

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑯ **N° 81 12283**

⑯ Pile à l'oxyde d'argent divalent, contenant des composants cadmium et tellure.

⑯ Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). H 01 M 6/04, 4/36.

⑯ Date de dépôt..... 23 juin 1981.

⑯ ⑯ ⑯ Priorité revendiquée : Japon, 23 juin 1980, n° 83974/55; 22 juillet 1980, n° 99418/55;  
9 octobre 1980, n° 140400/55; 25 décembre 1980, n° 182846/55 et 182847/55; 6  
février 1981, n° 15665/56 et 15666/56.

⑯ Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 52 du 24-12-1981.

⑯ Déposant : Société dite : SUMITOMO METAL MINING COMPANY LTD, résidant au Japon.

⑯ Invention de : Yoichi Ohya, Tadayoshi Shimizu et Eiichi Nemoto.

⑯ Titulaire : *Idem* ⑯

⑯ Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse,  
37, av. Franklin-Roosevelt, 75008 Paris.

La présente invention, concernant des piles, est plus spécifiquement relative à des perfectionnements aux piles électriques à l'oxyde d'argent divalent, utilisant l'oxyde d'argent divalent comme constituant principal de l'électrode positive de la pile.

On connaît les batteries alcalines classiques à l'argent dans lesquelles l'électrode positive des piles alcalines est principalement fermée d'oxyde d'argent divalent et l'électrode négative, principalement de zinc ou d'une autre substance analogue. L'oxyde d'argent divalent présente une grande teneur en oxygène en comparaison de l'oxyde d'argent monovalent et donc une pile utilisant l'oxyde d'argent divalent a une grande capacité de décharge. Néanmoins, comme l'oxyde d'argent divalent n'a dans la pile qu'une mauvaise stabilité et se décompose graduellement en oxyde d'argent monovalent, au cours du stockage de la structure de la batterie, l'oxygène produit à l'intérieur de la pile augmentera la pression interne dans celle-ci, de sorte que la pile se déformerai ou même, dans des cas extrêmes, elle éclatera. Cette décomposition de l'oxyde d'argent divalent (appelé aussi "autodécharge") signifie également que la quantité d'oxyde d'argent divalent disponible pour le fonctionnement de la pile ira en diminuant, en empêchant la pile de produire la quantité de courant électrique initialement prévue. En particulier dans les piles alcalines conçues pour un service de longue durée, ce phénomène d'autodécharge constitue un problème important.

On estime que la tendance à se décomposer que présente l'oxyde d'argent divalent dans une telle pile peut être attribuée à la grande activité de l'oxyde d'argent divalent et à la réaction, qui en résulte, de l'oxyde d'argent divalent avec l'électrolyte alcalin avec lequel il est maintenu en contact direct. Un procédé pour éviter ces inconvénients, dans lequel les surfaces des particules d'oxyde d'argent divalent sont recouvertes

de plombate d'argent, est exposé dans le brevet des U.S.A. n° 3 017 448. Ce procédé a permis d'améliorer la durée de stockage d'une pile à l'oxyde d'argent divalent.

Comme critère de la stabilité de l'oxyde d'argent divalent utilisé dans les piles, on peut utiliser 5 la grandeur appelée "taux de gazéification" ou "taux de formation de l'oxygène". Ce critère est exprimé par le volume d'oxygène produit au cours d'une durée fixée par 1 g d'oxyde d'argent divalent maintenu dans une solution aqueuse à 40% d'hydroxyde de sodium (soude) ou 10 d'hydroxyde de potassium (potasse) à 40°C. On remarquera que ces conditions sont plus dures que celles dans les- quelles une pile à l'oxyde d'argent divalent fonctionne normalement.

Habituellement, une pile à l'oxyde d'argent bivalent utilise 15 l'hydroxyde de sodium comme électrolyte. Mais, pour des applications nécessitant un fort courant électrique dès le début, ces piles doivent utiliser pour cela l'hydroxyde de potassium. Généralement l'oxyde d'argent bivalent classique présente moins de stabilité en 20 présence d'hydroxyde de potassium qu'en présence d'hydroxyde de sodium.

En recherchant des moyens pour stabiliser une pile à l'oxyde d'argent divalent comportant de l'oxyde d'argent divalent dans l'électrode positive on a fait 25 des expériences pour incorporer divers additifs à la pile. On a trouvé que l'addition d'une source de plomb et d'une source d'aluminium, soit à l'électrode d'argent divalent, soit à l'électrolyte alcalin dans la pile à oxyde d'argent divalent, pouvait procurer une grosse 30 stabilité à l'oxyde d'argent divalent. Cette découverte a été exposée en détail dans les demandes de brevet japonais JA-OS 9222/1981 et JA-OS 9966/1981.

Un objet de la présente invention consiste à réaliser une pile à l'oxyde d'argent divalent comportant 35 une électrode positive formée principalement d'oxyde d'argent divalent, dans laquelle l'oxyde d'argent divalent sera caractérisé par une stabilité notablement accrue.

En étudiant cette question de près, on a trouvé que lorsque deux composants à base de cadmium et à base de tellure sont ajoutés à l'oxyde d'argent divalent, à l'électrolyte alcalin ou aux deux, la stabilité de l'oxyde d'argent divalent est notablement accrue et la stabilité améliorée n'est pas dégradée, même lorsqu'on utilise l'hydroxyde de potassium comme électrolyte pour la pile.

On a encore découvert qu'un oxyde d'argent divalent qui inclut un "composant cadmium" et un "composant tellure" peut avoir encore sa stabilité améliorée en effectuant l'addition du composant cadmium et du composant tellure en conjonction avec l'addition d'un ou plusieurs composants auxiliaires contenant des éléments choisis dans le groupe constitué par le thallium, le mercure, le plomb, le germanium, l'yttrium, l'étain, le tungstène, le lanthane, les terres rares, le zinc, l'aluminium et le sélénium. Ces éléments composants auxiliaires peuvent être incorporés dans l'oxyde d'argent divalent, dans l'électrolyte alcalin ou dans les deux.

Parmi les composants additifs utilisés dans l'invention, certains sont facilement solubles dans l'électrolyte alcalin, tandis que d'autres ne sont que légèrement solubles. En tout cas, la stabilisation de la pile à l'oxyde d'argent divalent selon la présente invention est réalisée en ajoutant les composants indiqués, dans les quantités requises, à l'oxyde d'argent divalent constituant l'électrode positive, à l'électrolyte alcalin ou aux deux. Comme le cadmium, le thallium, le mercure, l'étain et l'yttrium ne sont que peu solubles dans l'électrolyte alcalin, ils sont incorporés dans cet électrolyte sous la forme d'une boue ou à l'état de suspension. Par ailleurs, comme le tellure, le plomb, le germanium, l'aluminium, le zinc et le sélénium sont facilement solubles dans l'électrolyte alcalin, ils se dissolvent sous la forme d'ions lorsqu'ils sont incorporés dans l'électro-

lyte. Néanmoins, même dans le cas d'un composant facilement soluble dans l'électrolyte alcalin, comme on n'en aura aura besoin que d'une petite quantité, cette très petite quantité de composant dissoute dans l'électrolyte 5 jouera néanmoins un rôle important pour la stabilisation de l'oxyde d'argent divalent. Ceci signifie que l'addition d'un tel composant à l'électrolyte alcalin, même s'il n'est que légèrement soluble dans les bases, se montrera amplement efficace pour stabiliser l'oxyde d'argent di- 10 valent.

