

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 18207

⑤④ Cathode d'élément de pile à base d'oxydes métalliques, sa fabrication et éléments comprenant cette cathode.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 M 4/48.

②② Date de dépôt..... 20 août 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 17 décembre 1979, n° 104 384.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 25 du 19-6-1981.

⑦① Déposant : Société dite : WILSON GREATBATCH LTD, société enregistrée conformément aux lois de l'Etat de New York, résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Charles C. Liang, M. Elizabeth Bolster et Robert M. Murphy.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Armengaud Jeune, Casanova, Akerman, Lepeudry,
23, bd de Strasbourg, 75010 Paris.

La présente invention concerne la technique des éléments électrochimiques ou éléments de piles, plus particulièrement un nouvel élément perfectionné et une cathode pour cet élément, qui comporte une anode en un métal du groupe IA de la Classification Périodique et une cathode composite formée d'oxydes de métaux éventuellement associés à des métaux.

Les métaux légers ont une densité d'énergie exceptionnellement élevée comme matériaux constituant l'anode d'éléments électrochimiques, par suite de leur faible masse atomique et de leur haut potentiel normal dans l'échelle des tensions, mais cette grande activité chimique des anodes en métaux légers nécessite l'emploi d'un électrolyte non aqueux et d'une cathode qui puisse répondre aux exigences sévères entraînées par un tel élément. Or, la plupart des matières constituant les cathodes sont trop solubles dans des électrolytes non aqueux, ce qui diminue, après une période de stockage, la capacité utile de ces électrodes.

On connaît l'utilisation d'oxydes de métaux, notamment d'oxydes de métaux lourds, pour former la cathode d'éléments à électrolyte non aqueux. Par exemple, le brevet des E.U.A. N° 3.945.848 décrit l'emploi d'oxyde de cobalt trivalent, le brevet N° 4.158.722 décrit un élément avec cathode d'oxyde de chrome, et le brevet N° 3.423.242 un élément avec cathode en pentoxyde de vanadium.

Mais un problème qui demeure avec ces éléments et d'autres, à cathodes constituées par des oxydes de métaux, est leur tension de décharge relativement basse, avec la faible densité d'énergie qui en résulte, et de plus, comme on l'a noté ci-dessus, l'assez grande solubilité des oxydes de métaux dans les électrolytes non aqueux entraîne un dépôt de métal sur l'anode à la suite d'une période de stockage prolongée, dépôt qui a pour conséquence une baisse de capacité.

La présente invention concerne des éléments électrochimiques ou éléments de piles comportant comme anode un métal du groupe IA de la Classification Périodique, avec

une cathode en une matière composite préparée par réaction ou addition chimique, ou d'une autre manière par mise en contact intime, de plusieurs oxydes de métaux, métaux ou combinaisons d'oxydes de métaux et de métaux élémentaires, qui se produit lors d'un traitement thermique de leur mélange, la cathode pouvant aussi comprendre le produit du traitement thermique selon l'invention d'un seul oxyde de métal.

Elle a plus particulièrement pour objet un nouvel élément électrochimique perfectionné ayant une densité d'énergie et une capacité de décharge relativement grandes, avec une gamme de températures de fonctionnement assez étendue, une haute sécurité opératoire et fiabilité même après des périodes de stockage prolongées, ainsi qu'une tension en circuit ouvert et une capacité en courant relativement élevées.

Cette invention a aussi pour objet des éléments électrochimiques avec anode active oxydable et cathode formée de combinaisons de divers oxydes de métaux ou de combinaisons d'oxydes et de métaux, en particulier des combinaisons préparées par les méthodes de traitement thermique selon l'invention.

La description détaillée qui suit fera mieux comprendre cette invention, avec les dessins annexés parmi lesquels :

La figure 1 donne une courbe tension-temps pour un élément suivant un mode d'exécution de l'invention.

La figure 2 donne une courbe tension-capacité accumulée pour un élément selon un mode d'exécution de l'invention.

La figure 3 donne une courbe tension-temps pour un élément selon un autre mode d'exécution de l'invention.

La cellule électrochimique de la présente invention comprend une anode en un métal choisi dans le groupe IA de la Classification Périodique des Eléments, notamment le lithium, le sodium et le potassium, ainsi que parmi
5 leurs alliages et composés intermétalliques, par exemple des alliages et composés intermétalliques de Li et Si, de Li et Al, de Li et B et de Li, Si et B. L'anode peut être de forme variable mais il est bon qu'elle soit une feuille ou plaque mince, un collecteur de courant à patte ou connexion allongée étant alors fixée à l'anode en forme de
10 feuille ou de plaque.

La cellule électrochimique de la présente invention comprend en outre une cathode en un matériau composite à conductivité électronique, qui constitue
15 l'autre électrode de la cellule. La réaction électrochimique à la cathode comprend la conversion des ions qui migrent de l'anode à la cathode en formes atomiques ou moléculaires. Selon la présente invention, le matériau composite constituant la cathode comprend au moins un oxyde métallique, au
20 moins un métal, ou un mélange de métaux ou d'oxydes de métaux, incorporés dans la matrice d'un oxyde de métal hôte.

