Li-Al/FeS₂ 型溶解融塩二次電池の FeS₂

極用集電体の開発

小 浦 延 幸**, N.P. YAO*, J.KINCINAS*

1 結 言 (Introduction)

二次電池は効率のよい電力源としてすでに大きな市場があり、とくに近年省エネルギー、低公害面等から、自動車業界では電気自動車用の、電力業界では電力貯蔵用の、それぞれ蓄電池開発が重要な課題とされている。しかもこれら業界は、技術、価格両面で現存の実用電池では満足できないきびしい要求をもっており、これを満足するような新型電池システムの1つとして、Argonne National Laboratory (U.S.A.) では 1968 年以來 Li/S 系電池に関する開発研究をすすめ、その最も有望なものとして、Li-Al/LiCl-KCl/FeS₂ (または FeS) 電池をとり上げている¹⁾。この系の特長は容量、出力密度がともに大きく、しかもほぼ理論的に充放電可能なため寿命が長いことなどで、現在、200 Ah/kg, 140 Wh/kg, 寿命 6000 h 以上という成果は得られているものの、FeS₂ 極の集電体に高価で資源に乏しい Mo を、極間壁に製造困難で高価な BN 布を用いるなど、いくつかの問題を有している。

そこで本研究では、集電体の開発を目的に研究をすすめることとし、安価な実用金属に Ti, Ta, Nb, V, Cr, Fe などの炭化物、窒化物、ホウ化物をコーティング(被覆)して集電体に使用することを検討した。その根拠としては、(i) これらは薄膜被覆が可能でその密着性も良好であること²⁾⁻⁶⁾、(ii) これらはいずれも電気的にも熱的にも良導体 ($R(400^{\circ}\text{C})=40\sim133\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$, $\lambda(400^{\circ}\text{C})=3\sim4\ \text{W/cm}$)^{7),8)} であること、(iii) 溶融塩に対し安定である^{2),3)} こと、(iv) 被覆法がほぼ確立されていること、などがあげられたが、その選択には、(イ) FeS₂ 極中の活物質 FeS₂, FeS, Li₂S に対し安定性が保証されること、(ロ) 資源的にもコスト的にも問題のないこと、(ハ) 実際の電池中で安定に作動すること、などを考慮した。

2 熱力学的検討 (Thermodynamic Consideration)

この Li-Al/LiCl-KCl/FeS₂ 溶融塩電池は 400~450°C で運転される。そこでまず、400°C において前記被覆物質が FeS₂ 極中の活物質に化学的に安定であるか否か、熱力学的検討を試みた。ここで、一般的に、温度 T_t に

おいて L_t なる熱変化を伴った相変態を含む場合、温度 T におけるその反応の標準自由エネルギー変化は、

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}_T = & \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^{T_t} \Delta C_p^{\circ} dT \pm L_t \\ & + \int_{T_t}^T \Delta C_p^{\circ} dT - T \Delta S^{\circ}_{298} \\ & - T \left\{ \int_{298}^{T_t} (\Delta C_p^{\circ}/T) dT \pm L_t/T_t \right. \\ & \left. + \int_{T_t}^T (\Delta C_p^{\circ}/T) dT \right\} \end{aligned} \quad (1)$$

とあらわされるが、相変態のない場合には

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}_T = & \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} dT - T \Delta S^{\circ}_{298} \\ & - T \int_{298}^T (\Delta C_p^{\circ}/T) dT \end{aligned} \quad (2)$$

とあらわされ、熱容量の項を無視すれば

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} - T \Delta S^{\circ}_{298} \quad (3)$$

と近似できるから、以下の計算において、文献中^{2),3),7)-15)} ΔC_p° のデータのあるものについては (2) 式を用い、ないものについては十分有効な (3) 式を用いたが、とくに S の関与する反応については、相変態を考慮して

Table 1 Free energy values for reactions of selected coating materials with FeS and FeS₂ at 400°C