Lorsqu'on effectue l'addition du composant à l'oxyde d'argent divalent, ce dernier sera avantageusement d'un type obtenu, comme c'est généralement l'habitude, en utilisant une solution de nitrate d'argent, un 15 agent oxydant tel que le persulfate de potassium et une base caustique. Un résultat presque semblable est atteint cependant en utilisant un oxyde d'argent divalent du type produit par le procédé de l'oxydation de l'halogénure d'argent ou par le procédé de l'oxydation par 20 l'ozone.

L'inclusion du composant cadmium et du composant tellure et/ou le composant auxiliaire tel que le thalium ou l'yttrium dans l'oxyde d'argent divalent est avantageusement effectuée en provoquant la réaction d'un 25 hydroxyde alcalin, de nitrate d'argent et d'un agent oxydant, en ajoutant le composant cadmium, le composant tellure et le composant auxiliaire à l'oxyde d'argent divalent produit dans la boue résultante (non encore filtrée ou séchée), en les mélangeant, puis en soumettant 30 le mélange résultant à une filtration et à une dessication. Ceci peut être réalisé par une autre voie en desséchant préalablement de l'oxyde d'argent divalent, en redispersant l'oxyde d'argent divalent séché dans un agent dispersif et en ajoutant le composant cadmium, le 35 composant tellure et le composant auxiliaire à la dispersion résultante. On peut aussi obtenir le résultat cherché en mélangeant mécaniquement de l'oxyde d'argent

divalent à l'état sec avec le composant cadmium, le composant tellure et le composant auxiliaire. Il est également possible d'effectuer l'inclusion en ajoutant le composant cadmium, le composant tellure et le composant auxiliaire à un milieu formé par une solution de nitrate d'argent, une solution alcaline, un agent oxydant et de l'eau, milieu qui est traité pour l'obtention d'oxyde d'argent divalent.

L'inclusion est obtenue aussi efficacement 10 que décrit ci-dessus en ajoutant les composants cadmium, tellure et auxiliaire à des granules d'oxyde d'argent divalent produits au cours de la préparation de l'électrode positive en oxyde d'argent divalent, destinée à la pile, puis en comprimant le mélange résultant sous 15 la forme d'électrode positive.

Lorsque les composants ajoutés à la pile à l'oxyde d'argent divalent sont limités au cadmium et au tellure, la quantité de composant cadmium ne doit pas être inférieure à 0,03% en poids, calculée sous forme 20 de cadmium métal, et celle du composant tellure ne doit pas être inférieure à 0,01% en poids calculée comme tellure métal. Même si la présente invention est mise en œuvre en utilisant des quantités de composants additifs à leurs limites inférieures respectives, l'amélioration 25 de la stabilité de la pile est remarquable en comparaison avec celle procurée par la technique classique ne comportant que le seul usage d'un composant cadmium. Afin d'obtenir le même degré de stabilité dans la pile par le seul emploi du cadmium, la quantité de cadmium à ajouter doit être d'au moins 0,3% en poids. Ce fait constitue sans doute l'indication claire que l'addition des composants envisagés dans l'invention a un effet multiplié 30 sur l'amélioration de la stabilité de la pile. Naturellement, le volume d'oxygène produit à l'intérieur de la pile est plus efficacement diminué avec l'usage combiné 35 du cadmium et du tellure. L'effet procuré par l'emploi combiné n'est cependant pas absolument évident si les deux

composants sont incorporés avec des concentrations tombant en dessous de leurs limites inférieures respectives telles qu'indiqué ci-dessus.

Lorsque le composant cadmium et le composant tellure sont ajoutés à l'oxyde d'argent divalent, le rapport de la quantité de cadmium à celle de tellure devrait dépasser 0,2 et même de préférence 0,5. Une augmentation excessive de la quantité de tellure par rapport à celle du cadmium n'est pas souhaitable parce qu'elle détruit 10 plutôt qu'améliore les effets recherchés.

Le total de cadmium et de tellure à ajouter à l'oxyde divalent est avantageusement maintenu en dessous d'une limite supérieure d'environ 10% en poids.

Si l'on augmentait la quantité de ces éléments, ceci 15 abaisserait la pureté de l'oxyde d'argent divalent et entraînerait par conséquent une réduction de la quantité de courant électrique engendré. Mais si ces composants sont utilisés comme charges inertes ou comme substances de remplissage dans l'oxyde d'argent divalent lorsqu'on 20 presse l'électrode positive de la pile, on peut les ajouter par quantités représentant au total plus de 10% en poids. Dans ce cas, les composants ajoutés en plus ne dégradent pas la stabilité de l'oxyde d'argent divalent.

Comme exemples du composant cadmium qu'on peut 25 utiliser avec avantage dans l'invention, on citera l'oxyde de cadmium, l'hydroxyde de cadmium, le métal cadmium en poudre, le sulfure de cadmium, le sulfate de cadmium, le nitrate de cadmium, le stéarate de cadmium, le formate de cadmium, le sélénure de cadmium et le sélénate 30 de cadmium. Ces composants à base de cadmium peuvent être utilisés isolément ou bien dans des combinaisons variées. Des exemples du composant tellure avantageusement utilisables dans l'invention incluent le dioxyde de tellure, le trioxyde de tellure, le tellure métal 35 en poudre, l'acide tellurique, l'acide tellureux, les sels alcalins d'acide tellurique, les sels alcalins d'acide tellureux et les tellurates. Ces composants à

de tellure peuvent être utilisés isolément ou en combinaison variées. Les composés et alliages qui contiennent à la fois le cadmium et le tellure, tels que par exemple CdTeO<sub>3</sub>, CdTeO<sub>4</sub> et l'alliage en poudre Cd-Te peuvent être 5 également employés comme additions.

Lorsqu'on ajoute les composants cadmium et tellure à l'électrolyte alcalin dans la pile à l'oxyde d'argent divalent, la quantité de composant cadmium ainsi ajoutée dépasse avantageusement 0,03 g/litre, bien 10 que l'effet de l'addition de ce composant ne devienne discernable que lorsque la quantité ajoutée monte au-dessus de 0,01 g/litre. Néanmoins, on ne peut s'attendre à ce qu'une augmentation de cette quantité au-delà de 10 g/litre amène quelque effet supplémentaire. L'effet de l'addition du composant tellure devient discernable si la quantité du composant ajouté s'élève au-dessus de 0,01 g/litre. Pour que l'effet de l'addition soit net, on ajoute avantageusement le composant tellure dans une quantité non inférieure à 0,02 g/litre, et de 20 préférence même de 0,04 g/litre. Lorsque la concentration du composant tellure ainsi ajouté augmente exagérément, on remarque que l'effet de l'addition de ce composant décline. Par conséquent, la quantité du composant doit être maintenue en dessous de 5,0 g/litre.

25 On peut aussi envisager d'ajouter l'un des composants cadmium et tellure à l'oxyde d'argent divalent et l'autre à l'électrolyte alcalin. Par ailleurs, l'un des deux composants pourrait être ajouté uniquement, soit à l'oxyde d'argent divalent, soit à l'électrolyte alcalin, et l'autre, en partie à l'oxyde d'argent divalent et en partie à l'électrolyte alcalin. Il est également permis d'ajouter les deux composants en partie à l'oxyde d'argent divalent et en partie à l'électrolyte alcalin.