Le matériau cathodique conforme à l'invention peut être confectionné par addition chimique, réaction ou contact intime d'un autre genre, entre divers oxydes
25 de métaux et/ou éléments métalliques au cours d'un traitement thermique des constituants mélangés. Mais le matériau cathodique peut également être le produit du traitement thermique d'un seul oxyde métallique. Les matériaux ainsi fabriqués renferment des métaux et des oxydes de métaux des groupes
30 IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB et VIII, y compris, avec ce dernier groupe, les métaux nobles et/ou leurs oxydes.

Conformément à l'invention on soumet des composés facilement décomposables de métaux des groupes IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB et VIIB, ou encore des composés du
35 groupe VIII qui sont aussi facilement décomposables, à un

traitement thermique de manière à préparer rapidement les oxydes, ou les éléments métalliques correspondants de ces oxydes, à utiliser ultérieurement dans la préparation de matériaux cathodiques appropriés. Ces substances facilement décomposables sont, entre autres, des nitrates, des nitrites, des carbonates et/ou des sels d'ammonium. Les précurseurs (c'est-à-dire les nitrates, les nitrites, les carbonates, les composés d'ammoniums etc...) peuvent être décomposés sous la forme de mélanges ou être décomposés individuellement et être ensuite associés dans un mélange oxyde/sel métallique décomposable, une décomposition étant ensuite effectuée pour former la matrice composite de la cathode. Ces matériaux composites peuvent être mis, par compression, sous la forme d'une pastille cathodique au moyen d'un liant approprié et d'une matière à conduction électronique, telle que le graphite. Dans certains cas on peut obtenir un corps de cathode tout aussi bon sans avoir recours à un liant ou à un conducteur électronique. On peut également fabriquer des matrices cathodiques en étendant au rouleau, en étalant ou en comprimant un mélange des matières dont il vient d'être question sur un collecteur de courant approprié, tel qu'un treillis métallique en Exmet. Les corps cathodiques ainsi préparés peuvent être utilisés soit sous la forme d'une cathode massive que l'on fabrique en introduisant directement la matière par compression dans un assemblage constituant le boîtier d'une pile, soit sous la forme d'une cathode enroulée ayant une structure rappelant celle d'un "rouleau de gelée". Dans les deux cas la cathode est séparée de la matière anodique à base d'un élément du groupe IA par une matière de séparation appropriée, telle qu'un tissu poreux en fibres de verre ou un tissu de Téflon (Dupont).

La cellule électrochimique de la présente invention comprend en outre une solution électrolytique non aqueuse, à conduction ionique, devant coopérer avec l'anode et la cathode. Cette solution électrolytique sert de milieu pour la migration des ions entre l'anode et la

cathode au cours des réactions électrochimiques qui ont lieu dans l'élément. Les solvants non aqueux qui conviennent dans la présente invention sont choisis parmi ceux qui ont les propriétés physiques nécessaires pour le transport ionique (faible viscosité, faible tension superficielle et aptitude au mouillage). Le solvant non aqueux de l'électrolyte peut être n'importe lequel ou lesquels des solvants organiques qui sont pratiquement inertes à l'égard des matériaux constituant l'anode et la cathode, tels que le tétrahydrofurane, le carbonate de propylène, l'acétate de méthyle, l'acétonitrile, le diméthyl-sulfoxyde, le diméthyl-formamide, le diméthyl-acétamide, le diméthoxy-1,2 éthane etc... Le solvant non aqueux peut également être constitué par un ou plusieurs solvants minéraux capables de jouer le double rôle de solvant et de dépolarisant, tels que le chlorure de thionyle, le chlorure de sulfuryle, l'oxychlorure de sélénium, le chlorure de chromyle, le chlorure de phosphoryle, le trichlorure de thiophosphoryle etc... Pour la solution électrolytique non aqueuse le sel du métal appartenant au groupe IA peut être choisi par exemple parmi les halogénures de lithium, tels que LiCl et LiBr, et les sels de lithium du type $LiMX_n$, tels que $LiAlCl_4$, $Li_2Al_2Cl_6O$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiSbCl_6$, Li_2TiCl_6 , Li_2SeCl_6 , $Li_2B_{10}Cl_{10}$, $Li_2B_{12}Cl_{12}$ etc... Il est également possible d'utiliser les sels de sodium ou de potassium correspondants.

Lorsque la structure mécanique ou la configuration de l'élément l'exige on peut avoir recours à un séparateur pour séparer physiquement les collecteurs de courant de l'anode et de la cathode. Il convient que le séparateur soit en un matériau électriquement isolant afin d'empêcher un court-circuit électrique interne dans la cellule entre les collecteurs de courant de l'anode et de la cathode. Le matériau constituant le séparateur doit également être chimiquement inerte à l'égard des matériaux constituant les collecteurs de courant de l'anode et de la cathode ; il doit

par ailleurs être chimiquement inerte à l'égard de la solution électrolytique et en même temps être insoluble dans celle-ci. Le matériau du séparateur doit en outre être suffisamment poreux pour laisser s'écouler la solution électrolytique à travers lui au cours de la réaction électrochimique qui a lieu dans l'élément. Parmi les matériaux pouvant constituer le séparateur on citera par exemple les non-tissés de fibres de verre, le Téflon, les matières à base de fibres de verre, les céramiques et les matières qui sont vendues dans le commerce sous les noms de Zitex (Chemplast Inc.), Celgard (Celanese Plastic Company Inc.) et Dexiglas (C.H. Dexter, Div. Dexter Corp.). Le séparateur aura avantageusement la forme d'une feuille, placée entre l'anode et la cathode de l'élément de manière à empêcher tout contact physique entre l'anode et la cathode ; un tel contact est également empêché lorsque la combinaison est enroulée ou a une configuration cylindrique réalisée d'une autre manière.

