

УДК 544.651.23

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ(II) И ХЛОРИДА КОБАЛЬТА(II) В ТЕРМОАКТИВИРУЕМОМ ХИМИЧЕСКОМ ИСТОЧНИКЕ ТОКА

© 2021 г. О. В. Волкова^{а, *}, В. В. Захаров^а, Е. А. Ильина^а, А. А. Панкратов^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: olga@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 30.04.2020 г.

После доработки 18.05.2020 г.

Принята к публикации 10.06.2020 г.

Исследованы разрядные характеристики элементов термоактивируемого химического источника тока, содержащих в качестве положительного электрода смеси $\text{NiCl}_2\text{--CoCl}_2$. Установлено, что использование смесей вместо индивидуальных хлоридов никеля и кобальта позволяет понизить температуру разряда элемента ТХИТ. Минимальная температура фиксации устойчивого разрядного плато составляет 480°C . Максимальная емкость разрядного плато составляет $0.33 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Оптимальный состав катодной смеси содержит 20 мас. % CoCl_2 . Определены состав и морфология продуктов восстановления исследуемых катодных материалов. Установлено, что в процессе разряда элемента ТХИТ происходит восстановление исходных хлоридов никеля и кобальта до металлов. Процесс восстановления сопровождается диффузией галогенидов лития из сепаратора в катодное пространство. Восстановленные металлы (Ni, Co) образуют сеть разветвленных дендритов, покрытых солевой пленкой на основе хлорида лития. Плотность и морфология дендритного осадка определяется составом исходной катодной смеси. В состав солевой пленки входят твердые растворы и перитектики системы Li, Co, Ni||Cl, Br, F. Показано, что процесс восстановления Me^{2+} (где Me – Ni, Co) до металла Me^0 протекает по расплавному механизму в режиме диффузионной кинетики.

Ключевые слова: термоактивируемые химические источники тока, катод, хлорид кобальта, хлорид никеля

DOI: 10.31857/S0235010621020092

ВВЕДЕНИЕ

Термоактивируемые химические источники тока (ТХИТ) позиционируются как генераторы электрической энергии с высокой удельной мощностью, способные работать в любых условиях окружающей среды [1–10]. Их время работы может варьироваться от нескольких минут до нескольких часов. Отдельные модификации батарей ТХИТ адаптированы к значительным механическим нагрузкам (линейное ускорение до 20000 g, скорость вращения до 12000 об./мин). Совокупность этих показателей определяет конструкционные особенности и выбор активных компонентов ТХИТ. Однако, учитывая специфику и область применения ТХИТ, общей чертой при их создании является стремление разработчиков снизить массаборитные параметры изделия без потери мощностных характеристик батареи. Способствовать решению данной задачи могут такие факторы как увеличение емкости электродных компонентов и снижение рабочей температуры ТХИТ. В этом плане, особенно интересными представляются системы на основе электрохимической пары LiB–NiCl₂. Литий–борный

композит обладает высокой емкостью (до $2.5 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) и не ограничивает мощностные показатели ТХИТ. Электрическая емкость хлорида никеля существенно ниже, и составляет $0.413 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Тем не менее, особенности восстановления NiCl_2 позволяют использовать, в изготавливаемых батареях ТХИТ, до 80% от его теоретической емкости. Э. д. с. токообразующей реакции $\text{NiCl}_2 + 2\text{Li} = \text{Ni} + 2\text{LiCl} - 2.61 \text{ В}$. Данная система работоспособна при плотностях тока порядка $20 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-2}$. Это позволяет разрабатывать высокомошные батареи ТХИТ с удельной энергоемкостью до $120 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$. Для сравнения, удельная энергоемкость наиболее распространенных батарей ТХИТ выпускаемых на основе систем Li-Al/FeS_2 ; Li-Si/FeS_2 , не превышает $30 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ при плотностях тока не выше $4 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-2}$.

Для повышения мощности батареи ТХИТ на основе хлорида никеля(II), в катодный материал вводят значительное количество оксидных добавок (V_2O_5 , MoO_3) [11, 12], не участвующих в токообразующей реакции. Это ведет к снижению удельной электрической емкости катода. Поэтому представляет интерес поиск катодных материалов, состоящих лишь из активных компонентов и позволяющих реализовать высокие электрические характеристики.

В данной работе проведено исследование разрядных характеристик и продуктов восстановления элементов ТХИТ на основе смесей хлорида никеля(II) и хлорида кобальта(II). Целью работы является поиск катодных материалов, обеспечивающих повышение электрической емкости ТХИТ, снижения рабочей температуры и определение механизма восстановления твердофазного катода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При изготовлении элементов ТХИТ были использованы реактивы марки “ч. д. а.”. Исходные навески хлорида никеля(II) и хлорида кобальта(II) 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 мас. % [13]. Анодный материал брали в избыточном количестве, что гарантировало лимитирующую роль катода в разрядных характеристиках элемента ТХИТ. В качестве сепаратора применяли низкоплавкую смесь галогенидов лития $22\text{LiF}-31\text{LiCl}-47\text{LiBr}$ (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 гальваностатическом режиме с помощью электрохимической рабочей станции “Zahner IM6”.