30 Lorsqu'un des composants cadmium et tellure est ajouté seulement à l'oxyde d'argent divalent et l'autre seulement à l'électrolyte alcalin, les limites inférieures des quantités de ces éléments ainsi ajoutées sont

égales aux limites inférieures des quantités des composants lorsqu'ils sont ajoutés uniquement à l'oxyde d'argent divalent ou à l'électrolyte alcalin. Lorsque le composant cadmium est ajouté en partie à l'oxyde d'argent divalent et en partie à l'électrolyte alcalin, la quantité de ce composant incorporée dans l'oxyde d'argent divalent doit dépasser 0,01% en poids et celle dans l'électrode alcaline doit dépasser 0,02 g/litre.

Lorsque le composant cadmium, le composant tellure et le composant auxiliaire sont incorporés seulement dans l'oxyde d'argent divalent, la quantité de composant cadmium doit dépasser 0,03% en poids comme cadmium métal, celle du composant tellure doit dépasser 0,01% en poids comme tellure métal et celle du composant auxiliaire doit dépasser 0,01% en poids. L'addition du composant auxiliaire tel que le thallium contribue notablement à l'amélioration de la stabilité de la pile à l'oxyde d'argent divalent.

La limite supérieure de la quantité totale des composants cadmium, tellure et auxiliaire ajoutés à l'oxyde d'argent divalent est avantageusement limitée au voisinage de 10% en poids. Si le total dépasse cette limite supérieure, les composants ajoutés abaissent la pureté de l'oxyde d'argent divalent et par conséquent diminuent la quantité de courant électrique qui peut être produite par la pile. Si des composants auxiliaires tels que le thallium sont ajoutés au-delà de leurs limites supérieures de 3% en poids pour chacun, leurs quantités en surplus n'amènent pas d'effet supplémentaire ainsi qu'on le constate. Néanmoins, lorsque ces composants auxiliaires sont utilisés comme charges inertes lors du pressage de l'électrode positive de la cellule, la quantité totale de cadmium, tellure et composants auxiliaires peut dépasser 10% en poids de façon semblable à l'utilisation de composants cadmium et tellure comme charges inertes. Dans ce cas, une augmentation du total au-delà de la limite supérieure de 10% en poids ne risque pas de dégrader la stabilité de l'oxyde d'agent divalent.

De même que le composant cadmium et le composant tellure, les composants auxiliaires tels que le thallium, le plomb, le germanium, le mercure, l'yttrium, l'étain, le tungstène, le lanthane et les éléments terres rares peuvent être utilisés sous la forme d'oxydes, de métaux, de sels et de composés intermétalliques.

Lorsqu'on ajoute les composants cadmium, tellure et auxiliaires à l'électrolyte alcalin, leurs effets commencent à se manifester lorsque les quantités de cadmium et de tellure dépassent chacune 0,01 g/litre et que le total de la quantité de composants auxiliaires dépasse 0,01 g/litre. On ne peut s'attendre à ce que les effets de ces composants augmentent de manière visible si le total de leurs quantités dépasse 10g/litre.

Lorsque les composants cadmium et thallium, étain, yttrium et autres auxiliaires qui sont légèrement solubles dans les alcalins sont ajoutés à l'électrolyte, la grosseur de particule de ces substances ne dépasse avantageusement pas le nombre de mailles 60.

Suivant une possibilité, les composants cadmium et tellure et les composants auxiliaires tels que le thallium peuvent être ajoutés en partie à l'oxyde d'argent divalent et en partie à l'électrolyte alcalin.

Sur la figure unique annexée, on voit la représentation schématique d'un appareil pouvant être utilisé pour déterminer la stabilité d'une pile à l'oxyde d'argent divalent. Dans les exemples de réalisation cités ci-après, le dispositif de la figure a été utilisé pour mesurer le taux de gazéification de la pile à l'oxyde d'argent divalent, le dispositif incluant un tube de verre gradué 1, un électrolyte alcalin 2, un échantillon de 1 gramme d'oxyde d'argent divalent 3, un bain 4 à température constante et de l'eau chaude 5 à 40°C.

EXEMPLE 1

Dans 1000 cm<sup>3</sup> d'eau désionisée, 100 g d'oxyde d'argent divalent sec, synthétisé à partir de nitrate d'argent et de persulfate de potassium dans une solution

alcaline, ont été dispersés par agitation. Dans la dispersion résultante, l'oxyde de cadmium servant de source de cadmium et un dioxyde de tellure servant de source de tellure ont été ajoutés dans des quantités variées 5 indiquées au tableau I et remués pendant 10 minutes. Le mélange obtenu a été ensuite filtré et séché. Séparément dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium à 40% (en poids) servant d'électrolyte pour une pile, on a ajouté de l'oxyde de cadmium servant de source de 10 cadmium et du dioxyde de tellure servant de source de tellure avec les quantités variées indiquées au Tableau I et ils ont été parfaitement dispersés ou dissous. Dans la solution résultante, l'oxyde d'argent divalent mentionné ci-dessus a été laissé reposer pendant 240 heures à 15 40°C. Le volume du gaz produit au cours de ce repos a été mesuré pour évaluer la formation d'oxygène. Les résultats sont portés au Tableau I.

TABLEAU I

20 Exp. n°	Teneur en oxyde d'argent divalent (% en poids)		Teneur en hydroxyde de potassium (g/litre)		Taux de gazéifi- cation (µl/g- 240 h)
	Cd	Te	Cd	Te	
25	1	-	-	-	627
	2	-	0,30	-	950
	3	0,50	-	-	264
	4	0,01	0,005	-	291
	5	0,03	0,01	-	205
30	6	0,10	0,10	-	98
	7	0,03	0,10	-	65
	8	0,60	0,29	-	54
	9	2,50	2,47	-	48
	10	10,0	5,80	-	45
35	11	0,30	-	0,20	63
	12	-	-	0,01	320
	13	-	-	0,03	198

TABLEAU I (suite)

Exp.	Teneur en oxyde d'argent divalent (% en poids)		Teneur en hydroxyde de potassium (g/litre)		Taux de gazéifi- cation (1/g- 240 h)	
	n°	Cd	Te	Cd	Te	
5	14	-	-	0,05	0,05	127
	15	-	-	0,10	0,05	87
	16	-	-	0,30	0,10	67
10	17	-	-	1,0	0,50	58
	18	-	-	3,0	1,0	50
	19	-	-	9,5	1,5	46
	20	0,20	-	0,50	0,20	60
	21	0,20	0,10	0,50	-	56
15	22	-	0,05	0,50	-	73
	23	0,01	0,01	0,02	0,02	171
	24	0,03	0,01	-	0,02	154
	25	0,30	0,10	-	0,10	58
	26	-	0,10	0,30	0,10	63

20

Les expériences n° 1 à 3 étaient des expériences comparatives dans lesquelles on n'utilisait pas le cadmium et le tellure, soit dans l'oxyde d'argent divalent, soit dans l'électrolyte. L'expérience n° 4 incorporeait à la fois le cadmium et le tellure dans l'oxyde d'argent divalent avec des quantités tombant en dessous des limites inférieures spécifiées dans l'invention et par conséquent sans réussir à influer suffisamment sur la production du gaz. Les expériences 5 à 26 ont été des exemples de démonstration de l'invention et ont incorporé à la fois le cadmium et le tellure dans la cellule d'oxyde d'argent divalent comme spécifié. L'expérience n° 5 dans laquelle on emploie le cadmium et le tellure avec des quantités correspondant à leurs limites respectives inférieures selon l'invention de 0,3% et 0,01% ont fourni de meilleurs résultats que l'expérience n° 3 qui utilisait le cadmium avec la quantité de 0,50%.

