

Nouveau type de piles Leclanché. II. Etude en regime fort intermittent

F. DALARD, B. LE GORREC, J. Y. MACHAT, J. GUITTON

E.N.S.E.E.G. Domaine Universitaire, BP 44, 38401 St. Martin d'Hères, France

Received 3 January 1975

Les améliorations apportées par l'électrolyte $Mg(ClO_4)_2 + Mg(OH)_2$ à la conservation et au rendement du couple $Zn-MnO_2$ lors de décharges continues sont contre-balancées par de mauvaises performances aux régimes forts intermittents. Il est montré ici que, ni MnO_2 , ni la résistance interne de la pile n'en sont responsables, mais que la dépassivation du zinc est insuffisante avec l'ion ClO_4^- seul. La présence d'ion Cl^- améliore de façon sensible cette dépassivation. Un mélange $ClO_4^- + Cl^-$ doit réaliser un bon compromis entre la conservation et les performances en régimes forts intermittents.

The improvements contributed by the electrolyte $Mg(ClO_4)_2 + Mg(OH)_2$ to the preservation and to the efficiency of the couple $Zn-MnO_2$ during continuous discharge are counter-balanced by bad performances for heavy intermittent discharges. It is shown here that neither MnO_2 nor the internal resistance of the battery were responsible, but that the depassivation of the zinc is insufficient with the ClO_4^- ion alone. The presence of Cl^- ion sensibly improves the depassivation. A mixture of ClO_4^- and Cl^- ought to give a good compromise between preservation and performance during heavy intermittent discharges.

1. Introduction

Nous avons montré dans un précédent article [1] les performances du couple $Zn-MnO_2$ dans l'électrolyte $Mg(ClO_4)_2-Mg(OH)_2$. Les principales améliorations apportées par rapport à la pile Leclanché traditionnelle sont la conservation, particulièrement à chaud et le rendement de la décharge aux régimes forts continus. Cependant, pour les régimes forts intermittents ($5\ \Omega - 10\ mA$ $24\ h^{-1}$) la d.d.p. atteint rapidement des valeurs inférieures à 1 V (Fig. 1). La période de repos est alors plus favorable à la pile Leclanché.

Nous avons essayé de mettre en évidence les causes de ce blocage et de proposer une amélioration.

2. Partie expérimentale

2.1. Polarisation de l'électrode de dioxyde de manganèse

Nous constatons (Fig. 1) une chute importante de la d.d.p. pour la pile $Mg(ClO_4)_2 + Mg(OH)_2$ dès la

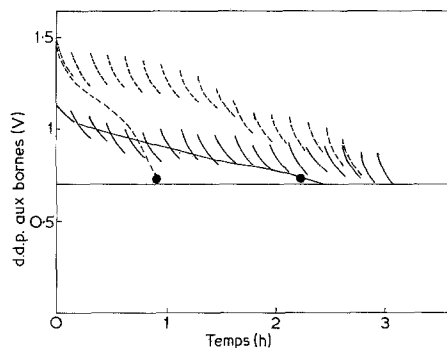


Fig. 1. Décharge intermittente $10\ mA\ 24\ h^{-1}$ sur $5\ \Omega$ de piles R6. ----- Leclanché; ——— $Mg(ClO_4)_2\ 1.5\ M; pH\ 8.5$ [$Mg(OH)_2$]; • décharge continue. Température: $20^\circ C$.

deuxième période de décharge.* Afin de suivre la tension du dioxyde de manganèse en cours de décharge, nous avons placé dans la pile l'extrémité d'un siphon conduisant à une électrode de référence Hg/HgO contenant le même électrolyte: $(Mg(ClO_4)_2 + Mg(OH)_2$ à $pH\ 8.5$). Nous avons enregistré au cours de la décharge la tension de MnO_2 et la d.d.p. de la pile complète. On voit sur

* Toutes les décharges présentées dans cet article ont été effectuées à température ambiante ($20^\circ C$).

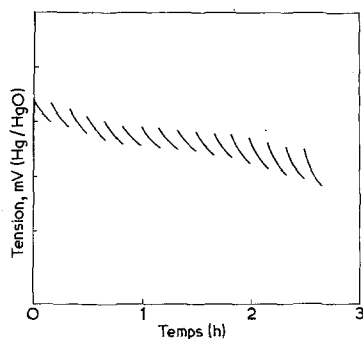


Fig. 2. Décharge intermittente $10 \text{ mn } 24 \text{ h}^{-1}$ sur 5Ω de MnO_2 dans une pile R6, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 1.5 M, pH 8.5. Temperature: 20°C .

la Fig. 2 que la tension de l'électrode de MnO_2 ne présente pas de variation importante entre la première période de décharge et les suivantes, alors qu'au même moment la d.d.p. de la pile baisse rapidement de 150 mV. La décharge du dioxyde de manganèse ne semble donc pas responsable du blocage de la pile.