Электронно-микроскопический анализ продуктов восстановления катода проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) с беззотным энергодисперсионным детектором “X-Act ADD + JSM-5900LV” (Jeol, Япония), пространственное разрешение 3 нм (2.5 нм с катодом LaB_6).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили при комнатной температуре на дифрактометре “Rigaku D/MAX-2200VL/PC” (Rigaku, Япония) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения в диапазоне брегговских 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 $35-650^\circ\text{C}$, скорость нагрева/охлаждения – $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Измерительную ячейку с образцом продували аргоном со скоростью $50 \text{ мл}/\text{мин}$. Полученные данные были обработаны с помощью программного обеспечения “NETZSCH Proteus”.

Потенциодинамические кривые снимали на двухэлектродной ячейке при помощи потенциостата/гальваностат “Model 263A”. Площадь рабочего электрода составляла

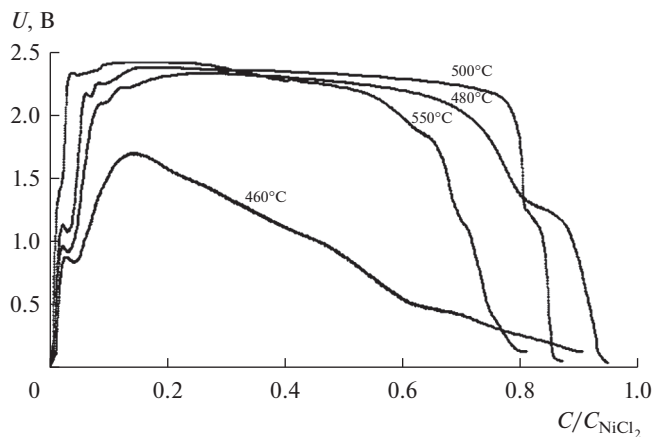


Рис. 1. Разрядные кривые элементов ТХИТ Li–В/NiCl₂–CoCl₂ (20 мас. %), снятые при различных температурах. Плотность тока разряда 0.25 А · см⁻².

0.07 см². В качестве противоэлектрода использовали таблетку Li–В композита площадью 2.3 см². Поляризация противоэлектрода не превышала 10 мВ. Малая величина поляризации противоэлектрода позволяет использовать его в качестве электрода сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках данной работы были исследованы разрядные характеристики твердофазных катодов на основе смесей NiCl₂–CoCl₂. Восстановление катодных материалов проводили в составе элементов ТХИТ с Li–В анодом, в температурном интервале 450–550°C. Нижняя граница рассматриваемого температурного интервала соответствует началу затвердевания низкоплавкой смеси галогенидов лития в сепараторе. В качестве верхнего температурного предела выбрана оптимальная температура разряда ТХИТ с чистым хлоридом никеля [12]. Плотность тока варьировалась от 0.25 до 0.5 А/см². Из полученных данных следует, что минимальная температура, при которой фиксируется устойчивое разрядное плато, составляет 480°C (плотность тока 0.25 А/см², рис. 1). Максимальная длительность разрядного плато реализуется при 500°C для ТХИТ с составом катодной смеси NiCl₂–CoCl₂ (20 мас. %) и составляет 0.33 А · ч · г⁻¹ (рис. 2). Потеря емкости катода при более высоких температурах, связана с частичным растворением CoCl₂ в электролите. При температуре ниже 480°C возрастает активное сопротивление солевой фракции продуктов восстановления катода, что ведет к омическому характеру падения напряжения разряда.

Морфологию и состав продуктов восстановления катодов определяли методом электронной микроскопии, РФА и энергодисперсионного анализа. На дифрактограммах всех образцов присутствуют линии LiCl, металлического Ni и Co (рис. 3). Также присутствуют пики исходных хлоридов NiCl₂ и CoCl₂. Следует отметить, что при восстановлении хлорида кобальта в составе элементов ТХИТ, образуются металлический кобальт двух модификаций (β-Co и α-Co). РЭМ исследования катодов с частичным отбором емкости показало, что при восстановлении смесей NiCl₂–CoCl₂, граница электрохимической реакции смещается от сепаратора вглубь катода (рис. 4, 5).