L'élément électrochimique de la présente invention fonctionne de la façon suivante. Lorsque la solution électrolytique à conduction ionique est associée de manière à pouvoir coopérer avec l'anode et la cathode de l'élément, il apparaît une différence de potentiel électrique entre les bornes reliées respectivement à l'anode et à la cathode. La réaction électrochimique à l'anode comprend une oxydation donnant naissance à des ions métalliques au cours de la décharge de l'élément. La réaction électrochimique à la cathode comporte la conversion des ions qui migrent de l'anode à la cathode en formes atomiques ou moléculaires. Signalons que les systèmes de la présente invention peuvent fonctionner dans un intervalle de températures étendues allant par exemple de -55 à $+225^{\circ}\text{C}$.

Les exemples suivants illustrent l'élément électrochimique conforme à la présente invention.

EXEMPLE 1 :

Du vanadate d'ammonium NH_4VO_3 du commerce (Cerac, 99,99 %, d'une finesse correspondant au tamis de 0,175 mm d'ouverture de maille) est décomposé thermiquement en pentoxyde de vanadium V_2O_5 , dans un four à air, à température élevée. On se rend compte que la décomposition est complète à l'arrêt de la formation de NH_3 (g) et en comparant le rendement en V_2O_5 obtenu au rendement théorique.

A des quantités pesées du V_2O_5 obtenu comme décrit ci-dessus on ajoute des quantités mesurées de AgNO_3 aqueux de concentration connue. On agite le mélange et on l'évapore à siccité dans une étuve à air maintenue à une température inférieure à 100°C . A la fin de période de séchage initiale on agite les mélanges et on les broie pour les rendre homogènes. Au bout d'un certain temps les échantillons sont cuits soigneusement à une température initiale d'environ 180°C . L'équilibre atteint, on élève peu à peu la température de l'étuve jusqu'à environ 360°C et on la maintient à ce niveau pendant au moins 24 heures. Au cours de la période finale de chauffage et de décomposition on détecte d'abondantes quantités d'oxydes d'azote gazeux. A des intervalles de temps déterminés, après le dégagement des oxydes d'azote, les échantillons sont retirés et agités énergiquement. Pour finir on retire chaque échantillon du four, on le refroidit dans un dessiccateur et on le pèse à nouveau.

On mélange diverses quantités pesées de la matière traitée avec des quantités appropriées de graphite pulvérulent (Fisher) et du liant Téflon 7A (Dupont) et on malaxe intimement. Ensuite, sur un collecteur de courant en Exmet (Delker Corp.) de nickel, on applique par compression un disque de la matière cathodique, d'un diamètre de 25 mm. La construction du reste de l'élément comprend les étapes suivantes.

On découpe aux dimensions voulues la matière séparatrice (verre Mead, à 6,5 % de liant) et on l'enroule

autour du corps cathodique. On façonne un morceau de lithium métallique, partiellement supporté par un écran de nickel-Exmet et un conducteur, de manière qu'il entoure la cathode. L'élément est ensuite monté dans un conteneur approprié.

5 On ajoute à chacun des éléments une quantité exacte de la solution électrolytique, laquelle est une solution monomolaire de perchlorate de lithium (LiClO_4) dans un mélange à volumes égaux de carbonate de propylène et de diméthoxy-1,2 éthane.

10 Plus précisément, on pèse 1,82 g d'oxyde d'argent-vanadium (rapport de l'argent vanadium = 0,31) et on les mélange avec 0,3 g de graphite pulvérulent et 0,3 g du liant solide Téflon 7A. Pour en faire un disque on comprime ce matériau cathodique sous une charge de 9 tonnes. Le reste de
15 l'élément est construit comme il a déjà été décrit. La tension en circuit ouvert (TCO) juste après la construction de l'élément est de 3,93 volts. On applique une charge de 1,5 kilo-ohm à l'élément. On obtient la courbe tension-temps qui est représentée sur la figure 1 du dessin annexé. La figure
20 2 représente les variations de la tension en fonction de la capacité cumulée. On voit que, pour ce système particulier, la courbe de décharge est presque linéaire.

EXEMPLE 2 :

25 On prépare des échantillons d'oxyde de cuivre-vanadium en opérant de la manière qui a été décrite à l'exemple 1. On mélange différentes quantités de la matière ainsi traitée avec les quantités appropriées de graphite en poudre et de liant. Pour le reste l'élément est construit comme celui de l'exemple 1.

30 Plus précisément, on mélange intimement 2,3 g d'oxyde de cuivre-vanadium (le rapport du cuivre au vanadium est égal à 0,35) avec 0,3 g du liant Téflon 7A et 0,3 g de graphite. Ce mélange pour cathode est comprimé en un disque de 25 mm sous une charge de 9 tonnes. Pour le reste l'élé-
35 ment est construit comme indiqué précédemment. La tension en circuit ouvert, juste après la construction de l'élément,

est de 3,64 volts. On applique à l'élément une charge de 1,5 kilo-ohm. La capacité cumulée, a un point de coupure de 2 volts, est de 640 mAh. La courbe représentative des variations de la tension en fonction du temps est donnée sur la figure 3.

