

УДК 544.651.23

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

© 2021 г. О. В. Волкова^{а, *}, В. В. Захаров^а, С. В. Першина^а,
Б. Д. Антонов^а, А. Е. Вахромеева^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 28.05.2021 г.

После доработки 16.06.2021 г.

Принята к публикации 01.07.2021 г.

Исследованы разрядные характеристики элементов термоактивируемого химического источника тока, содержащего в качестве положительного электрода смесь $\text{NiCl}_2\text{—WO}_3$. Установлено, что использование смесей вместо чистого хлорида никеля позволяет снизить температуру разряда элемента ТХИТ без потери мощностных характеристик. Максимальная емкость разрядного плато составляет $0.35 \text{ A} \cdot \text{ч/г}$. Оптимальный состав катодной смеси содержит 10 мас. % WO_3 . Определены состав и морфология продуктов восстановления исследуемых катодных материалов. Установлено, что в процессе разряда элемента ТХИТ происходит восстановление исходных хлорида никеля и оксида вольфрама до металлов. Процесс восстановления сопровождается диффузией галогенидов лития из сепаратора в катодное пространство. Восстановленные металлы (Ni, W) образуют сеть разветвленных дендритов, покрытых солевой пленкой на основе хлорида лития. В зоне катодной реакции в состав солевой фракции входят твердые растворы и смесь комплексных соединений системы Li, Ni, W || Cl, Br, O, которые снижают поляризацию электрода, стабилизируют разрядное плато, и способствуют повышению напряжения разряда элемента ТХИТ. Показано, что процесс восстановления ионов переходных металлов до металлов протекает по расплавному механизму в режиме диффузионной кинетики.

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

DOI: 10.31857/S0235010621060128

ВВЕДЕНИЕ

При разработке катодных материалов для термоактивируемых химических источников тока (ТХИТ) широко распространена практика введения в состав активных катодных масс электрон- и ион-проводящих добавок [1–7]. Это позволяет повысить мощность батареи ТХИТ за счет снижения внутреннего сопротивления катода. В некоторых случаях введение проводящих добавок позволяет увеличить снимаемую емкость положительного электрода за счет более полного восстановления его активных компонентов. При разработке литиевых ТХИТ с катодами на основе галогенидов переходных металлов, в качестве катодной добавки целесообразно использовать оксиды переходных металлов. Данный выбор обусловлен тем, что в галогенидных расплавах в присутствии ионов лития они могут образовывать литиевые оксидные бронзы. Щелочные оксидные бронзы переходных металлов представляют собой нестехиометрические соединения с общей формулой $\text{M}_x\text{ЭO}_n$ (M – щелочной металл, Э – переход-

ный металл IV–VIII групп периодической системы, $0 < x \leq 1$). Структурно они близки к своим оксидным прототипам. Однако, присутствие в кристаллической решетке бронз ионов щелочного металла придает им ряд уникальных свойств, в частности, повышенную плотность и высокую электропроводность.

Ранее нами рассматривались катодные материалы на основе галогенидов переходных металлов с добавкой оксида молибдена [8, 9]. Было установлено, что процесс восстановления галогенидов переходных металлов сопровождается снижением степени окисления иона молибдена Mo^{6+} до Mo^{4+} и образованием расплавов галогенида лития с молибдатами лития. Полученные результаты свидетельствуют о том, что оксид молибдена(VI) стабилизирует разрядное плато, снижает поляризационные затруднения на катоде и способствует повышению напряжения разряда элемента ТХИТ. Таким образом, оксид молибдена оказывает положительное влияние на электрические характеристики ТХИТ. Поэтому представляет определенный интерес рассмотреть влияние добавки других оксидов переходных металлов на изученные нами ранее катодные материалы.