Ce contraste démontre bien l'effet multiplié de l'addition des deux composants cadmium et tellure. Les expériences n° 6 à 10 ont été des exemples utilisables et favorables de l'invention, avec des volumes de gaz produits au cours d'un repos de 240 heures, toujours en dessous de 100 cm<sup>3</sup> par gramme. Parmi eux, l'expérience n° 10 incorporant à la fois le cadmium et le tellure avec des quantités supérieures à celles nécessaires, ont montré des résultats non nettement améliorés par rapport à ceux de l'expérience n° 9. Ce fait indique clairement que l'addition des deux éléments dépassant au total la limite supérieure de 10% n'amène pas d'effet supplémentaire. L'expérience n° 11 a été un exemple de démonstration incorporant le cadmium dans l'oxyde d'argent divalent et le tellure dans l'électrolyte. Les expériences n° 12 à 19 sont des exemples de démonstration dans lesquels on incorpore à la fois le cadmium et le tellure dans l'électrolyte. Les expériences n° 20 à 26 sont des exemples de réalisation dans lesquels on incorpore le cadmium et le tellure partiellement dans l'oxyde d'argent divalent et partiellement dans l'électrolyte. Tous ces exemples ont fourni des résultats également favorables.

EXAMPLE 2

Dans 1000 cm<sup>3</sup> d'eau désionisée, 100 g d'oxyde d'argent divalent sec synthétisé de la même manière qu'indiqué à l'exemple 1 ont été dispersés par agitation. Dans la dispersion résultante, Cd(OH)<sub>2</sub> comme source de cadmium, TeO<sub>2</sub> comme source de tellure et PbO, Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub> et HgO respectivement comme sources de plomb, de thallium, de germanium et de mercure ont été ajoutés en quantités diverses indiquées au Tableau II sous la forme de dispersions aqueuses et ont été remuées pendant 10 minutes. Le mélange obtenu a été ensuite filtré et séché. Le mélange séché obtenu de la sorte a été éprouvé quant à sa stabilité dans une solution aqueuse à 40% (en poids) d'hydroxyde de potassium. Le volume de gaz produit au cours des 240 heures du mélange reposant dans

la solution a été mesuré. On a étudié l'oxyde d'argent divalent pour connaître la teneur des composants additifs. Les résultats sont indiqués au Tableau II.

TABLEAU II

5 Exp. n°	Teneur en oxyde d'argent divalent (% en poids)						Taux de gazéifi- cation (Ml/g - 240 h)
	Cd	Te	Pb	Tl	Ge	Hg	
	27	-	-	0,50	-	-	299
10	28	-	-	-	0,50	-	386
	29	-	-	-	-	0,50	495
	30	-	-	-	-	-	281
	31	0,03	0,01	0,01	-	-	157
	32	0,03	0,01	-	0,0	-	130
15	33	0,03	0,01	-	-	0,01	149
	34	0,03	0,01	-	-	-	133
	35	0,10	0,05	0,05	-	-	65
	36	0,10	0,05	-	0,05	-	49
	37	0,30	0,10	0,10	-	-	17
20	38	0,30	0,10	-	0,10	-	7
	39	0,30	0,10	-	-	0,10	13
	40	0,30	0,10	-	-	-	9
	41	0,30	0,10	0,05	0,05	-	8
	42	3,0	3,0	-	1,0	-	5
25	43	5,0	2,0	3,0	-	-	14
	44	3,0	2,0	2,5	2,5	-	4
	45	1,0	0,50	-	0,30	-	6

Les expériences n° 27 à 30 ont été des expériences comparatives ne comportant ni cadmium ni tellure, mais avec incorporation seulement de Pb, Tl, Ge et Hg. Les expériences n° 31 à 34, qui incorporaient du cadmium du cadmium et du tellure dans des quantités correspondant aux limites inférieures respectives selon l'invention et qui comprenaient en outre Pb, Tl, Ge et Hg, chacun dans une quantité de 0,01%, ont fourni des résultats plutôt meilleurs que l'essai n° 5 de l'exemple 1 qui

n'incluait aucun des composants auxiliaires. Les expériences n° 35 à 41 ont été des exemples de réalisation incorporant du cadmium et du tellure et soit Pb, soit d'autres composants auxiliaires avec des quantités légèrement plus grandes. En comparaison avec les résultats de l'expérience n° 7, celles des expériences n° 37 à 41 indiquent clairement les effets évidents de l'addition de Pb, Tl, Ge et Mg. Les expériences n° 42 à 45 sont des exemples de réalisation incorporant le cadmium et le tellure et soit Pb, soit d'autres composants auxiliaires avec des quantités légèrement plus grandes et impliquant par conséquent une très basse vitesse de gazéification.

### EXEMPLE 3

On a lavé à l'eau de l'oxyde d'argent divalent synthétisé de la même manière qu'indiqué à l'exemple 1. Dans l'eau l'oxyde d'argent divalent lavé et le cadmium, le tellure, le plomb et le germanium qui lui sont ajoutés dans les quantités variées indiquées au Tableau III ont été agités. Le mélange résultant a été filtré et séché. Séparément, dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium à 40% (en poids), le cadmium, le tellure, le thallium et le mercure ont été inclus dans les quantités variables indiquées au Tableau III de façon à obtenir un électrolyte. Le mélange sec obtenu ci-dessus a été laissé reposer dans l'électrolyte à 40°C pendant 240 heures. Le volume de gaz produit au cours du repos pendant ces 240 heures a été mesuré. L'oxyde d'argent divalent et l'électrolyte alcalin ont été étudiés quant à la teneur des composants additifs. Les composants additifs utilisés dans le cas présent étaient sous les formes  $CdO$ ,  $TeO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $Tl_2O_3$  et  $HgO$ . Les résultats sont représentés au Tableau III.

