

Nouveau type de piles Leclanché

J. AUGUSTYNSKI*, F. DALARD ET J. Y. MACHAT

(*ENSI Electrochimie et Electrometallurgie*) Institut National Polytechnique de Grenoble, France

Received 26 July 1971

Les performances du couple Zn/MnO₂ sont étudiées avec un nouvel électrolyte Mg(ClO₄)₂-Mg(OH)₂. Les principales améliorations apportées, par rapport à la pile Leclanché traditionnelle, concernent la conservation à chaud et la puissance spécifique.

Les caractéristiques des piles ainsi réalisées (dans le format de taille R6) sont:

- 1,42 V de tension au repos
- 15% de perte de capacité après 4 mois de stockage à 60°C
- Amélioration du rendement du bioxyde de manganèse aux forts régimes de décharge continus
- Palier de décharge plus plat.

The performances of the couple Zn/MnO₂ have been studied with a new electrolyte Mg(ClO₄)₂-Mg(OH)₂. The principal improvements introduced, with respect to the traditional Leclanché cell, concern the ability to retain capacity when stored at high temperatures and the specific power.

The characteristics of the cells thus achieved (in the form of the R6 type of cell) are:

- 1.42 V for the rest potential
- only 15% of loss of capacity after 4 months of storage at 60°C
- improvement in the efficiency of the manganese dioxide during continuous discharge at high current
- flatter discharge level.

Introduction

Malgré les importants progrès réalisés par la pile Leclanché classique (MnO₂/NH₄Cl, ZnCl₂/Zn), ses performances restent encore insuffisantes pour un certain nombre d'utilisations. Ces points faibles sont, en particulier, la capacité de stockage, surtout à température élevée, et le rendement de décharge aux forts régimes continus.

On reconnaît généralement que la perte de capacité de la pile Leclanché au cours du stockage provient de l'évaporation de l'eau [1] et de la consommation du bioxyde de manganèse par les substances organiques du gel.

Le problème du stockage prolongé est étroitement lié à celui de la formation de gaz à l'intérieur de la pile, à la suite de l'instabilité thermodynamique de certains de ses éléments.

* Université de Genève, Institut d'Electrochimie Appliquée.

Dans le cas de la pile Leclanché, les gaz proviennent essentiellement de la corrosion du zinc (H₂) et de l'oxydation des substances organiques du gel (CO₂) [2]. La formation d'une partie de CO₂ est également attribuée au bioxyde de manganèse [3]. Le dégagement gazeux rend impossible la fabrication de piles entièrement scellées et constitue ainsi indirectement la cause de leur détérioration pendant le stockage.

L'autre défaut important de la pile Leclanché traditionnelle est celui de la faible puissance spécifique. Il s'agit d'un problème d'actualité car beaucoup d'applications, surtout récentes, imposent aux piles de forts régimes de décharge et cette tendance va encore s'accroître. Or, à fort régime, la pile Leclanché fonctionne relativement mal, la capacité fournie ne dépassant pas 25-40% de la valeur théorique. Ces limitations provenant de la cinétique de décharge de MnO₂ [4] sont à attribuer à la nature de l'électro-

lyte constitué par le mélange de NH_4Cl et ZnCl_2 .

Nos études sur le comportement anodique du zinc en milieux tamponnés faiblement basiques [5] nous ont amené à tester une série de nouveaux électrolytes pour le système $\text{MnO}_2\text{-Zn}$. Ces solutions, de pH compris entre 8–12, permettent une excellente conservation du zinc. La figure 1 montre que dans ce domaine de pH la vitesse de corrosion du zinc passe effectivement par un minimum.

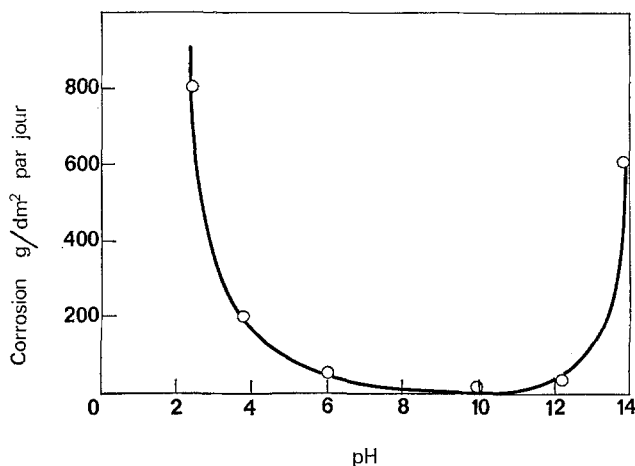


Fig. 1. Vitesse de corrosion en fonction du pH.

