



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: H 01 M 4/60
H 01 M 6/18

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

638 643

⑳ Numéro de la demande: 4986/80

⑦③ Titulaire(s):
Union Carbide Corporation, Law Department,
Danbury/CT (US)

㉒ Date de dépôt: 27.06.1980

③① Priorité(s): 28.06.1979 US 052846

⑦② Inventeur(s):
Robert A. Powers, Lakewood/OH (US)
Demetrios V. Louzos, Rocky River/OH (US)

㉔ Brevet délivré le: 30.09.1983

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 30.09.1983

⑦④ Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève

⑤④ Cathode pour pile électrochimique.

⑤⑦ Cette cathode comprend un complexe de transfert de charge qui est le produit de réaction d'au moins un halogène tel que l'iode ou le brome, avec une poix carbonée, par exemple une poix à mésophase. Dans ce produit de réaction, le composant donneur est la poix carbonée et le composant accepteur est l'halogène.

Domaine d'application: piles miniatures à électrolyte solide.

REVENDICATIONS

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 mésophase.

3. Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit halogène est choisi dans le groupe comprenant l'iode, le brome, le chlore et le fluor.

4. Cathode selon la revendication 2, caractérisée en ce que ledit halogène est l'iode.

5. Cathode selon la revendication 4, caractérisée en ce que le complexe de transfert de charge renferme entre 50 et 97% en poids, et de préférence entre 80 et 97% en poids d'iode.

6. Cathode selon la revendication 2, caractérisée en ce que ledit halogène est le brome.

7. Cathode selon la revendication 6, caractérisée en ce que le complexe de transfert de charge renferme entre 50 et 97% en poids de brome.

8. Utilisation de la cathode selon la revendication 1 dans une pile à électrolyte solide.

9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que la pile comporte une anode choisie dans le groupe comprenant le lithium, l'argent, le sodium, le potassium, le rubidium, le magnésium et le calcium.

10. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que la pile comprend un électrolyte choisi dans le groupe comprenant l'iodure de lithium, le cyanure/tétra-iodure de potassium tétraargentique, le bromure de lithium et le penta-iodure de rubidium tétraargentique.

11. Utilisation selon la revendication 8 de la cathode selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'anode est en lithium et l'électrolyte est en iodure de lithium.

12. Utilisation selon la revendication 8 de la cathode selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'anode est en lithium et l'électrolyte est en bromure de lithium.

L'invention concerne une cathode destinée principalement à des piles à l'état solide.

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 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 après l'immobilisation, le système peut encore présenter des fuites, il 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. 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 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) comprises entre 10^{-6} et $10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, alors que celles des solutions aqueuses de sels sont généralement comprises entre 0,5 et $0,05 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Des circuits microélectroniques perfectionnés ont permis de faire diminuer d'une manière générale les demandes en courant des dispositifs électroniques. Il en est 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 de $1 \mu\text{A}$. Ces systèmes à électrolyte solide ont pour avantages naturels de n'être pas sujets aux fuites d'électrolyte ni 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) décrivent 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° 3660163 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'iode. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3660164 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 convenant spécialement aux piles à électrolyte solide.

L'invention concerne donc une cathode, destinée notamment 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 considérées 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 com-

mence 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 μm 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 μm .

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 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 est dérivé du grec $\mu\epsilon\sigma\phi\alpha\varsigma$ 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 mésophase.

La production d'une poix en mésophase est décrite en détail dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 4005183, N° 4017327 et N° 4026788 et dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 833963, déposée le 3 octobre 1977 au nom de Stephen Chivastick.

Les poix carbonées utilisées de préférence dans l'invention sont des poix à mésophase, et plus particulièrement des poix ayant une teneur en mésophase supérieure à 40% en poids et, d'une manière encore plus préférable, des poix ayant une teneur en mésophase su-

périeure 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 50 et 97% en poids, et de préférence entre 80 et 90% en poids;

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

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 lithium, de l'argent, du sodium, du potassium, du rubidium, du magnésium et du calcium. La matière anodique préférée est le lithium.

Les électrolytes solides comprennent avantageusement de l'iodure de lithium, de l'iodure d'argent, du bromure d'argent, du bromure de lithium, du penta-iodure de rubidium tétraargentique, du tétrachlorure de lithium et d'aluminium, du cyanure/tétra-iodure de potassium tétraargentique, du cyanure/tétra-iodure de rubidium tétraargentique, de l'iodure de sodium et du bromure de sodium. Les électrolytes solides préférés sont l'iodure de lithium et le cyanure/tétra-iodure de potassium tétraargentique.

Comme décrit dans le brevet N° 3660163 précité, dans une pile à anode de lithium, de l'iodure de 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 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 piles préférées, utilisant la cathode selon l'invention, peuvent être les suivantes:

Anode	Electrolyte
Lithium	Iodure de lithium
Lithium	Bromure de lithium
Argent	Iodure d'argent
Argent	Cyanure/tétra-iodure de potassium tétraargentique
Argent	Cyanure/tétra-iodure de rubidium tétraargentique

Exemple 1:

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 vide est fait et dans lequel ils sont soit vieillies à la température ambiante (20°C), soit chauffés à la température indiquée dans le tableau I pendant 16 h. On mesure ensuite la tension de vapeur de l'iode des complexes de transfert de charge à mésophase/iode ainsi formés et de l'iode (I_2) et les données obtenues sont indiquées dans le tableau I.

Tableau I

Complexes de transfert de charges ou d'iode	Température de synthèse de 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

* Poix en mésophase contenant environ 85% de mésophase.

Tableau I (suite)

Complexes de transfert de charges ou d'iode	Température de synthèse de réaction (°C)	Tension de vapeur de l'iode (Pa)		
		à 20°C	à 54°C	à 71°C
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

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 (I₂), sont mesurées et les données observées sont indiquées dans le tableau III.

Tableau III

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

* En poids.

Exemple 4:

25 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)/iode est préparé par broyage des composants à base de poix en mésophase et l'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 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 chauffé à 30 200°C pendant 16 h. 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, 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 s dans diverses charges résistives et les tensions observées sont enregistrées. En se fondant 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 (V)	Densité de courant ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Tension (V)	Densité de courant ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
2,75	2,6	2,7	2,7
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
1,6	30	1,5	30
0,8	50	0,65	61

Exemple 5:

Une pile du type bouton 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 M Ω et les données obtenues sont indiquées dans le tableau V.

Tableau V

Temps (h)	Tension (V)
100	2,75
250	2,65
300	2,60
600	2,50
700	2,45
800	2,40
900	2,35
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 s dans diverses charges résistives et les tensions observées sont enregistrées. En se fondant 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

Tension (V)	Densité de courant ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
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 (V)	Densité de courant ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Tension (V)	Densité de courant ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
5				
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
15	2,68	27	2,63	26
	2,63	52	2,55	51
	2,31	231	2,10	210

20 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 (h)	Tension (V)	Temps (h)	Tension (V)
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
35	500	2,73	500	2,72
	1000	2,67	1000	2,67
	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 (V)	Densité de courant ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Tension (V)	Densité de courant ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
55				
60	2,76	2,76	2,75	2,75
	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
65	2,72	27	2,58	26
	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 (h)	Tension (V)	Temps (h)	Tension (V)
10	2,77	10	2,75
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

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.

Tableau XI

Tension (V)	Densité de courant ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
2,65	2,7
2,65	6
2,64	9
2,64	13
2,64	18
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

Temps (h)	Tension (V)
10	2,77
100	2,76
200	2,75
500	2,72
800	2,71

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