TABLEAU III

Teneur en oxyde d'argent divalent (% en poids)	Teneur en hydroxyde de potassium (g/litre)						Taux de gazéification (Al/g. 240h)					
	Cd	Te	Tl	Hg	Pb	Ge	Cd	Te	Tl	Hg	Pb	Ge
4,6	0,3	0,1	-	-	-	-	-	-	0,1	-	0,1	-
4,7	-	0,1	-	-	0,1	-	0,3	-	-	0,1	-	0,1
4,8	0,3	0,1	0,1	-	-	-	0,3	-	0,1	-	0,1	-
4,9	-	0,1	-	0,05	0,05	-	0,3	-	0,1	-	-	0,1
5,0	0,3	-	-	-	-	-	-	0,1	-	0,1	-	-
5,1	-	-	-	-	0,05	0,05	0,3	0,1	0,1	-	-	-
5,2	0,3	-	-	0,1	-	-	0,3	0,1	0,1	-	-	-
5,3	0,3	0,1	-	0,05	-	0,05	0,3	0,1	-	0,1	-	-
5,4	-	0,1	0,1	-	-	-	0,3	0,1	-	-	-	-
5,5	-	0,1	-	-	-	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	-	-
5,6	0,3	0,1	0,1	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-
5,7	0,3	0,1	-	0,05	-	0,05	-	0,1	-	0,05	0,05	0,05

Dans les expériences d'essai, on a utilisé le cadmium et le tellure avec leurs quantités respectivement fixées, à savoir 0,3% en poids et 0,1% en poids pour être ajoutés à l'oxyde d'argent divalent, et 0,3g/5 litre et 0,1 g/litre pour être ajoutés à l'électrolyte, tandis que les quantités des composants Tl, Hg, Pb et Ge ont été utilisées en combinaisons variées. On a toujours obtenu de bons résultats dans toutes les expériences d'essais. Les résultats montrent que ces composants 10 sont également efficaces, qu'ils soient ajoutés à l'oxyde d'argent divalent ou à l'électrolyte.

EXEMPLE 4

De l'oxyde d'argent divalent synthétisé de la même manière qu'indiqué à l'exemple 1 a été lavé à 15 l'eau. Dans l'eau l'oxyde d'argent divalent lavé et  $Y_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $WO_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $Sm_2O_3$  et  $ZnO$  utilisés sous la forme de dispersions aqueuses comme sources d'yttrium, d'étain, de tungstène, de lanthane, de cérium, de samarium et de zinc et qui lui sont ajoutés selon les quantités diverses indiquées au Tableau IV, ont été agités 20 pendant 10 minutes. Le mélange obtenu a été ensuite filtré et séché. On a essayé le mélange sec quant à sa stabilité dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium à 40% (en poids) à 40°C pendant 240 heures. On a mesuré 25 le volume de gaz produit au cours du repos. L'oxyde d'argent divalent a été étudié quant à la teneur des composants additifs. Les résultats sont ceux indiqués au Tableau IV.

TABLEAU IV  
Teneur en oxyde d'argent divalent  
(% en poids)

Exp. n°	Cd	Te	Y	Sn	W	La	Ce	Sm	Zn	Taux de gazéification (Ml/g. 240h)
5				0,50	-	-	-	-	-	379
	58	-	-	0,50	-	-	-	-	-	379
	59	-	-	-	0,50	-	-	-	-	351
	60	-	-	-	-	-	0,50	-	-	480
	61	-	-	-	-	-	-	-	0,50	317
10	62	0,03	0,01	0,01	-	-	-	-	-	153
	63	0,03	0,01	-	0,01	-	-	-	-	165
	64	0,03	0,01	-	-	0,01	-	-	-	177
	65	0,03	0,01	-	-	-	-	0,005	0,005	175
	66	0,10	0,05	-	-	-	0,05	-	-	50
15	67	0,10	0,05	-	-	-	-	0,05	-	56
	68	0,10	0,05	-	-	-	-	-	0,05	61
	69	0,30	0,10	0,10	-	-	-	-	-	15
	70	0,30	0,10	-	0,10	-	-	-	-	26
	71	0,30	0,10	-	-	-	0,05	-	0,05	22
20	72	0,30	0,10	-	-	-	-	0,10	-	14
	73	1,0	0,50	-	-	-	-	0,30	-	7
	74	3,0	1,0	0,50	0,50	-	-	0,50	-	6
	75	5,0	2,0	-	1,0	-	1,0	-	-	5
	76	10,0	3,0	-	3,0	-	3,0	-	-	5
25										

Les expériences n° 58 à 61 sont des expériences comparatives dans lesquelles on n'a utilisé ni cadmium ni tellure, mais dans lesquelles on a incorporé indépendamment Y, Sn et Zn. Les expériences n° 62 à 65, qui incluaient le cadmium et le tellure dans des quantités correspondant à leurs limites respectives inférieures selon l'invention et qui comprenaient en outre Y, Sn, W, etc., chacun avec une quantité d'environ 0,01%, ont fourni des résultats nettement meilleurs que l'expérience n° 5 de l'exemple 1 qui n'incorporait aucun des autres composants sélectionnés tels que Y et Sn. Les exemples n° 66 à 72 sont des exemples de réalisation incorporant

le cadmium et le tellure et l'yttrium et d'autres composants auxiliaires dans des quantités légèrement plus grandes. En composaison avec les résultats de l'expérience n° 7, ceux des expériences n° 69 à 72 indiquent clairement les effets manifestes de l'addition de Y, Sn, La, etc.. Les expériences n° 73 à 76 sont des exemples de réalisation incorporant le cadmium et le tellure et d'autres composants auxiliaires dans des quantités encore plus grandes. Les résultats de ces essais indiquent que l'addition en surplus de ces composants n'amène pas d'amélioration supplémentaire.

EXAMPLE 5

L'oxyde d'argent divalent a été synthétisé par la réaction du nitrate d'argent sur du persulfate de potassium en solution alcaline. Dans la synthèse, une solution de nitrate d'argent utilisé comme matière première a été légèrement acidifiée par de l'acide nitrique. Dans cette solution on a ajouté du cadmium et du tellure sous la forme d'oxydes dans les quantités diverses indiquées au Tableau V et un nombre variable (aucun d'une expérience d'essai) du groupe de composants auxiliaires, c'est-à-dire, yttrium, étain et tungstène et samarium, qui a été ajouté sous la forme d'oxydes avec les quantités diverses indiquées également au Tableau V, y ont été dissous ou dispersés. La solution ou dispersion résultante a été utilisée pour la synthèse de l'oxyde d'argent divalent. Les échantillons d'oxyde d'argent divalent obtenus dans les diverses expériences ont été étudiés quant au taux de gazéification. Les résultats sont représentés au Tableau V.

## TABLEAU V

Exp. n°	Teneur en oxyde d'argent divalent (% en poids)						Taux de gazéification (Ml/g. 240 h)
	Cd	Te	Y	Sn	W	Sm	
5							
77	0,28	0,12	-	-	-	-	67
78	0,32	0,10	0,12	-	-	-	14
79	0,20	0,10	-	0,09	-	-	24
80	0,30	0,11	-	-	0,10	-	23
10 81	0,32	0,12	-	-	-	0,13	17

On notera que d'après les indications de ce tableau que si du cadmium et du tellure sont incorporés après formation d'oxyde d'argent divalent ou s'ils sont 15 incorporés avant la formation les résultats sont presque identiques à ceux obtenus dans les expériences n° 69 à 72 du Tableau IV.

Quand on a effectué l'essai pour déterminer le taux de gazéification en amenant les échantillons à 20 reposer dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 40% à 40°C pendant 240 heures, les résultats ont été pratiquement les mêmes que ceux représentés dans le tableau ci-dessus.