2.2. Résistance interne

Les réactions de décharge de la pile peuvent conduire à la formation de produits solides qui gêneraient la suite de la décharge, nous avons fait des mesures de résistance interne de la pile par la méthode de l'interrupteur. Cette méthode consiste à interrompre une décharge pendant un temps très court et de mesurer, à la coupure, la brusque baisse de tension qui correspond à la chute ohmique. Nous avons fait des coupures de 10^{-3} s, avec un temps de coupure inférieur à 10^{-5} s ce qui permet de séparer la chute ohmique de la décharge de la capacité de double couche dans le circuit de

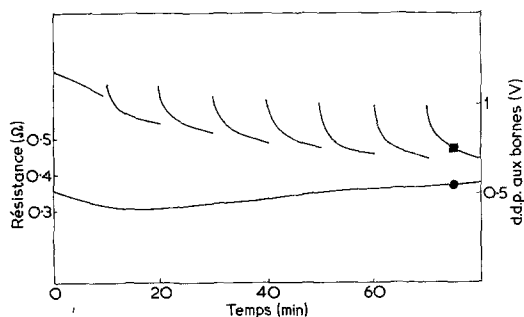


Fig. 3. Variation de la résistance interne d'une pile R6 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 1.5 M; pH 8.5 pendant une décharge intermittente $10 \text{ mn } 24 \text{ h}^{-1}$ sur 5Ω . Temperature: 20°C .

● Résistance interne; ■ d.d.p.

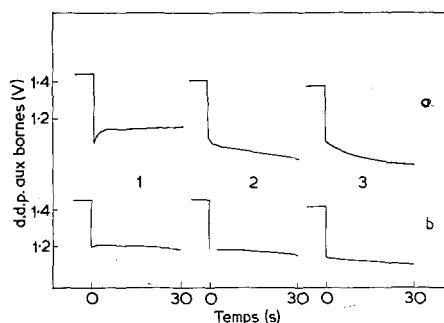


Fig. 4. Démarrage de piles R6 en régime intermittent de décharge $10 \text{ mn } 24 \text{ h}^{-1}$ sur 5Ω . Périodes 1, 2, 3. Temperature: 20°C . (a) $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, 1.5 M; pH 8.5; (b) MgCl_2 , 1.5 M; pH 8.5.

mesure. Nous avons utilisé deux oscilloscopes. L'un, branché aux bornes de la résistance de décharge, donne l'intensité au moment de la coupure; l'autre, branché aux bornes de la pile permet de lire la chute ohmique. Nous avons réalisé pour chaque période six impulsions de coupure, dont la première située à cinq secondes après le début de la décharge.

Sur la Fig. 3 on voit l'évolution de la résistance interne de la pile au cours des périodes de décharge. La résistance interne (r_i) de la pile diminue pendant les deux premières périodes de décharge, puis augmente faiblement. Ce n'est donc pas une augmentation de r_i qui provoque la baisse de d.d.p. après la première période de décharge.

2.3. Influence de l'anion ClO_4^- sur la passivation du zinc

A pH 8.5 le zinc est difficilement dépassivé par les ions ClO_4^- . Afin de le vérifier nous avons comparé les courbes de décharges intermittentes ($10 \text{ mn } 24 \text{ h}^{-1} - 5 \Omega$) de piles contenant soit $\text{MgCl}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ soit $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ au même pH. La composition du zinc [2] est donnée dans le tableau suivant. Il est à noter qu'avec cet électrolyte peu corrosif l'amalgame n'est pas nécessaire.

Pb	Cd	Fe	Cu	Co
0.40%	0.016%	17-21 ppm	<1 ppm	<1 ppm

Au cours des trois premières périodes de décharges (Fig. 4) la d.d.p. aux bornes des piles $\text{MgCl}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ ne baisse pas de manière sensible, alors qu'une baisse importante est observée

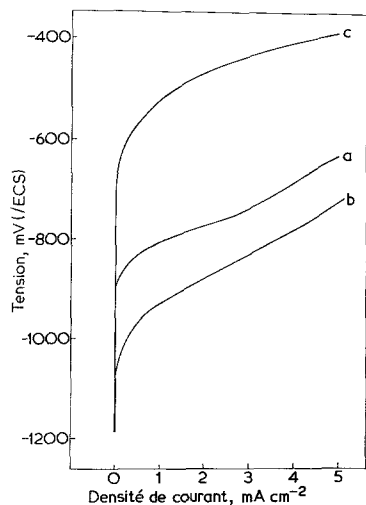


Fig. 5. Oxydation potentiodynamique (50 mV min^{-1}) du zinc dans $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (10^{-2} M). Température: 20°C . (a) Premier démarrage; (b) réoxydation après 1 h de repos; (c) réoxydation après 18 h de repos.

dès la deuxième période dans le cas des piles $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$.

