

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 21023

(54) Pile non aqueuse à anode rechargeable en alliage d'argent.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 M 10/32, 6/14.

(22) Date de dépôt..... 1^{er} octobre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 1^{er} octobre 1979, n° 081,250.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 15 du 10-4-1981.

(71) Déposant : Société dite : DURACELL INTERNATIONAL INC., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Arabinda Narayan Dey.

(73) Titulaire : *idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne des piles électrochimiques et plus particulièrement des piles contenant une anode rechargeable solide contenant un métal alcalin ou alcalino-terreux.

Parmi les piles électrochimiques à haute densité d'énergie, 5 celles contenant des anodes en métaux alcalins ou alcalino-terreux tels que le lithium ont la densité d'énergie par kg la plus élevée. Ces métaux sont cependant fortement réactifs vis-à-vis de l'eau et doivent être utilisés avec des solvants d'électrolyte non aqueux organiques ou inorganiques tels que dioxolanne, dioxyde de 10 soufre et chlorure de thionyle, ces deux derniers faisant également fonction de dépolarisants actifs de la cathode.

La quantité totale d'ampères-heures fournis par une pile peut en général être fortement accrue en utilisant la pile si possible dans un mode secondaire. Dans le mode secondaire, la pile est soumise 15 à une série de cycles décharge-recharge. Comme la pile est rechargée après chaque décharge au lieu d'être jetée, cette pile donne beaucoup plus d'ampères-heures que les piles primaires ou non rechargeables.

Pour qu'une anode en métal alcalin ou alcalino-terreux puisse être utilisée dans un mode secondaire, le métal doit se redéposer sous forme acceptable sur l'anode pendant chaque cycle de re- 20 charge. Ces métaux se déposent sur une anode à partir d'une solution contenant des ions, telle qu'un électrolyte de pile, par le passage d'un courant dans la solution. Mais, dans une pile, un métal d'anode tel que le lithium est normalement électrodéposé sous forme de dendrites et forme sur la surface de l'anode une couche pulvérulente, 25 mousseuse ou adhérent mal, et inactive. Les dendrites qui sont formées pénètrent dans le séparateur de la pile et court-circuitent la pile. Des séparateurs de pile plus forts ne peuvent pas seuls résoudre ce problème, car les dendrites pénètrent éventuellement 30 dans presque n'importe quel séparateur de pile.

Les dendrites ne court-circuitent pas seulement la pile, mais se séparent également de l'anode et deviennent inactives pendant la recharge. On pense que cette séparation se produit à cause de la dissolution préférentielle des bases des dendrites pendant la recharge. 35 La couche métallique pulvérulente ou mousseuse adhérent mal est de manière semblable électriquement moins active en raison de son mauvais contact électrique avec l'anode. De plus, la couche mousseuse crée des limites

de transport de masse, qui altèrent également la capacité de recharge de l'anode.

La déconnexion électrique des dendrites et de la couche mousseuse de l'anode conduit à une diminution de la masse active de l'anode après chaque cycle de décharge-recharge, et éventuellement l'anode devient totalement inactive. La formation de dendrites resterait donc un problème, même avec un séparateur idéal qui pourrait empêcher le court-circuitage interne de la pile.

La capacité de recharge des anodes est exprimée par l'utilisation efficace nette de l'anode qui peut être exprimée par la formule

$$\text{Utilisation efficace nette de l'anode, \%} = \frac{\text{Capacité cumulative de l'anode (Ah)} \times 100}{(\text{Capacité initiale de l'anode, Ah}) + (\text{Capacité cumulative de l'anode, Ah})}$$

Par exemple, dans une pile contenant une anode en lithium et un collecteur de courant de cathode en carbone, l'efficacité de l'anode est d'environ 25 à 30 %. Ce chiffre est faible à cause des problèmes indiqués ci-dessus.

On suppose que la formation des dendrites et de la couche mousseuse résulte de la formation d'un film sur l'anode. Le métal fraîchement déposé étant fortement réactif, il réagit avec l'électrolyte pour former sur l'anode un film isolant mince. Ce film provoque à son tour une distribution irrégulière de la densité de courant, ce qui produit encore un dépôt irrégulier du métal, tel que dendrites et couches non adhérentes. En outre, le film provoque la dissolution préférentielle des bases des dendrites pendant la décharge de la pile, provoquant ainsi le détachement des dendrites elles-mêmes de l'anode.