EXEMPLE 6

25 Dans 1000 cm<sup>3</sup> d'eau désionisée, 100 g d'oxyde d'argent divalent sec synthétisé de la même manière qu'indiqué à l'exemple 1 ont été complètement dispersés par agitation. Dans la dispersion résultante, Cd(OH)<sub>2</sub> comme source de cadmium, le métal tellure en poudre comme source 30 de tellure et des composants auxiliaires incluant Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivement comme source d'yttrium et d'aluminium, ainsi que du métal étain en poudre et du métal sélénium en poudre comme sources d'étain et de sélénium ont été ajoutés dans les quantités diverses indiquées 35 au Tableau VI et intimement mélangés. Le mélange résultant a été filtré et séché. Séparément, dans une solution aqueuse à 40% (en poids) d'hydroxyde de potassium, prévue

pour servir d'électrolyte dans une pile,  $\text{CdO}$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  et  $\text{SnO}_2$  ont été ajoutés dans les quantités diverses indiquées au tableau V. Dans la solution basique résultante, le mélange sec mentionné 5 ci-dessus a été laissé reposer pendant 240 heures et étudié pour déterminer son taux de gazéification. Les résultats sont représentés au Tableau VI.

TABLEAU VI

Exp. n°	Teneur en oxyde d'argent divalent (% en poids)		Teneur en hydroxyde de potassium (g/litre)		Taux de gazéification (ML/g • 240 h)	
	Cd	Te	Cd	Te	Cd	Te
82	0,3	0,1	-	-	-	0,01
83	0,3	0,1	-	-	-	0,01
84	0,3	0,1	-	-	-	0,05
85	0,3	0,1	-	-	-	0,005
86	0,3	0,1	-	-	-	0,005
87	0,3	0,1	-	-	-	0,005
88	-	-	0,3	Al <sub>0,1</sub>	0,5	0,5
89	-	0,1	-	La <sub>0,1</sub>	0,5	0,1
90	-	-	-	-	0,5	0,1
91	-	-	0,01	-	0,5	0,1
92	-	-	Sn <sub>0,005</sub>	Se <sub>0,005</sub>	Al <sub>0,5</sub>	0,1

TABLEAU VI (suite)

Exp. n°	Teneur en oxyde d'argent divalent (% en poids)		Teneur en hydroxyde de potassium (g/litre)		Taux de gazéification (4L/g. 240 h)
	Cd	Te	Cd	Te	
93	-	0,1	Y	-	-
94	-	0,1	Y	-	0,01
95	-	0,1	Y	-	0,05
96	0,3	-	Sn	-	251
97	0,3	-	Sn	0,1	163
98	0,3	-	Sn	0,1	87

On voit par les valeurs fournies par le tableau VI que lorsqu'on ajoute du cadmium et du tellure à l'oxyde d'argent divalent et de l'yttrium et d'autres composants auxiliaires à l'électrolyte comme dans les expériences n° 82 à 85 et 86 et 87 on obtient de meilleurs résultats que lorsque l'addition de composants auxiliaires est omise comme dans l'expérience n° 4 et lorsque de tels composants auxiliaires sont ajoutés en plus grande quantité comme dans les expériences n° 86 et 87, la stabilité 5 est encore meilleure. Les expériences n° 88 et 89 sont des exemples de réalisation incorporant le cadmium dans l'électrolyte et ajoutant le tellure, soit à l'électrolyte, soit à l'oxyde d'argent divalent et l'expérience n° 90 a été une expérience comparative omettant l'incorporation 10 de composants auxiliaires. La comparaison de leurs résultats montre clairement que de tels exemples de réalisation conformes à la présente invention procurent de meilleurs résultats. Les exemples n° 93 à 95 et 15 96 à 98 sont des exemples de réalisation incorporant le cadmium ou le tellure dans des quantités correspondant à leurs limites inférieures respectives selon l'invention. Dans les expériences n° 93 à 95, on a ajouté du tellure et de l'yttrium par quantités égales. Dans l'expérience n° 93 on n'a pas incorporé de cadmium, tandis que l'expérience 20 n° 94 on a incorporé du cadmium avec une concentration de 0,01 g/litre. La comparaison de ces résultats montre que l'addition de cadmium manifeste déjà son effet, même lorsque la quantité de cadmium ajoutée est très faible. Dans les expériences n° 96 à 98, on a ajouté du cadmium 25 et de l'étain par quantités égales. Dans l'expérience n° 96 il n'y a pas de tellure incorporé, tandis que dans l'expérience n° 97 on a incorporé du tellure avec une concentration de 0,01 g/litre. La comparaison des résultats indique que l'addition de tellure manifeste son effet lorsque la quantité de tellure ajoutée est très faible. Dans 30 les expériences d'essai indiquées ci-dessus, l'électrolyte utilisé était de l'hydroxyde de potassium. Lorsqu'on 35

a répété les expériences avec de l'hydroxyde de sodium les résultats ont été assez semblables.

EXEMPLE 7

Dans 1000 cm<sup>3</sup> d'eau désionisée, on a dispersé  
5 de façon parfaite par agitation 100 grammes d'oxyde d'ar-  
gent divalent sec synthétisé de la même façon que décrit  
à l'exemple 1. Dans la dispersion résultante, on a ajouté  
une source de cadmium différente avec une quantité varia-  
ble indiquée au Tableau VII et on l'a mélangé intimement.  
10 Le mélange résultant a été filtré et séché. Dans un élec-  
trolyte qui était une solution aqueuse d'hydroxyde de  
potassium dans certaines expériences et une solution  
aqueuse d'hydroxyde de sodium dans d'autres expériences,  
on a ajouté une source de tellure diverse avec la quan-  
15 tité variable indiquée au Tableau VII pour déterminer le  
taux de gazéification. Les résultats sont représentés au  
Tableau VII.

TABLEAU VII

Exp. n°	Source de Cd pour addition à $\text{AgO}$	Teneur de Cd (% en poids) dans $\text{AgO}$	Source de Te pour addition à l'électrolyte	Teneur de Te dans la base (g/litre)	Genre de solution alcaline	Taux de gazéification (ml/g. 240 h)
99	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	0,30	$\text{H}_6\text{TeO}_6$	0,20	KOH	76
100	Poudre de Cd métallique	"	$\text{Na}_2\text{TeO}_3$	0,20	"	85
101	$\text{CdS}$	"	Poudre de Te métallique	0,10	"	100
102	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	"	$\text{TeO}_2$	0,05	"	150
103	$\text{CdO}$	"	$\text{H}_6\text{TeO}_6$	0,10	$\text{NaOH}$	85
104	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	"	$\text{TeO}_2$	0,10	"	75

Les expériences n° 99 à 104 sont des exemples de réalisation faisant usage de diverses sources de cadmium et de diverses sources de tellure. Les valeurs de la table ci-dessus montrent que les résultats sont pratiquement les mêmes, bien qu'ils varient légèrement avec le genre des sources de cadmium et de tellure utilisées.

EXEMPLE 8

De l'oxyde d'argent divalent synthétisé de la même manière qu'indiqué à l'exemple 1 a été lavé à l'eau. Dans l'eau, l'oxyde d'argent divalent lavé et les composants de Cd, Te, Tl, Pb, Y et Sn qui lui sont ajoutés dans les quantités diverses indiquées au Tableau VIII ont été remués. Le mélange résultant a été filtré et séché. L'échantillon d'oxyde d'argent séché ainsi obtenu a été moulé dans une machine à pillules sous une pression de 4 tonnes/cm<sup>2</sup>, de façon à produire des comprimés pesant 0,5 g chacun et mesurant 10 mm de diamètre. Les comprimés avaient une épaisseur d'environ 1 mm. Séparément, dans une solution aqueuse à 40% (en poids) d'hydroxyde de potassium prévue comme électrolyte dans une pile, on a ajouté Cd(OH)<sub>2</sub>, du tellurate de sodium, Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SnO<sub>2</sub> dans des quantités calculées pour donner les diverses concentrations indiquées au Tableau VIII. Dans la solution alcaline résultante, les comprimés mentionnés ci-dessus sont amenés à reposer pendant 240 heures, puis éprouvés quant au taux de gazéification. Dans le dispositif d'essai, les comprimés ont été placés pour éviter qu'aucun d'entre eux ne tombe sur un autre. Les résultats sont représentés au Tableau VIII.