Materials	Reactions	ΔG°_{473} /kcal mol ⁻¹
TiN	TiN + FeS → TiS + Fe + 1/2 N ₂	43.4
	TiN + FeS ₂ → TiS + FeS + 1/2 N ₂	29.4
TiC	TiC + FeS → TiS + Fe + C	20.2
	TiC + FeS ₂ → TiS + FeS + C	6.2
TaC	TaC + 2 FeS → TaS ₂ + 2 Fe + C	39.6
	TaC + 2 FeS ₂ → TaS ₂ + 2 FeS + C	11.6
Nb ₂ C	Nb ₂ C + 3 FeS → Nb ₂ S ₃ + 3 Fe + C	82.3
	Nb ₂ C + 3 FeS ₂ → Nb ₂ S ₃ + 3 FeS + C	40.3
NbC	NbC + $\frac{3}{2}$ FeS → $\frac{1}{2}$ Nb ₂ S ₃ + $\frac{3}{2}$ Fe + C	52.1
	NbC + FeS ₂ → $\frac{1}{2}$ Nb ₂ S ₃ + $\frac{1}{2}$ FeS + $\frac{1}{2}$ Fe + C	38.1
FeB	FeB + FeS → 2 Fe + B + S	50.3
	FeB + FeS ₂ → $\frac{1}{2}$ FeS + $\frac{3}{2}$ Fe + B + $\frac{3}{2}$ S	48.4

* Argonne National Laboratory (9700 South Cass Avenue, Argonne, Illinois 60439)

** 現在：東京理科大学理工学部 (野田市山崎 2641)

(1) 式を用いて計算した。なお、FeB の ΔH_{298}° については、Samsonov ら²⁾の方法により、内挿法で -21.0 kcal/mol と求め、 ΔS_{298}° は Latimer¹⁶⁾の方法を応用して 7.4 cal/K $\cdot$ mol と求めた。このようにして、各物質と活物質との反応の ΔG_{673}° を求めたところ (Table 1)、いずれの活物質に対しても熱力学的に安定と考えられるのは TiN, TiC, TaC, Nb₂C, NbC, FeB であった。なお、表中には、各物質について反応の ΔG_{673}° が最も小さくなる場合を代表させて示してあり、また Li₂S の場合はいずれも ΔG_{673}° の値は非常に大きくなるので省略した。

3 実験方法 (Experimental)

3.1 供試物質

試薬はすべて 99.9% 以上の特級試薬としたが、とくに TiN, TiC, TaC, Nb₂C, NbC, FeB は -325 メッシュの粉末を、FeS₂ については -270 メッシュの高純度品を s-Tetra-bromoethane で 20 回精製したものを用いた。なお、LiCl-KCl 共晶物は Anderson Physics Laboratory 社製の最高純度品を用いた。また、被覆物は FeB, TiC (無電解溶融塩法) 以外はすべて外注品を使用した。そのさい X 線回折法で物質を同定し、確認を行った後実験に供した。なお、Expanded Metal Mesh (EXMET 社製) は、Mo は 5 Mo 20-2/0, Fe は 10 Armco Iron 15-2/0, 18-8 ステンレスは 10 S.S. 15-2/0 を用いた。

3.2 装置および操作

3.2.1 酸化電位の測定 これは 61 RS 型ポテンシヨスタット (Wenking 社製), VSG 72 型ファンクションジェネレーター (同), 7045 A 型 X-Y レコーダー (Hewlett-Packard 社製) を組み合わせて Cyclic Voltammetry 法 (掃引速度: 66 mV/s) で行なったが、測定は

Fig. 1 Cell configuration and powder electrode for voltammetry

すべて電気炉を組み込んだ He ふん囲気のグローブボックス中で行なった。用いたセルは Fig. 1 のようなもので、試料極 (W.E.) については、粉末試料の場合特殊な粉末電極を考案して用いた。参照電極 (R.E.) および対極 (C.E.) は熔融 Li とし、LiCl-KCl 溶融塩中、 425°C で電位測定した。なお、被覆試料の場合は、そのまま粉末電極の位置に吊した。一方、熔融 Li 極はステンレス製フェルトメタル中に高純度 Li を含浸させたもので、以下の電位はすべて対 Li 極 (V vs. Li) で表わされている。

3.2.2 電池実験テスト (In-Cell Cycling Test)

被覆集電体をテストする際は、実際にテスト用セルを組み立て、He ふん囲気のグローブボックス中で自動的に放電 (Cut off: 0.80 V)—15 分休止—充電 (Cut off: 2.30 V)—15 分休止—放電のサイクルをくりかえすことにより検討したが、単に充放電曲線からのみならず、テスト後集電体をとり出し、金属顕微鏡による検査も行なった。なお、FeS₂ 極の構造は Fig. 2 のようであり、Li-Al 極の容量を FeS₂ 極の約 2 倍として、容量曲線