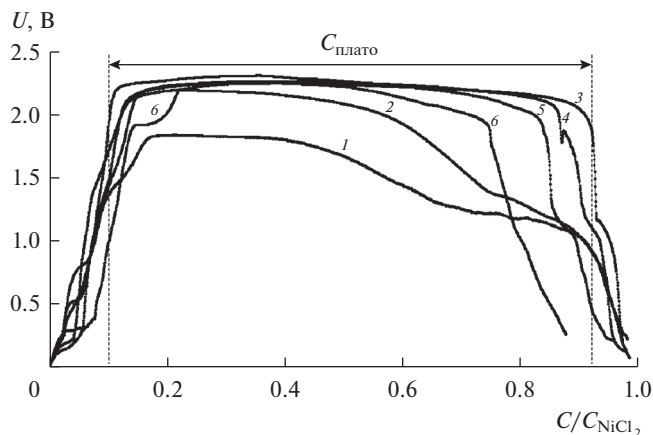


Рис. 2 Разрядные кривые элементов ТХИТ с различным составом катодной смеси $\text{NiCl}_2\text{--CoCl}_2$ (x мас. %), где x : 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 100. Плотность тока разряда $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T_{\text{разр}} = 500^\circ\text{C}$.

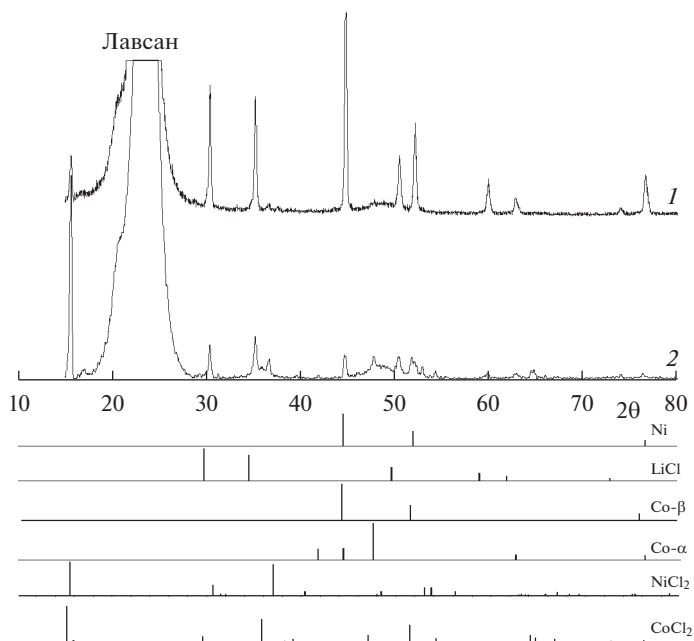


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов восстановления катодных смеси $\text{NiCl}_2\text{--CoCl}_2$ (80 мас. %) при различном отборе емкости: 1 – $0.91C_{\text{NiCl}_2}$; 2 – $0.44C_{\text{NiCl}_2}$.

Восстановленные металлы (Ni, Co) образуют сеть разветвленных дендритов, покрытых солевой пленкой на основе хлорида лития. Плотность и морфология дендритного осадка определяется составом исходной катодной смеси. При увеличении содержания в исходном катодном CoCl_2 , образуются более рыхлые и мелкозернистые дендриты.