В данной работе проведено исследование разрядных характеристик и продуктов восстановления элементов ТХИТ на основе смесей хлорида никеля(II) и оксида вольфрама(VI). Галогениды переходных металлов в расплавленных электролитах обладают высокими значениями плотностей токов обмена [10], и в паре с литием дают высокие энергетические показатели электромоторных реакций. Хлорид никеля является одним из наиболее перспективных материалов в данной группе катодов. Электрическая емкость хлорида никеля относительно невелика ($0.413 \text{ A} \cdot \text{ч/г}$), однако, особенности восстановления NiCl_2 позволяют использовать, в изготавливаемых батареях ТХИТ, до 80% от его теоретической емкости и реализовывать плотности тока порядка 20 кА/м^2 . Э.д.с. токообразующей реакции $\text{NiCl}_2 + 2\text{Li} = \text{Ni} + 2\text{LiCl}$, составляет 2.61 В. В сумме, эти характеристики катода NiCl_2 позволяют разрабатывать мощные батареи ТХИТ с удельной энергоемкостью до $140 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$. В свою очередь, оксид вольфрама(VI) в процессе восстановления в расплаве, содержащем ионы щелочного металла, способен образовывать оксидные вольфрамовые бронзы [11–13], обладающие полупроводниковыми и каталитическими свойствами.

Целью работы является исследование влияния добавки оксида вольфрама(VI) на электрические характеристики хлорида никеля(II), используемого в качестве катодного материала ТХИТ, определение оптимальных условий разряда и механизма восстановления твердотельного катода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При изготовлении элементов ТХИТ были использованы реактивы марки “ч. д. а.”. Исходные навески хлорида 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 мас. % [14]. 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 сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) с энергодисперси-

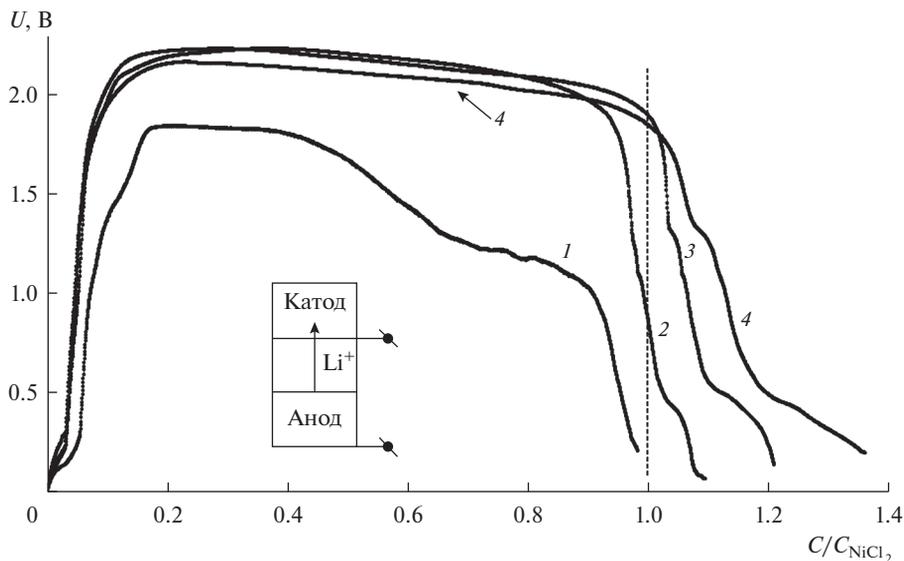


Рис. 1. Разрядные кривые элементов ТХИТ с различным составом катодной смеси $\text{NiCl}_2\text{-WO}_3$ (x мас. %), где x: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20. Плотность тока разряда 0.5 A/cm^2 , $T_{\text{разр}} = 500^\circ\text{C}$.

онным детектором (Phenom, Нидерланды), пространственное разрешение 10 нм (катод CeV_6).

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

Потенциодинамические кривые снимали на двухэлектродной ячейке при помощи потенциостата/гальваностата “Model 263A”. Площадь рабочего электрода составляла 0.07 cm^2 . В качестве противоэлектрода использовали таблетку Li-B композита площадью 2.3 cm^2 . 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 катодных смесей $\text{NiCl}_2\text{-WO}_3$ в составе элементов ТХИТ с Li-B анодом. Восстановление катодных материалов проводили в температурном интервале $450\text{--}550^\circ\text{C}$. Верхняя граница, рассматриваемого интервала, является рабочей температурой для ТХИТ с чистым хлоридом никеля [9]. Нижняя граница соответствует началу затвердевания низкоплавкой смеси галогенидов лития в сепараторе. Плотность тока варьировалась от 0.5 до 1.5 A/cm^2 . Из полученных данных следует, что введение оксидной добавки в хлорид никеля позволяет снизить рабочую температуру до 500°C (рис. 1). Максимальная длительность разрядного плато ($0.85C_{\text{NiCl}_2}$ $U_{\text{плато}} = 2.1 \pm 0.1 \text{ В}$) при дан-