Fig. 2 Positive electrode for Li-Al/LiCl-KCl/FeS₂ cell

に FeS₂ 極の影響のみが現われるようにした。ここで、このセルでの反応を単純化させて表現するなら、Li-Al 極では;

FeS₂ 極では;

なる反応が起っている。したがって、この集電体に対する電池実験テストでは、活物質に対する化学的安定性のみならず、最高充電電位 2.60 V vs. Li (約 0.2 V の IR 降下を含む) までの電気化学的安定性もテストすることになる。

3.2.3 FeB 被覆 $6 \times 6 \times 60$ mm の試片につき、

電解法, 無電解法ともに空気開放下で, 500 cm³ 高純度アルミナルツボをセルとして用い, 約 250 cm³ の塩を用いて行なった. 電解法の場合には, 試片を陰極に, ϕ 60 mm, 高さ 55 mm のシリンダー状 Expanded Mo Mesh を陽極 (表面積は陰極の約 40 倍) に用いて定電流法で行なった. なお前処理は, 軟鋼棒, 304 ステンレス鋼 (以降 S.S. と略記) 棒については, 1200 番までエメリー研磨し, 十分に水洗してアセトン, メタノールで脱脂, 乾燥後使用したが, Expanded S.S. Mesh の場合には, アセトン, メタノールで脱脂後, 10 vol% H₂SO₄+5 wt% Fe₂(SO₄)₃ 溶液で, 66°C, 20 分間エッチングを行なって用いた.

4 実験結果および考察 (Results and Discussion)

4.1 被覆物質の電気化学的安定性

熱力学的検討で有効と考えられた物質について, その粉状物質ならびに実際に被覆したものの酸化電位の測定を行なった. すなわち, 入手容易な粉状物質 (純物質) の酸化電位を測定することにより, 充電電位 (2.40 V vs. Li) までこれらが安定に存在し得るか否か判定可能となる. 一方, 被覆試料の酸化電位を測定することにより, それが試薬としての純物質と同様の電気化学的安定性を示すか否か, また被覆が完全に行なわれているか否かの判定をなし得る. 測定結果を Table 2 に示す. E_{powder} の測定結果は, いずれも 2.50 V vs. Li 以上を示し*, 電気化学的にも十分安定であることが分った. なお, TiN, Nb₂C の場合 >2.80 と表示したが, これはリードならびに粉末の圧着用に Mo 棒を用いたため, Mo より貴な物質では Mo の電位 (2.80 V vs. Li) が測定されるためである. E_{coating} については, TiN は 3.26 V vs. Li という非常に貴な電位を示しており, TiC, TaC, 参

考のために測定した Mo は, それぞれ E_{powder} にほぼ等しくなっていた. なお, FeB 被覆については, 酸化電位の測定できるほどに密で全面均一な被覆 (以降完全被覆と称す) は外注品では得られず, 後述の手法で S.S. 上に被覆したものについて測定を行なったが, 結局純粋な FeB 被覆の値は得られなかった*. 一方, Nb₂C については完全被覆の試料が得られず, 測定不能であった.

E_{powder} と E_{coating} を考察するため, 考え得る最も適当なセル反応とその理論電圧 (E_{calc})*³ を, 同様に Table 2 に示した (Ti, Nb, Fe の塩化物の $\Delta G^{\circ}_{\text{ess}}$ は計算により求めた^{8), 17), 18)} が, 理論値と実測値はいずれもほぼ良い一致が見られており, このような電極反応の起っていることが推察される. なお FeB について, E_{powder} と E_{calc} は良い一致を見るにもかかわらず, E_{coating} がかなりずれる原因は, 前述のように被覆が完全に FeB 相でなく, 少量の Fe₂B ならびにごく少量の Ni, Cr のホウ化物を含むためと考えられる.

