

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-190672

(P2006-190672A)

(43) 公開日 平成18年7月20日(2006.7.20)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 6/14 (2006.01)	HO 1 M 6/14 A	5 HO 1 7
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A	5 HO 2 4

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2005-373933 (P2005-373933)	(71) 出願人	390040707
(22) 出願日	平成17年12月27日 (2005.12.27)		サフト
(31) 優先権主張番号	0413982		S A F T
(32) 優先日	平成16年12月28日 (2004.12.28)		フランス国、9 3 1 7 0 ・ パニヨレ、リュ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		・ サジ・カルノー、1 2
		(74) 代理人	100080056
			弁理士 西郷 義美
		(72) 発明者	フィリップ シャンボー
			フランス国 8 6 0 0 0 ポワティエ ル
			ー エチエンヌ ジョデル 2 8
		(72) 発明者	ベルナール シモン
			フランス国 3 3 3 2 0 ル タラン メ
			ドック アパース ポア デ オーム 1
		F ターム (参考)	5H017 AA03 CC01 EE01 EE04 HH02
			HH10
			5H024 AA07 AA12 CC02 HH00 HH04

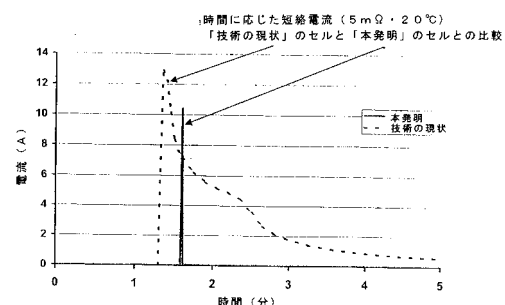
(54) 【発明の名称】 液体カソードを有する電気化学的ジェネレータ

(57) 【要約】

【課題】本発明は、少なくとも一つの金属アノードおよび少なくとも一つのカソードからなる液体の正物質を有する電気化学的ジェネレータを提供するものであって、そのカソードが0.1未満の極めて低い気孔率を有することを目的としている。また、本発明の目的は、気孔率0.1未満のカソードを製造するための、Mo、C、Ni、W、Taから選択される伝導性元素の使用にもある。

【解決手段】このため、少なくとも一つの金属アノード(10)と少なくとも一つのカソード(12)とからなる液体正物質を有する電気化学的ジェネレータ(1)であって、少なくとも一つのカソード(12)の気孔率を0.1未満としている。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一つの金属アノード（10）と少なくとも一つのカソード（12）とからなる液体正物質を有する電気化学的ジェネレータ（1）であって、前記少なくとも一つのカソード（12）の気孔率は0.1未満であることを特徴とする液体正物質を有する電気化学的ジェネレータ。

【請求項 2】

前記気孔率は0.05未満であることを特徴とする請求項1に記載の液体正物質を有する電気化学的ジェネレータ。

【請求項 3】

前記気孔率は0.02未満、好ましくは0.01未満であることを特徴とする請求項2に記載の液体正物質を有する電気化学的ジェネレータ。

【請求項 4】

前記ジェネレータの短絡時に放電電流の持続時間を制限できることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の液体正物質を有する電気化学的ジェネレータ。

【請求項 5】

前記少なくとも一つのカソード（12）は、塩化チオニルで安定の金属、カーボン、金属酸化物からなる群から選択される一つ以上の伝導性元素からなることを特徴とする請求項1～請求項4に記載の液体正物質を有する電気化学的ジェネレータ。

【請求項 6】

前記一つ以上の伝導性元素は、Mo、C、Ni、W、Taから選択されることを特徴とする請求項5に記載の液体正物質を有する電気化学的ジェネレータ。

【請求項 7】

前記一つ以上の伝導性元素は、Moであることを特徴とする請求項6に記載の液体正物質を有する電気化学的ジェネレータ。

【請求項 8】

前記一つ以上の伝導性元素が前記カソード（12）の表面に存することを特徴とする請求項5～請求項7のいずれかに記載の液体正物質を有する電気化学的ジェネレータ。

【請求項 9】

前記少なくとも一つのカソード（12）は、一つ以上の伝導性元素により構成されることを特徴とする請求項5～請求項7のいずれかに記載の液体正物質を有する電気化学的ジェネレータ。