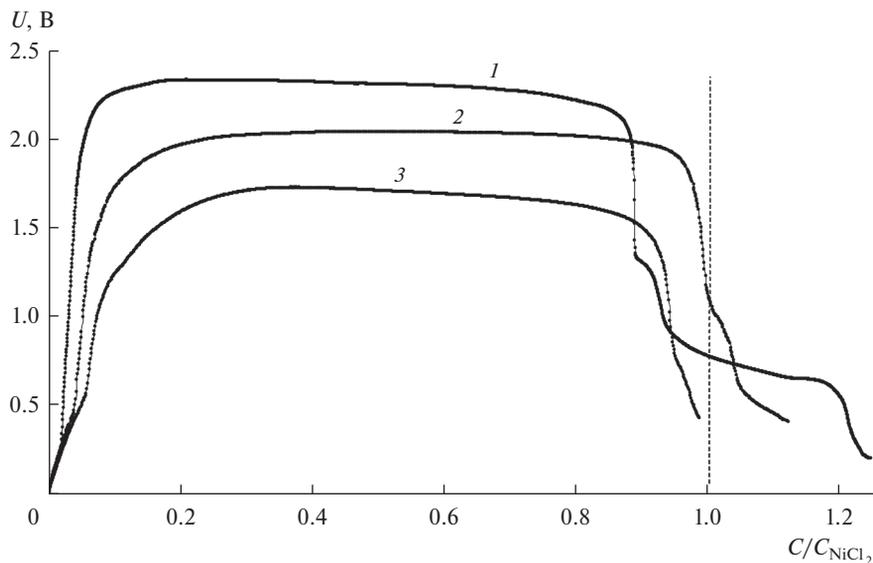


Рис. 2. Разрядные кривые элементов ТХИТ Li–B/NiCl₂–WO₃ (10 мас. %), снятые при различных плотностях тока разряда: 1 – 0.5; 2 – 1; 3 – 1.5 А/см². $T_{\text{разр}} = 550^{\circ}\text{C}$.

ной температуре соответствует составу катодной смеси NiCl₂–WO₃ (10 мас. %). При более высокой концентрации WO₃ в составе исходной катодной смеси наблюдается снижение напряжения разряда (рис. 1, кривая 4). Мы считаем, что это обусловлено образованием вольфрамовых бронз с меньшим содержанием лития, обладающих более низкой электропроводностью. При температурах выше 500°C и плотности тока менее 1 А/см² на разрядных кривых наблюдается второе плато с $U_{\text{плато}} = 0.65$ В (рис. 2). Очевидно, оно относится к восстановлению литий вольфрамовых бронз до металлического вольфрама.

Рентгенофазовый анализ продуктов восстановления катода исследуемых ТХИТ показал, что образцы с разным отбором емкости содержат как металлический Ni, так и W (рис. 3). Это свидетельствует о совместном восстановлении компонентов исходной катодной смеси. На дифрактограммах образцов с отбором емкости менее C_{NiCl_2} , наряду с линиями исходных компонентов катода, присутствуют линии, которые мы относим к литий содержащим вольфрамовым бронзам. При растворении продуктов восстановления смеси NiCl₂–WO₃ (20 мас. %) (отбор емкости $1.36C_{\text{NiCl}_2}$, $j_{\text{разр}} = 0.5$ А/см², $T_{\text{разр}} = 500^{\circ}\text{C}$) в дистиллированной воде, образуется солевой раствор и металлический осадок. По данным химического анализа солевой раствор содержит: Cl[–] – 34.5; OH[–] – 4.8; Li⁺ – 60.5; W⁶⁺ – 0.2 мол. %. Присутствие ионов вольфрама в солевом растворе свидетельствует о наличии в составе продуктов восстановления катода растворимых вольфраматов лития. Щелочная реакция солевого раствора указывает на наличие в его составе оксида лития. Поскольку линии Li₂O на дифрактограммах образцов с максимальным отбором емкости отсутствуют (рис. 3, кривая 2), мы предполагаем образование твердых растворов в системе LiCl–Li₂O. Металлический осадок имеет дендритную структуру (рис. 4б). Его состав, определенный методом РФА и СЭМ, соответствует фазам металлического никеля и вольфрама. На СЭМ-фотографиях образцов с отбором емкости менее C_{NiCl_2} , по морфологии, катод, формально, можно разбить на

