



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: C 01 G 5/00
C 01 G 29/00
H 01 M 4/58

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑪

643 519

⑮① Numéro de la demande: 2177/80

⑦③ Titulaire(s):
Saft Leclanché, Poitiers (FR)

⑮② Date de dépôt: 20.03.1980

⑮③ Priorité(s): 02.04.1979 FR 79 08198

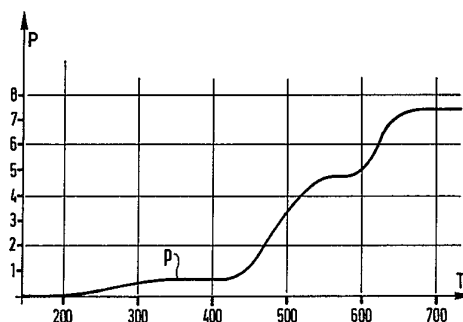
⑦② Inventeur(s):
André Lecerf, Pace (FR)

⑮④ Brevet délivré le: 15.06.1984

⑮⑤ Fascicule du brevet
publié le: 15.06.1984⑦④ Mandataire:
CGE Alsthom (Suisse) S.A., Rüschlikon

⑮④ Chromate double d'argent et de bismuth, procédé pour sa préparation, et application dudit chromate dans les générateurs électrochimiques.

⑮⑦ On décrit un chromate double d'argent et de bismuth, de structure homogène, de formule $\text{AgBi}(\text{CrO}_x)_2$ où x est inférieur à 4 et supérieur ou égal à environ 3,7. Ce chromate peut être préparé en chauffant le chromate double stoechiométrique $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ à une température comprise entre 200 et 425°C. Utilisation comme matière active positive de générateur électrochimique.



REVENDECATIONS

1. Chromate double d'argent et de bismuth de structure homogène, de formule $\text{AgBi}(\text{CrO}_x)_2$, caractérisé par le fait que dans ladite formule x est inférieur à 4 et supérieur ou égal à 3,7.

2. Procédé de préparation du chromate double selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il consiste à chauffer le chromate double stœchiométrique $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ à une température comprise entre 200 et 425°C.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que la température de chauffage est comprise entre 325 et 425°C et de préférence voisine de 350°C.

4. Générateur électrochimique comprenant une électrode positive, une électrode négative et un électrolyte, caractérisé par le fait que l'électrode positive contient un chromate double selon la revendication 1.

5. Générateur selon la revendication 4, caractérisé par le fait que l'électrode positive contient également un conducteur électronique.

6. Générateur selon la revendication 5, caractérisé par le fait que ledit conducteur est du graphite.

7. Générateur selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé par le fait que l'électrode négative est à base d'un métal alcalin tel que le lithium et que l'électrolyte est un liquide non aqueux.

8. Générateur selon la revendication 7, caractérisé par le fait que l'électrolyte est une solution molaire de perchlorate de lithium dans le carbonate de propylène.

On connaît déjà un chromate double d'argent et de bismuth de formule $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$. A la suite de ses travaux, la titulaire a découvert qu'il pouvait exister également un chromate double d'argent et de bismuth s'écartant de la composition stœchiométrique représentée par cette formule, sans perdre sa structure homogène, par une légère perte d'oxygène.

La présente invention a donc pour objet un chromate double d'argent et de bismuth de structure homogène, de formule $\text{AgBi}(\text{CrO}_x)_2$ où x est inférieur à 4 et supérieur ou égal à environ 3,7.

Ce chromate double non stœchiométrique peut être obtenu à partir du composé stœchiométrique $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ par un traitement thermique à une température comprise entre 200 et 425°C environ, et de préférence entre 325 et 425°C environ.

L'invention a également pour objet un générateur électrochimique dont l'électrode positive contient un chromate double non stœchiométrique tel que défini ci-dessus. Un tel générateur peut comprendre une électrode négative à base d'un métal alcalin tel que le lithium, et un électrolyte liquide non aqueux.

L'invention sera mieux comprise grâce à la description donnée ci-après à titre illustratif et non limitatif, en regard du dessin annexé dans lequel:

la fig. 1 est un thermogramme du chromate double $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$, et

la fig. 2 représente des courbes de décharge de piles électriques dont les électrodes positives comportent, d'une part, du chromate double d'argent et de bismuth stœchiométrique et, d'autre part, un chromate double conforme à l'invention.

La courbe de la fig. 1 représente la perte de poids P (ordonnées) en pour-cent en fonction de la température T (abscisses) en degrés Celsius d'un échantillon d' $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ soumis à une élévation de température de 300°C/h en atmosphère d'oxygène, à la pression atmosphérique. Un premier échelon de perte s'amorce vers 200°C et se poursuit jusqu'à 325°C environ, après quoi on observe un premier palier (référéncé p sur la courbe) jusqu'à 425°C environ, puis la perte de poids reprend.