On a mis au point divers additifs tels que des ions de métaux réductibles par le lithium et capables de former des composés intermétalliques ou alliages riches en lithium, qui sont décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 953 302, afin de réduire la croissance des dendrites. L'efficacité des cycles avec ces additifs, bien qu'élévée, n'est pas encore idéale et une pile contenant ces additifs n'a encore qu'un nombre limité de cycles décharge-recharge possibles. En outre, ces additifs peuvent provoquer une réduction du potentiel de la cellule allant jusqu'à 1,5 V.

Une autre méthode pour réduire le problème des dendrites est décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 002 492. Ce brevet décrit une pile contenant une anode lithium-aluminium. L'anode contient au moins 8 atomes % d'aluminium et la pile utilise des sol-
5 vants choisis, tels que le dioxolanne, pour réduire encore la croissance des dendrites. Cependant, le problème est que, à la recharge, il se forme des composés intermétalliques lithium-aluminium et ces composés intermétalliques lithium-aluminium sont pulvérulents et ne forment pas une feuille continue. En conséquence, le lithium-aluminium
10 doit être maintenu dans une matrice inactive pour pouvoir être utilisé avec succès comme anode rechargeable. L'utilisation de la matrice inactive réduit la densité primaire d'énergie de la pile et augmente la complexité et le coût de fabrication.

Un objet de l'invention est d'améliorer la capacité de
15 recharge des piles secondaires à anodes en métal alcalin ou alcalino-terreux.

Selon l'invention, l'anode de la pile contient une solution solide d'argent avec un métal alcalin ou alcalino-terreux.

On a découvert que le lithium allié à l'argent est spécialement intéressant comme anode efficace pour une pile électro-
20 chimique secondaire. De façon surprenante, lorsqu'on charge la pile, non seulement le lithium ne forme pas à un degré défavorable de dendrites ou de couche mousse active, mais le lithium redéposé maintient une anode alliée à structure résistante.

25 Comme l'anode est solide pendant le fonctionnement de la pile de l'invention, la pile est normalement maintenue au-dessous d'environ 150°C, qui est la température de fusion la plus basse possible d'un alliage lithium-argent. On a précédemment utilisé dans des piles électrochimiques des alliages lithium-argent à l'état fondu,
30 l'argent étant ajouté pour réduire le point de fusion du lithium. En conséquence, les alliages fondus utilisés précédemment étaient maintenus à une température supérieure à 150°C.

D'autres métaux alcalins et alcalino-terreux, tels que le sodium et le béryllium, sont également capables de former des
35 solutions solides avec l'argent pendant la recharge de l'anode. Ces alliages font également partie de l'invention et peuvent être utilisés à l'état solide dans les piles secondaires selon l'invention.

L'anode alliée peut être fabriquée par dépôt électrolytique du lithium sur une électrode pleine ou poreuse contenant de l'argent à des températures inférieures à environ 150°C, point de fusion de l'alliage. Lors du dépôt électrolytique, les ions lithium présents dans l'électrolyte fixent à nouveau des électrons et s'allient spontanément avec le composant argent de l'anode. Le taux maximal d'alliage pendant le dépôt électrolytique, avec les électrolytes connus actuellement, est d'environ 1 mA/cm² de surface spécifique réelle. En conséquence, on préfère des supports poreux à forte surface spécifique, en particulier, puisqu'à des taux de dépôt dépassant la surface spécifique disponible le lithium forme des dendrites et des couches pulvérulentes non adhérentes. A ces taux, le lithium se dépose plus rapidement qu'il ne s'allie avec l'argent, le lithium non allié apparaissant sous forme de dendrites.

15 Lors de la recharge, l'alliage lithium-argent fraîchement formé, qui est une solution solide, conserve son intégrité physique sans se dégrader en une poudre, comme cela se produit avec certains composés intermétalliques du lithium, tels que le lithium-aluminium. Puisque l'alliage lithium-argent reste sous forme d'une
20 feuille continue, une matrice est généralement inutile, d'où une densité d'énergie primaire accrue et un coût réduit.

