

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 14387**

(54)

Cathode pour pile électrochimique.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). H 01 M 4/60, 6/18.

(22)

Date de dépôt..... 27 juin 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : EUA, 28 juin 1979, n° 052 846.

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 4 du 23-1-1981.

(71)

Déposant : Société dite : UNION CARBIDE CORP., résidant aux EUA.

(72)

Invention de : Robert A. Powers et Demetrios V. Louzos.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Rinuy, Santarelli,  
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

L'invention concerne une cathode destinée principalement à des systèmes à pile à l'état solide dans lesquels la cathode comprend un complexe de transfert de charge qui est le produit de réaction d'au moins un halogène  
5 avec une poix carbonée telle qu'une poix à l'état de méso-phase.

La conductivité ionique est en général associée au flux d'ions dans une solution aqueuse de sels métalliques. Dans la grande majorité des utilisations pratiques des  
10 conducteurs ioniques, par exemple des électrolytes pour batteries de piles sèches, la solution aqueuse est immobilisée dans une matrice constituée d'une pâte ou d'un gel afin que les difficultés posées par la manutention et le conditionnement d'un liquide soient éliminées. Cependant, même  
15 après l'immobilisation, le système peut encore présenter des fuites, présente une durée de stockage limitée par le dessèchement ou la cristallisation des sels et ne peut être utilisé que dans une plage limitée de températures correspondant à la plage dans laquelle l'électrolyte est à l'état liquide.  
20 De plus, la nécessité d'utiliser un volume important de matière d'immobilisation empêche d'atteindre les buts de la miniaturisation.

Pour tenter d'éliminer les inconvénients des systèmes liquides, les recherches ont porté sur un grand  
25 nombre de composés solides avec l'espoir de trouver des composés solides à la température ambiante et présentant des conductances ioniques proches de celles présentées par les systèmes liquides communément utilisés. De tels composés ont des conductibilités, à la température ambiante (20°C)  
30 comprises entre  $10^{-6}$  et  $10^{-15} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , alors que celles des solutions aqueuses de sels sont généralement comprises entre 0,5 et  $0,05 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Des circuits micro-électroniques perfectionnés ont permis de faire diminuer d'une manière générale les  
35 demandes en courant des dispositifs électroniques. Il en a résulté une plus grande possibilité d'applications des sources d'alimentation en énergie à électrolyte solide qui ne peuvent délivrer généralement que des courants de l'ordre du

micro-ampère. Ces systèmes à électrolyte solide ont pour avantages naturels de n'être pas sujets aux fuites d'électrolyte et aux problèmes de dégagement de gaz internes en raison de l'absence d'une phase liquide et de phénomènes de corrosion. De plus, leur durée de stockage est beaucoup plus grande que celle des sources d'énergie classiques à électrolyte liquide.

Gutman et collaborateurs, J. Electrochem. Soc., 114, 323 (1967) décrit des piles à l'état solide utilisant des cathodes à complexes de transfert de charge à conduction électronique et des anodes en métaux divalents choisis. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 660 163 décrit des piles primaires à lithium-iodure à l'état solide, utilisant une anode en lithium, un électrolyte en halogénure de lithium à l'état solide et une cathode conductrice en matières organiques telles que des composés aromatiques polycycliques, des polymères organiques, des composés hétérocycliques contenant de l'azote, etc., et de l'iodure. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 660 164 décrit des piles à l'état solide utilisant, comme cathode, un complexe de transfert de charge dans lequel le composant accepteur est l'halogène et le composant donneur est un composé organique, généralement aromatique ou hétérocyclique.

Bien que diverses matières de cathode aient été indiquées dans l'art antérieur comme étant utilisées dans divers systèmes de piles, l'invention a pour objet une cathode perfectionnée destinée à être utilisée dans des systèmes de pile à électrolyte solide. La cathode selon l'invention comprend un complexe de transfert de charge qui est le produit de réaction d'au moins un halogène avec une poix carbonée. Le complexe est constitué plus particulièrement par le produit de réaction de l'iodure ou du brome avec une poix à l'état de mésophase. Le complexe, lorsqu'il est constitué par le produit de réaction de l'iodure avec une poix à l'état de mésophase, est destiné à être utilisé dans une pile à l'état solide comportant une anode en lithium et un électrolyte solide en iodure de lithium.

