

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 247355 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **423252**

(22) Data zgłoszenia: **2017.10.24**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2019.05.06 BUP 10/2019**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.06.16 WUP 24/2025**

(51) MKP:

H01M 4/20 (2006.01)

H01M 4/16 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

CZERWIŃSKI ANDRZEJ, Warszawa, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

ANDRZEJ CZERWIŃSKI, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Karol Fijałkowski, Bielsko-Biała, PL

(54) Tytuł:

Sposób wprowadzania masy czynnej do kolektora prądowego elektrody akumulatora ołowiowo-kwasowego

PL 247355 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wprowadzania masy czynnej do kolektora prądowego elektrody akumulatora ołowiowo-kwasowego.

Akumulator kwasowo-ołwiowy został wynaleziony w 1859 r. przez francuskiego fizyka Gastona Planté, i do tej pory jest jednym z najczęściej stosowanych elektrochemicznych źródeł prądu. Akumulator kwasowo-ołwiowy pozwala odwracalnie magazynować energię elektryczną w sposób niezawodny i niezwykle tani w porównaniu z innymi znanymi obecnie przenośnymi typami akumulatorów elektrycznych. Niestety, z uwagi na duży ciężar elementów ołowiowych akumulatory ołwiowo-kwasowe mają obecnie ograniczone pole zastosowań, przykładowo jako akumulatory rozruchowe w pojazdach spalinyowych.

W ostatnich latach opracowano nowy typ akumulatora kwasowo-ołwiowego, który posiada węglowo-ołwiowe kolektory prądowe. Kolektory węglowo-ołwiowe są znacznie lżejsze od klasycznie stosowanych kolektorów prądowych wykonanych głównie ze stopów ołowiu. Skonstruowano akumulator kwasowo-ołwiowo-węglowy (ang. *carbon lead acid battery*, CLAB) o znacząco zwiększonej pojemności właściwej (PL 180939, PL 211599, PL 211918, US 2005/0100791 A1, US 2006/0292448 A1, WO 03/028130 A1, WO 2006/092060 A1).

Kolektory prądowe elektrod dodatnich i ujemnych akumulatora ołwiowo-kwasowego to kratownice lub konstrukcje ażurowe posiadające powierzchnię wykonaną z ołowiu lub stopu ołowiu. W akumulatorach tradycyjnych kratownice są wykonane głównie ze stopów ołowiu, a w akumulatorach typu CLAB ażurowa struktura węglowa jest pokryta warstwą ołowiu lub jego stopu, albo innych metali odpornych na środowisko chemiczne akumulatora ołwiowo-kwasowego. Niezależnie od typu i konstrukcji kolektora prądowego, jego otwory wypełnia się masą czynną, odpowiednio dobraną do rodzaju elektrody – ujemnej lub dodatniej.

System pastowania tradycyjnych kolektorów prądowych obejmuje podajnik, paściarkę i tunel suszący. W tradycyjnych systemach, paściarka zawiera układ mieszadeł i wałków, za pomocą których mechanicznie włączana jest masa czynna do otworów kolektorów prądowych w sposób ciągły. Na odpowiednio skonstruowanej linii produkcyjnej możliwe jest automatyczne zapastowanie do 600 kolektorów prądowych na minutę. Podczas pastowania tradycyjnych kolektorów prądowych możliwe jest zastosowanie pewnej siły prasującej, ponieważ kratki wykonane z litego ołowiu zachowują swój kształt w tych warunkach.

Kompozytowe, węglowo-ołwiowe kolektory prądowe, posiadające ażurową nieregularną strukturę nie są odporne na pastowanie w tradycyjnych automatycznych systemach pastujących, ponieważ stosowane tam wałki i mieszadła mogą naruszyć i zniszczyć strukturę kolektora. Z tego względu pastowanie kolektorów prądowych w akumulatorach typu CLAB prowadzone jest ręcznie.

Ręczne wprowadzanie masy czynnej do kolektorów węglowo-ołwiowych jest powolne i prowadzi często niedokładnego i nierównomiernego ich zapastowania. Niedokładność ta wynika głównie z grubości kolektorów kompozytowych, która jest większa niż grubość tradycyjnych kolektorów z litego ołowiu.

Znany jest sposób wprowadzania masy czynnej do porowatego węglowego kolektora prądowego elektrod akumulatora ołwiowo-kwasowego (WO2011155872) które odbywa się z wykorzystaniem paściarki z pasem transmisyjnym, zapewniającej jednoczesną aplikację pasty, przesuw kolektora, wibracje mechaniczne oraz docisk rakli usuwającej nadmiar pasty. W tym rozwiązaniu, na 1 mm posuwu kolektora przypada 0,3–4,5 wibracji, a zwykle stosuje się wibracje o amplitudzie 0,2–2,5 mm z częstotliwością 10–200 Hz. Masa czynna jest wprowadzana sprawnie, lecz proces jest długotrwały i wymaga zastosowania skomplikowanej paściarki.