4.2 被覆法の検討

まず, 外から得られた被覆試料について, その酸化電位の測定, ならびに実際に FeS₂ 極を作りそれを 425°C の LiCl-KCl 溶融塩中に 2 週間浸せきして耐久テストを行なうことにより, その被覆の良否を判断した. 前者ではピンホール等の存在が素地の容出により容易に検出でき, また後者では, 長時間 FeS₂ と接触させることにより被覆試料の化学的安定性が検討できるとともに, 被覆が不完全な場合, たとえば (7), (8) なる局部電池反応が起るから,

Table 2 Comparison of calculated and observed oxidation potentials for selected coating materials at 425°C

Coating Material	Probable Cell Reaction	Potential ^a V vs. Li		
		E_{powder}	E_{coating}	$E_{\text{calc.}}$
TiN	$\text{TiN} + 2\text{LiCl} \rightarrow \text{TiCl}_2 + 2\text{Li} + \frac{1}{2}\text{N}_2$	>2.80	3.26	3.16
TiC	$\text{TiC} + 2\text{LiCl} \rightarrow \text{TiCl}_2 + 2\text{Li} + \text{C}$	2.54	2.63	2.67
TaC	$\text{TaC} + 5\text{LiCl} \rightarrow \text{TaCl}_5 + 5\text{Li} + \text{C}$	2.70	2.73	2.79
Nb ₂ C	$\text{Nb}_2\text{C} + 8\text{LiCl} \rightarrow 2\text{NbCl}_4 + 8\text{Li} + \text{C}$	>2.80		2.82
FeB	$\text{FeB} + 2\text{LiCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + 2\text{Li} + \text{B}$	2.62	2.47	2.64
Mo	$\text{Mo} + 3\text{LiCl} \rightarrow \text{MoCl}_3 + 3\text{Li}$	2.76	2.80	2.70

^a E_{powder} = oxidation potential for the powdered material; E_{coating} = oxidation potential for a metal specimen coated with the test materials; and $E_{\text{calc.}}$ = calculated voltage for the probable cell reaction

*1 NbC については, 安定な電位が得られず, 除外した.

*2 被覆試料の X 線回折分析では少量の Fe₂B の存在が確認され, 蛍光 X 線分析ではごく少量の Ni, Cr の存在が確認された. なお, この被覆について, 正確さは欠くが FeB 被覆と称することとする.

*3 一方の半電池を Li/Li⁺ と考えてよいから, この値そのものが被覆物質の酸化電位 (V vs. Li) を表わしていると考え得る.

酸化電位測定よりもより厳密な被覆状態のテストが可能となる。

4.2.1 TiN 被覆 現在この手法はすべて気相法^{19)~21)}で行なわれており、用いたサンプルは 1050°C, TiCl₄+N₂+H₂ 気流中で作製 (Teledyne Firth Sterling Co.) されたものである。Fig. 3 の Cyclic Voltammogram から明らかに、約 3 μm と通常の被覆を

Fig. 3 Cyclic voltammograms for TiN-coated materials in molten LiCl-KCl eutectic at 425°C

- (1) Data for 10th cycle: Thickness of the coating is about 3 μm. Base metal is cemented metal (71.6% WC, 8.5% Co, 11.0% TaC, and 8.0% TiC)
- (2) Data for 10th cycle: Thickness of the coating is about 14 μm. Base metal is Armco iron

行なった場合、第1サイクル目から低電位側に小さなピークが現われるが、10サイクル目には素地金属 (焼結金属: 71.6% WC, 8.5% Co, 11.9% TaC, 8.0% TiC) の溶出と考えられる大きなピーク A, B が現われてきて、TiN被覆にクラック、ポーア等不良部分の存在することを示した。ここで、ピーク Aは;

なる Co の溶出反応、ピーク Bは;

なる TaC, TiC などの溶出反応が考えられる。

一方、被覆法を改良し、被覆厚を約 14 μmに上げると、サイクルをくりかえしても素地の溶出は起らず (Fig. 3-2), 所望の被覆の得られることが分った。そこで、実際の集電体に同様の TiN 被覆を行ない、前述の耐久テストを行なったところ、まったく変化なく安定であった。

4.2.2 FeB 被覆 有望な被覆物質として指摘したもののうち、被覆工程、コスト等の面から考慮して、この被覆が最も実用的であるといえる。これについては種々の方法^{5), 6), 22)}が実用化されているが、そのいずれもが

完全被覆の面で欠陥を有し、酸化電位を測定すると容易に素地が溶出してきた。そこでまず、その完全被覆法の確立を試みた。

(1) Fe 素地——最も完全被覆の得やすいと考えられる溶融塩法について、種々の条件下で無電解法、電解法双方について検討を行なった。それぞれ最適条件下のものについて酸化電位の測定を行なったところ (Fig. 4-1, 2), 明らかに Fe 素地の溶出が起っていた。し