## 3.

L'invention concerne donc une cathode destinée à être utilisée dans une pile électrochimique et comprenant un complexe de transfert de charge qui est le produit de réaction d'au moins un halogène avec une poix carbonée et dans lequel le composant donneur est la poix carbonée et le composant accepteur ledit halogène.

L'expression "au moins un halogène" utilisée dans le présent mémoire désigne un halogène tel que l'iode, le brome, le chlore ou le fluor, un mélange de deux ou plusieurs halogènes ou un composé (interhalogéné) d'au moins deux halogènes.

Des complexes de transfert de charge constituent une classe bien connue de matières ayant deux composants, à savoir un composant comme donneur d'électrons et l'autre comme accepteur d'électrons, ces composants formant des complexes à faibles liaisons qui présentent une conductivité électronique supérieure à celle des composants. Des complexes de transfert de charge convenant à l'invention comprennent une poix carbonée utilisée comme donneur d'électrons et au moins un halogène utilisé comme accepteur d'électrons. Les complexes préférés de transfert de charge selon l'invention peuvent être le produit de réaction d'une poix contenant une mésophase avec de l'iode ou du brome. Bien que la conductivité des complexes de transfert de charge selon l'invention soit suffisamment élevée pour la plupart des applications des piles, cette conductivité pourrait être davantage élevée par l'addition d'une matière conductrice telle que du carbone, du graphite ou un métal conducteur inerte. La conductivité des complexes de transfert de charge convenant à la plupart des applications des piles est de préférence supérieure à environ  $10^6$  S/cm.

Il est bien connu que des poix carbonées naturelles et synthétiques sont des mélanges complexes de composés organiques qui, à l'exception de certaines poix rares à base de paraffine, dérivées de certains pétroles tels que le pétrole brut de Pennsylvanie, sont constitués essentiellement d'hydrocarbures aromatiques à noyaux fondus et sont donc considérés comme ayant une base aromatique. Etant

donné que les molécules qui constituent ces composés organiques sont relativement petites (poids moléculaire moyen ne dépassant pas quelques centaines) et qu'elles ne réagissent entre elles que faiblement, de telles poix sont isotropes par nature. Lorsqu'on chauffe ces poix sans agitation, à une température d'environ 350-450°C, il commence cependant à apparaître dans une telle poix, soit à température constante, soit sous une température qui augmente progressivement, de petites sphères liquides insolubles dont la dimension croît progressivement au fur et à mesure que le chauffage se poursuit. Ces sphères, examinées au moyen de techniques à lumière polarisée et à diffraction électronique, apparaissent comme étant constituées de couches de molécules orientées qui sont alignées dans la même direction. Lorsque ces sphères continuent de grossir avec la poursuite du chauffage, elles entrent en contact les unes avec les autres et s'assemblent par coalescence progressive afin de produire de plus grandes masses de couches alignées. Lorsque la coalescence se poursuit, il se forme des domaines de molécules alignées beaucoup plus grands que ceux constitués par les sphères initiales. Ces domaines s'assemblent pour former une mésophase volumineuse dans laquelle la transition d'un domaine orienté à un autre apparaît parfois comme étant progressive et comme s'étendant d'une manière continue par l'intermédiaire de lamelles à courbure progressive, et parfois comme s'effectuant par l'intermédiaire de lamelles à courbure plus prononcée. Les différences d'orientation entre les domaines créent un réseau complexe de profils d'extinction de la lumière polarisée dans la mésophase volumineuse, ce réseau correspondant à divers types de discontinuité linéaire de l'alignement moléculaire. La dimension finale des domaines orientés obtenus dépend de la viscosité et de la vitesse d'accroissement de la viscosité de la mésophase à partir de laquelle ces domaines sont formés, ce qui dépend, à son tour, de la poix particulière et de la vitesse du chauffage. Dans certaines poix, les domaines ayant des dimensions supérieures à 200 micromètres et pouvant s'élever jusqu'à plusieurs centaines de micromètres sont obtenus. Dans

d'autres poix, la viscosité de la mésophase est telle qu'il ne se produit qu'une coalescence limitée et qu'un changement de structure des couches limité, de sorte que la dimension finale des domaines ne dépasse pas 100 micromètres.