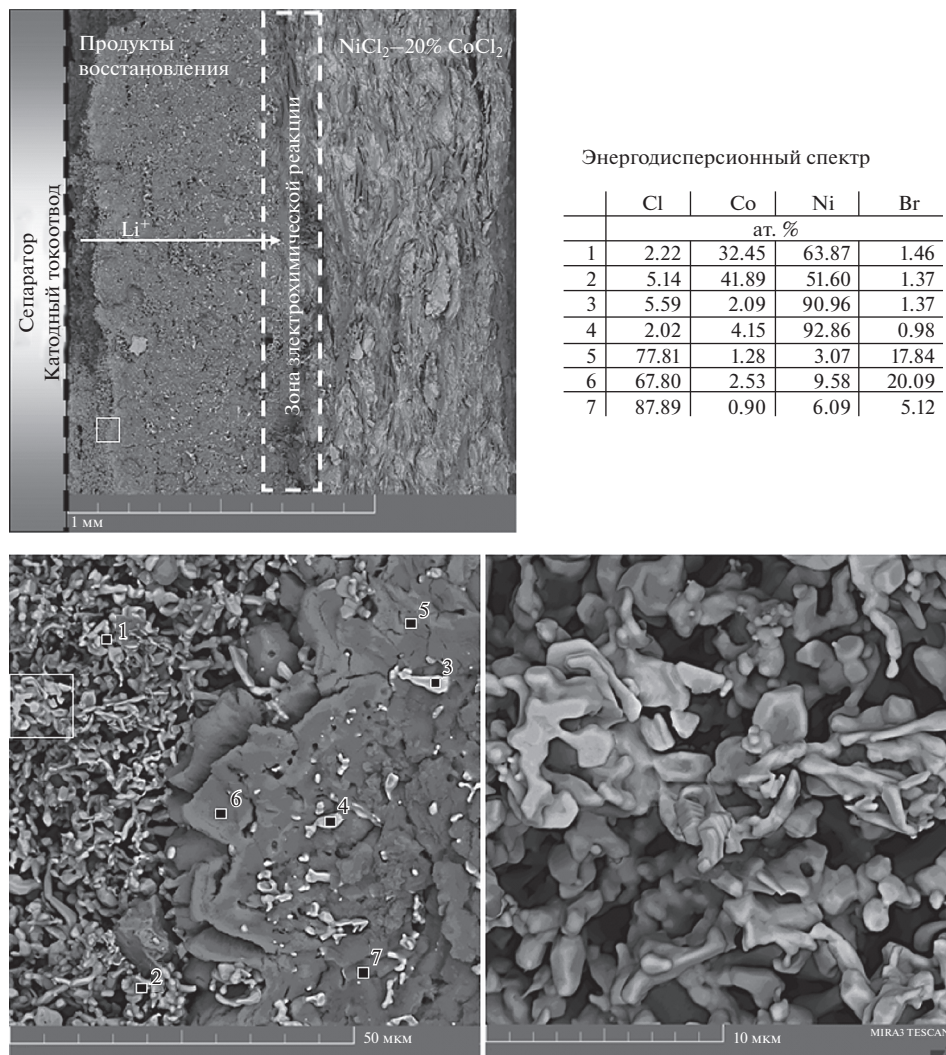


Рис. 4. РЭМ поперечного среза катода после отбора емкости $0.44C_{NiCl_2}$. Плотностью тока $0.5 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$, $T_{\text{разр}} = 480^\circ\text{C}$.

Энергодисперсионные спектры образцов содержат линии, принадлежащие анионам брома, что свидетельствует о наличии диффузии галогенидов лития (LiBr , LiF) из сепаратора в катодное пространство. Элементный состав не восстановленной части катода соответствует соотношению компонентов исходной катодной смеси.

Результаты СТА продуктов восстановительной реакции элемента ТХИТ показали, что при максимальном отборе емкости, вид кривых ДСК не имеет выраженной зависимости от состава исходной катодной смеси (рис. 6, кривые 1, 2). Для всех образцов характерно наличие двух пиков с экстремумами в области 493 ± 3 и $592 \pm 3^\circ\text{C}$. Мы считаем, что появление первого пика обусловлено присутствием в образцах галогенов Вг и F. Для подтверждения этого предположения, мы провели СТА продуктов восста-