Nous nous sommes orientés vers le type de tampon basé sur l'équilibre $\text{M}^{2+}/\text{M}(\text{OH})_2$. (M symbolise ici un métal alcalino-terreux). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des solutions de perchlorate de magnésium contenant en excès de l'hydroxyde correspondant. La présente note résume les principales caractéristiques de la pile $\text{MnO}_2/\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2, \text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Zn}$ en les comparant avec celles de la pile Leclanché du commerce.

Préparation des Piles

Tous les essais ont été effectués avec des piles de format R6 (normalisé) construites avec des godets de fabrication courante et du bioxyde de manganèse électrolytique. L'électrolyte est composé de 1,5 M/l de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ et d'une certaine quantité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en suspension. La masse cathodique est préparée à partir d'un mélange sec contenant 87% de MnO_2 , 10% de noir d'acé-

tylène, 3% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et par l'addition de $0,43 \text{ cm}^3/\text{g}$ de l'électrolyte.

Environ 8 g de l'aggloméré constituant l'électrode positive est entouré d'un séparateur et placé à l'intérieur du godet de zinc, contenant de l'électrolyte libre et une rondelle de fond (au cours de cette opération, le séparateur* s'imbibe d'électrolyte par capillarité. Un crayon de graphite est enfoncé dans l'axe de la pile; celle-ci est ensuite fermée avec une rondelle et scellée avec une résine.

Caractéristiques de Fonctionnement

A. Décharges en régime continu

La fem des éléments ainsi obtenus est de 1,42 V en moyenne, donc inférieure à celle de la pile Leclanché traditionnelle (1,6 V pour une pile neuve). Cette différence est largement compensée par la forme beaucoup plus plate du palier de décharge de l'élément utilisant le nouvel électrolyte. Les figures 2 à 5 montrent les courbes de décharge en régime continu de l'élément R6 décrit, sur les résistances de 20, 30, 60 et 160 ohms respectivement.

A titre de comparaison, nous avons également fait figurer les courbes de décharge de la pile Leclanché du commerce (l'élément R6S fabriqué par CGE France).

* Le séparateur est en nylon non tissé (du genre utilisé dans les piles alcalines), et absorbe environ $0,04 \text{ cm}^3$ d'électrolyte par cm^2 .

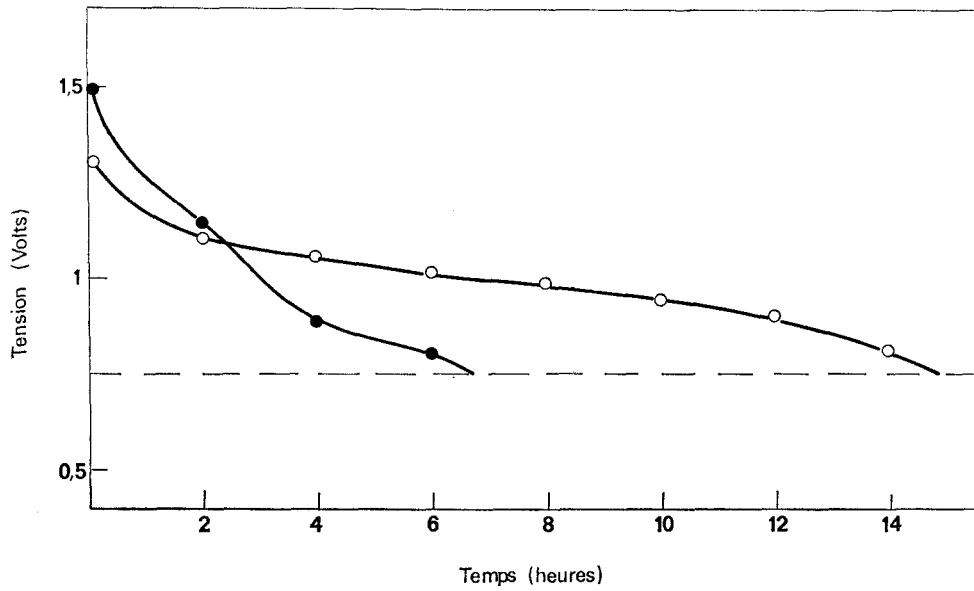


Fig. 2. Courbes de décharge comparées d'une pile au perchlorate de magnésium et d'une pile type Leclanché sur 20 ohms.