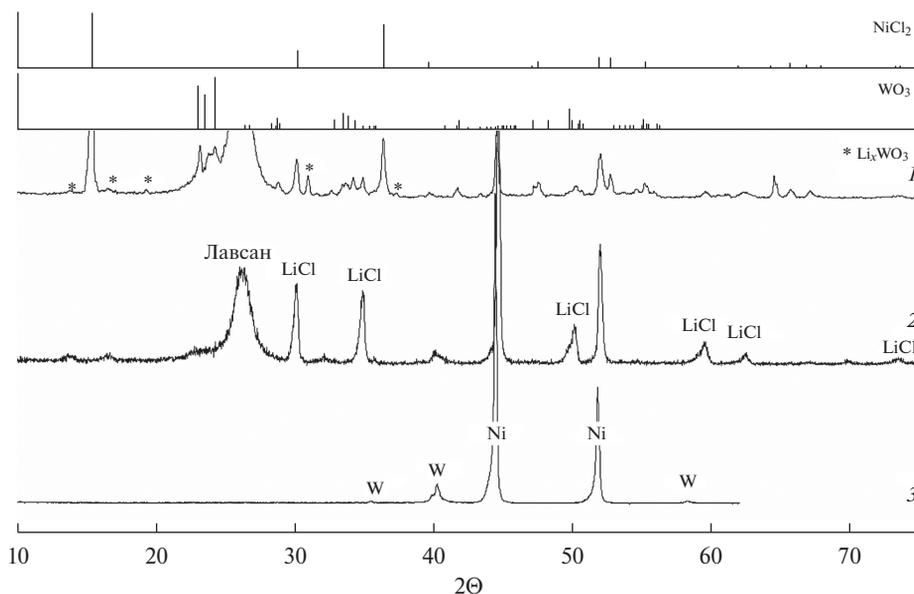


Рис. 3. Диффрактограммы продуктов восстановления катодной смеси $\text{NiCl}_2\text{--WO}_3$ (20 мас. %) при различном отборе емкости: 1 – $0.44C_{\text{NiCl}_2}$; 2 – $1.36C_{\text{NiCl}_2}$; 3 – образец отмыт в дистиллированной воде ($1.36C_{\text{NiCl}_2}$). Плотность тока разряда 1 A/cm^2 , $T_{\text{разр}} = 500^\circ\text{C}$.

две зоны (рис. 4а). Зона I, ближайшая к сепаратору и катодному токоотводу, имеет вид металлической матрицы, покрытой тонким слоем солевой фракции. Согласно энерго-дисперсионному спектру, основным компонентом металлической матрицы является никель. С увеличением отбора емкости, граница зоны I смещается вглубь катода. Зона II менее однородна и включает в себя фрагменты исходных катодных фаз. В этой зоне протекает основной объем электрохимической реакции и происходит формирование дендритной матрицы из солевого расплава. Присутствие анионов брома в солевом расплаве свидетельствует о наличии диффузии галогенидов лития (LiBr , LiF) из сепаратора в катодное пространство.

Стационарный режим работы элемента ТХИТ характеризуется наличием плато на разрядной кривой. В этих условиях состав солевого расплава в зоне электрохимической реакции остается постоянным. Соответствующие этому режиму разряда кривые ДСК имеют два пика (рис. 5а). Ранее было показано [15], что при замене сепаратора с низкоплавкой смесью LiF--LiCl--LiBr на твердый электролит, не содержащий галогенидов лития ($\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_3\text{PO}_4$), низкотемпературный пик на кривых ДСК исчезает. Поэтому очевидно, что пик в области 487°C соответствует плавлению смеси на основе галогенидов лития. Высокотемпературный пик (585°C) мы относим к совместному плавлению твердого раствора LiCl--NiCl_2 и эвтектики в системе $\text{LiCl--Li}_2\text{WO}_4$. Выход элемента ТХИТ из стационарного режима работы характеризуется смещением высокотемпературного пика на кривых ДСК в область более низких температур (рис. 5б). Очевидно, это связано с растворением оксида лития в системе $\text{LiCl--Li}_2\text{WO}_4$ и снижением концентрации вольфрамата лития вследствие восстановительной реакции.