Znany jest sposób wprowadzania masy czynnej do porowatego węglowo-ołwiowego kolektora prądowego elektrod akumulatora ołwiowo-kwasowego (P.409464) które odbywa się za pomocą drgań mechanicznych. Stosuje się w tym celu stół wibracyjny (wykonujący ruchy w płaszczyźnie poziomej, tj. drgania poziome) zawierający formę wykonaną z PTFE, w której umieszcza się kolektor prądowy, a na nim odpowiednio dobraną porcję masy czynnej. Masa czynna jest wprowadzana samoistnie w głąb kolektora po włączeniu drgań mechanicznych, przy prowadzeniu tego procesu kolejno na każdym boku kolektora, a wprowadzanie masy trwa zwykle 1–5 minut. Sposób ten, który chroni kolektory kompozytowe przed zniszczeniem, jest jednak długotrwały, co nie jest korzystne przy liniowej produkcji akumulatorów.

Rozwiązanie według obecnego wynalazku rozwiązuje niedogodności znane ze stanu techniki, pozwalając na szybkie, sprawne i efektywne wprowadzenie masy czynnej do kolektora prądowego elektrody akumulatora ołowiowo-kwasowego.

Istota wynalazku

Sposób wprowadzania masy czynnej do kolektora prądowego elektrody dodatniej lub ujemnej akumulatora ołowiowo-kwasowego, zaopatrzonego w wyprowadzenie elektryczne wykonane z ołowiu lub stopu ołowiu, wykorzystujący formę, o kształcie wewnętrznym i głębokości tożsamych z kształtem docelowym tych elektrod, wykonaną z materiału odpornego na działanie kwasu siarkowego(VI), korzystnie z PTFE, charakteryzuje się tym, że masę czynną wprowadza się na drodze utrząsania grawitacyjnego stosując drgania mechaniczne w kierunku pionowym o częstotliwości 0,5–5 Hz i amplitudzie 1–2 mm, korzystnie z załączeniem wibracji w kierunku poziomym o częstotliwości 10–100 Hz i amplitudzie 0,1–0,5 mm, a utrząsanie grawitacyjne prowadzi się przez 1–5 minut, przy czym nadmiar masy znajdujący się ponad górną krawędzią formy po zakończeniu utrząsania grawitacyjnego zbiera się za pomocą rakli poruszanej w kierunku poziomym, opartej na górnej krawędzi formy.

Drgania mechaniczne w kierunku pionowym wytwarzane są przez urządzenie mechaniczne okresowo uderzające formę od spodu, lub poprzez podłoże na którym usytuowana jest forma, przykładowo poprzez taśmę transportową.

Zgodnie z wynalazkiem, drgania mechaniczne w kierunku poziomym realizowane przez dodatkowe urządzenie mechaniczne, korzystnie stolik wibracyjny.

Zgodnie z wynalazkiem, kształt przestrzeni wewnętrznej formy odpowiada kształtowi i grubości kolektora prądowego, a także docelowemu kształtowi i grubości zapastowanej elektrody i wymiarom celi w komorze akumulatora. Forma składa się z co najmniej dwóch elementów, korzystnie z podstawy i ramki stanowiącej ściany boczne formy, przy czym grubość ramki jest większa lub równa głębokości formy. Zapastowany kolektor prądu, po jego wysuszeniu, wyjmuje się z formy po jej wcześniejszym rozłożeniu na części.

Zgodnie z wynalazkiem, masę czynną wprowadza się do kolektora w atmosferze ochronnej, korzystnie w atmosferze azotu.

Sposób wprowadzania masy czynnej do kolektora prądowego elektrod akumulatora ołowiowo-kwasowego został poniżej opisany szczegółowo w przykładzie wykonania, z odniesieniem do załączonego rysunku, na którym:

Fig. 1 przedstawia porowaty kolektor prądowy i formę do utrząsania grawitacyjnego masy czynnej w widoku z góry; oraz schemat procesu wprowadzania masy czynnej do porowatych kolektorów prądowych na drodze utrząsania grawitacyjnego.

Szczegółowy opis wynalazku

Obecny wynalazek pozwala na sprawne zapastowanie kolektora prądowego niezależnie od jego konstrukcji, tj. tradycyjnych kolektorów w postaci krutek głównie ze stopów ołowiu oraz kompozytowych kolektorów węglowo-ołowiowych.

Masę czynną wprowadza się do kolektora na drodze utrząsania grawitacyjnego, dzięki czemu nie jest potrzebne stosowanie przykładania dodatkowej siły w celu wprasowania lub wtłoczenia masy czynnej pomiędzy oczka kolektora. Brak stosowania dodatkowej siły jest kluczowy przy pastowaniu kolektorów kompozytowych węglowo-ołowiowych, ponieważ chroni to kruchą strukturę kolektora przed pęknięciem, połamaniem lub zmiażdżeniem. Nienaruszona struktura kolektora pozwala na pełne wykorzystanie pojemności elektrycznej elektrody podczas pracy akumulatora.

Utrząsanie grawitacyjne realizowane jest przy zastosowaniu formy wykonanej z materiału odpornego na działanie stężonego kwasu siarkowego, korzystnie z PTFE. Kształt przestrzeni wewnętrznej formy odpowiada kształtowi i grubości kolektora prądowego, a także docelowemu kształtowi i grubości zapastowanej elektrody i wymiarom celi w komorze akumulatora. Dzięki temu nie istnieje konieczność późniejszej obróbki mechanicznej gotowych, zapastowanych elektrod.