Fig. 4 Voltammograms for FeB-coated materials in molten LiCl-KCl eutectic at 425°C

- (1) Base material: Mild steel
Electroless coating in a bath of 55.5% BaCl₂ + 23.4% NaCl + 17.8% Na₂B₄O₇ + 3.3% Fe-B at 1000°C for 6 h
- (2) Base material: Mild steel
Electrolytic coating in a bath of 55.5% BaCl₂ + 23.4% NaCl + 17.8% Na₂B₄O₇ + 3.3% B₄C at 900°C for 20 min at 40 mA/cm² current density
- (3) Base material: Stainless steel 304
Electrolytic coating, conditions same as in 2

かし、処理条件ならびに電流-電位曲線を検討したところ、電解法に有望さが見いだされたので、これを素地金属を変えて検討することとした。

(2) S.S. 素地——この素地では FeB 被覆は格段に改良され、最適条件下 (Fig. 4-3) では、完全被覆と思われるものが得られた。しかし、実際の集電体には体表面積を大きくするため、Expanded Metal Mesh が用いられるので、素地を Expanded S.S. Mesh に変え、最適条件下で FeB 被覆を試みた。その結果、非常に複雑な形状のものにもかかわらず、その被覆状態は完全とみなせるもの (Photo. 1) が得られ、その酸化電位 (Fig. 4-3) も素地金属の溶出の認められない、完全被覆と考えられるものであった。さらに、TiN の場合と同様の耐久テストを行なったところ、完全に安定であった。

Photo. 1 Photomicrograph for a section of the expanded stainless steel mesh coated with FeB by the electrolytic technique

4.2.3 TiC, TaC, ならびに Nb₂C 被覆 TiC に関しては、気相法^{23)~25)}、無電解溶融塩法²⁶⁾が確立されており、炭素鋼上に被覆したこれら試料について酸化電位の測定を行なったところ、いずれの場合も Fe の溶出が起り、完全被覆は困難であると判断された。

TaC については、板状の Co 基合金 (56% Co, 10.5% Ni, 7.0% W, 2.55% Cr, 1.0% Mn, 0.25% C) に被覆する手法は見いだされており²²⁾、その電流-電位曲線は素地の溶出を示さず、ほぼ TaC の酸化電位 (2.79 V vs. Li) で急激に立上った。さらに、TiN と同様の耐久テストを行なったところ、まったく安定であった。

Nb₂C については、TiC の場合と同様、鉄鋼の表面硬化法としてその手法は確立されている^{27), 28)}ものの、その電流-電位曲線は TiC の場合と同様で、完全被覆は困難であると判断された。

4.3 電池実働テスト

FeS₂ 極において、化学的にも電気化学的にも安定で、しかも完全被覆可能と判断されたものについてこのテストを行なったが、合否判定の目安は 20 サイクル以上、500 h においた。なお、セルを充放電させる場合、Li-Al 極では反応 (4) のみが進行する²⁹⁾が、FeS₂ 極では (5), (6) が進行し、そのため充放電曲線には同一容量の高電圧部、低電圧部 2 つの波が現われる。したがって、テスト中被覆が不良となった場合、充電時には反応 (7) が、休止中ならびに充電時には反応 (8) および反応 (6) 左方向が余分に進行すると考えられ、全容量に変化は生じないものの、高電圧部容量が小さくなるとともに低電圧部容量が大きくなり、特に放電曲線 (図中 D で表示) にそれが顕著に現われてくる。

4.3.1 TiN 被覆の集電体 FeS₂ 極 (全体の厚さ 0.75 cm) には FeS₂ (12.5 A·h 相当分含有) の容量効率を上げるため CoS₂ (15 mol%) が添加されており、集電体は直径 5 cm、素地厚 0.38 mm、TiN 被覆厚 8~20 μm の Expanded Armco Iron Mesh が用いられた。

Fig. 5 Cell performance at 50 mA/cm² current density and 450°C for a Li-Al/FeS₂ cell having TiN-coated current collector in the positive electrode