5 La matière insoluble, anisotrope du point de vue optique et à orientation très prononcée, obtenue par ce traitement des poix, a reçu l'appellation "mésophase" et des poix contenant une telle matière sont connues sous le nom de "poix à l'état de mésophase". De telles poix, lorsqu'elles  
10 sont chauffées au-dessus de leur point de ramollissement, constituent des mélanges de deux liquides non miscibles dont l'un constitue la partie à l'état de mésophase orientée, anisotrope du point de vue optique, et l'autre la partie isotropique non à l'état de mésophase. Le terme "mésophase"  
15 est dérivé du grec "mesos" qui signifie "intermédiaire" et il indique la nature pseudocristalline de cette matière anisotrope du point de vue optique, à orientation prononcée. L'expression "poix en mésophase" ou "mésophase" utilisée dans le présent mémoire désigne une poix carbonée contenant une  
20 mésophase.

La production d'une poix en mésophase est décrite en détail dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 4 005 183, n° 4 017 327 et n° 4 026 788 et dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 833 963, déposée le  
25 3 octobre 1977 au nom de Stephen Chivastick.

Les poix carbonées qu'il est préférable d'utiliser dans l'invention sont des poix en mésophase, et plus particulièrement des poix ayant une teneur en mésophase supérieure à 40 % en poids, et d'une manière encore plus  
30 préférable des poix ayant une teneur en mésophase supérieure à 90 % en poids, et d'une manière encore plus avantageuse, supérieure à 95 % en poids.

Des complexes particuliers et préférables de transfert de charge contenant de l'iode et du brome et convenant à l'invention sont les suivants :

$X.I_2$ , où X est une poix en mésophase et la quantité d'iode varie entre environ 50 % et environ 97 % en poids, et de préférence entre environ 80 et 90 % en poids.

$X.Br_2$ , où X est une poix en mésophase et la quantité de brome varie entre environ 50 % et environ 97 % en poids, et de préférence entre environ 80 % et environ 90 % en poids.

5 Les complexes solides de transfert de charge indiqués ci-dessus sont apparus comme ayant des tensions de vapeur inférieures à celles de l'iode et du brome.

Des matières anodiques convenant à une utilisation avec la cathode selon l'invention comprennent du  
10 lithium, de l'argent, du sodium, du potassium, du rubidium, du magnésium et du calcium. La matière anodique préférée est le lithium.

Des électrolytes solides convenant à l'invention comprennent avantageusement de l'iodure de lithium, de  
15 l'iodure d'argent, du bromure d'argent, du bromure de lithium, du penta-iodure de rubidium tétra-argentique, du tétrachlorure de lithium et d'aluminium, du cyanure-tétraiodure de potassium tétra-argentique, du cyanure-tétraiodure de rubidium tétra-argentique, de l'iodure de  
20 sodium et du bromure de sodium. Les électrolytes solides préférés pour l'invention sont l'iodure de lithium et le cyanure-tétraiodure de potassium tétra-argentique.

Comme décrit dans le brevet n° 3 660 163 précité, dans une pile à anode de lithium, de l'iodure de  
25 lithium peut se former sur place par contact de cette anode de lithium avec la surface de la cathode contenant de l'iode, ce qui provoque une réaction du lithium avec l'iode dans la cathode pour former une couche d'électrolyte à iodure de lithium entrant en contact avec l'anode et la cathode. En  
30 variante, l'iodure de lithium peut être formé par réaction du lithium et de l'iode, puis par application de l'iodure de lithium comme revêtement sur la surface de l'anode ou de la cathode.

Des systèmes de pile préférés, utilisant la  
35 cathode selon l'invention, peuvent être les suivants :

7.

|   | <u>Anode</u> | <u>Electrolyte</u>                                |
|---|--------------|---------------------------------------------------|
|   | Lithium      | Iodure de lithium                                 |
|   | Lithium      | Bromure de lithium                                |
|   | Argent       | Iodure d'argent                                   |
| 5 | Argent       | Cyanure-tétraiodure de potassium tétra-argentique |
|   | Argent       | Cyanure-tétraiodure de rubidium tétra-argentique  |

EXEMPLE 1

- 10 Plusieurs complexes de transfert de charges sont préparés par mélange d'une poix en mésophase (contenant environ 85 % de mésophase) avec de l'iode dans les proportions en poids indiquées dans le tableau I. Les mélanges sont ensuite placés hermétiquement dans un tube de verre dans lequel le
- 15 vide est fait et dans lequel ils sont soit vieillis à la température ambiante (20°C), soit chauffés à la température indiquée dans le tableau I pendant 16 heures. On mesure ensuite la tension de vapeur de l'iode des complexes de transfert de charge à mésophase/iode ainsi formés et de
- 20 l'iode ( $I_2$ ) et les données obtenues sont indiquées dans le tableau I ci-dessous.