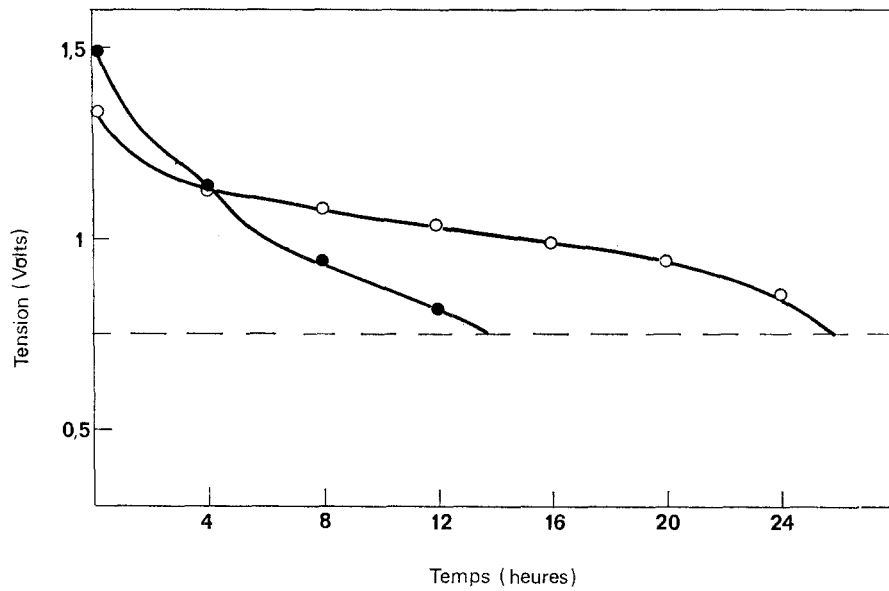


Fig. 3. Courbes de décharge comparées d'une pile au perchlorate de magnésium et d'une pile type Leclanché sur 30 ohms.

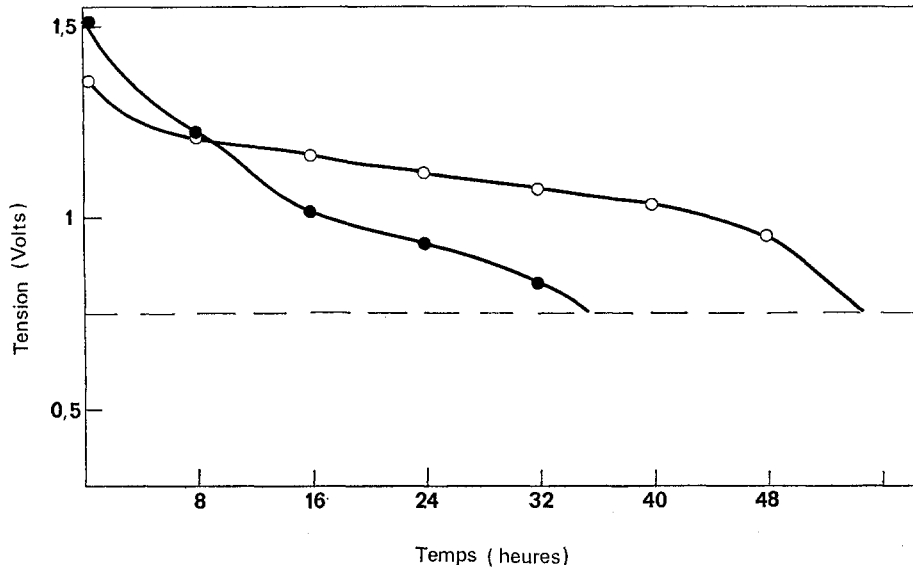


Fig. 4. Courbes de décharge comparées d'une pile au perchlorate de magnésium et d'une pile type Leclanché sur 60 ohms.