De plus, puisque la solution solide lithium-argent conserve son intégrité structurelle pendant l'utilisation, la pile contenant cet alliage peut être assemblée à l'état déchargé, en utilisant initialement une anode en argent et un sel de lithium comme électrolyte.
25 Lorsque la pile est initialement chargée, les ions lithium se déposent sur l'anode en argent et le lithium s'allie avec l'argent pour former une pile chargée. L'anode en argent est de préférence poreuse, pour augmenter la surface spécifique de l'anode et le taux d'alliage. Lors
30 de la décharge de la pile, l'anode en argent poreux réapparaît puisque l'argent ne se dissout pas dans l'électrolyte comme le fait le lithium.

Il est souhaitable de fabriquer une pile déchargée, puisque ceci élimine le stockage et la manipulation du lithium ou d'autres métaux alcalins ou alcalino-terreux fortement réactifs. La quantité
35 de lithium ou de métaux alcalins ou alcalino-terreux en solution dans l'électrolyte de la pile déchargée doit être suffisante pour former

l'anode désirée lors de la charge totale de la pile. Cette anode doit contenir au moins environ 10 % de métal. La quantité préférée de lithium présent dans l'anode lors de la charge complète est d'environ 50 à 80 % en poids.

5 Si l'on désire une pile initialement chargée, on forme de préférence la solution solide lithium-argent ou une autre solution solide de métal alcalin ou alcalino-terreux et d'argent, par fusion du métal et de l'argent, puis mélange énergique des liquides fondus. Par refroidissement, il se produit une solution solide uniforme. Ce
10 mode opératoire doit être mis en oeuvre en atmosphère inerte sèche pour éviter une réaction défavorable du lithium réactif avec l'environnement.

La quantité de lithium présente peut varier d'environ 10 à presque 100 % en poids, les avantages de l'invention diminuant
15 lorsque l'on s'approche de l'une ou l'autre extrémité de cette gamme, la quantité préférée de lithium étant de 50 à 80 % en poids. On a trouvé de façon inattendue que le plus fort pourcentage d'utilisation de l'anode sans formation de dendrites a lieu à environ 50 à 80 % en poids de lithium, dans l'anode. Ceci se produit bien que l'on s'attende
20 à ce que des quantités accrues d'argent augmentent l'efficacité des cycles.

L'alliage lithium-argent de l'invention peut être utilisé dans une pile sous forme d'une feuille sensiblement continue ou avec un support conducteur facultatif pour augmenter la porosité. L'alliage
25 peut être utilisé comme anode dans une pile primaire ou secondaire et avec les mêmes électrolytes et les mêmes cathodes que le lithium pur utilisé précédemment.

Des piles acceptables comportent une solution d'électrolyte, contenant de préférence des cations lithium, dissous dans un liquide non
30 aqueux qui agit à la fois comme dépolarisant et comme solvant de l'électrolyte, et un collecteur de courant de cathode conducteur inerte. Les liquides convenables qui peuvent être utilisés comme dépolarisant et solvant d'électrolyte comprennent les oxyhalogénures liquides inorganiques ou organiques, les oxydes non métalliques liquides, les
35 halogénures non métalliques liquides et leurs mélanges. Des exemples préférés de ces dépolarisants liquides comprennent, mais sans limitation, l'oxychlorure de phosphore (POCl_3), l'oxychlorure de sélé-

nium (SeOCl_2), le dioxyde de soufre (SO_2), le trioxyde de soufre (SO_3), l'oxytrichlorure de vanadium (VOCl_3) et le chlorure de thionyle (SOCl_2).

- Chacun des composés ci-dessus peut être utilisé en combinaison avec chacun des autres ou séparément, ou bien avec le chlorure de thionyle (5) (SOCl_2) comme dépolarisant. Chacun des composés ci-dessus, soit seuls soit comme cosolvants, dissout un soluté convenable de l'électrolyte.

- Le dépolarisant liquide et les solvants d'électrolyte utiles selon l'invention ne sont pas limités à ceux énumérés ci-dessus, et peuvent comprendre d'autres dépolarisants connus ou qui se (10) sont révélés utiles avec des piles contenant une anode métallique en lithium ou en métal alcalin ou alcalino-terreux. Des exemples de ces autres dépolarisants sont décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 926 669, 3 578 500 et 4 156 058, cités ici à titre de référence.