TABLEAU VIII

Exp. n°	Teneur en oxyde d'argent divalent (% en poids)			Teneur en hydroxyde de potassium (g/litre)			Taux de gazéification (Ml/g . 240h)				
	Cd	Te	Tl	Cd	Te	Tl	Pb	Sn			
105	-	-	-	-	-	-	-	930			
106	0,3	0,1	-					123			
107	0,3	0,1	0,1					47			
10	108	0,3	0,1	0,1	-	0,5	0,2	Pb 0,5	Sn	38	
	109	2,0	0,5	-	Y 0,5	Sn 0,5	0,5	0,2	0,5	Pb 0,5	18
	110	-	-	-	-	0,5	0,2	-	-	-	158
15	111	-	-	-	-	0,5	0,2	0,5	Y 0,5	-	67
	112	0,3	-	-	Sn 0,1	-	0,2	0,5	-	-	42
	113	5,0	1,0	1,0	-	5,0	1,0	Y 1,0			14
20	114	10,0	2,0	2,0		10,0	2,0	2,0			12

De façon générale, la matière de l'électrode positive est moulée en comprimés sous une pression de l'ordre de 4 tonnes/cm<sup>2</sup> et sous la forme de comprimés mis en place dans une pile. Dans cet exemple par conséquent les échantillons d'oxyde d'argent divalent ont été éprouvés quant au taux de gazéification dans des conditions approchant de celle de la réaction qui se déroule dans une pile réelle. L'expérience n° 105 a été une expérience comparative qui a omis l'incorporation de composants additifs. Comme les cristaux d'oxyde d'argent divalent ont été exposés à des sollicitations au cours du moulage, le taux de gazéification obtenu dans cette expérience d'essai a été supérieure à celui de l'expérience n° 1 utilisant de l'oxyde d'argent divalent en poudre. L'expérience n° 106 était un exemple incorporant seulement du cadmium et du tellure, tandis que l'expérience n° 107 incorporait du thallium en plus du cadmium et du

tellure. Dans ces deux expériences d'essai, on a enregistré un plus grand taux de gazéification que lorsque les mêmes échantillons étaient soumis à l'essai sous leur forme pulvérulente non agglomérée, à cause de l'effet de la contrainte. Néanmoins, le résultat indique clairement un effet manifeste de l'incorporation des composants additifs par contraste avec les résultats de l'expérience n° 105. Les expériences n° 108 et 109 sont des exemples de réalisation dans lesquels le nombre des 5 composants additifs et leurs quantités ont été augmentés. Dans ces expériences d'essai, les taux de gazéification ont été abaissés de façon correspondante. Les expériences n° 110 et 111 sont des exemples de réalisation dans lesquels les composants additifs ont été incorporés seulement dans l'électrolyte. Les résultats de ces expériences d'essai sont semblables à ceux obtenus dans des expériences d'essai dans lesquelles les composants additifs ont été incorporés dans l'oxyde d'argent divalent. Les expériences n° 113 et 114 sont des exemples de réalisation 10 utilisant des composants additifs dans de plus grandes quantités. Le résultat montre que l'addition exagérée de ces composants n'amène pas d'amélioration discernable par l'effet de leur addition.

15

20

REVENDICATIONS

1. Pile à l'oxyde d'argent divalent, contenant un électrolyte alcalin et incluant une électrode positive formée principalement d'oxyde d'argent divalent, 5 caractérisée en ce qu'un composant cadmium et un composant tellure sont contenus dans au moins l'oxyde d'argent divalent ou dans au moins l'électrolyte alcalin.
2. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit composant cadmium est inclus dans ledit oxyde d'argent divalent, 10 avec une concentration non inférieure à 0,03% en poids.
3. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit composant cadmium est incorporé dans ledit électrolyte alcalin, 15 avec une concentration non inférieure à 0,03 g/litre.
4. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit composant cadmium est inclus dans ledit oxyde d'argent divalent 20 avec une concentration non inférieure à 0,01% en poids et incorporé dans ledit électrolyte alcalin avec une concentration non inférieure à 0,02 g/litre.
5. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit composant tellure est inclus dans ledit oxyde d'argent divalent 25 avec une concentration non inférieure à 0,01% en poids.
6. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit composant tellure est incorporé dans ledit électrolyte alcalin 30 avec une concentration non inférieure à 0,02 g/litre.
7. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit composant tellure est contenu dans ledit oxyde d'argent divalent 35 avec une concentration non inférieure à 0,02% en poids et dans ledit électrolyte alcalin avec une concentration non inférieure à 0,02 g/litre.

8. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit composant cadmium a été ajouté à l'état de suspension audit électrolyte alcalin.

5 9. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'incorporation dudit composant cadmium et dudit composant tellure dans ledit oxyde d'argent divalent est obtenue en confectionnant une boue d'oxyde d'argent divalent par réaction 10 d'un hydroxyde alcalin, de nitrate d'argent et d'un agent oxydant, par l'addition desdits composants à la dite boue et par leur mélange dans celle-ci.

15 10. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'incorporation dudit composant cadmium et dudit composant tellure dans ledit oxyde d'argent divalent est obtenue en produisant l'oxyde d'argent divalent par réaction d'un hydroxyde alcalin, de nitrate d'argent et d'un agent oxydant, par le séchage dudit oxyde d'argent divalent, par la dispersion 20 à nouveau de l'oxyde d'argent divalent séché dans un fluide de dispersion et ensuite par l'addition desdits composants à la dispersion résultante.

25 11. Pile à l'oxyde d'argent selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'incorporation dudit composant cadmium et dudit composant tellure dans ledit oxyde d'argent divalent est obtenue en produisant l'oxyde d'argent divalent par réaction d'un hydroxyde alcalin, de nitrate d'argent et d'un agent oxydant, par séchage de l'oxyde d'argent divalent produit et ensuite par le 30 mélange desdits composants par voie mécanique avec l'oxyde d'argent divalent séché.

35 12. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 1, caractérisée en ce que la réaction de formation de l'oxyde d'argent divalent en utilisant une solution de nitrate d'argent, une solution alcaline, un agent oxydant et de l'eau est effectuée avec ledit composant cadmium et ledit composant tellure incorporés

dans les matières premières servant à la formation de l'oxyde d'argent divalent.

13. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit composant cadmium et ledit composant tellure, lorsqu'ils sont inclus dans ledit oxyde d'argent divalent, y sont compris avec des quantités telles que le rapport du cadmium au tellure ne soit pas inférieur à 0,2.

14. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon 10 la revendication 13, caractérisée en ce que ledit rapport est supérieur à 0,5.

