



ES 455382 A1  
FECHA DE PRESENTACION  
27 ENE. 1977

**PATENTE DE INVENCION**

⑩ PRIORIDADES:		
⑪ NUMERO	⑫ FECHA	⑬ PAIS
653.270	28 de enero de 1976	EE.UU. de A.
⑭ FECHA DE PUBLICIDAD	⑮ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑯ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	H01M	
⑰ TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN CATODO PARA BATERIAS DE AGUA DE MAR.		
⑱ SOLICITANTE (S)		
GLOBE-UNION, INC.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
P.O. Box 591, Milwaukee, Wisconsin 53201, EE.UU. de A.		
⑳ INVENTOR (ES)		
㉑ TITULAR (ES)		
㉒ REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

Esta invención se relaciona con baterías de agua de mar en las cuales un ánodo y un cátodo se activan mediante inmersión en agua salina para producir un potencial eléctrico entre dicho ánodo y cátodo. Tales baterías utilizan normalmente cloruro de plata como material catódico, pero sin embargo los últimos aumentos del coste de la plata ha hecho deseable encontrar otros materiales. A este respecto, se ha utilizado  $PbO_2$  como material catódico, pero sin embargo no es del todo satisfactorio, ya que la tensión se disipa rápidamente durante la utilización. Igualmente, se ha utilizado cloruro de plomo como material catódico, pero, sin embargo, la desventaja principal del cloruro de plomo reside en que es relativamente fragil y está expuesto a roturas. La patente USA número 3.468.710 de Krasnow et al, concedida el 23 de septiembre de 1969, describe un cátodo de cloruro de plomo en el cual dicho cloruro de plomo se aplica a una estructura soporte fibrosa. El cloruro de plomo se aplica sumergiendo las fibras resistentes a elevadas temperaturas en un baño de cloruro de plomo, después de la solidificación el cátodo se reviste con una pintura de plomo para iniciar la reacción química cuando el cátodo se sumerge en agua salina.

Constituye un objeto de la presente invención proporcionar un material catódico para utilizarse en baterías de agua de mar, que es facilmente producible, aconsejable y que utiliza materiales relativamente baratos.

Otro objeto de la invención consiste en proporcionar un cátodo de bajo precio para una batería de agua de mar, que tiene unas características mejoradas de funcionamiento.

Otro objeto de la invención es proporcionar un método para producir un cátodo util en una batería de agua de mar.

Otros objetos y ventajas de la presente invención se-

rán evidentes a partir de la siguiente descripción de una forma de realización preferida.

5 Básicamente, la invención proporciona un cátodo para utilizarse en baterías de agua de mar, que comprende cloruro de plomo depositado sobre una estructura soporte de tipo rejilla me-  
tálica. La estructura de rejilla puede seleccionarse del grupo  
consistente en metales que son electroquímicamente estables en  
un sistema de batería de agua de mar. Después de aplicar el clo-  
ruro de plomo a la estructura de rejilla, se forma una matriz con-  
10 ductora en el cloruro de plomo descargando parcialmente el cátodo mientras se sumerge en una solución de agua salina. El proce-  
dimiento según la invención comprende sumergir una estructura de  
rejilla metálica en un baño de cloruro de plomo fundido, separar  
la rejilla del baño, permitir que el cloruro de plomo solidifi-  
15 que y descargar parcialmente el cátodo para formar una matriz  
conductora en el cloruro de plomo.

La figura 1 es una vista en sección transversal de un cátodo producido según esta invención.

20 La figura 2 es un esquema del aparato utilizado para formar un cátodo según la presente invención.

La figura 3 es un gráfico que muestra el efecto de la corriente de descarga parcial sobre la tensión de partida de un cátodo según la invención.

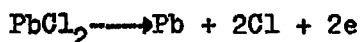
25 La figura 4 es un gráfico que compara el rendimiento de un cátodo según la invención con un cátodo todo él de cloruro de plomo.