【請求項 10】

前記少なくとも一つのカソード（12）は、金属フォイルであることを特徴とする請求項1～請求項9のいずれかに記載の液体正物質を有する電気化学的ジェネレータ。

【請求項 11】

前記少なくとも一つのアノード（10）は、リチウム製であることを特徴とする請求項1～請求項10のいずれかに記載の液体正物質を有する電気化学的ジェネレータ。

【請求項 12】

前記液体正物質は、 SOCl_2 、 SO_2 、 SO_2Cl_2 からなる群から選択されることを特徴とする請求項1～請求項11のいずれかに記載の液体正物質を有する電気化学的ジェネレータ。

【請求項 13】

前記液体正物質は、 SOCl_2 であることを特徴とする請求項12に記載の液体正物質を有する電気化学的ジェネレータ。

【請求項 14】

前記少なくとも一つのアノード（10）および前記少なくとも一つのカソード（12）は、螺旋状に配置されることを特徴とする請求項1～請求項13のいずれかに記載の液体正物質を有する電気化学的ジェネレータ。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

気孔率 0.1 未満のカソードを製造するための、Mo、C、Ni、W、Ta から選択される伝導性元素を使用することを特徴とする請求項 1 に記載の液体正物質を有する電気化学的ジェネレータ。

【請求項 16】

前記伝導性元素が Mo である請求項 15 に記載の液体正物質を有する電気化学的ジェネレータ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の主題は、液体カソードを有する電気化学的ジェネレータである。かかるジェネレータは、液体である電気化学的に活性の化合物からなる。 10

【背景技術】

【0002】

リチウム／塩化チオニル (Li/SOCl₂) の型の液体カソードを有する電気化学的ジェネレータと呼ばれるプライマリ電気化学的ジェネレータは公知のものであり、従来のようにリチウムアノードおよびカーボン基カソードからなる。標準的なカーボンカソードは、バインダー (従来の PTFE) がある場合には、それとともに与圧されたカーボンブラックの微粒子からなる。

【0003】

【特許文献 1】US 5 800 941 A 公報

20

【特許文献 2】US 5 981 108 A 公報

【特許文献 3】US 4 293 622 A 公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

かかるカソードは、かなりの小孔 (ポラス) 構造を有している。気孔率は、以下の細孔容積と電極の幾何学的容積との比率により定まる。これは、固体物質の理論上の密度である真密度 d_{true} の概念、および接近可能あるいは接近不可能な細孔を構成する物質の容積密度 d_{bulk} の概念に関するものである。真の気孔率と真密度と容積密度とを結びつける関係は、以下の通りである。 30

$$\text{気孔率} = 1 - (d_{bulk} / d_{true})$$

【0005】

液体カソードを備えたプライマリージェネレータにおけるカソードの気孔率は、概して 0.7 ~ 0.9 である。このカソードは塩化チオニルを含浸させており、液体はカソード活物質を構成する。塩化チオニルは、媒体のイオン伝導性を可能にする溶解塩を含有する。ジェネレータ放電時には、塩化チオニルはカソードで還元される。不溶性硫黄および塩化リチウムは、放電時に次第に多孔性カソードマスに沈殿する。

【0006】

もし印加時により大きなパルス放出の必要がある場合は、分極の結果、ジェネレータの電圧が低下する。ジェネレータ末端で高電圧を維持するためには、電極の活性表面積を増加して電流密度を減少させなければならない。電極の活性表面積を増加すれば、ジェネレータ短絡時の短絡電流も増加する。この場合、ジェネレータの温度も高温に達する。もし温度が 180 °C になると、リチウムが溶解して塩化チオニルと激しく反応する。 40