Для уточнения природы процессов, протекающих при восстановлении катодных смесей, был использован хроновольтамперометрический метод. Съемка потенциодинамических кривых проводилась при температуре 500°C , скорость развертки (v) ва-

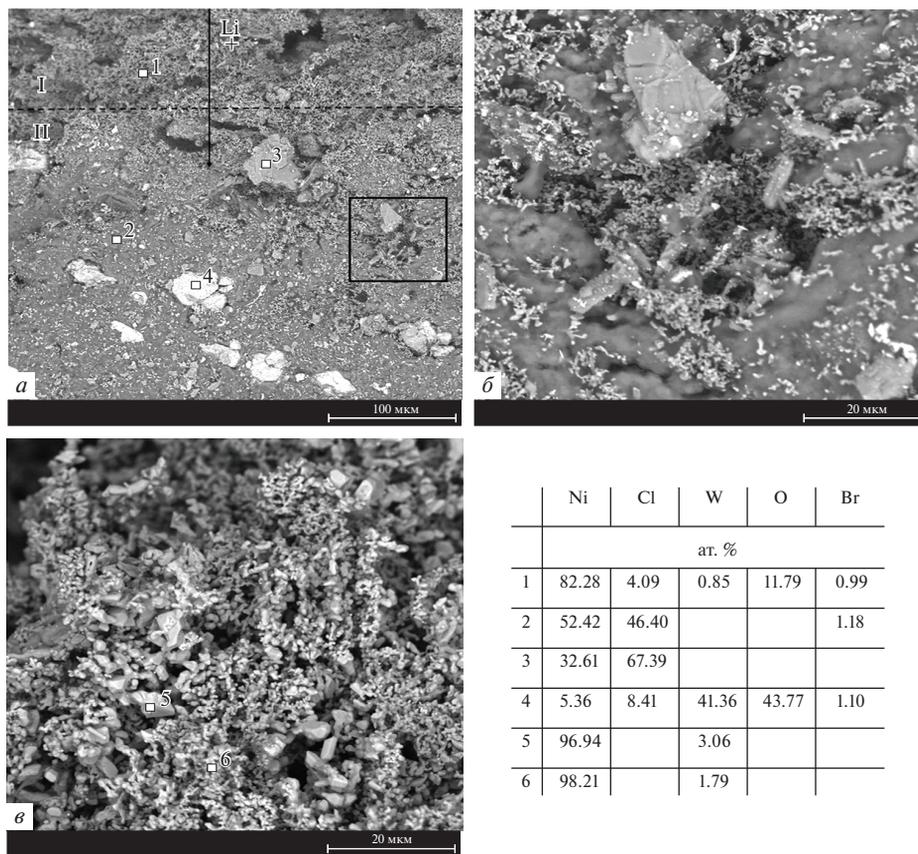


Рис. 4. СЭМ продуктов катодной реакции элементов ТХИТ, полученных при разряде плотностью тока 0.5 A/cm^2 , $T_{\text{разр}} = 480^\circ\text{C}$: а, б – поперечный скол катода после отбора емкости $0.44C_{\text{NiCl}_2}$; в – образец с $1.36C_{\text{NiCl}_2}$, отмытый в дистиллированной воде.