TABLEAU I

| Complexes de transfert de charges ou d'iode | Température de<br>synthèse de<br>réaction (°C) | Tension de vapeur de l'iode (Pa) |        |        |
|---------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------|--------|--------|
|                                             |                                                | à 20°C                           | à 54°C | à 71°C |
| (*) Mésophase et 94 % d'iode en poids       | 200                                            | 13,3                             | 213    | 880    |
| Mésophase et 95 % d'iode en poids           | 200                                            | 13,3                             | 227    | 907    |
| Mésophase et 95 % d'iode en poids           | 200                                            | 26,6                             | 347    | 933    |
| Mésophase et 97 % d'iode en poids           | 20                                             | 26,6                             | 320    | 1080   |
| Mésophase et 97 % d'iode en poids           | 120                                            | 39,9                             | 400    | 1160   |
| Mésophase et 97 % d'iode en poids           | 200                                            | 26,6                             | 387    | 1120   |
| Mésophase et 95 % d'iode en poids           | 20                                             | 26,6                             | 307    | 1027   |
| Mésophase et 95 % d'iode en poids           | 120                                            | 26,6                             | 387    | 1080   |
| Mésophase et 95 % d'iode en poids           | 200                                            | 26,6                             | 333    | 1160   |
| Iode                                        | -                                              | 39,9                             | 653    | 1200   |

(\*) Poix en mésophase contenant environ 85 % de mésophase.

Ainsi qu'il ressort de manière évidente des données indiquées dans le tableau I, les complexes de transfert de charge contenant une mésophase et de l'iode ont des tensions de vapeur de l'iode inférieures à celle de l'iode, en particulier aux températures d'essai élevées.

#### EXEMPLE 2

Un complexe de transfert de charge, comprenant une poix en mésophase qui contient environ 85 % de mésophase et du brome, est réalisé comme décrit dans l'exemple 1, et une analyse chimique de ce complexe montre que la proportion de brome est de 52 % en poids. La tension de vapeur du brome du complexe de transfert de charge mésophase/brome ainsi obtenu et du brome est mesurée à diverses températures et les données observées sont indiquées dans le tableau II.

TABLEAU II

| Matière            | Tension de vapeur de brome (Pa) |        |         |
|--------------------|---------------------------------|--------|---------|
|                    | à 20°C                          | à 54°C | à 71°C  |
| Mésophase et brome | 693                             | 1 293  | 4 340   |
| Brome              | 29 330                          | 85 325 | 159 984 |

Ainsi qu'il ressort de manière évidente des données indiquées dans le tableau II, le complexe de transfert de charge contenant la mésophase et le brome présente une tension de vapeur de brome sensiblement inférieure à celle du brome.

#### EXEMPLE 3

Des échantillons de complexes de transfert de charge contenant la mésophase et de l'iode sont préparés comme décrit dans l'exemple 1, à 200°C, avec les proportions en poids indiquées dans le tableau III. Les conductances de ces échantillons, ainsi que celles de la poix en mésophase et de l'iode ( $I_2$ ), sont mesurées et les données observées sont indiquées dans le tableau III.