- Des solvants inorganiques ou organiques non aqueux, qui ne (15) réagissent pas défavorablement avec l'anode, la cathode et le dépolarisant, peuvent également être utilisés dans la pile de l'invention en plus du dépolarisant liquide et du solvant d'électrolyte. Ces solvants organiques comprennent, mais sans limitation, les nombreux (20) solvants connus tels qu'esters, de préférence le carbonate de propylène, éthers, de préférence le tétrahydrofurane, aldéhydes, cétones, nitriles et amides. Sont également intéressants les solvants organiques comprenant ceux décrits ci-dessus dans lesquels est dissous du dioxyde de soufre.

- Les solutés d'électrolyte utiles selon l'invention comprennent (25) les bases de Lewis de formule générale $A_m B_n$, dans laquelle A est un élément choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium, le césium, le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum et les métaux de terres rares, et B est un élément choisi parmi le (30) fluor, le chlore, le brome, l'iode et l'oxygène. En outre, les solutés les plus intéressants ont de gros anions qui sont stables à l'oxydation et à la réduction.

- D'autres solutés préférés comprennent les acides de Lewis, (35) tels que chlorure d'aluminium, combinés avec un halogénure métallique tel que le chlorure de lithium. Les solutés contenant du lithium sont préférés et comprennent entre autres les tétrachloroaluminates

de lithium, le perchlorate de lithium et le chlorure de lithium-aluminium.

Les cathodes utiles avec les dépolarisants liquides sont les collecteurs de courant métalliques conducteurs inertes vis-à-vis de l'anode, des solutés d'électrolyte, du dépolarisant et des solvants le cas échéant. Les matériaux collecteurs pour cathode utilisables comprennent les métaux alcalino-terreux tels que le béryllium, les métaux du groupe IIIA tels que l'aluminium, les métaux du groupe IVA tels que l'étain, les métaux du groupe V tels que l'antimoine, les métaux de transition tels que le nickel et les métaux des terres rares tels que le lanthane. La cathode non consommable préférée est une matière carbonée pressée sur une grille métallique décrite ci-après.

Dans un autre mode de mise en oeuvre, l'anode de l'invention est utilisée dans une pile en combinaison avec un soluté d'électrolyte dissous dans un solvant non aqueux et avec une cathode active. Le soluté contient de préférence un cation lithium et le solvant est de préférence organique. Les solutés et solvants convenables sont les mêmes que décrits ci-dessus pour les piles utilisant des dépolarisants liquides et des collecteurs de courant de cathode inertes.

Les cathodes actives préférées comprennent celles utilisées actuellement avec les anodes en lithium ; on peut citer, mais sans limitation, les oxydes métalliques actifs, les chalcogénures de métaux de transition et les halogénures métalliques, les chromates métalliques, les sulfates dichalcogénures métalliques, les permanganates métalliques et le trioxyde de chrome et les composés d'insertion du graphite. Les cathodes actives préférées comprennent le pentoxyde de vanadium (V_2O_5), le trioxyde de molybdène (MoO_3), le chromate d'argent (Ag_2CrO_4), le chromate mercurieux ($HgCrO_4$) et le disulfure de titane (TiS_2).

La tension en circuit ouvert d'une pile utilisant l'anode lithium-argent de l'invention est sensiblement la même que celle d'une pile semblable avec une anode en lithium pur. A la décharge, l'anode en alliage a une tension de décharge d'environ 0,25 V de moins qu'une pile semblable avec anode en lithium pur.

La capacité énergétique totale de l'anode est réduite par la présence de l'argent qui déplace une partie du lithium.

L'argent est relativement inactif et ne se décharge pas contre les cathodes couramment utilisées avec les anodes en lithium. La réduction de capacité est faible dans les modes de mise en oeuvre préférés de l'invention, en raison du fait que la proportion atomique de l'argent présent dans l'anode est faible par rapport à celle du lithium présent et la capacité de l'anode dépend du rapport atomique du lithium à un éventuel matériau inerte, non pas du rapport pondéral.

L'argent, en raison de son poids atomique élevé par rapport à celui du lithium, augmente le poids de l'anode, mais, comme l'anode ne représente qu'un faible pourcentage du poids total d'une pile, l'augmentation de poids de la pile est insignifiante. La densité énergétique de la pile n'est alors pas diminuée de façon notable par l'addition d'argent dans l'anode.