Con referencia a la figura 1, un cátodo 10 según la invención comprende una rejilla 12 hecha de níquel expandido que forma una retícula interconectante de picos, valles y aberturas.  
30 La rejilla 12 se sumerge en un baño de  $PbCl_2$  fundido, lo cual

se traduce en la deposición de material  $PbCl_2$  14 que reviste a la rejilla 12 y llena sustancialmente los picos, valles y aberturas. Después de la descarga parcial, y como se describirá más adelante, se forma una matriz de pequeñas islas 15 de plomo conductor en los puntos en donde el metal expandido 12 está más cerca de la superficie del revestimiento de cloruro de plomo 14. Se proporciona un mango adecuado 16 en la parte superior de la rejilla metálica expandida 12, para sujetar la rejilla mientras está sumergida en el baño de cloruro de plomo y también para proporcionar un punto para llevar a cabo una conexión adecuada dentro de una batería, de forma convencional.

Para preparar un cátodo según esta invención, se calienta, en un recipiente adecuado, hasta que comienza a fundir, cierta cantidad de  $PbCl_2$  de calidad comercial conteniendo trazas de impurezas. Se ha encontrado que la temperatura del baño afecta a la cantidad de  $PbCl_2$  que se adhiere al material de rejilla. Es decir, cuanto mayor es la temperatura del baño menos  $PbCl_2$  se adherirá a la rejilla. Por otra parte, la cantidad de adhesión viene gobernada por factores tales como tiempo de inmersión, es decir período de tiempo durante el cual se deja que la rejilla permanezca en el baño. En general, cuanto más corto sea el tiempo de inmersión mayor será la cantidad de  $PbCl_2$  que se adherirá a la rejilla. El tamaño de malla del material de rejilla es también importante y puede decirse que los tamaños de malla más grandes reducen la cantidad de adhesión. Con preferencia, se utiliza una rejilla de níquel que puede formarse a partir de alambre de níquel tejido o puede utilizarse metal de níquel expandido. Podrían utilizarse también otros metales como materiales soporte, tales como Ca, Ag, Pd, Pt, Ti, Au, etc. ó diversas aleaciones tales como acero inoxidable o Monel, en tanto en cuanto sean

electroquímicamente estables en un sistema de batería de agua de mar, tal y como será evidente para los expertos en la técnica. Variando los factores antes citados, se puede depositar una cantidad adecuada de  $PbCl_2$  sobre la rejilla, obteniéndose un rendimiento determinado de las placas. Como podrá apreciarse por los expertos en la técnica, cuanto mayor sea la cantidad de  $PbCl_2$  presente en la rejilla, mayor será la vida de rendimiento de la placa. Después de sumergir la rejilla en  $PbCl_2$  fundido, se extrae aquella y se deja enfriar de modo que solidifique el  $PbCl_2$ . Debido a que en general se utiliza un tiempo de inmersión relativamente corto, no tiene lugar ninguna reacción química apreciable entre la rejilla y el  $PbCl_2$  fundido. Después de la solidificación del  $PbCl_2$ , la placa se descarga parcialmente utilizando un sistema como se ilustra esquemáticamente en la figura 2. En esta figura, se proporciona un recipiente adecuado 20 que contiene una solución de sal electrolito 21, tal como NaCl. El cátodo 10 está conectado al terminal negativo de una fuente de energía de corriente continua 23. Un ánodo de aluminio espaciado 25 está sumergido en la solución y conectado al terminal positivo de la fuente de energía 23, proporcionándose un interruptor 27 para completar el circuito. Se proporciona un amperímetro 28 para monitorizar la cantidad de flujo de corriente a través del sistema. Al cerrar el interruptor 27 se descargará parcialmente el cátodo 10 para formar la matriz de plomo como se muestra en la figura 1, reduciéndose el  $PbCl_2$  a plomo según la siguiente reacción:



La descarga parcial del  $PbCl_2$  tiene lugar inicialmente en las porciones del  $PbCl_2$  14 que están mas cerca del material de rejilla 12, como se muestra en la figura 1. La descarga se efectua durante un periodo de tiempo suficiente para formar bas-

5 tante plomo y proporcionar un flujo de corriente inicial cuando el cátodo se incorpora en una batería de agua de mar y se sumerge en dicha agua de mar. Este procedimiento de descarga parcial elimina las etapas que con anterioridad eran necesarias para proporcionar un flujo de corriente inicial, tal como aplicación de hilos conductores separados o pintura conductora a la superficie del cátodo.