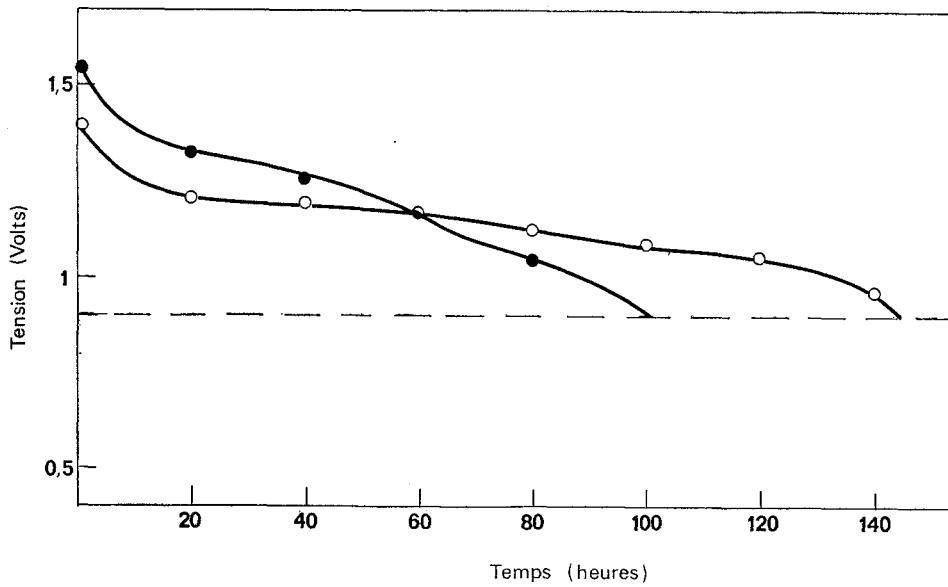


Fig. 5. Courbes de décharge comparées d'une pile au perchlorate de magnésium et d'une pile type Leclanché sur 160 ohms.

Malgré sa fem initiale plus basse, la pile $\text{MnO}_2/\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Zn}$ fournit dans tous les cas une capacité plus grande; sa supériorité est particulièrement évidente aux forts régimes de décharge (20 et 30 ohms) où l'accroissement de capacité atteint 80–100%. Pour un régime de décharge moyen (160 ohms) amélioration reste encore appréciable, environ 50%.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus en indiquant les rendements faradiques du bioxyde de manganèse.

Essais de décharge (régime continu) de l'élément $\text{MnO}_2/\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Zn}$

Résistance d'utilisation (Ω)	20	30	60	160
Tension d'arrêt (V)	0,75	0,75	0,75	0,9
Capacité (Ah)	0,75	0,87	1,01	1,03
Rendement de MnO_2 (%)	59	68	79	81

Aux régimes intermittents de décharge, plus favorables à la pile Leclanché classique, les capacités obtenues sont comparables, avec l'avantage d'une tension plus constante pour l'élément au perchlorate de magnésium.

B. Conservation de la capacité après stockage

Pour les essais de conservation de l'élément au perchlorate de magnésium, nous avons choisi la température de 60°C, où la détérioration de la pile Leclanché ordinaire est déjà très rapide (elle s'auto-décharge complètement au bout de trois mois en moyenne).

La figure 6 représente les courbes de décharge (sur 60 ohms—régime continu) d'une série de piles $\text{MnO}_2/\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Zn}$ stockées à 60°C. La perte de capacité par rapport à une pile neuve est d'environ 9% après 1 mois et de 15% après 4 mois de conservation. Ces résultats, obtenus des piles préparées au laboratoire, peuvent certainement être encore améliorés par des techniques de fabrication plus appropriées. En effet, les mesures de corrosion du zinc conduites parallèlement ont montré que le dégagement d'hydrogène est pratiquement nul même à 60°C et au bout de plusieurs mois. D'autre part, l'absence des produits gélifiants élimine une deuxième source importante de dégagement gazeux (CO_2).

Rien donc ne s'oppose en principe à la fabrication des piles entièrement scellées, possédant une excellente capacité de stockage.

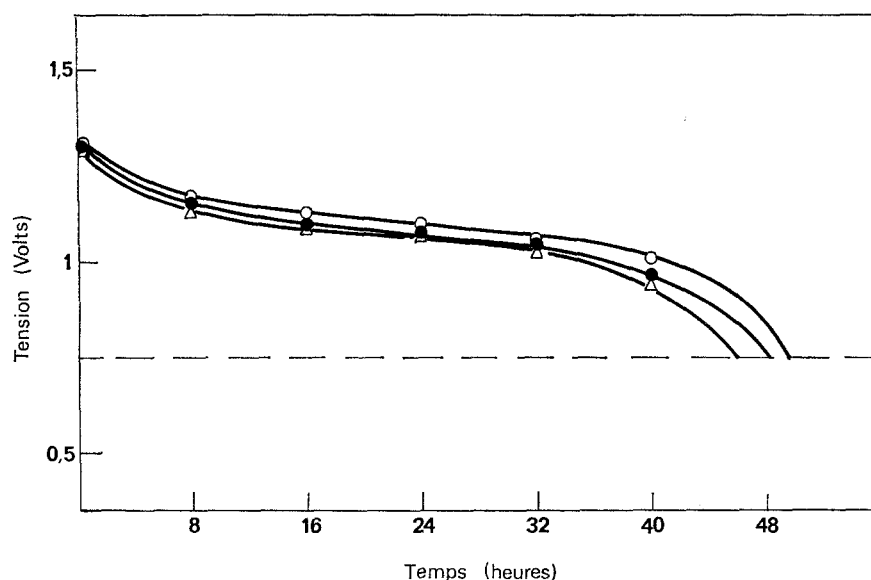


Fig. 6. Courbes de décharges de piles au perchlorate de magnésium conservées à 60°C 1 mois et 4 mois.