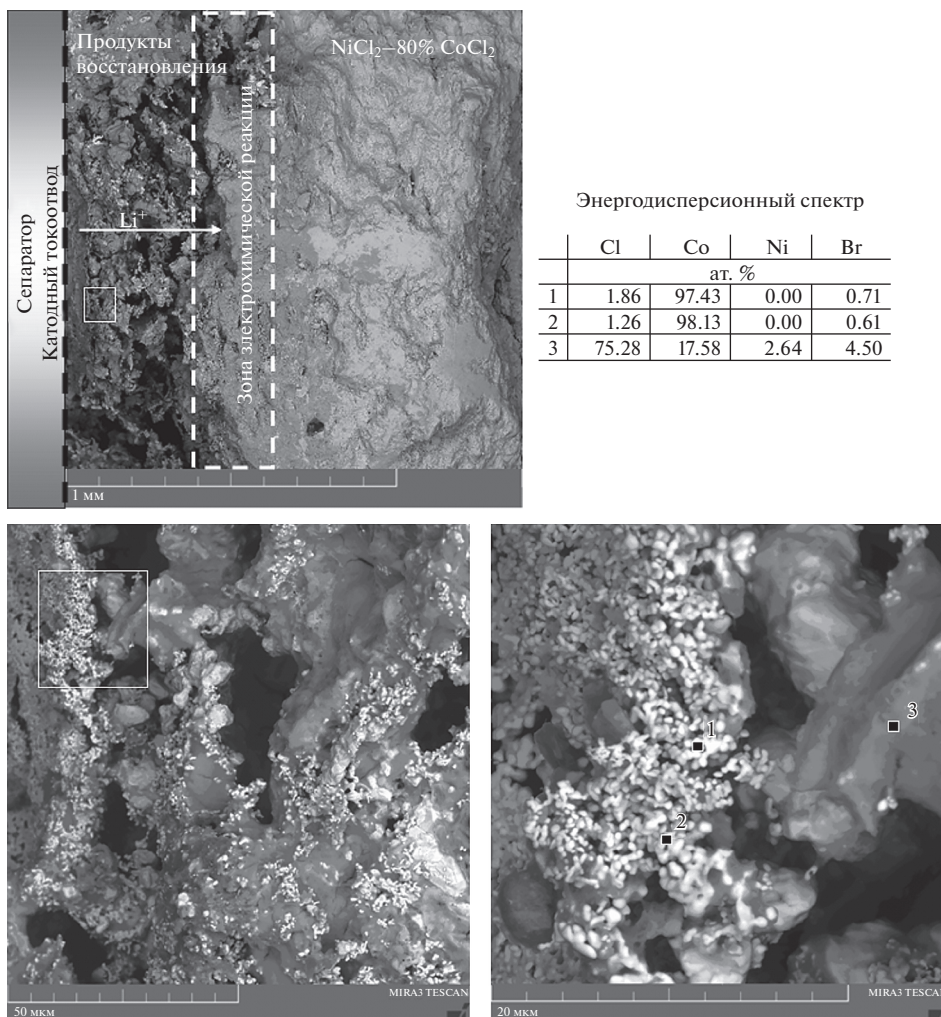


Рис. 5. РЭМ поперечного скола катода после отбора емкости $0.44C_{\text{NiCl}_2}$. Плотностью тока $0.5 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, $T_{\text{разр}} = 480^\circ\text{C}$.

новления элементов ТХИТ, в которых в качестве сепаратора был использован твердый электролит, не содержащий галогенидов лития (рис. 6, кривая 3). Как видно из рисунка, при максимальном отборе емкости, кривые ДСК этих образцов содержат лишь один пик, соответствующий плавлению хлорида лития (610°C). Таким образом, мы подтвердили принадлежность низкотемпературного пика, к плавлению смеси галогенидов лития. Высокотемпературный пик на кривых ДСК образцов с максимальным отбором емкости, характеризует процесс плавления смеси хлорида лития с небольшим содержанием хлоридов переходных металлов. При частичном отборе емкости, вид кривых ДСК продуктов восстановления элементов ТХИТ зависит от состава исходной катодной смеси (рис. 7). Для смесей с большим содержанием CoCl_2 более 80 мас. %, на кривых ДСК присутствуют два пика. Первый из них соответствует мини-

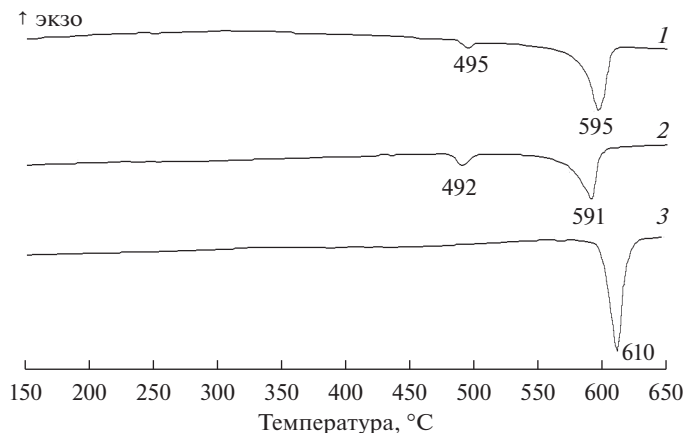


Рис. 6. ДСК кривые продуктов восстановления катодных смесей элементов ТХИТ при максимальном отборе емкости: 1 – $\text{LiB|LiF-LiCl-LiBr|NiCl}_2\text{-CoCl}_2$ (80 мас. %); 2 – $\text{LiB|LiF-LiCl-LiBr|NiCl}_2\text{-CoCl}_2$ (20 мас. %); 3 – $\text{LiB|Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4\text{|NiCl}_2\text{-CoCl}_2$ (20 мас. %).

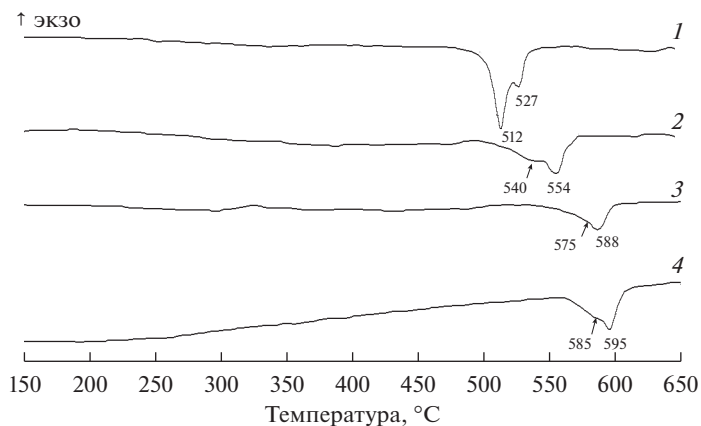


Рис. 7. ДСК кривые продуктов восстановления катодных смесей элементов ТХИТ при частичном отборе емкости ($0.44C_{\text{NiCl}_2}$): 1 – $\text{LiB|LiF-LiCl-LiBr|NiCl}_2\text{-CoCl}_2$ (80 мас. %); 2 – $\text{LiB|LiF-LiCl-LiBr|NiCl}_2\text{-CoCl}_2$ (50 мас. %); 3 – $\text{LiB|LiF-LiCl-LiBr|NiCl}_2\text{-CoCl}_2$ (20 мас. %); 4 – $\text{LiB|Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4\text{|NiCl}_2\text{-CoCl}_2$ (20 мас. %).