EXEMPLE 3 :

On prépare des échantillons d'oxyde de cuivre-vanadium en opérant exactement comme à l'exemple 2. La seule différence dans la construction de l'élément est qu'on utilise ici une solution monomolaire de LiClO_4 dans du carbonate de propylène seul. On observe, dans ce mode de réalisation, des tensions notablement supérieures sous charge jusqu'à ce qu'on atteigne une tension de 3 volts. A ce moment, la valeur baisse rapidement jusqu'à la coupure de 2 volts. La capacité cumulée est de 150 mAh.

EXEMPLE 4 :

On construit un élément ne comportant que V_2O_5 provenant de la décomposition du vanadate d'ammonium qui a été décrite à l'exemple 1. Plus précisément on mélange 1,82 g de V_2O_5 , 0,3 g de graphite et 0,3 g de Téflon 7A et on comprime le mélange pour en faire une cathode comme décrit ci-dessus dans les exemples 1 à 3. La tension de l'élément en circuit ouvert est de 3,81 volts. On applique à l'élément une charge de 1,5 kilo-ohm. On obtient un total de 8,5 mAh pour la capacité de cet élément à un point de coupure de 2 volts.

EXEMPLE 5 :

On soumet un oxyde d'argent Ag_2O du commerce (Cerac, 99,5 %) à un traitement à la chaleur dans une étuve à air à 145°C . On construit ensuite des éléments exactement de la même manière que ci-dessus. Plus précisément, on mélange intimement 2,2 g d' Ag_2O avec 0,46 g de Téflon 7A et 0,43 g de graphite. L'électrolyte pour cet élément est constitué de LiClO_4 monomolaire dans du carbonate de propylène seulement. La tension en circuit ouvert, juste après la construction de l'élément, est de 3,56 volts. On applique à l'élément une

charge de 1,5 kilo-ohm : au bout d'une heure la tension de fonctionnement tombe à 2,4 volts. La capacité totale au point de coupure de 2 volts est toutefois de 341 mAh.

EXEMPLE 6 :

5 On traite de l'oxyde d'argent Ag_2O de la manière décrite à l'exemple 5. Plus précisément, on mélange intimement 2,1 g d' Ag_2O avec 0,44 g du liant Téflon 7A et 0,41 g de poudre de graphite. L'élément fabriqué ici diffère de celui de l'exemple 5 par la solution électrolytique qui
10 est une solution monomolaire de $LiClO_4$ dans un mélange à volumes égaux de carbonate de propylène et de diméthoxy-1,2 éthane. La tension en circuit ouvert, juste après la fabrication de l'élément, est de 3,54 volts. On applique à l'élément une charge de 1,5 kilo-ohm. De même qu'à l'exemple 5,
15 la tension de fonctionnement baisse rapidement, ici jusqu'à 2,4 volts (8,5 heures). La capacité cumulée au point de coupure de 2 volts est toutefois de 441 mAh.

EXEMPLE 7 :

On a réalisé des diagrammes de poudres par diffraction des
20 rayons X pour V_2O_5 , pour l'oxyde d'argent-vanadium ayant un rapport argent/vanadium de 0,35, pour l'oxyde d'argent/vanadium ayant un rapport argent/vanadium de 0,50, et pour l'oxyde de cuivre-vanadium ayant un rapport cuivre/vanadium de 0,35. Les résultats numériques sont donnés dans le tableau I
25 (voir ci-dessous). On voit sans peine que le précurseur V_2O_5 a subi une altération importante dans les trois autres exemples au point de devenir une nouvelle espèce chimique. Cela est vrai surtout pour l'oxyde d'argent-vanadium à rapport argent/vanadium de 0,35 et pour l'oxyde d'argent-vanadium
30 à rapport argent/vanadium de 0,50, pour lesquels il est très nettement prouvé que les symétries relatives à l'espace-
ment d du réseau, pour des valeurs 2θ supérieures à 60° , ont été détruites, ce qui indique l'inclusion probable d'argent ou de cuivre entre ces plans.

T A B L E A U I

Diagrammes de poudres par diffraction des rayons X
pour V_2O_5 et pour des matériaux de cathodes
composites à métaux

5	Valeur 2θ			
	V_2O_5	$Ag_{0,35}VO_x$ ($x \geq 2,5$)	$Ag_{0,50}VO_x$ ($x \geq 2,5$)	$Cu_{0,35}VO_x$ $x \geq 2,5$
	19,3	22,4		24,2
	25,2	25,5		25,6
10	30,0	28,9	28,8	28,6
		29,5	30,1	30,5
	31,4		31,8	
	33,3	33,3	35,7	
		34,7		
15	38,1	38,1	38,1	38,1
	40,3		40,1	
	44,3	44,3	44,2	44,3
	46,4	45,7		
	47,8	48,6		
20	50,25	50,3	50,5	50,7
	51,2	52,6		
	54,75	59,3	53,4	56,6
	60,2	60,6	59,5	60,6
	61,2		62,25	
25	64,7			64,6
	71,6			
	77,7			77,7

EXEMPLE 8 :

On construit un élément expérimental ayant une anode en lithium, une cathode composite préparée comme décrit à l'exemple 1 et un électrolyte constitué de bromure de lithium dissous dans de l'oxychlorure de sélénium.