【0007】

熱暴走現象を回避するため、ジェネレータには、短絡に備えてそれぞれ外部ヒューズを設ける必要がある。もしこの装置を取り外すと、短絡が生じた場合にジェネレータの温度はかなり高温になる。

【0008】

内部短絡が生じた場合、電流を制限して熱暴走の危険を減少するシステムは存在しない。このような状況下では、セルが達する温度により、安全孔が開口する。 50

【0009】

そこで、外部ヒューズの故障時にジェネレータの内部短絡という状況であれ外部短絡という状況であれ、プライマリージェネレータ（特に Li/SOCl_2 型）の短絡電流を即座に減少する方法が追求された。

【0010】

本発明の目的は、短絡時におけるプライマリージェネレータ（特に Li/SOCl_2 型）の熱暴走の危険を減少するところにある。このため、本発明は、金属アノードおよびカソードからなる液体の正物質を有する電気化学的ジェネレータを提供するものであって、そのカソードが 0.1 未満の極めて低い気孔率を有することを特徴とする。

【0011】

低気孔率のカソードを使用することにより、短絡電流の持続時間を制限し、熱暴走現象を防ぐ。この作動原理は、不溶性の反応生成物による電極の瞬間的なブロッキングに基づくものであるが、多孔性電極の場合、放土産物が気孔に集積するので、その作動が継続する。

【0012】

かかる低気孔率の電極により、低電流においても高パルス放出および大放電容量が可能となる。

【課題を解決するための手段】

【0013】

そこで、この発明は、上述不都合を除去するために、少なくとも一つの金属アノード（10）と少なくとも一つのカソード（12）とからなる液体正物質を有する電気化学的ジェネレータ（1）であって、前記少なくとも一つのカソード（12）の気孔率は 0.1 未満であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

以上詳細に説明した如くこの本発明によれば、少なくとも一つの金属アノード（10）と少なくとも一つのカソード（12）とからなる液体正物質を有する電気化学的ジェネレータ（1）であって、前記少なくとも一つのカソード（12）の気孔率は 0.1 未満とし、短絡時におけるプライマリージェネレータ（特に Li/SOCl_2 型）の熱暴走の危険を減少することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

上述の如く発明したことにより、少なくとも一つの金属アノード（10）と少なくとも一つのカソード（12）とからなる液体正物質を有する電気化学的ジェネレータ（1）において、少なくとも一つのカソード（12）の気孔率は 0.1 未満とし、短絡時におけるプライマリージェネレータ（特に Li/SOCl_2 型）の熱暴走の危険を減少している。

【実施例】

【0016】

以下図面に基づいてこの発明の実施例を詳細に説明する。

【0017】

本発明の Li/SOCl_2 型ジェネレータは、円柱形状、柱形状、あるいはボタン形状である。実施例においては、円柱形状となっている。図 1 は、このジェネレータの概略断面図を示している。

【0018】

ジェネレータ 1 は、円柱壁 3 を有する容器 2 を備えており、この円柱壁 3 は、その一端は底部 4 で閉鎖されている。円柱壁 3 の他端は開口している。少なくとも一つの負極（アノード）10、少なくとも一つのセパレータ 11、および少なくとも一つの正極（カソード）12 を備えた螺旋形の巻線は、前記容器 2 に導入される。

【0019】

カソードがリチウムアノードに対向する管である場合、同心円柱状の電極によっても組み

10

20

30

40

50

立てをなしうる。

【0020】

前記容器2には、電解質13が充填される。第1カバー5は開口端を密封する。容器2と第1カバー5の締め付けは、溶接で確実になる。この第1カバー5の中央部6は、正極に連通している。この中央部6は、第1カバー5とは電氣的に分離しており、ガラスリング7を介して容器に連絡している。第2カバー8は、中央部6に溶接され、正極端子として機能する。底部4は、負極に連絡しており、負極端子として機能する。極性を反対にする配置も可能である。