мальной температуре плавления твердых растворов в системе LiCl-CoCl_2 (512°C , 33 мол. % CoCl_2), второй близок к температуре плавления перитектики в этой системе (522°C , 41 мол. % CoCl_2) [14]. По мере увеличения концентрации NiCl_2 в составе исходной катодной смеси, наблюдается смещение пиков в область более высоких температур. При этом происходит уменьшение интенсивности и уширение пика плавления твердых растворов. Очевидно, это обусловлено тем, что твердые растворы в системе LiCl-NiCl_2 являются более тугоплавкими [15]. Присутствие в образцах Вг и F, ведет к смещению пиков в область более низких температур (приблизительно на 10°). Таким

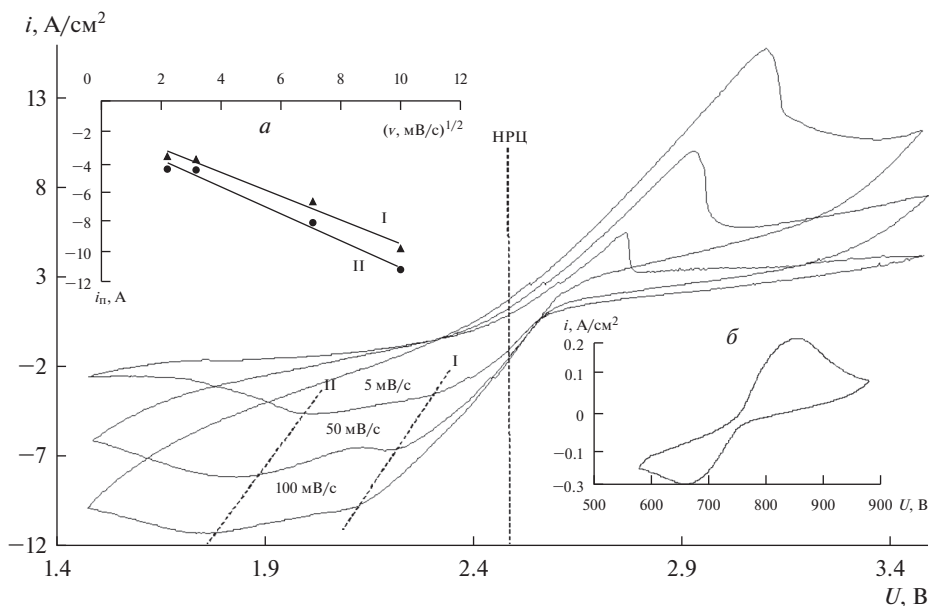


Рис. 8. Циклические вольтамперные кривые, снятые на электроде $\text{NiCl}_2\text{--CoCl}_2$ (20 мас. %) для ячеек с загущенным электролитом (LiF--LiCl--LiBr); врезки: *a* – зависимость плотности тока катодных пиков от скорости развертки потенциала; *б* – циклическая вольтамперная кривая, снятые на электроде $\text{NiCl}_2\text{--CoCl}_2$ (20 мас. %) для ячеек с твердым электролитом ($\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_3\text{PO}_4$) (скорость развертки 10 мВ/с).

образом, мы можем утверждать, что восстановление исследуемых катодных смесей протекает по расплавному механизму в системе $\text{Li, Co, Ni}||\text{Cl, Br, F}$.

Для уточнения природы процессов, протекающих при восстановлении катодных смесей, был использован хроновольтамперометрический метод. Съемка потенциодинамических кривых проводилась при температуре 500°C , для ячеек с загущенным электролитом (LiF--LiCl--LiBr), и при 550°C , для ячеек с твердым электролитом ($\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_3\text{PO}_4$). Скорость развертки (v) варьировалась от 5 до 100 мВ/с, смещение потенциала от НРЦ $\pm 1\text{В}$. В качестве рабочего электрода были использованы смеси $\text{NiCl}_2\text{--CoCl}_2$. Пять первых циклов служили для формирования поверхности рабочего электрода и исключались из дальнейшего анализа. Характерной чертой потенциодинамических кривых образцов с загущенным электролитом является наличие двух катодных пиков (рис. 8). Из литературных данных [16] известно, что при высоких температурах в хлоридных расплавах в присутствии металла одновременно могут существовать ионы нескольких валентностей. Согласно [17], при температурах ниже 650°C , доля Ni^+ по отношению ко всему никелю в расплаве не превышает 3.2%. Так как концентрация Ni^+ для рассматриваемых процессов пренебрежительно мала, логично предположить, что восстановление исследуемых катодных смесей протекает по двух-электронному механизму ($\text{Me}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Me}^0$, где $\text{Me} - \text{Ni, Co}$) из солевого расплава $\text{LiCl--CoCl}_2\text{--NiCl}_2$. Однако, в этом случае, на потенциодинамических кривых должен фиксироваться лишь один катодный пик. Чтобы определить природу второго пика, мы провели съемку потенциодинамических кривых на ячейках с твердым электролитом (рис. 8, врезка *б*). Как видно из рисунка, в катодной области полученных зависимостей наблюдался лишь один пик. Его положение на оси абсцисс соответствует вто-