L'anode de l'élément est plus précisément une plaque de lithium d'environ 1,4 cm de largeur, d'environ 6,6 cm de longueur et d'environ 0,06 cm d'épaisseur, avec un collecteur de courant en nickel ayant un conducteur allongé (ou

patte) soudé à froid sur la plaque de lithium. On fabrique la cathode en appliquant une mince couche du matériau pour cathode composite ayant une largeur d'environ 1,5 cm, une longueur d'environ 7 cm et un poids d'environ 0,17 g, puis en comprimant cette couche, sur un mince écran métallique étendu en acier inoxydable, muni d'un conducteur allongé ou

patte. On met en outre un séparateur, en l'espèce une feuille de Celgard, que l'on place entre la couche anodique et la couche cathodique, après quoi on enroule l'ensemble constitué par l'anode, le séparateur et la cathode de manière à lui donner une configuration cylindrique et on introduit le cylindre dans un flacon de verre ayant un diamètre extérieur d'environ 1,3 cm en laissant sortir par l'ouverture du flacon les conducteurs des connecteurs de courant anodique et cathodique. On prépare une solution

dépolarisant-électrolyte constituée de bromure de lithium dissous dans de l'oxychlorure de sélénium de manière à obtenir une solution 0,1M ayant un volume total de 2,0 ml. On injecte la solution dans le flacon de verre, puis on scelle l'extrémité ouverte du flacon avec un bouchon revêtu

de Téflon en s'arrangeant pour que les conducteurs anodique et cathodique espacés soient accessibles extérieurement pour les connexions électriques. L'élément expérimental a une tension en circuit ouvert d'environ 3,5 volts, puis une tension en charge initiale d'environ 3,4 volts lorsqu'elle se décharge à la température ambiante sous une charge

constante de 3,3 kilo-ohms.

EXEMPLE 9 :

On construit un élément expérimental ayant une anode en lithium, un matériau composite cathodique tel que préparé à l'exemple 2 et un électrolyte constitué de tétrachlorure de lithium-aluminium dissous dans du chlorure de thionyle. Plus précisément, l'anode de l'élément est une plaque de lithium ayant une largeur d'environ 1,5 cm, une longueur d'environ 7 cm et une épaisseur d'environ 0,06 cm, avec un collecteur de courant en nickel portant un conducteur allongé (ou patte) soudé à froid sur la plaque de lithium. Pour fabriquer la cathode on prépare une quantité de carbone d'un poids d'environ 0,25 g, qui renferme environ 5 % en poids d'un liant à base de Téflon, et on étale le carbone sur un élément métallique étendu en nickel ayant une largeur d'environ 1,5 cm et une longueur d'environ 7 cm et portant un conducteur allongé ou patte. Entre la couche anodique et la couche cathodique on place un séparateur ayant la forme d'une feuille constitué d'un non-tissé de fibre de verre. On enroule l'ensemble anode/séparateur/cathode de manière à lui donner une forme cylindrique et on introduit le cylindre dans un flacon de verre d'un diamètre extérieur de 1,3 cm, en laissant sortir par l'ouverture du flacon les conducteurs des collecteurs de courant anodique et cathodique. On prépare la solution d'électrolyte constituée de tétrachlorure de lithium-aluminium dissous dans du chlorure de thionyle de manière à avoir une solution 1,0M d'un volume total de 2 ml. On injecte la solution dans le flacon de verre, puis on scelle l'ouverture du flacon avec un bouchon revêtu de Téflon en s'arrangeant pour que les conducteurs anodique et cathodique espacés puissent être connectés électriquement à l'extérieur. L'élément expérimental a une tension en circuit ouvert de 3,6 volts ; il est déchargé à la température ambiante sous une charge constante

de 182 ohms avec un courant d'une intensité moyenne à peu près égale à 20 milliampères. Au cours de la décharge l'élément a une tension sous charge initiale d'environ 3,4 volts et, après une période de décharge de 32 heures, 5 une tension sous charge d'environ 3,3 volts.

REVENDEICATIONS

- 1.- Cathode pour un élément électrochimique, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un élément pris dans l'ensemble constitué par les oxydes des métaux des groupes IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB et VIII, l'oxyde métallique ayant été préparé par traitement thermique d'un composé métallique décomposable correspondant.
- 2.- Cathode selon la revendication 1, dans laquelle le composé métallique décomposable est un oxyde métallique.
- 3.- Cathode selon la revendication 1, dans laquelle le composé métallique décomposable est un sel métallique.
- 4.- Cathode selon la revendication 3, dans laquelle le composé décomposable est pris dans l'ensemble constitué par les nitrates métalliques, les nitrites métalliques, les carbonates métalliques et les sels d'ammonium des oxy-anions des métaux de transition.
- 5.- Cathode selon la revendication 2, dans laquelle l'une des composantes de la cathode comprend V_2O_x ($x \leq 5$) préparé par traitement thermique du vanadate d'ammonium.
- 6.- Cathode selon la revendication 2, dans laquelle l'une des composantes de la cathode comprend Ag_2O_x ($x = 0$ à 1) préparé par traitement thermique du nitrate d'argent.
- 7.- Cathode selon la revendication 1, dans laquelle un premier composé métallique décomposable est mélangé avec un second composé métallique décomposable avant le traitement thermique.
- 8.- Cathode selon la revendication 7, qui comprend un mélange de V_2O_x ($x \leq 5$) et d' Ag_2O_x ($x = 0$ à 1) préparé par traitement thermique d'un mélange de vanadate d'ammonium et de nitrate d'argent.
- 9.- Cathode selon la revendication 1, dans laquelle un premier oxyde métallique préparé par traitement thermique est associé à un second oxyde métallique.
- 10.- Cathode selon la revendication 1, qui comprend en outre un liant approprié.