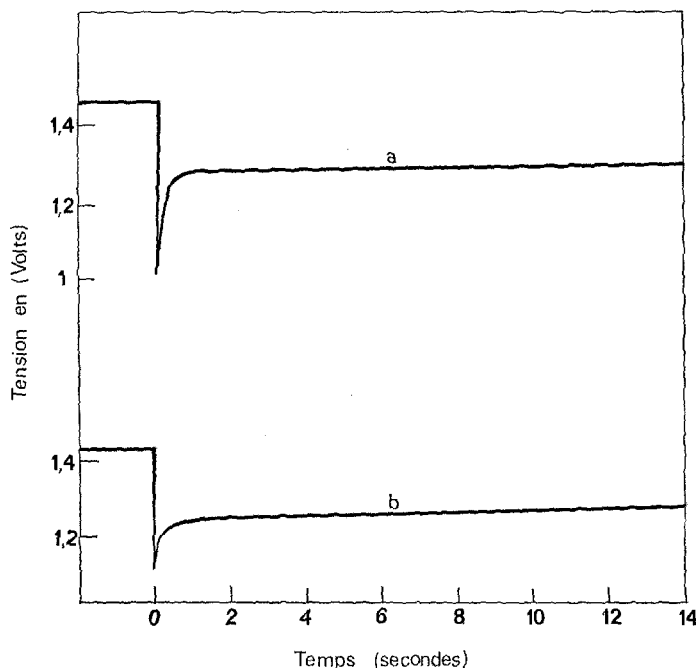


Fig. 7. Courbe de démarrage sur 60 ohms d'une pile stockée
 a) courbe (a) 1 an à 25°C
 b) courbe (b) 4 mois à 60°C

C. Retard de mise en service (delay time)

Le retard dans l'obtention de la tension nominale au début de la décharge constitue souvent la contre-partie des améliorations apportées dans le domaine de la conservation de piles. Ce retard, pouvant atteindre plusieurs dizaines de secondes pour les piles stockées depuis quelques mois, limite sérieusement leur champ d'application.

Après de nombreux essais préliminaires, cet inconvénient a pu être évité dans la version définitive de la pile $\text{MnO}_2/\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Zn}$. La figure 7 représente le début de décharge ($R=60$ ohms d'une pile stockée 1 an à température ambiante (courbe a) et d'une autre conservée 4 mois à 60°C (courbe b). Dans les deux cas, la chute initiale de la tension est inférieure à 0,4 V (par rapport à la fem) et le palier de décharge est atteint après 1 seconde en moyenne.

Conclusions

Nous venons de présenter les principales propriétés d'une nouvelle pile du type Leclanché. Ces résultats correspondent à un net progrès par

rapport à la pile MnO_2/Zn traditionnelle, les améliorations les plus importantes concernant la capacité de stockage et la puissance spécifique. L'ensemble des performances de la pile $\text{MnO}_2/\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Zn}$ et en particulier le fonctionnement en régime discontinu, les essais de conservation à 20°C et 45°C et le comportement à froid feront prochainement l'objet d'un rapport détaillé.

Remerciements

Nous remercions la Direction des Recherches et Moyens d'Essais qui a financé en partie cette étude par le contrat n° 70-34-063-00-480-75-01.

Bibliographie

- [1] G. W. Vinal, 'Primary Batteries', p. 126, John Wiley & Sons, Inc., New York (1950).
- [2] F. Aufenast et J. Muller, 'Proceedings of the 3rd International Symposium on Batteries', p. 335, Edited by Collins, Pergamon Press, Oxford (1963).
- [3] P. Rüetschi, *J. Electrochem. Soc.*, **114** (1967) 301.
- [4] A. Era, *J. Electrochem. Soc. Japan*, **36** (1968) 133.
- [5] J. Augustynski, F. Dalard et J. C. Sohm, à paraître dans *Corrosion Sci.*