Bien que la quantité de dendrites produites à la surface de l'anode à la recharge soit faible, cette formation de dendrites peut encore être réduite en déchargeant seulement partiellement l'anode pendant chaque cycle de décharge-recharge. La faible profondeur de décharge n'épuise le lithium qu'en surface. Donc, à la recharge, les ions lithium ont seulement besoin de se redéposer et de s'allier sur la surface de l'anode, au lieu d'avoir à pénétrer en profondeur dans l'anode. Comme le lithium se dépose et s'allie facilement sur la surface extérieure de l'anode, la quantité de lithium non alliée, c'est-à-dire de lithium dendritique présent sur la surface de l'anode, est ainsi réduite.

L'utilisation efficace nette de l'anode peut également être augmentée par incorporation dans la pile de couches multiples d'un séparateur, ou de plusieurs couches différentes de séparateurs. Les séparateurs appropriés comprennent ceux généralement utilisés dans les piles électrochimiques contenant une anode de lithium. Des exemples de matériaux pour séparateurs comprennent la céramique, le verre, la cellulose et diverses matières plastiques ayant de faibles dimensions de pores.

Le tableau et les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

Le tableau montre la variation de l'utilisation efficace nette du lithium de l'anode lorsqu'on effectue diverses modifications dans une pile. La pile a une anode de lithium, un électrolyte composé

d'un mélange de sels de lithium, de dioxyde de soufre, d'acétonitrile et de carbonate de propylène et un collecteur de courant cathodique comprenant du charbon pressé sur une grille de métal expansé.

La pile 1 du tableau ci-après est une pile primaire avec
5 anode en lithium, un électrolyte consistant en une solution de perchlorate de lithium 1M et un séparateur monocouche. Cette pile a une efficacité d'environ 25-30 %.

La pile 2 est semblable à la pile 1, mais contient un
séparateur multicouche au lieu de la couche unique trouvée dans la
10 pile 1. En outre, la pile 2 contient une solution de perchlorate de lithium 3M au lieu de la solution 1M dans la pile 1. Ce nouveau séparateur réduit les problèmes de court-circuit associés à la formation de dendrites dans la pile 1. En outre, l'augmentation de la concentration en ions lithium dans le rapport 3 réduit les problèmes de transport
15 de masse associés à la couche mousseuse qui se forme sur l'anode. La combinaison de ces deux améliorations augmente l'efficacité de la pile jusqu'à 65-70 %.

Dans la pile 3, le lithium est pressé sur des supports poreux inertes en nickel et en acier inoxydable, tandis que l'on
20 maintient les conditions existant dans la pile 2. Il n'y a pas d'amélioration de l'efficacité de la pile 3. A partir de ce résultat, on peut voir que le fait d'avoir une anode en lithium pur plus poreux n'augmente pas en soi la capacité du lithium à être une meilleure anode secondaire.

La pile 4 a été faite en ajoutant une quantité d'ions de
25 calcium à l'électrolyte de la pile 2. Cet additif est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 953 302. Les ions calcium se déposent avec le lithium sur l'anode de lithium pendant la recharge. La pile résultante a une efficacité de 70 à 75 %. Le dépôt conjoint
30 des ions calcium augmente la capacité de recharge de l'anode de lithium.

La pile 5 est semblable à la pile 2 par sa construction, mais contient une anode en alliage selon l'invention composée de 65 % en poids de lithium et 35 % en poids d'argent. On trouve que l'efficacité de la cellule 5 est de 80-82,5 % par rapport à une profondeur
35 d'utilisation de l'anode, par cycle, de 5-10 % de la capacité initiale de l'anode. Bien que l'efficacité de la pile 5 soit seulement de 8 % supérieure à celle de la pile 4, le nombre de cycles de décharge-

- recharge pendant lesquels une pile fonctionne augmente de manière exponentielle avec l'augmentation de l'utilisation efficace du lithium de l'anode. Donc, une augmentation de 8 % seulement entraîne presque un doublement du nombre de cycles de décharge-recharge que la
5. pile peut accomplir avec succès.

Le présent exemple illustre la construction de la pile 5 du tableau.

EXEMPLE 1

- L'anode de la pile est fabriquée par fusion de
- 10 65% en poids de lithium et 35% en poids d'argent dans une boîte à sec en atmosphère inerte. On équilibre l'alliage à une température de 50°C au-dessus du point de fusion de l'alliage pendant 12 h. On coule ensuite l'alliage dans une plaque et on refroidit. On presse ensuite la plaque refroidie pour former une feuille de 0,8 mm
- 15 d'épaisseur, qui est ensuite chargée sur une grille en nickel préalablement découpée. L'anode terminée a des dimensions de 19 x 4,1 cm avec une épaisseur de 0,8 mm et un poids de 5 g.