【0021】

ジェネレータの種々の成分を以下に記す。

10

【0022】

アノードの金属は、液体カソードを有するジェネレータ用の適切な従来の金属であって、アルカリ、アルカリ土類金属、およびそれらの合金を挙げることができる。リチウムが好適である。

【0023】

カソード12の材料は、本発明のジェネレータを特徴づける部分である。この集電物質は、低気孔率の電子伝導物質により構成される。低気孔率の電子伝導物質とは、その気孔率が0.1未満の物質を意味する。気孔率が0.05未満であるのが好ましい。気孔率が0.02未満であるのがより好ましい。さらに、気孔率が0.01未満であるのがより好ましい。接近不可能な閉鎖気孔の容積は、例えば当業者に知られたヘリウム比重瓶法により、また気孔の総容積は、水銀比重瓶法や水銀多孔度測定方法によって判定できる。

20

【0024】

低多孔質の材料は、例えば、 SOCl_2 で安定の金属伝導体や、モリブデン、カーボン、ニッケル、タングステン、タンタル、特定の銅、伝導性金属酸化物(TiO_2 、 SnO_2 等)のような混合物から選択できる。モリブデンが好適である。金属表面は、一つ以上の上記物質で覆われる。

【0025】

低多孔質カソードを使用すると、金属フォイルを電極として直接使用することが可能となるが、これは多孔質カーボン電極を作成する標準的方法よりもかなり単純な方法である。

【0026】

液体カソードを有するこの型のジェネレータにこれまで使用されてきた多孔質カーボン電極は、延長型あるいはスクリム織物型の集電装置を組み入れている。それらを除いた場合、内部短絡の原因となる切断面が生じうる。本発明の電極は、この種の欠点を回避する。

30

【0027】

セパレータは、電解液に対する耐性を有しているものであって、例えばグラスファイバーで作られている。

【0028】

標準的な方法によって、例えばから(テトラ)クロロアルミナート、(テトラ)フルオロボレート、(テトラ)ブロモクロロアルミナート、(テトラ)ブロモボレート、テトラクロロガレート、ポリヒドリド、クロボボレート、およびそれらの混合物から選択される塩で電解液が構成される。テトラクロロアルミナート塩およびテトラクロロガレート塩は、塩化チオニルにとって依然として好ましいものである。この塩は、通常は金属塩(通常はそのアノード)であるが、アンモニウム塩、特にテトラアルキルアンモニウム塩も使用できる。好ましい塩は、リチウム塩である。塩濃度は、0.1M~2Mの間、好ましくは0.5M~1.5Mの間である。

40

【0029】

電解液の溶媒は、例えば、 SOCl_2 、 SO_2 、 SO_2Cl_2 、 S_2Cl_2 、 SCl_2 、 POCl_3 、 PSCl_3 からなる群から選択される液体または気体のオキシダントにより構成される。もし正物質が気体の場合、これらの物質は、芳香族および脂肪族ニトリル、

50

DMSO、脂肪族アミド、脂肪族または芳香族エステル、環状または線状カーボネート、ブチロラクトン、第1級・第2級・または第3級の脂肪族または芳香族アミン、およびこれらの混合物のような助溶剤に従来のように溶解して使用される。アセトニトリルのような脂肪族ニトリルが好適である。溶解した正物質の濃度は、通常は飽和量に相当し、通常は電解質の重量比で60～90%である。

【0030】

好適な正物質は、 SOCl_2 、 SO_2 、あるいは SO_2Cl_2 であって、前二者、特に最初のものが特に好適である。

【0031】

本発明によるジェネレータは、従来の標準的な Li/SOCl_2 ジェネレータよりも、使用についての安全性が向上している。 10

【0032】

以下の実施例は、そのようなジェネレータがその短絡時に放電電流の持続を制限できることを示す。

(例)