15. Pile à l'oxyde d'argent selon la revendication 1, caractérisée en ce que le total des quantités de composant cadmium et de composant tellure contenus 15 dans ledit oxyde d'argent divalent n'est pas supérieur à 10% en poids.

16. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit composant cadmium est au moins un corps choisi dans le groupe 20 constitué par l'oxyde de cadmium, l'hydroxyde de cadmium, le métal cadmium pulvérulent, le sulfure de cadmium, le sulfate de cadmium, le nitrate de cadmium, le stéarate de cadmium, le formate de cadmium et le sélénium de cadmium.

17. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon 25 la revendication 1, caractérisée en ce que ledit composant tellure est au moins un corps choisi dans le groupe constitué par le dioxyde de tellure, le trioxyde de tellure, le métal tellure pulvérulent, l'acide tellurique, l'acide tellureux, les sels alcalins d'acide tellurique 30 et les sels alcalins de l'acide tellureux.

18. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit composant cadmium et ledit composant tellure, lorsqu'ils sont contenus dans ledit électrolyte alcalin, sont inclus 35 dans celui-ci avec des concentrations respectives non inférieures à 0,03 g/litre et non inférieures à 0,01 g/litre.

19. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 14, caractérisée en ce que ledit composant cadmium est contenu avec une concentration comprise dans la gamme de 0,03 à 10 g/litre et en ce que ledit tellure est dans une concentration comprise dans la gamme allant de 0,04 à 5,0 g/litre.

20. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 8, caractérisée en ce que ledit composant cadmium, lorsqu'il est ajouté à l'électrolyte alcalin, présente une grosseur de particule non supérieure à une grandeur de maille de 60.

21. Pile à l'oxyde d'argent divalent contenant un électrolyte alcalin et comportant une électrode positive formée principalement d'oxyde d'argent divalent, caractérisée en ce qu'un composant cadmium et un composant tellure et au moins un composant auxiliaire choisi dans le groupe constitué par le thallium, le mercure, le plomb, le germanium, l'yttrium, l'étain, le tungstène, le lanthane, les éléments de terres rares, le zinc, l'aluminium et le sélénium sont contenus dans au moins l'oxyde d'argent divalent ou dans au moins l'électrolyte alcalin.

22. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 21, caractérisée en ce que ledit composant cadmium est contenu dans ledit oxyde d'argent divalent avec une concentration non inférieure à 0,03% en poids.

23. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 21, caractérisée en ce que ledit composant cadmium est contenu dans ledit électrolyte alcalin avec une concentration non inférieure à 0,01 g/litre.

24. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 21, caractérisée en ce que ledit composant cadmium est contenu dans ledit oxyde d'argent divalent avec une concentration non inférieure à 0,03% en poids et dans ledit électrolyte alcalin avec une concentration non inférieure à 0,01 g/litre.

25. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 21, caractérisée en ce que ledit composant tellure est contenu dans ledit oxyde d'argent divalent avec une concentration non inférieure à 0,01% en poids.

26. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 21, caractérisée en ce que ledit composant tellure est contenu dans ledit électrolyte alcalin avec une concentration non inférieure à 0,01 g/litre.

10 27. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 21, caractérisée en ce que ledit composant tellure est contenu dans ledit oxyde d'argent divalent avec une concentration non inférieure à 0,01% en poids et dans ledit électrolyte alcalin avec une 15 concentration non inférieure à 0,01 g/litre.

28. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 21, caractérisée en ce qu'au moins un composant auxiliaire est contenu dans ledit oxyde d'argent divalent avec une concentration non inférieure à 20 0,01% en poids.

29. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 21, caractérisée en ce qu'au moins un composant auxiliaire est contenu dans ledit électrolyte alcalin avec une concentration non inférieure à 25 0,01 g/litre.

30. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 21, caractérisée en ce qu'au moins un composant auxiliaire est contenu dans ledit oxyde d'argent divalent avec une concentration non inférieure à 30 0,01% en poids et dans ledit électrolyte alcalin avec une concentration non inférieure à 0,01 g/litre.

31. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 21, caractérisée en ce que le total de la quantité de composant cadmium, de composant tellure 35 et d'au moins un composant auxiliaire contenu dans ledit oxyde d'argent divalent ne dépasse pas 10% en poids.

32. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon

la revendication 21, caractérisée en ce que ledit composant cadmium et ledit au moins un composant auxiliaire contenant un élément choisi dans le groupe constitué par le thallium, le mercure, l'étain et l'yttrium sont 5 ajoutés à l'état de suspension audit électrolyte alcalin.

33. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 21, caractérisée en ce que l'incorporation dudit composant cadmium, dudit composant tellure et dudit au moins un composant auxiliaire dans ledit oxyde 10 de d'argent divalent est effectué en produisant une boue d'oxyde d'argent divalent par la réaction d'un hydroxyde alcalin, de nitrate d'argent et d'un agent oxydant, par l'addition desdits composants à ladite boue et par leur mélange.

15 34. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 21, caractérisée en ce que l'incorporation dudit composant cadmium, dudit composant tellure et d'au moins un dit composant auxiliaire dans ledit oxyde 20 d'argent divalent est obtenue en produisant de l'oxyde d'argent divalent par la réaction d'un hydroxyde alcalin, de nitrate d'argent et d'un agent oxydant, par séchage dudit oxyde d'argent divalent, par redispersion de l'oxyde d'argent divalent séché dans un fluide de dispersion 25 et ensuite en ajoutant lesdits composants à la dispersion résultante.

35. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 21, caractérisée en ce que l'incorporation dudit composant cadmium, dudit composant tellure et d'au moins un dit composant auxiliaire dans ledit oxyde 30 d'argent divalent est effectuée en produisant de l'oxyde d'argent divalent par la réaction d'un hydroxyde alcalin, de nitrate d'argent et d'un agent oxydant par séchage de l'oxyde d'argent divalent produit et ensuite par mélange 35 par voie mécanique desdits composants avec l'oxyde d'argent divalent séché.

36. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 21, caractérisée en ce que la réaction

à la formation d'oxyde d'argent divalent en utilisant une solution de nitrate d'argent et une solution alcaline, un agent oxydant et de l'eau est effectuée avec ledit composant cadmium, ledit composant tellure et au moins 5 un dit composant auxiliaire incorporé dans les matières premières pour la formation d'oxyde d'argent divalent.

37. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 21, caractérisée en ce que ledit composant cadmium est au moins un corps choisi dans le groupe 10 constitué par l'oxyde de cadmium, l'hydroxyde de cadmium, le métal cadmium en poudre, le sulfure de cadmium, le sulfate de cadmium, le nitrate de cadmium, le stéarate de cadmium, le formate de cadmium et le sélénium de cadmium.

15 38. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 21, caractérisée en ce que ledit composant tellure est au moins un corps choisi dans le groupe constitué par le dioxyde de tellure, le trioxyde de tellure, le métal tellure en poudre, l'acide tellurique, 20 l'acide tellureux, les sels alcalins de l'acide tellurique et les sels alcalins de l'acide tellureux.

39. Pile à l'oxyde d'argent divalent selon la revendication 33, caractérisée en ce que ledit composant cadmium et ledit au moins un composant auxiliaire, 25 lorsqu'ils sont ajoutés à l'électrolyte alcalin, présentent une grosseur de particule ne dépassant pas le nombre de mailles 60.

A. Niave

2485269

1 - 1