рировалась от 5 до 100 мВ/с, смещение потенциала от НРЦ $\pm 1.5 \text{ В}$. Пять первых циклов служили для формирования поверхности рабочего электрода и исключались из дальнейшего анализа. В качестве рабочих электродов были использованы NiCl_2 , WO_3 , и смесь $\text{NiCl}_2\text{--WO}_3$ (20 мас. %). Для всех образцов, на потенциодинамических кривых фиксировались два катодных пика (рис. б). Первый (от НРЦ) пик соответствует восстановлению комплексных соединений $[\text{MeBr}_x\text{Cl}_y]^{n-}$ (Me – переходный металл), образующихся вследствие диффузии аниона Br^- из электролита в солевую фракцию продуктов восстановления рабочего электрода. Этот пик исчезает при использовании электролитов, не содержащих анион Br^- [15]. Природа второго пика, очевидно, отвечает процессу восстановления переходных металлов из оксихлоридного расплава $\text{LiCl--Li}_2\text{O--NiCl}_2\text{--Li}_2\text{WO}_4$. Пики потенциодинамических кривых, снятые на рабочих электродах из индивидуальных веществ, смещены от НРЦ дальше, чем пики смеси. Это свидетельствует о том, что оксихлоридный расплав позволяет снизить поляризационные затруднения на электроде. Вероятно, восстановления вольфрамат-иона в оксихлоридном расплаве, протекает с образованием электрохимически активной литий-

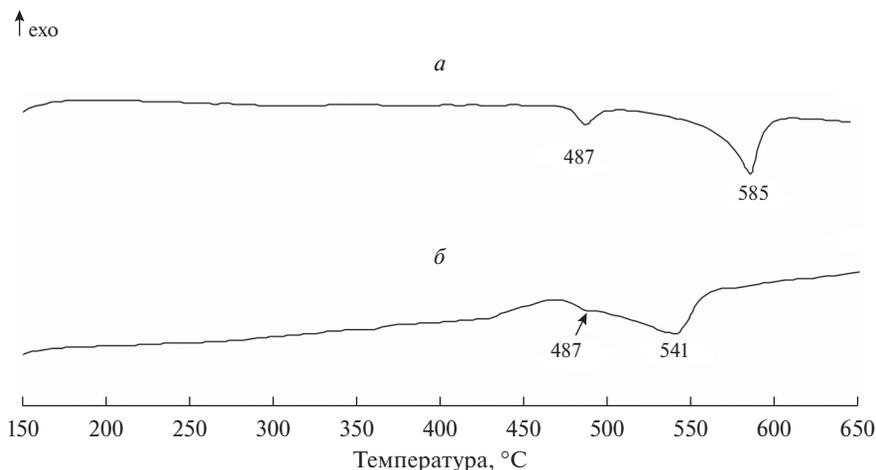


Рис. 5. ДСК кривые продуктов восстановления катодной смеси $\text{NiCl}_2\text{-WO}_3$ (20 мас. %) при различном отборе емкости: $a - 0.44C_{\text{NiCl}_2}$; $b - 1.36C_{\text{NiCl}_2}$. Плотность тока разряда 1 A/cm^2 . $T_{\text{разр}} = 500^\circ\text{C}$.