TABLEAU III

|   | Matière                   | Conductance ( $\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) |
|---|---------------------------|--------------------------------------------------|
|   | Mésophase                 | Moins de $10^{-8}$                               |
|   | Iode                      | $1,7 \times 10^{-7}$                             |
| 5 | Mésophase et 67 % d'iode* | $6,0 \times 10^{-4}$                             |
|   | Mésophase et 94 % d'iode* | $2,2 \times 10^{-5}$                             |

\*En poids

EXEMPLE 4

10 Deux piles du type "bouton" de 11,6 mm de diamètre sont réalisées de la manière suivante. Un complexe de transfert de charge à mésophase (environ 85 % de mésophase)/

15 iode est préparé par broyage des composants à base de poix en mésophase et d'iode, puis par séchage de ces composants à l'aide de pentoxyde de phosphore, pendant une semaine, dans un caisson séché à l'argon. La poix en mésophase et l'iode

20 sont ensuite mélangés suivant une proportion en poids de 1 pour la poix en mésophase à 18 pour l'iode (mésophase et 95 % d'iode), puis le mélange est placé et maintenu hermétiquement dans un tube dans lequel le vide est fait, avant d'être

25 chauffé à  $200^{\circ}\text{C}$  pendant 16 heures. Le complexe de transfert de charge ainsi obtenu est placé dans un récipient en acier laminé à froid et nickelé. Un ruban d'anode en lithium est placé dans un couvercle qui est ensuite assemblé, avec un joint, sur le dessus du récipient, d'une manière classique,

30 afin que la surface de l'anode établisse un contact avec la surface de la cathode. L'électrolyte, de l'iodure de lithium, est formé sur place par la réaction du lithium de l'anode et de l'iode de la cathode. Les deux piles sont ensuite déchargées pendant des périodes de 10 secondes dans diverses

35 charges résistives et les tensions observées sont enregistrées. En se basant sur la surface totale de la cathode tournée vers l'anode, on calcule la densité de courant pour chaque lecture de tension et les données obtenues sont indiquées dans le tableau IV.

TABLEAU IV

|    | Pile n° 1       |                                                  | Pile n° 2       |                                                  |
|----|-----------------|--------------------------------------------------|-----------------|--------------------------------------------------|
|    | Tension (volts) | Densité de courant ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) | Tension (volts) | Densité de courant ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) |
| 5  | 2,75            | 2,6                                              | 2,7             | 2,7                                              |
| 10 | 2,6             | 5,6                                              | 2,55            | 5,8                                              |
|    | 2,5             | 8,4                                              | 2,45            | 8                                                |
|    | 2,35            | 11                                               | 2,3             | 11                                               |
|    | 2,25            | 15                                               | 2,2             | 14                                               |
|    | 2,1             | 20                                               | 1,95            | 18,5                                             |
| 15 | 1,6             | 30                                               | 1,5             | 30                                               |
|    | 0,8             | 50                                               | 0,65            | 61                                               |

EXEMPLE 5

est réalisée comme décrit dans l'exemple 4, sauf que le boîtier est en acier inoxydable et que la poix en mésophase et l'iode du complexe de transfert de charge sont en proportions en poids de 1 partie de poix en mésophase pour 16 parties d'iode (mésophase et 95 % d'iode). La pile est déchargée en continu dans une charge de 1 mégohm et les données obtenues sont indiquées dans le tableau V.

TABLEAU V

|    | Temps (heures) | Tension (volts) |
|----|----------------|-----------------|
|    | 100            | 2,75            |
|    | 250            | 2,65            |
| 30 | 300            | 2,60            |
|    | 600            | 2,50            |
|    | 700            | 2,45            |
|    | 800            | 2,40            |
|    | 900            | 2,35            |
| 35 | 1100           | 2,30            |

EXEMPLE 6

Deux piles du type "bouton" de 11,6 mm de diamètre sont réalisées de la manière suivante. Un complexe de transfert de charge à mésophase (85 % de mésophase)/brome est préparé par broyage de la poix en mésophase et par séchage à l'aide de pentoxyde de phosphore, pendant une semaine, dans un coffret séché à l'argon. La poix en mésophase et le brome

sont ensuite mélangés suivant une proportion en poids de 1 partie de poix en mésophase pour 1 partie de brome. Le complexe de transfert de charge ainsi obtenu est placé dans un boîtier en acier laminé à froid et nickelé. Un ruban d'anode en lithium est placé dans un couvercle qui est ensuite assemblé, avec un joint, sur le dessus du boîtier, d'une manière classique, afin que la surface de l'anode établisse un contact avec la surface de la cathode. L'électrolyte, du bromure de lithium, est formé sur place par la réaction du lithium de l'anode avec le bromure de la cathode. La pile est ensuite déchargée par périodes de 10 secondes dans diverses charges résistives et les tensions observées sont enregistrées. En se basant sur la surface totale de la cathode tournée vers l'anode, on calcule la densité de courant pour chaque lecture de tension et les données obtenues sont indiquées dans le tableau VI.