- 11.- Cathode selon la revendication 10, dans laquelle le liant est du carbone.
- 12.- Cathode selon la revendication 10, dans laquelle le liant est un mélange de carbone et de Téflon.
- 5 13.- Cathode selon la revendication 1, qui comprend en outre un métal des groupes IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB et VIII.
- 14.- Cathode selon la revendication 13, dans laquelle le métal est mélangé avec le composé métallique dé-
- 10 composable avant le traitement thermique.
- 15.- Cathode selon la revendication 13, dans laquelle un oxyde métallique qui a d'abord été préparé par traitement thermique est associé à un métal.
- 16.- Cathode selon la revendication 13, dans laquelle le composé décomposable est un oxyde métallique.
- 15 17.- Cathode selon la revendication 13, dans laquelle le composé métallique décomposable est un sel métallique.
- 18.- Cathode selon la revendication 17, dans laquelle le composé décomposable est choisi dans l'ensemble
- 20 constitué par les nitrates métalliques, les nitrites métalliques, les carbonates métalliques et les sels d'ammonium des oxy-anions des métaux de transition.
- 19.- Cathode selon la revendication 18, dont l'une
- 25 des composantes comprend V_2O_x ($x \leq 5$) préparé par traitement thermique du vanadate d'ammonium.
- 20.- Cathode selon la revendication 18, dont l'une des composantes comprend Ag_2O_x ($x = 0$ à 1) préparé par traitement thermique du nitrate d'argent.
- 30 21.- Cathode selon la revendication 18, dont l'une des composantes comprend un mélange de V_2O_x ($x \leq 5$) et d' Ag_2O_x ($x = 0$ à 1) préparé par traitement thermique d'un mélange de vanadate d'ammonium et de nitrate d'argent.
- 22.- Cathode selon la revendication 13, qui
- 35 comprend en outre un liant approprié.
- 23.- Cathode selon la revendication 22, dans laquelle le liant est du carbone.

24.- Cathode selon la revendication 22, dans laquelle le liant est un mélange de carbone et de Téflon.

25.- Elément électrochimique ayant une anode en un métal du groupe IA de la Classification Périodique, qui peut être oxydé électrochimiquement et former ainsi des ions métalliques dans l'élément lors de la décharge avec formation d'un flux d'électrons dans un circuit électrique extérieur relié à l'élément, et une cathode en une matière à conduction électronique, élément caractérisé en ce qu'il comprend une solution électrolytique à conduction ionique associée à l'anode et à la cathode, et en ce que sa cathode comprend au moins un élément pris dans l'ensemble constitué par les oxydes des métaux des groupes IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB et VIII de la Classification Périodique, l'oxyde métallique ayant été préparé par traitement thermique d'un composé métallique décomposable correspondant.

26.- Elément électrochimique selon la revendication 25, caractérisé en ce qu'il comporte une cathode selon l'une quelconque des revendications 2 à 24.

27.- Elément électrochimique selon la revendication 25, dans lequel la solution électrolytique comprend un sel de métal du groupe IA dissous dans un solvant non aqueux.

28.- Elément électrochimique selon la revendication 27, dans lequel le solvant non aqueux comprend un solvant minéral.

29.- Elément électrochimique selon la revendication 28, dans lequel le solvant non aqueux comprend un solvant organique.

30.- Procédé de fabrication d'une cathode destinée à un élément électrochimique, procédé caractérisé en ce qu'on soumet à un traitement thermique un composé métallique décomposable contenant un métal des groupes IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB et VIII, et on façonne la masse obtenue pour former la cathode.

31.- Procédé selon la revendication 30, dans lequel, pour le traitement thermique, on chauffe le composé

métallique décomposable à une température supérieure à sa température de décomposition.

32.- Procédé selon la revendication 31, dans lequel le traitement thermique dure au moins 24 heures.

5 33.- Procédé selon la revendication 30, dans lequel le composé métallique décomposable est un oxyde métallique.

10 34.- Procédé selon la revendication 30, dans lequel le composé métallique décomposable est un sel métallique.

15 35.- Procédé selon la revendication 34, dans lequel le composé décomposable est pris dans l'ensemble constitué par les nitrates métalliques, les nitrites métalliques, les carbonates métalliques et les sels d'ammonium des oxy-anions des métaux de transition.

36.- Procédé selon la revendication 34, dans lequel le composé métallique décomposable est le vanadate d'ammonium.

