activated battery] // Rasplavy (Melts). 2021. № 6. P. 647–655. [In Russian]
15. Volkova O.V., Zakharov V.V., Pershina S.V., Antonov B.D., Pankratov A.A. Electroreduction of Nickel (II) Chloride, Cobalt (II) Fluoride, and Molybdenum (VI) Oxide Mixtures in a Heat Activated Battery // Russian Metallurgy. 2023. № 8. P. 1122–1128.
16. Volkova O.V., Zakharov V.V., Il'ina E. A., Antonov B.D., Pankratov A.A. Electroreduction of Nickel (II) Chloride and Nickel (II) Fluoride Mixtures in a Heat Activated Battery // Russian Metallurgy. 2024. № 8. P. 42–48.
17. Brown B.W., Banks E. The Sodium Tungsten Bronzes // J. Am. Chem. Soc. 1954. **76(4)**. P. 963–966.
18. Dickens P.G., Whittingham M.S. The Tungsten Bronzes and Related Compounds // Q. Rev. Chem. Soc. 1968. № 22. P. 30–44.
19. Goodenough, J.B. Metallic oxides // Progress in Solid State Chemistry. 1971. № 5. P. 145–399.
20. Zakharov V.V. Sposob izgotovleniya litiy-bornogo kompozita i reaktor [Method of manufacturing lithium-boron composite and reactor]. Patent RU № 2395603. Published 27.07.2010. [In Russian]