TABLEAU VI

| <u>Tension (volts)</u> | <u>Densité de courant (<math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>)</u> |
|------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 3,3                    | 3,4                                                              |
| 3,1                    | 7,0                                                              |
| 2,9                    | 10                                                               |
| 2,7                    | 14                                                               |
| 1,6                    | 32                                                               |
| 0,5                    | 52                                                               |

EXEMPLE 7

Deux piles sont réalisées comme décrit dans l'exemple 4, sauf que le complexe de transfert de charge utilisé est un mélange de 67 % en poids d'iode et de 33 % de poix en mésophase (environ 85 % de mésophase). Chaque pile est essayée comme décrit dans l'exemple 4 et les données obtenues sont indiquées dans le tableau VII.

TABLEAU VII

|    | Pile n° 1          |                                                        | Pile n° 2          |                                                        |
|----|--------------------|--------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------|
|    | Tension<br>(volts) | Densité de<br>courant<br>( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) | Tension<br>(volts) | Densité de<br>courant<br>( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) |
| 10 | 2,72               | 2,7                                                    | 2,69               | 2,7                                                    |
|    | 2,71               | 6                                                      | 2,68               | 6                                                      |
|    | 2,71               | 9                                                      | 2,67               | 9                                                      |
|    | 2,70               | 13                                                     | 2,66               | 13                                                     |
|    | 2,69               | 18                                                     | 2,65               | 18                                                     |
|    | 2,68               | 27                                                     | 2,63               | 26                                                     |
| 15 | 2,63               | 52                                                     | 2,55               | 51                                                     |
|    | 2,31               | 231                                                    | 2,10               | 210                                                    |

Les deux piles sont ensuite essayées comme décrit dans l'exemple 5. Les données obtenues sont indiquées dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

|    | Pile n° 1         |                    | Pile n° 2         |                    |
|----|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|    | Temps<br>(heures) | Tension<br>(volts) | Temps<br>(heures) | Tension<br>(volts) |
| 30 | 10                | 2,77               | 10                | 2,77               |
|    | 100               | 2,77               | 100               | 2,76               |
|    | 200               | 2,76               | 200               | 2,75               |
|    | 300               | 2,75               | 300               | 2,75               |
|    | 500               | 2,73               | 500               | 2,72               |
|    | 1000              | 2,67               | 1000              | 2,67               |
| 35 | 2000              | 2,50               | 2000              | 2,50               |

EXEMPLE 8

Deux piles sont réalisées comme décrit dans l'exemple 4, sauf que le complexe de transfert de charge utilisé est un mélange de 85 % en poids d'iode et de 14 % de poix en mésophase (environ 85 % de mésophase). Chaque pile est essayée comme décrit dans l'exemple 4 et les données obtenues sont indiquées dans le tableau IX.

TABLEAU IX

|    | Pile n° 1          |                                                        | Pile n° 2          |                                                        |
|----|--------------------|--------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------|
|    | Tension<br>(volts) | Densité de<br>courant<br>( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) | Tension<br>(volts) | Densité de<br>courant<br>( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) |
| 5  | 2,76               | 2,76                                                   | 2,75               | 2,75                                                   |
| 10 | 2,75               | 6                                                      | 2,73               | 6                                                      |
|    | 2,75               | 9                                                      | 2,71               | 9                                                      |
|    | 2,74               | 13,7                                                   | 2,68               | 13                                                     |
|    | 2,74               | 18                                                     | 2,65               | 18                                                     |
|    | 2,72               | 27                                                     | 2,58               | 26                                                     |
| 15 | 2,69               | 54                                                     | 2,41               | 48                                                     |
|    | 2,43               | 243                                                    | 1,57               | 157                                                    |

Les deux piles sont ensuite essayées comme décrit dans l'exemple 5. Les données obtenues sont indiquées dans le tableau X.