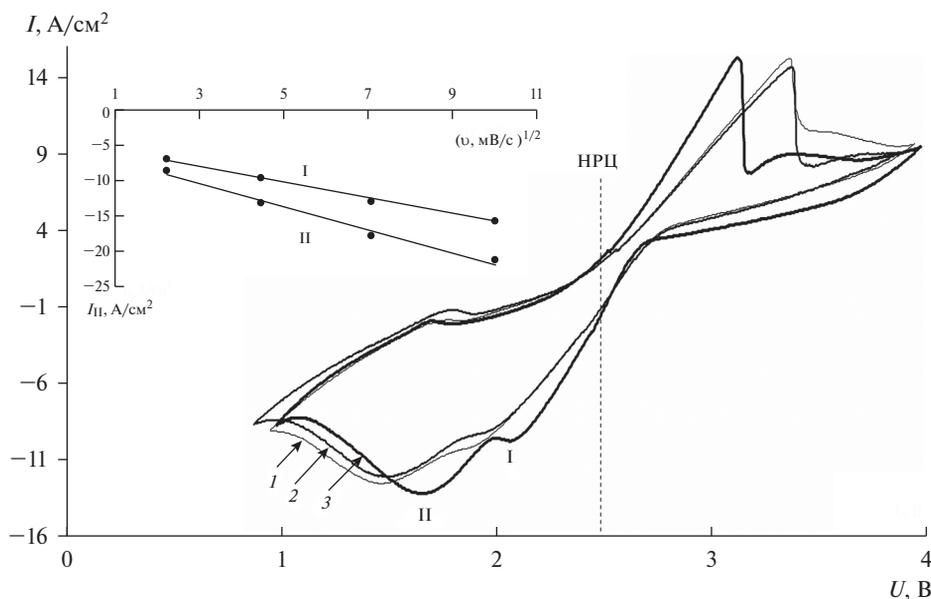


Рис. 6. Циклические вольтамперные кривые, снятые на различных электродах: 1 – NiCl_2 ; 2 – WO_3 ; 3 – $\text{NiCl}_2\text{-WO}_3$ (20 мас. %), скорость развертки 20 мВ/с. Врезка – зависимость плотности тока катодных пиков от скорости развертки потенциала, снятые на электроде $\text{NiCl}_2\text{-WO}_3$ (20 мас. %)

вольфрамовой бронзы $\text{Li}_x\text{WO}_4^{x-2}$, которая препятствует образованию пассивирующей пленки на поверхности металлических дендритов.

Наблюдаемое уширение катодных пиков обусловлено увеличением дисперсности поверхности рабочего электрода в процессе роста дендритов металлического никеля и вольфрама. Линейная зависимость для смеси $\text{NiCl}_2\text{-WO}_3$ тока катодных пиков от кор-

ны квадратного из скорости развертки потенциала говорит о том, что электрохимическая реакция протекает в режиме диффузионной кинетики (рис. 6, врезка).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы разрядные характеристики элементов ТХИТ, содержащие в качестве положительного электрода смеси $\text{NiCl}_2\text{--WO}_3$. Установлено, что добавка оксидного компонента в катодный материал позволяет снизить температуру разряда элементов ТХИТ до 500°C . Максимальная емкость разрядного плато $0.35 \text{ A} \cdot \text{ч/г}$ ($U_{\text{плато}} = 2.1 \pm 0.1 \text{ В}$). В процессе разряда элементов ТХИТ наблюдается диффузия аниона Br^- из электролита в катодную область. Продукты восстановления исследуемых катодных материалов содержат дендритную губку из металлического никеля и вольфрама, покрытую солевой пленкой на основе хлорида лития. В зоне катодной реакции солевая фракция содержит твердые растворы $\text{LiCl--NiCl}_2\text{--Li}_m\text{WO}_3$ и смесь комплексных соединений $[\text{MeBr}_x\text{Cl}_y]^{n-}$ ($\text{Me} - \text{Ni}, \text{W}$). Литий-вольфрамовые бронзы (Li_mWO_3) являются промежуточной стадией восстановления WO_3 в расплаве твердых растворов LiCl--NiCl_2 . Они препятствуют пассивации электрода, что способствует снижению поляризационных затруднений. Оксид лития, образующийся при конечной стадии восстановления WO_3 , входит в состав твердых растворов $\text{LiCl--Li}_2\text{O}$. Восстановление комплексных соединений $[\text{MeBr}_x\text{Cl}_y]^{n-}$ и твердых растворов $\text{LiCl--NiCl}_2\text{--Li}_m\text{WO}_3$ протекает в режиме диффузионной кинетики.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Masset P.J., Guidotti R.A. // *J. Power Sources*. 2008. **177**. P. 595–609. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.017>
2. 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>
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. 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)
5. 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>
6. Masset P.J., Guidotti R.A. // *J. Power Sources*. 2008. **178**. P. 456–466. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.073>
7. Masset P.J. // *Z. Naturforsch.* 2008. **63a**. P. 596–602. <https://doi.org/10.1515/zna-2008-0911>
8. 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.
9. 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.
10. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука. 1976.
11. Шановая Ю.К., Кушхов Х.Б. Влияние катиона Li^+ на кинетику восстановления WO_4^{2-} в эквимольном расплаве // *Укр. хим. журнал*. 1979. **45**. № 8. С. 698–701.
12. Ротиян А.Л., Шишкина С.В., Тихонов К.И. Катодное восстановление окиси вольфрама в *N, N*-диметилацетамиде // *Электрохимия*. 1975. **11**. № 7. С. 1094–1096.
13. Кукоз Ф.И., Гончаров В.И., Асфадурьян М.Ю. // *Высокотемпературная физ. химии и электрохимии: III Уральская конференция*. 1981.
14. Захаров В.В. и др. Способ изготовления литий-борного композита и реактор. Патент РФ № 2395603, 2010.
15. Волкова О.В., Захаров В.В., Ильина Е.А., Панкратов А.А. Электровосстановление смесей хлорида никеля(II) и хлорида кобальта(II) в термоактивируемом химическом источнике тока // *Расплавы*. 2021. № 2. С. 118–128.