20 37.- Procédé selon la revendication 30, dans lequel le composé métallique décomposable est le nitrate d'argent.

25 38.- Procédé selon la revendication 31, dans lequel un premier composé métallique décomposable est mélangé avec un second composé métallique décomposable avant le traitement thermique.

39.- Procédé selon la revendication 38, dans lequel les sels métalliques décomposables sont le vanadate d'ammonium et le nitrate d'argent.

30 40.- Procédé selon la revendication 30, dans lequel le composé métallique décomposable qui a été traité thermiquement est associé à un oxyde métallique avant la formation de la cathode.

35 41.- Procédé selon la revendication 30, dans lequel on ajoute en outre un liant approprié avant de former la cathode.

42.- Procédé selon la revendication 41, dans lequel le liant est du carbone.

43.- Procédé selon la revendication 41, dans lequel le liant est un mélange de carbone et de Téflon.

44.- Procédé selon la revendication 30, dans lequel on ajoute en outre un métal des groupes IB, IIB, 5 IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB et VIII avant de former la cathode.

45.- Procédé selon la revendication 30, dans lequel le métal des groupes IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB et VIII est ajouté au composé métallique décomposable 10 avant le traitement thermique.

46.- Cathode selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle comprend un mélange d'oxyde d'argent-vanadium et d'oxyde de manganèse MnO_x ($x = 1$ à 3).

47.- Cathode selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle comprend un mélange d' Ag_2O_x ($x = 0$ à 1) et d'oxyde de manganèse MnO_x ($x = 1$ à 3) préparé par 15 décomposition simultanée de nitrate d'argent et de nitrate de manganèse.

48.- Cathode selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle comprend de l'oxyde de manganèse MnO_x ($x = 1$ à 3) préparé par décomposition du nitrate de manganèse avec addition ultérieure d' Ag_2O_x ($x = 0$ à 1). 20

49.- Cathode selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle comprend un mélange d'oxyde d'argent Ag_2O_x ($x = 0$ à 1) et d'oxyde de manganèse MnO_x ($x = 1$ à 3) préparé par décomposition de nitrate d'argent en présence d'oxyde de manganèse. 25

50.- Cathode selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'une de ses composantes comprend de l'oxyde de cuivre-vanadium. 30

51.- Cathode selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle comprend un mélange d'oxyde de cuivre-vanadium et d'oxyde de manganèse MnO_x ($x = 1$ à 3).

52.- Cathode selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'une de ses composantes comprend un mélange d'oxyde de cuivre CuO_x ($x = 0$ à 1) et d'oxyde de manganèse MnO_x ($x = 1$ à 3). 35

53.- Élément électrochimique selon la revendication 25, caractérisé en ce qu'il comporte une cathode selon l'une quelconque des revendications 46 à 52.