TABLEAU X

|    | Pile n° 1         |                    | Pile n° 2         |                    |
|----|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|    | Temps<br>(heures) | Tension<br>(volts) | Temps<br>(heures) | Tension<br>(volts) |
| 25 | 10                | 2,77               | 10                | 2,75               |
| 30 | 100               | 2,77               | 100               | 2,73               |
|    | 200               | 2,77               | 200               | 2,71               |
|    | 300               | 2,76               | 300               | 2,71               |
|    | 500               | 2,75               | 500               | 2,69               |
|    | 1000              | 2,72               | 1000              | 2,66               |
|    | 1800              | 2,68               | 1800              | 2,63               |
| 35 |                   |                    |                   |                    |

EXEMPLE 9

Une pile est réalisée comme décrit dans l'exemple 4, sauf que le complexe de transfert de charge utilisé est un mélange de 75 % en poids d'iode et de 25 % de poix en mésophase (environ 85 % de mésophase). La pile est essayée comme décrit dans l'exemple 4 et les données obtenues sont indiquées dans le tableau XI.

15.

TABLEAU XI

|    | <u>Tension (volts)</u> | <u>Densité de courant (<math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>)</u> |
|----|------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 5  | 2,65                   | 2,7                                                              |
|    | 2,65                   | 6                                                                |
|    | 2,64                   | 9                                                                |
|    | 2,64                   | 13                                                               |
|    | 2,64                   | 18                                                               |
| 10 | 2,63                   | 26                                                               |
|    | 2,60                   | 52                                                               |
|    | 2,38                   | 238                                                              |
|    |                        |                                                                  |

La pile est ensuite essayée comme décrit dans l'exemple 5. Les données obtenues sont indiquées dans le tableau XII.

TABLEAU XII

|    | <u>Temps (heures)</u> | <u>Tension (volts)</u> |
|----|-----------------------|------------------------|
| 15 | 10                    | 2,77                   |
|    | 100                   | 2,76                   |
|    | 200                   | 2,75                   |
|    | 500                   | 2,72                   |
|    | 800                   | 2,71                   |
| 20 |                       |                        |

Il va de soi que de nombreuses modifications peuvent être apportées à la cathode décrite et représentée sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. - Cathode destinée à une pile électrochimique et caractérisée en ce qu'elle comprend un complexe de transfert de charge qui est le produit de réaction d'au moins un halogène avec une poix carbonée et dans lequel le composant donneur est la poix carbonée et le composant accepteur est ledit halogène.

2. - Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la poix carbonée est une poix à l'état de mésophase, ledit halogène pouvant être notamment choisi dans le groupe comprenant de l'iode, du brome, du chlore et du fluor.

3. - Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit halogène est de l'iode et la poix carbonée une poix à l'état de mésophase.

4. - Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit halogène est du brome et la poix carbonée une poix à l'état de mésophase.

5. - Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le complexe de transfert de charge est  $X.YI_2$  où X est une poix à l'état de mésophase et dans lequel la quantité d'iode varie entre environ 50 % et environ 97 % en poids, et de préférence entre environ 80 % et environ 97 % en poids.

6. - Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le complexe de transfert de charge est  $X.Br_2$  où X est une poix à l'état de mésophase et dans lequel la quantité de brome varie entre environ 50 % et environ 97 % en poids.

7. - Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est destinée à une pile à électrolyte solide comportant une anode choisie dans le groupe comprenant du lithium, de l'argent, du sodium, du potassium, du rubidium, du magnésium et du calcium.

8. - Cathode selon l'une des revendications 1 et 7, caractérisée en ce qu'elle est destinée à être utilisée dans une pile à électrolyte solide comprenant un électrolyte choisi dans le groupe comprenant de l'iodure de lithium, du

cyanure-tétraiodure de potassium tétra-argentique, du bromure de lithium et du pentaïodure de rubidium tétra-argentique.

5           9. - Cathode selon la revendication 2, caracté-  
risée en ce qu'elle est destinée à être utilisée dans une  
pile à électrolyte solide dans laquelle l'halogène est de  
l'iode, la poix carbonée est une poix à l'état de mésophase,  
l'anode est en lithium et l'électrolyte est en iodure de  
lithium.

10           10. - Cathode selon la revendication 2, caracté-  
risée en ce qu'elle est destinée à être utilisée dans une  
pile à électrolyte solide dans laquelle l'halogène est  
constitué par du brome, la poix carbonée est une poix à  
l'état de mésophase, l'anode est en lithium et l'électrolyte  
15   est en bromure de lithium.