рому пику (от НРЦ) кривых, снятых на ячейках с загущенным электролитом. Очевидно, именно этот пик отвечает процессу восстановления переходных металлов из хлоридного расплава $\text{LiCl}-\text{CoCl}_2-\text{NiCl}_2$. Природа второго пика связан с присутствием в электролите ячейки аниона Br^- . Диффундируя, в процессе работы ячейки, в солевую фракцию продуктов восстановления рабочего электрода, Br^- образует комплексные соединения с переходными металлами $[\text{MeBr}_x\text{Cl}_y]^{n-}$. Восстановление этих комплексов и дает первый (от НРЦ) пик на потенциодинамических кривых ячеек с загущенным электролитом. Наблюдаемое уширение катодных пиков, обусловлено увеличением дисперсности поверхности рабочего электрода в процессе роста дендритов металлического кобальта и никеля. Линейная зависимость тока пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала говорит о том, что электрохимическая реакция протекает в режиме диффузионной кинетики (рис. 8, врезка *a*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы разрядные характеристики элементов ТХИТ, содержащих в качестве положительного электрода смеси $\text{NiCl}_2-\text{CoCl}_2$. Установлено, что рассматриваемые катодные материалы позволяют снизить температуру разряда элементов ТХИТ до 480°C . Максимальная емкость разрядного плато $0.33 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. В процессе разряда элементов ТХИТ наблюдается диффузия электролита в катодную область. Продукты восстановления исследуемых катодных материалов содержат дендритную губку из металлического никеля и кобальта, покрытую солевой пленкой на основе хлорида лития. Дисперсность и морфология дендритов (при прочих равных условиях хлорида ТХИТ) определяется соотношением компонентов в исходной катодной смеси. По мере роста металлической губки, зона катодной реакции смещается вглубь положительного электрода. Солевая составляющая разряженного катода содержит смесь комплексных соединений $[\text{MeBr}_x\text{Cl}_y]^{n-}$ ($\text{Me} - \text{Ni}, \text{Co}$). Присутствие Br^- снижает энергию связи лигандов с комплексообразователем, что ведет к уменьшению катодной поляризации и, как следствие, к увеличению разрядного напряжения элемента ТХИТ. Восстановление смеси $\text{NiCl}_2-\text{CoCl}_2$ протекает по двухэлектронному механизму в режиме диффузионной кинетики.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guidotti R.A., Masset P. // J. Power Sources. 2006. **161**. P. 1443–1449.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.013>
2. Guidotti R., Reinhardt F.W., Dai J., Reisner D.E. // J. Power Sources. 2006. **160**. P. 1456–1464.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.025>
3. Nelson P.A. // J. Power Sources. 1990. 29. P. 565–577.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(90\)85026-9](https://doi.org/10.1016/0378-7753(90)85026-9)
4. Masset P.J., Guidotti R.A. // J. Power Sources. 2008. **177**. P. 595–609.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.017>
5. Masset P.J., Guidotti R.A. // J. Power Sources. 2008. 178. P. 456–466.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.073>
6. Butler P., Wagner C., Guidotti R., Francis I. // J. Power Sources. 2004. **136**. P. 240–245.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.034>
7. Au M. // J. Power Sources. 2003. **115**. P. 360–366.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00627-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00627-4)
8. Masset P.J. // Z. Naturforsch. 2008. **63a**. P. 596–602.
<https://doi.org/10.1515/zna-2008-0911>
9. 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.

10. 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.
11. Барнашов С.А., Елисеев А.И., Щеткин Н.М., Загайнов В.А., Королева И.В., Радецкая Е.В., Бондаренко А.И. и др. Тепловая батарея. Патент РФ № 2369944, 2007.
12. 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.
13. Захаров В.В. и др. Способ изготовления литий-борного композита и реактор. Патент РФ № 2395603, 2010.
14. Seifert H.-J. // *Z. anorg. allg. Chemie*. 1961. Bd. **307**. P. 137–144.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19613070305>
15. Голубева М.С., Медведев Б.С. Тройная взаимная система из хлоридов и сульфатов лития и никелии // *Журн. неорган. химии*. 1962. 7. № 2. С. 2600–2603.
16. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
17. Ёлшин А.Н. Электрохимическое поведение катодов высокотемпературных химических источников тока на основе хлоридов переходных металлов: дис. канд. хим. наук: 02.00.05. Свердловск, 1990.