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

O. V. Volkova¹, V. V. Zakharov¹, S. V. Pershina¹, B. D. Antonov¹, A. E. Vakhromeeva¹

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

Discharge characteristics of the heat activated battery with NiCl₂–WO₃ mixtures as a cathode material has been investigated. Using of mixtures instead of pure nickel chloride allows are decreasing of the discharge temperature of electrochemical cell without loss of power characteristics was founded. The maximum capacity of the discharge plateau is 0.35 A · h/g. The optimal composition of the cathode mixture contains 10 wt % WO₃. 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 chloride and tungsten oxide are reduced to metals. The reduction process is accompanied by diffusion of lithium halides from the separator into the cathode space. Reduced metals (Ni, W) form a network of branched dendrites covered with a salt film based on lithium chloride. In the cathode reaction zone, the salt film consists of solid solutions and mixture of complex compounds of the system Li, Ni, W || Cl, Br, O, which reduce the polarization of the electrode, stabilize the discharge plateau, and increase the discharge voltage of the electrochemical cell. It was shown that the reduction process of transition metal ions to metals occurs by the melt mechanism under the mode of diffusion kinetics.

Keywords: thermoactivated chemical current sources, cathode, tungsten oxide, nickel chloride

REFERENCES

1. Masset P.J., Guidotti R.A. // *J. Power Sources*. 2008. **177**. P. 595–609. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.017>
2. 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>
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. 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)
5. 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>
6. Masset P.J., Guidotti R.A. // *J. Power Sources*. 2008. **178**. P. 456–466. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.073>
7. Masset P.J. // *Z. Naturforsch.* 2008. **63a**. P. 596–602. <https://doi.org/10.1515/zna-2008-0911>
8. 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.
9. Volkova O.V., Zakharov V.V., Vovkotrub E.G., Plaksin S.V., Pershina S.V. Elektrosvosstanovleniye 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].
10. Baraboshkin A.N. Electrocrystallization of metals from molten salts [Electrocrystalization from melt salts]. M.: Nauka, 1976. [In Russian].
11. Shanovaya Yu.K., Kushkhov H.B. Vliyanie kationa Li⁺ na kinetiku vosstanovleniya WO₄²⁻ v ekvimolyarnom rasplave [Influence of the Li⁺ cation on the reduction kinetics of WO₄²⁻ in an equimolar melt] // *Ukr. him. Zhurnal*. 1979. **45**. № 8. P. 698–701. [In Russian].
12. Rotiyan A.L., Shishkina S.V., Tihonov K.I. Katodnoe vosstanovlenie oksii vol'frama v *N, N*-dimetilacetamide [Cathodic reduction of tungsten oxide in *N, N*-dimethylacetamide] // *Elektrokhimiya*. 1975. **11**. № 7. P. 1094–1096. [In Russian].
13. Kuzok F.I., Goncharov V.I., Asfacadur'yan M.Yu. // *Vysokotemperaturnaya fiz. himii i elektrokhimii: III Ural'skaya konferenciya*. 1981. [In Russian].
14. Zakharov V.V. Sposob izgotovleniya litiy-bornogo kompozita i reaktor [Method of manufacturing lithium-boron composite and reactor]. RF patent № 2395603, 2010. [In Russian].
15. Volkova O.V., Zakharov V.V., Il'ina E.A., Pankratov A.A. Elektrosvosstanovleniye smesey khlorida nikelya(II) i khlorida kobalta(VI) v termoaktiviruyemom khimicheskom istochnike toka [Electroreduction of nickel(II) chloride and cobalt(II) chloride mixtures in a heat activated battery] // *Rasplavy*. 2021. № 2. P. 118–128. [In Russian].