- L'électrolyte de la cellule est préparé en mélangeant 7 volumes d'acétonitrile avec 3 volumes de carbonate de propylène.
- 20 On fait ensuite barboter du dioxyde de soufre dans le mélange jusqu'à saturation ; on trouve qu'il se dissout environ 50 g de dioxyde de soufre par 100 ml du mélange. On ajoute ensuite suffisamment de perchlorate de lithium LiClO_4 pour obtenir une solution 3M.

- Le collecteur de courant cathodique est fabriqué par pressage de carbone sur une grille en aluminium. Le collecteur de courant
- 25 terminé a des dimensions de 7,5 x 3,8 cm avec une épaisseur de 0,4 mm et un poids de 1,2 g.

- La pile est construite en plaçant l'anode sur le collecteur de courant cathodique, les deux étant séparées par une feuille
- 30 de polypropylène poreux de 0,12 mm d'épaisseur. L'anode et la cathode sont placées dans un récipient et on ajoute suffisamment d'électrolyte pour les recouvrir. Comme la capacité du collecteur de courant cathodique est inférieure à celle de l'anode, la pile est limitée par la cathode.

- 35 La pile construite comme ci-dessus a une tension en circuit ouvert de 2,5 V et une capacité nominale de 1 Ah lorsqu'elle

fonctionne à température ambiante et sous la pression atmosphérique. L'anode ainsi construite a une capacité de 11,8 Ah. La pile est déchargée à 2,0 V et rechargée à 3,8 V. Ceci donne une profondeur de décharge de 8,5 %. La pile est rechargée à une densité de courant de 0,635 mA par cm² de l'anode. La pile peut passer 55 cycles avant de ne plus produire une tension de décharge de 2,0 V ; à ce moment, on considère que la pile ne fonctionne plus. La pile réalise une utilisation efficace nette de l'anode de 82,5 %.

TABEAU

10 Efficacité de l'anode en lithium obtenue dans les piles rechargeables Li/SO₂ fonctionnant dans une configuration limitée d'électrolyte

	Pile	Utilisation efficace nette du lithium (%) [*]
	1	25-30
15	2	65-70
	3	65-70
	4	70-75
	5	80-82,5

* Capacité cumulative

20
$$\frac{\text{Capacité initiale de l'anode} + \text{capacité cumulative, Ah}}{\text{Capacité initiale de l'anode}} \times 100$$

La profondeur d'utilisation de l'anode par cycle par rapport à la capacité initiale de l'anode est de 5-10 % dans les piles expérimentales conduisant aux résultats du tableau ci-dessus.

25 EXEMPLES 2 et 3

On fabrique des piles conformément à l'exemple 1, mais en utilisant du sodium ou du béryllium dans la formation de la solution solide. On soumet les piles aux essais de manière semblable et on trouve qu'elles ont une efficacité à peu près semblable.

30 Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'illustration et que l'homme de l'art pourra y apporter des modifications sans sortir du cadre de l'invention.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Pile électrochimique secondaire, contenant une anode solide, un électrolyte et une cathode associé pour fonctionner avec ladite anode, caractérisée en ce que l'anode contient une solution
- 5 solide d'argent avec un métal choisi parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux, ledit métal étant capable de former une solution solide avec ladite anode lors de la recharge de ladite anode.
2. Pile selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit métal est choisi parmi le lithium, le sodium et le béryllium.
- 10 3. Pile selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la solution solide contient entre environ 50 et 80 % en poids dudit métal et le reste d'argent.
4. Pile selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisée en ce que l'électrolyte est un liquide non aqueux contenant un dépolarisant
- 15 liquide et la cathode est un collecteur de courant inerte.
5. Pile selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'électrolyte contient au moins un soluté d'électrolyte et au moins un solvant non aqueux qui ne réagit pas de manière défavorable avec l'anode, la cathode et le soluté, et en ce que la cathode est
- 20 active.
6. Procédé pour améliorer la capacité de recharge d'une pile électrochimique secondaire qui contient une anode solide comprenant un métal alcalin ou alcalino-terreux capable de former une solution solide avec ladite anode lors de sa recharge, ledit procédé
- 25 étant caractérisé en ce que ledit métal est allié avec de l'argent.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit métal est un lithium.