その典型的な放電曲線は Fig. 5 のようである (放電初期は不特定な電圧変化を示すため、割愛した)。約 1.6 V に高電圧部が、約 1.3 V に低電圧部が現われ、双方ともほぼ同じ容量を示して、その効率は約 90% であった。サイクル数が多くなると FeS₂ ⇌ FeS ⇌ Fe の充放電効率そのものがわずかながら低下するため、全容量がやや下り、それにつれて高電圧部容量もわずかに低下してきているが、Fe 溶出による両電圧部への影響の傾向は認められず、目標とした 22 サイクル、500 h の間、この集電体はほぼ完全に作動したものと判断された。また、テスト後の集電体について、断面の顕微鏡観察により、TiN の被覆状態の検討を行なったところ、何ら変化なく、完全に Fe 素地を保護していて、この集電体が FeS₂ 極用として十分実用され得ることが明らかとなった。

4.3.2 FeB 被覆の集電体 TiN の場合と同様の条件で実働テストを行なった。集電体は前述のように FeB 被覆したものであるが、被覆用電解槽に制約されて、その直径を 2.5 cm としたため、FeS₂ 極の厚さ一定とすべく、全容量は 3.12 A·h と小さくした。典型的な放電曲線 (Fig. 6) は TiN の場合と異なり、4 サイクル、80 h で明らかに高電圧部容量の減少、低電圧

Fig. 6 Cell performance at 50 mA/cm² current density and 450°C for a Li-Al/FeS₂ cell having FeB-coated current collector in the positive electrode

部容量の増大が認められ、8サイクルではさらに異常となり、FeB 被覆が不良となって素地の溶出していることが予想された。8サイクルで集電体を取り出したところ、素地が激しく攻撃され溶出していた。このように、電気化学的テスト、耐久テストでは良結果の得られているにもかかわらず、実働テストで不良となった原因は、次のように考えられる。すなわち、完全充電相を、 FeS_2 、完全放電相を $\text{Fe} + 2\text{Li}_2\text{S}$ とすれば、後者の体積は前者の約 2.5 倍となり、充放電くり返しにより FeS_2 極は膨脹、収縮をくり返えす³⁰⁾こととなるため、非常に硬くてもろい⁵⁾ FeB 被覆にクラックが生じ、そこから攻撃され始めたものと思われる。実際、FeB 被覆の集電体を折り曲げると、容易にクラックが生じた。したがって、 Fe_2B 等を含む被覆物しか得られないことをも含め、この集電体は不可であると判断した。

なお、TaC 被覆の集電体については、4.2.3 で用いたと同様のサンプルを Expanded Mo Mesh の集電体に結びつけることによって実働テストを試みたところ、FeB と同様の結果が得られた。この原因については、複雑な形状のものへの被覆法をも含め、検討を続けている。

5 結 言 (Conclusion)

結果を要約すると、以下のようである。

1. 活物質 FeS_2 , FeS , Li_2S に対する化学的安定性を熱力学的に、充電時の電気化学的安定性を Voltammetry 面からそれぞれ検討して、被覆物質としては TiN, TiC, TaC, Nb_2C , FeB が有望であることがわかった。
2. これらを被覆したサンプルについて、セル条件下での Voltammetry ならびに耐久テストを行なったところ、TiC, Nb_2C については現行の被覆法では不可であるが、TiN, TaC, FeB については電池実働テストに十分有効であることが予想された。とくに TiN 被覆については、3.26V vs. Li までも安定であることが分った。
3. TiN, TaC, FeB 被覆について、電池実働テストを行なったところ、TiN は 22 サイクル、500 h 完全に作動し、十分実用可能であることが明らかとなった。TaC についてはなお被覆法に検討の余地があり、FeB については物性上の問題から不可であることを知った。

なお、本研究は U.S. Energy Research & Development Administration のご援助のもとに行なわれたことを記し、ここに感謝の意を表します。

<1735>(Received Dec. 21, 1977)

文 献

- 1) N.P. Yao, 本誌 **43**, 416 (1975).
- 2) G.V. Samsonov, M.G. Valyashko, L. Ya. Markovskii and A.F. Zhigach, "Boron, Its Compounds and Alloys," USAEC (1960).
- 3) T.Y. Kosolapova, "Carbides," Plenum Press (1971).
- 4) B. Feinberg, *Manufact. Engng. Manage* **67**, 16

(1971).