Afin de compléter ces observations nous avons étudié l'oxydation intermittente du zinc, en électrode séparée, en présence des ions Cl^- et ClO_4^- . Pour cela nous avons imposé au zinc un balayage potentiodynamique que nous avons répété après des temps de repos, comme dans un régime de fonctionnement intermittent. C'est ce que nous appelons oxydation intermittente. Pour mettre en évidence plus nettement les différences de comportement entre les ions Cl^- et ClO_4^- nous avons utilisé des solutions à faible concentration en anions: $2 \times 10^{-2} \text{ M}$. Avec des concentrations plus fortes (analogues à celles des piles) les phénomènes sont moins accentués mais les polarisations sont moins importantes qu'en pile où il y a une contrainte d'espace. Le balayage vers les tensions positives a été fait à une vitesse de 50 mV min^{-1} à partir de la tension -1200 mV . Lorsque la densité de courant anodique atteint 5 mA cm^{-2} , le balayage est stoppé et l'électrode de zinc est laissée à la tension d'abandon. Le balayage est ensuite repris une première fois après une heure puis après 18 h de repos.

Les Figs. 5 et 6 montrent les résultats obtenus pour la même concentration ($2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) en ions Cl^- et ClO_4^- . Les courbes (a) correspondent au premier démarrage. Les courbes (b) sont obtenues après une heure de repos, les courbes (c) après une

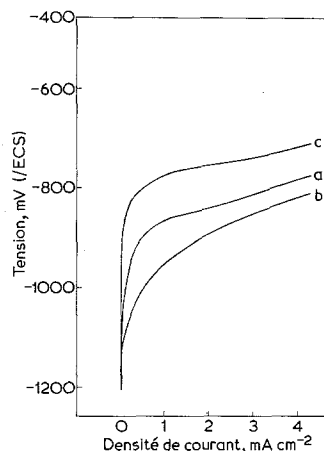


Fig. 6. Oxydation potentiodynamique (50 mV min^{-1}) du zinc dans MgCl_2 (10^{-2} M). Température: 20°C . (a) Premier démarrage; (b) réoxydation après 1 h de repos; (c) réoxydation après 18 h de repos.

interruption plus longue: 18 h. Nous observons que:

- (1) Sur les courbes (a), la rupture de passivité se fait à des tensions plus négatives pour les ions Cl^- que pour les ions ClO_4^- .
- (2) Sur les courbes (b), le phénomène de dépassivation est identique pour les deux anions. La surface active a été augmentée par le premier balayage et le pH est resté voisin de 5.
- (3) Sur les courbes (c), on note une repassivation très importante du zinc; la tension de rupture de passivité est obtenue pour une valeur plus positive que pour les courbes (a). Les ions Cl^- et ClO_4^- ont maintenant des effets très différents: l'écart de tension entre les courbes (a) et (c) est respectivement de 50 mV (Fig. 5) et 300 mV (Fig. 6).

Comme il faut un laps de temps suffisant pour obtenir la repassivation, nous pouvons penser que c'est la réhomogénéisation du pH à 8,5 au niveau du zinc qui en est la cause.

Nous voyons que la couche qui se reforme sur le zinc après oxydation anodique est beaucoup plus passivante que celle qui s'était formée lors de la conservation, mais que ce phénomène n'apparaît qu'après quelques heures.

3. Interpretation des résultats

Pendant le stockage de la pile, le zinc se recouvre

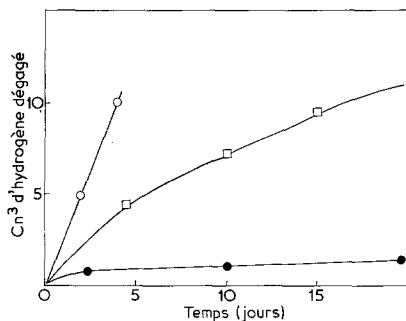
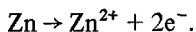
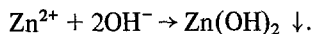


Fig. 7. Corrosion du zinc à 60°C en présence d'ion Cl^- ou ClO_4^- à pH 5 (godet R6, $s_{\text{Zn}} = 43.5 \text{ cm}^2$). ● $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, 1.5 M, pH 5; □ ZnCl_2 , 1.5 M, pH 5; ○ Leclanché.

d'une couche d'oxyde; cette couche est peu importante car la corrosion du zinc est très faible à pH 8.5. Lors du premier démarrage (première période de décharge) le pH atteint très rapidement devant l'électrode de zinc, une valeur voisine de 5. La réaction électrochimique est:



Au cours de la décharge les ions Zn^{2+} précipitent de plus en plus loin de l'électrode en consommant les ions OH^- de l'électrolyte (à pH 8.5):



L'anode de zinc reste à pH voisin de 5 et n'est pas repassivée par cette précipitation; la pile se décharge correctement (première période ou décharge continue).