「14500」（直径14ミリメートル×高さ50ミリメートル）として知られる従来の単三型の円柱状の Li/SOCl_2 ジェネレータ、および同じ形状の本発明の Li/SOCl_2 ジェネレータを制作した。

従来ジェネレータの正極は、多孔質炭素で形成されている。その気孔率は、0.7～0.9である。 20

本発明のジェネレータの正極は、非多孔質あるいは低多孔質である（気孔率は0.1未満）。それは、モリブデンの薄板で構成される。

二つのジェネレータの負極は金属リチウムで作られている。

二つのジェネレータで使用されるセパレータはガラスファイバーで作られている。

二つのジェネレータは、1.35の $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の LiAlCl_4 を含有する塩化チオニル（ SOCl_2 ）を基にした電解質を充填した。

(テスト)

電気的な性能および安全面での性能が比較された。

ジェネレータを50mΩの低抵抗で短絡させた。テスト温度は20℃である。ジェネレータの放電電流が、ジェネレータの温度上昇とともに測定された。 30

【0033】

表1と図2・図3は、このテスト結果を示す。

【表1】

表1:短絡テストの結果

	最大電流(A)	温度上昇(℃)
従来のジェネレータ	13.0	+95
本発明のジェネレータ	10.5	0

【0034】

図2は、短絡状態下において従来のジェネレータが13A電流を放電するが、直ちにゼロに下がらないことを示している。実際、短絡開始してから3.5分経過後にも、依然としてゼロに下がっていない。 40

【0035】

これと比較して、本発明のジェネレータは、10.5Aの電流ピークを放電する。このジェネレータは、5秒未満で短絡電流を急速に下降させることが可能である。

【0036】

図3は、短絡状態下における従来のジェネレータの温度が95℃まで上昇したこと示している。これに対し、本発明のジェネレータの温度は、上昇していない。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】本発明によるLi/SOCl₂型ジェネレータの概略断面図である。

【図2】(a)本発明のジェネレータ、(b)従来技術のジェネレータについて、20℃・50mΩ抵抗での放電時における、時間に応じた短絡電流の変化を示す図である。図である。

【図3】(a)本発明のジェネレータ、(b)従来技術のジェネレータについて、20℃・50mΩ抵抗での放電時における、時間に応じた温度変化を示す図である。

【符号の説明】

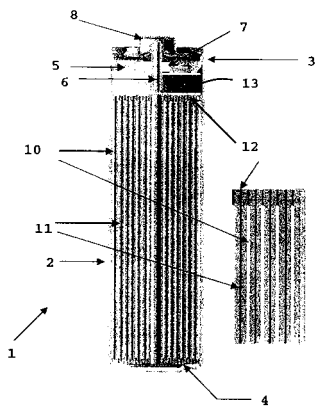
【0038】

- 1 ジェネレータ
- 2 容器
- 3 円柱壁
- 4 底部
- 5 第1カバー
- 6 中央部
- 7 ガラスリング
- 8 第2カバー
- 10 負極(アノード)
- 11 セパレータ
- 12 正極(カソード)
- 13 電解質

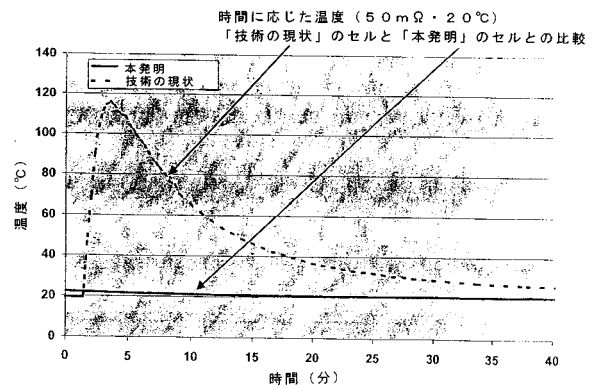
10

20

【図1】



【図3】



【図2】