- 5) 米田 登, 小浦延幸, 本田晴彦, 金属表面技術 **24**, 517 (1973).
- 6) 片桐敏夫, *ibid.* **26**, 187 (1975).
- 7) Y. S. Touloukian, "Thermal Conductivity," The TPRC Data Series.
- 8) O. Kubaschewski, E.L. Evans and C.B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry," Pergamon Press.
- 9) B. Aronsson, "Borides, Silicides and Phosphides," John Wiley and Sons, Inc. (1965).
- 10) R.D. Freeman, "Thermodynamic Properties of Binary Sulfides," Research Foundation Report No. 60, Oklahoma State Univ., (1962).
- 11) J.F. Elliot and M. Gleiser, "Thermochemistry for Steelmaking," Addison-Wesley Publishing Co., Inc.
- 12) "NBS Technical Data," 270-4, 270-5, 270-7; "JANAF Thermochemical Tables," Second Edition (1971).
- 13) J.P. Hager and J.F. Elliot, *Trans. Metall. Soc. AIME* **239**, 513 (1967).
- 14) O.H. Krikorian, U.S. Atomic Energy Comm. **1971**, UCRL 51043.
- 15) C.E. Wicks, "Thermodynamic Properties of 65 Elements—Their Oxides, Halides, Carbides, and Nitrides," U.S. Government Printing Office (1963).
- 16) W.M. Latimer, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 1480 (1951).
- 17) J.A. Planbeck, *J. Chem. Eng. Data* **12**, 77 (1967).
- 18) R.D. Caton and H. Freund, *Anal. Chem.* **36**, 15 (1964).
- 19) M. Takatsu, *J. Japan Soc. Mech. Eng.* **75**, 132 (1972).
- 20) R. Kieffer, D. Fister and E. Heidler, *Metall* **26**, 128 (1972).
- 21) A. Reinartz, *Werkstattstech. -Z. Ind. Fertigung* **61**, 561 (1971).
- 22) N.C. Cook, Bell Laboratories, Private Communication.
- 23) 佐藤琢男, 平原民雄, 田村堅一, 熱処理 **11**, 378 (1971).
- 24) 杉山幸三, 北川勝彦, 高橋武彦, 日本特許 46-42771 (1971).
- 25) 篠原忠夫, 佐藤琢男, 金属学会誌 **1969**, 72 (1969).
- 26) "TECHNOCRAT," **7**, 6 (1974).
- 27) 新井 透, 熱処理 **13**, 176 (1973).
- 28) A.N. Krasnov, *Soviet Powder Met. Metal Ceram.* **11**, 167 (1972).
- 29) N.P. Yao, L.A. Heredy and R.C. Saunders, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1039 (1971).
- 30) P.A. Nelson, "High-Performance Batteries for Off-Peak Energy Storage and Electric-Vehicle Propulsion," ANL-75-1 (1975).

☆

☆

Potential Current Collector Materials for FeS_2 Electrodes in High Temperature Li-Al/ FeS_2 Batteries

Nobuyuki KOURA, Neng-Ping YAO, and John KINCINAS (Argonne National Laboratory, 9700 South Cass Avenue, Argonne, Illinois 60439)
Investigations were conducted to identify suitable

coating materials for the metal current collectors of FeS_2 electrodes of secondary Li-Al/ FeS_2 batteries operated between 400 and 450°C. The required characteristics of these materials were chemical and electrochemical stability in the FeS_2 electrode environment, combined with relatively low cost. The coated current collectors that were investigated consisted of an appropriate form of a common base metal, *e.g.*, mild steel or stainless steel, which was coated with a nitride, carbide, or boride of Ti, Ta, Nb, V, Cr, or Fe. The coating materials were selected based on thermodynamic stability and were evaluated in corrosion cells and in laboratory-scale Li-Al/ FeS_2 test cells, as well as by metallographic

examinations. The results showed that TiN, TiC, TaC, Nb_2C , and FeB are chemically stable to active materials in the FeS_2 electrode and are electrochemically stable to at least 2.5 V versus Li/Li⁺ reference, a voltage more than 0.3 V higher than the maximum charging voltage for Li-Al/ FeS_2 cells. Of the current collectors tested, TiN-coated iron mesh was shown to be particularly promising. A satisfactory method for applying the TiN coating is available, and specimens exhibited no apparent attack after 500 h and 22 deep cycles in an Li-Al/ FeS_2 test cell. Methods of coating other materials on common metals are yet to be developed.