ELECTROREDUCTION OF NICKEL(II) CHLORIDE AND COBALT(II) CHLORIDE MIXTURES IN A HEAT ACTIVATED BATTERY

O. V. Volkova¹, V. V. Zakharov¹, E. A. Il'ina¹, A. A. Pankratov¹

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

Discharge characteristics of the heat activated battery with NiCl₂–CoCl₂ mixtures as a cathode material has been investigated. Using of mixtures instead of individual nickel(II) chloride and cobalt(II) chloride allows to decrease of the discharge temperature of electrochemical cell was founded. The minimum temperature for fixing of a stable discharge plateau is 480°C. The maximum capacity of the discharge plateau is 0.33 A · h · g⁻¹. The optimal composition of the cathode mixture contains 20 wt % CoCl₂. Composition and morphology of reduction products of the cathode materials have been determined. It was found that during the discharge of electrochemical cell, the initial nickel and cobalt chlorides are reduced to metals. The reduction process is accompanied by diffusion of lithium halides from the separator into the cathode space. Reduced metals (Ni, Co) form a network of branched dendrites covered with a salt film based on lithium chloride. The density and morphology of the dendritic sediment is determined by the composition of the initial cathode mixture. The salt film consists of solid solutions and peritectics of the system Li, Co, Ni|Cl, Br, F. It was shown that the reduction process of Me²⁺-ions (where Me – Ni, Co) to the metal Me⁰ proceeds through the melt mechanism in the mode of diffusion kinetics.

Keywords: thermoactivated chemical current sources, cathode, cobalt chloride, nickel chloride

REFERENCES

1. Guidotti R.A., Masset P. // *J. Power Sources*. 2006. **161**. P. 1443–1449.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.013>
2. Guidotti R., Reinhardt F.W., Dai J., Reisner D.E. // *J. Power Sources*. 2006. **160**. P. 1456–1464.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.025>
3. Nelson P.A. // *J. Power Sources*. 1990. 29. P. 565–577.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(90\)85026-9](https://doi.org/10.1016/0378-7753(90)85026-9)
4. Masset P.J., Guidotti R.A. // *J. Power Sources*. 2008. **177**. P. 595–609.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.017>
5. Masset P.J., Guidotti R.A. // *J. Power Sources*. 2008. 178. P. 456–466.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.073>
6. Butler P., Wagner C., Guidotti R., Francis I. // *J. Power Sources*. 2004. **136**. P. 240–245.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.034>
7. Au M. // *J. Power Sources*. 2003. **115**. P. 360–366.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00627-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00627-4)

8. Masset P.J. // *Z. Naturforsch.* 2008. **63a**. P. 596–602.
<https://doi.org/10.1515/zna-2008-0911>
9. 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.
10. 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.
11. Barnashov S.A., Eliseev A.I., Shchetkin N.M., Zagainov V.A., Koroleva I.V., Radetskaya E.V., Bondarenko A.I. Teplovaya batareya [Thermal battery]. RF patent № 2369944, 2007. [In Russian].
12. Volkova O.V., Zakharov V.V., Vovkotrub E.G., Plaksin S.V., Pershina S.V. Elektrovsstanovleniye smesey khlorida nikelya(II) i oksida molibdena(VI) v termoaktiviruyemom khimicheskom istochnike toka [Electroreduction of mixtures of nickel (II) chloride and molybdenum(VI) oxide in a thermoactivated chemical current source] // *Rasplavy*. 2019. № 5. P. 411–422. [In Russian].
13. Zakharov V.V. Sposob izgotovleniya litiy-bornogo kompozita i reaktor [Method of manufacturing lithium-boron composite and reactor]. RF patent № 2395603, 2010. [In Russian].
14. Seifert H.-J. // *Z. anorg. allg. Chemie*. 1961. Bd. **307**. P. 137–144.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19613070305>
15. Golubeva M.S., Medvedev B.S. Troynaya vzaimnaya sistema iz khloridov i sul'fatov litiya i nikelya [Ternary reciprocal system of chlorides and sulfates of lithium and nickel] // *Zhurn. neorgan. khimii*. 1962. 7. № 2. P. 2600–2603. [In Russian].
16. Smirnov M.V. Elektrodneye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka, 1973. [In Russian].
17. Yolshina L.A. Elektrokhimicheskoye povedeniye katodov vysokotemperaturnykh khimicheskikh istochnikov toka na osnove khloridov perekhodnykh metallov [Electrochemical behavior of cathodes of high-temperature chemical current sources based on chlorides of transition metals]: diss. of a candidate of chem. sciences: 02.00.05. Sverdlovsk, 1990. [In Russian].