En régime intermittent, le pH à la surface de l'électrode de zinc a la possibilité de remonter à 8.5. La précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ peut ainsi se faire à la surface de l'électrode au détriment des ions Zn^{2+} qui s'y trouvent. L'électrode de zinc se trouve ainsi plus passive qu'elle ne l'était initialement. Ainsi au cours de la deuxième période, la polarisation du zinc devient plus importante.

A partir de la quatrième et surtout de la cinquième période, la concentration en ions OH^- est devenue insuffisante devant l'électrode pour que l'hydroxyde ou l'oxyde de zinc précipitent. Pendant le repos, le zinc reste à pH 5 et au cours de la période suivante, la polarisation est alors plus faible, ce qui se traduit, malgré la polarisation de MnO_2 , par un palier et même une remontée de la d.d.p. de la pile (Fig. 1).

Dans une pile dont l'électrolyte est MgCl_2 à pH 8.5, les résultats sont notablement meilleurs pour

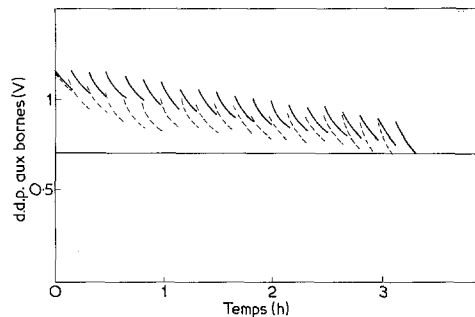


Fig. 8. Décharge intermittente $10 \text{ mn } 24 \text{ h}^{-1}$ sur 5Ω de piles R6. Influence du mélange $\text{Cl}^- + \text{ClO}_4^-$. Température: 20°C. ---- $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, 1.5 M, pH 8.5; — $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 1 M + MgCl_2 0.5 M, pH 8.5.

les premières périodes au cours desquelles le zinc ne présente pratiquement plus cette augmentation de polarisation. Cependant, la forme des courbes est semblable à celle observée avec les ions ClO_4^- .

Ainsi au bout d'un certain temps de décharge en régime intermittent, le pH sur le zinc est descendu aux environs de 5. Dans ces conditions la corrosion peut devenir importante pendant la période de repos. C'est pourquoi, nous avons complété notre étude par un essai de corrosion du zinc à pH = 5 en présence d'ions ClO_4^- ou Cl^- (Fig. 7). Le dégagement d'hydrogène est beaucoup plus important avec les ions Cl^- qu'avec les ions ClO_4^- . Ceci confirme l'observation que nous avons faite sur une pile au chlorure de magnésium pourvue d'un crayon poreux: au cours d'une décharge discontinue forte, nous avons observé un suintement régulier d'électrolyte par le crayon.

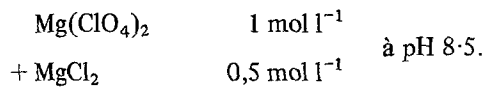
D'autre part, l'amélioration apportée aux décharges discontinues fortes par la présence des ions Cl^- nous paraît trop importante pour que l'on puisse envisager un même mécanisme de passivation avec les ions Cl^- et ClO_4^- . Nous pensons, comme Feitknecht [3] et Miyazaki [4] qu'en présence de Cl^- , la couche passivante n'est pas constituée de ZnO ni $\text{Zn}(\text{OH})_2$, mais d'un oxychlorure dont la formule serait: $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$. Cet oxychlorure serait moins passivant que l'oxyde de zinc.

4. Conclusions

Nous avons vu l'influence des ions Cl^- sur le comportement du zinc. Il serait important de déterminer la teneur minimale en Cl^- nécessaire à un

compromis entre une bonne dépassivation du zinc et une bonne conservation. Une fois cette composition optimale déterminée, nous pourrions alors réaliser des mélanges $\text{MgCl}_2 + \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ saturés en $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

A titre d'exemple, nous avons réalisé une pile dont l'électrolyte était:



La Fig. 8 montre l'amélioration obtenue lors de la décharge intermittente.

Remerciements

Une partie de cette étude a été réalisée grâce à l'aide financière de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais.

Bibliographie

- [1] J. Augustynski, F. Dalard and Y. J. Machat, *J. Appl. Electrochem.* **2** (1972) 91.
- [2] Laboratoire d'Analyses de Recherches et d'Essais Chimiques, E.N.S.E.E.G. Domaine Universitaire, Saint-Martin D'Hères.
- [3] W. Feitknecht, *Métaux et Corrosion* **23** (1947) 192.
- [4] K. Miyazaki, *J. Electrochem. Soc.* **117** (1970) 821.