Le produit obtenu lors de la première perte de poids et lors du palier p est le chromate double selon l'invention, présentant la formule $\text{AgBi}(\text{CrO}_x)_2$ avec $x < 4$. La limite inférieure de x dans cette formule est la valeur correspondant au palier p qui a été évalué à 3,7 environ à partir de la perte de masse correspondante égale à 0,88 environ. Les diagrammes de rayons X du produit ainsi obtenu sont sensiblement identiques à ceux d' $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$, ce qui montre que la perte d'oxygène se fait sans changement de structure cristalline. En revanche, dès qu'on quitte le palier p, l'analyse radiocristallographique montre l'apparition d'une nouvelle phase.

Cette transformation peut être effectuée dans une atmosphère autre que l'oxygène pur, en particulier dans un gaz neutre avec ou sans addition d'oxygène, par exemple dans l'air. La théorie montre que le processus de perte d'oxygène est pratiquement indépendant de la pression partielle d'oxygène à laquelle est soumis le produit. L'expérience a ainsi confirmé que des échantillons d' $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ chauffés à l'air à 350°C subissent une perte de poids de 0,88% sans changement de structure cristalline. En limitant la température de traitement à une valeur comprise entre 200 et 325°C environ, on obtient un chromate double $\text{AgBi}(\text{CrO}_x)_2$ dont l'indice x est compris entre 4 et 3,7 environ.

Les courbes de la fig. 2 représentent pour trois piles électriques de forme bouton, désignées par les lettres A, B et C, la tension V aux bornes en volts (ordonnées) en fonction de la fraction de la capacité déchargée Ca en pour-cent (abscisses) au cours de la décharge à travers une résistance de 62 k Ω . Pour calculer la fraction de la capacité déchargée, on a considéré une capacité théorique correspondant à 5 F/mol de matière active positive, soit 1 F/atome-gramme d'argent et 2 F/atome-gramme de chrome.

La pile A contient 600 mg d'une masse active positive composée, en poids, de 95% d' $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ et de 5% de graphite, la pile B 150 mg de la même masse, et la pile C 400 mg d'une masse composée en poids de 95% d' $\text{AgBi}(\text{CrO}_x)_2$ obtenu par chauffage à l'air à 350°C et de 5% de graphite.

Ces trois piles ont en commun les caractéristiques suivantes: diamètre extérieur 11,4 mm; hauteur 5,35 mm; surface active d'électrodes 0,6 cm²; masse positive comprimée sous 1,5 t; électrode négative en lithium d'une capacité théorique excédentaire par rapport à l'électrode positive; 120 μ l d'électrolyte constitué par une solution molaire de perchlorate de lithium dans le carbonate de propylène.

Les trois courbes de décharge sont repérées respectivement par les lettres désignant les piles correspondantes. On peut constater sur la fig. 2 que, bien que la pile C selon la présente invention contienne une quantité de matière active positive intermédiaire entre celles des piles A et B, sa tension est supérieure à celles de ces dernières pendant la presque totalité de la décharge, ce qui montre l'intérêt d'utiliser comme matière active positive le chromate double non stœchiométrique conforme à l'invention.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée au mode de réalisation décrit qui n'a été donné qu'à titre d'exemple.

FIG. 1

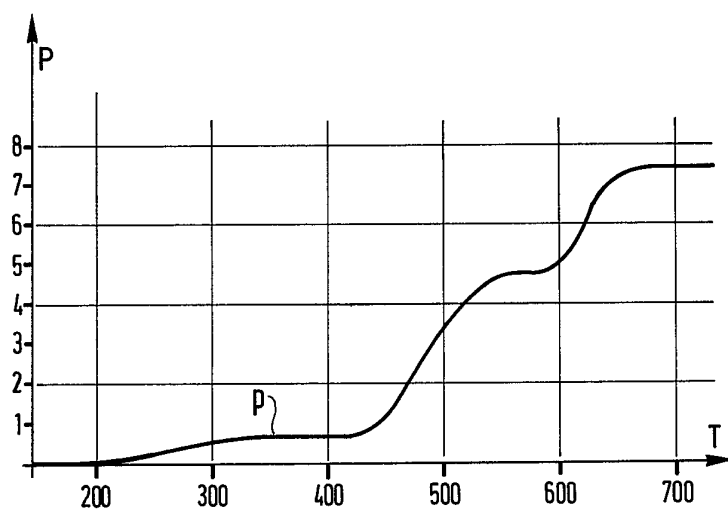


FIG. 2