10 La figura 3 es ilustrativa del efecto de la corriente de descarga en amperio-minutos sobre la tensión inicial desarrollada por una célula de un cátodo de  $PbCl_2$ . La figura 4 es una comparación del rendimiento de una célula simple que tiene un cátodo de  $PbCl_2$  que es parcialmente descargado según la invención y un cátodo de  $PbCl_2$  que no ha experimentado una descarga previa. La línea sólida es un trazado de la curva de descarga de un cátodo de  $PbCl_2$  sin tratar en una solución salina al 2,2%, a 4°C, y a 0,023 amperios/dm<sup>2</sup>. La línea de trazos es un trazado del rendimiento de un cátodo de  $PbCl_2$  parcialmente descargado según la invención bajo las mismas condiciones. Observese la tensión de partida aumentada del cátodo tratado con una ligera reducción en la tensión después de 13 minutos.

20 Aunque se ha descrito anteriormente una forma de realización de la invención, podrá ser apreciado por los expertos en la técnica que son posibles numerosas otras variaciones. Por ejemplo, si bien se ha descrito el níquel como material de rejilla preferido, podría emplearse cualquier otra rejilla soporte metálica adecuada, en tanto en cuanto el metal sea electroquímicamente estable en un sistema de baterías de agua de mar. En consecuencia, el alcance de la invención no queda limitado por la anterior descripción, sino que ha de tomarse exclusivamente como la interpretación de las siguientes reivindicaciones.

30

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

5

10

15

20

25

30

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de obtención de un cátodo para baterías de agua de mar, caracterizado porque comprende las etapas de: sumergir una rejilla metálica en cloruro de plomo fundido; separar dicha rejilla y permitir que solidifique el cloruro de plomo adherido; y descargar parcialmente dicha rejilla y cloruro de plomo solidificado, para formar una matriz de plomo que se extiende entre la rejilla y la superficie del cloruro de plomo.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha rejilla comprende una malla metálica expandida.

15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la rejilla se elige entre calcio, paladio, platino, oro, titanio, acero inoxidable, Monel, plata y níquel.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la rejilla comprende una malla de níquel expandido.

20 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la rejilla metálica tiene una pluralidad de aberturas formadas en la misma, formándose dicha rejilla a partir de un metal que es estable en un sistema de baterías de agua de mar, a base de cloruro de plomo.

6. Procedimiento de obtención de un cátodo para baterías de agua de mar, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

25 Esta Memoria consta de siete hojas, escritas a máquina por una sólo cara.

Madrid, 27 ENE 1977

GLOBE-UNION, INC.

A. GONZÁLEZ AGUIRRE Y ROBERTO  
de P. Elmadfa de La Costa Encarnación

Fig. 1

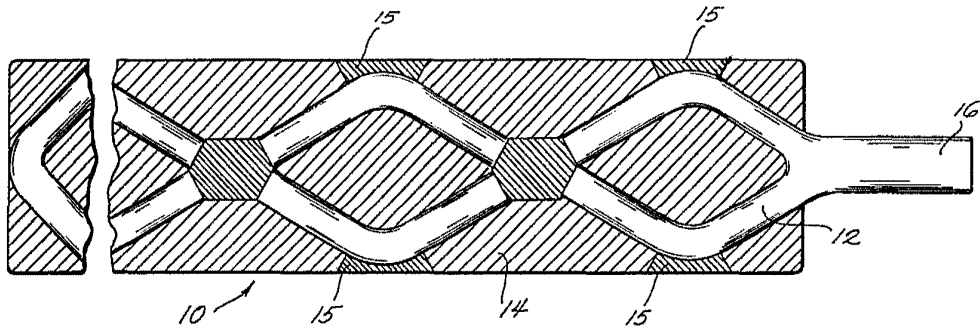
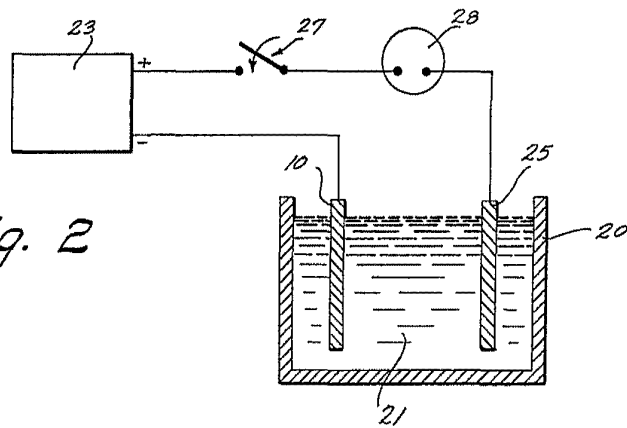