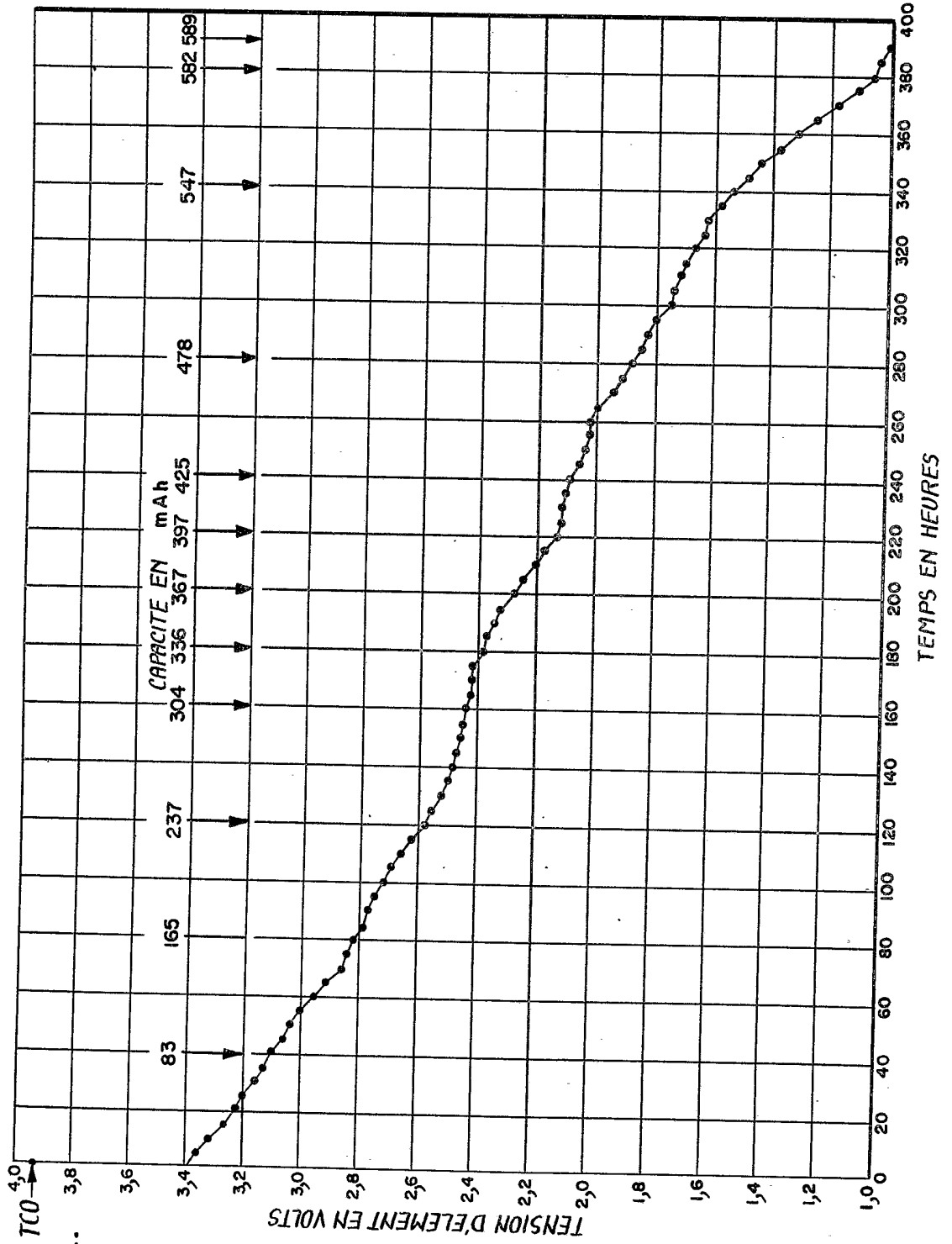
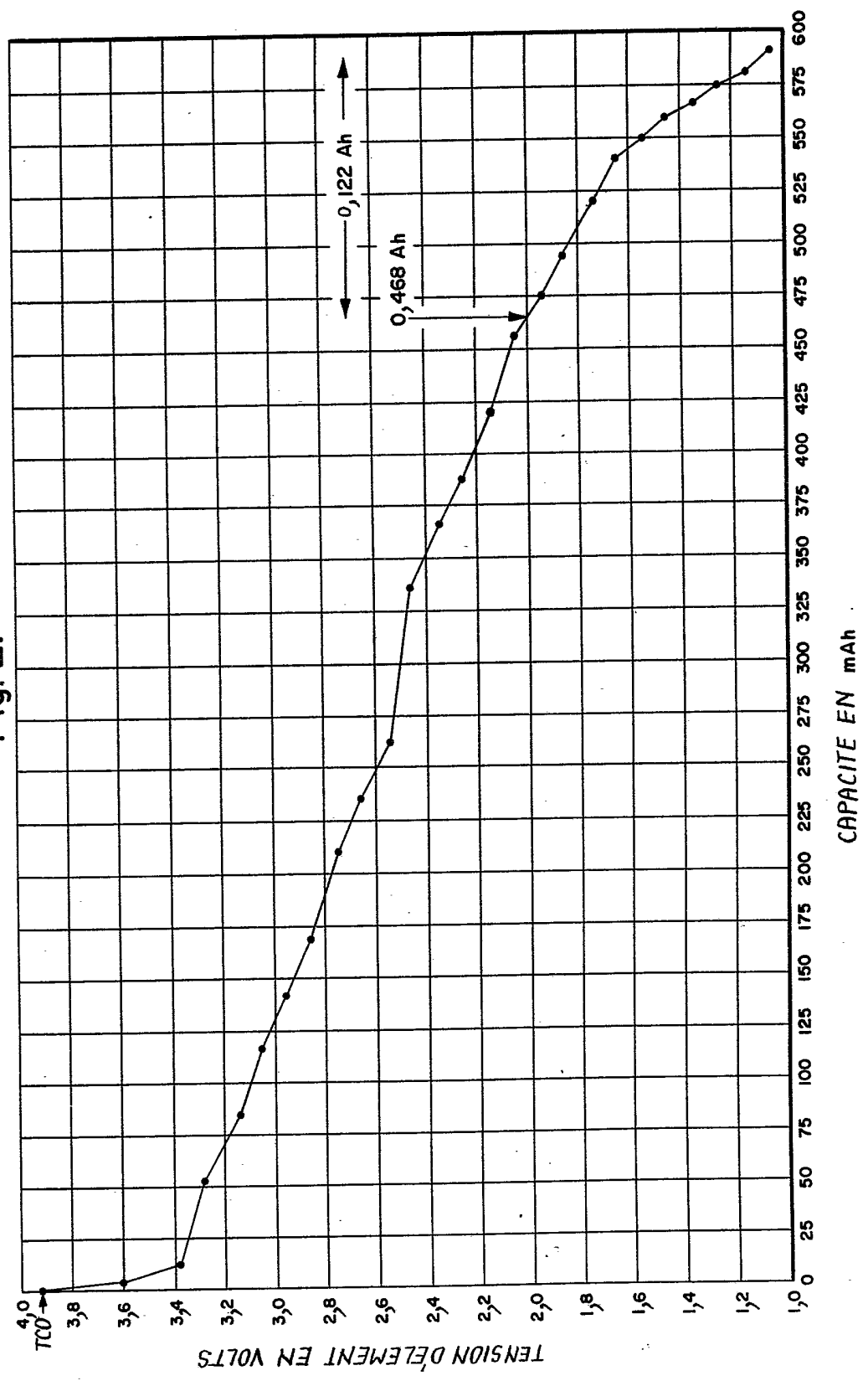


Fig. 1.

TCO

Fig. 2.



3/3