Fig. 2



**ESCALA  
VARIABLE**

Madrid 27 FEB 1977

*[Handwritten signature]*

Fig. 3

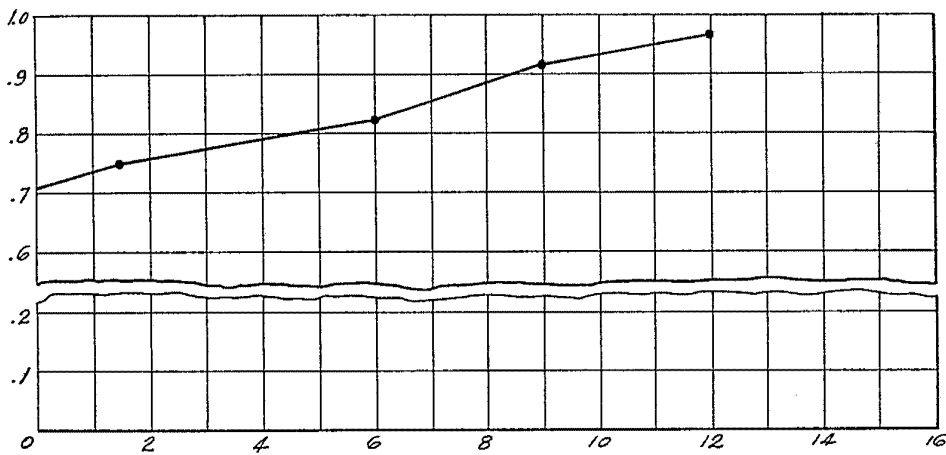
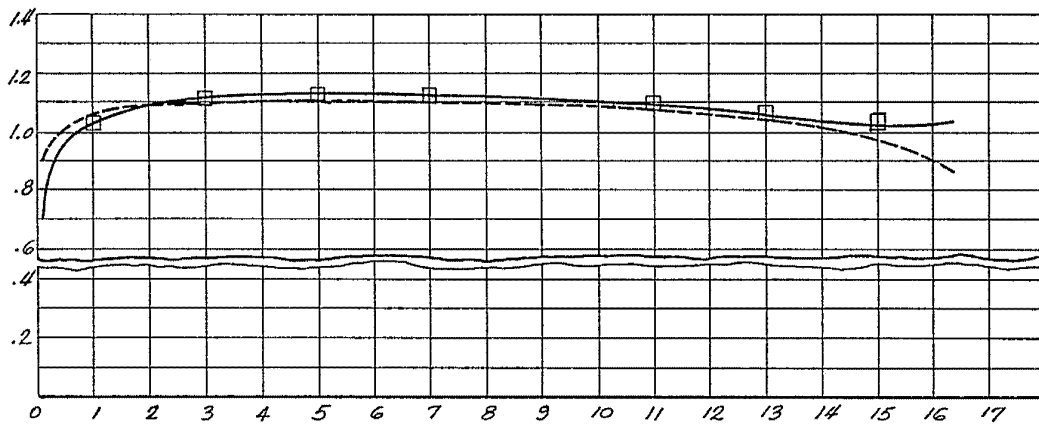


Fig. 4



ESCUOLA  
VARIABLE

2 FNE 1977

*[Handwritten signature]*