Zgodnie z wynalazkiem, forma składa się z co najmniej dwóch elementów, z których jeden stanowi podstawa a drugi ramka, pełniąca rolę ścian bocznych formy. Grubość ramki jest większa lub równa głębokości formy. W pierwszym przypadku, element zawierający podstawę formy wchodzi w obrys ramki po złożeniu formy. W drugim przypadku, to ramka jest osadzana na elemencie zawierającym podstawę formy. Składanie i rozkładanie formy jest proste i nie wymaga stosowania dodatkowych zamków i zabezpieczeń. Alternatywnie, forma może być jednoelementowa. Niezależnie od konstrukcji, forma może być stosowana wielokrotnie.

Kolektor prądowy umieszcza się horyzontalnie w odpowiedniej formie, a następnie nakłada się na jego górną powierzchnię odpowiednią porcję masy czynnej. Nakładanie masy czynnej może się odbywać ręcznie lub mechanicznie. Korzystne jest równomierne rozłożenie masy czynnej na całej powierzchni kolektora. Następnie uruchamia się utrząsarkę, która zapewnia drgania o amplitudzie 1–2 mm w płaszczyźnie pionowej z częstotliwością 0,5–5 Hz. Dzięki zastosowanym wibracjom o niskiej częstotliwości i znaczącej amplitudzie w kierunku pionowym, masa czynna ulega samoistnemu rozprowadzeniu po całej objętości kolektora bez pozostawiania pustych przestrzeni. Utrząsanie prowadzi się przez ok. 1–5 minut.

Dodatkowo, podczas utrząsania grawitacyjnego pasty w objętości kolektora można stosować wibracje o częstotliwości 10–100 Hz i amplitudzie 0,1–0,5 mm w kierunku poziomym, jako czynnik przyspieszający równomierne rozprowadzenie pasty. Wibracje poziome są realizowane za pomocą stolika wibracyjnego łącznie z utrząsaniem grawitacyjnym lub jako dodatkowy etap po utrząsaniu lub pomiędzy kolejnymi fazami utrząsania.

W celu zapewnienia dłuższej żywotności elektrod oraz zapewnienia bezpieczeństwa personelowi pastującemu kolektory prądowe, pastowanie odbywa się w atmosferze ochronnej, korzystnie wewnątrz komory lub naczynia wypełnionego gazem ochronnym.

Nadmiar pasty, po zakończeniu utrząsania grawitacyjnego, jest zbierany z przestrzeni ponad górną krawędzią formy, za pomocą rakli lub innego urządzenia tego typu. Raklę opiera się na górnych krawędziach formy i ruchem poziomym zbiera się nadmiar pasty, który jest unoszony ostrzem rakli.

Kolektor prądowy wypełniony pastą, i umieszczony w formie, kieruje się do suszenia. Korzystne jest suszenie pasty w tunelu suszącym.

Po wysuszeniu pasty, gotowe elektrody wyjmuje się z formy. Zapastowany kolektor prądu, zwykle po jego wysuszeniu, wyjmuje się z formy po jej wcześniejszym rozłożeniu na części. Wstępne rozłożenie formy na części znacząco usprawnia wyjęcie z niej elektrody. Zwykle, elektroda zostaje w przestrzeni w otworze ramki, wówczas wyjęcie elektrody wymaga jedynie jej „wypchnięcia” z ramki przy zastosowaniu siły prostopadłej do ramki. W przypadku, gdy elektroda pozostaje złączona z podstawą, możliwe jest jej „zepchnięcie” przy zastosowaniu siły równoległej do podstawy. Oba opisane powyżej przypadki nie powodują kruszenia się elektrody.

Do pastowania stosuje się dowolną pastę elektroaktywną, która wypełnia kolektory prądowe elektrod akumulatora. Do elektrod ujemnych stosuje się pastę ujemną, a do elektrod dodatnich pastę dodatnią.

Sposób wprowadzania masy czynnej do kolektora prądowego elektrod akumulatora ołowiowo-kwasowego, nie ograniczając zakresu ich stosowania, został opisany poniżej w przykładzie wykonania.

Przykład 1. Kolektor prądowy elektrody dodatniej poddano pastowaniu pastą dodatnią. Kolektor miał postać prostopadłościennej kształtki z porowatego węgla przewodzącego pokrytego 100 μm warstwą stopu ołów/cyna o zawartości cyny równej 2% wagowych. Kształtka miała wymiary 150 mm/100 mm/4 mm i porowatość 20 ppi. Dodatkowo kształtka miała wyprowadzenie elektryczne w postaci tzw. chorągiewki, wykonanej ze stopu ołów/cyna o zawartości cyny równej 2% wagowych. Kolektor umieszczono wewnątrz dwuelementowej formy wykonanej z PTFE o wymiarach wewnętrznych 151 mm/101 mm/5 mm, która była wyposażona w dodatkowe wycięcie przeznaczone na chorągiewkę. Formę umieszczono na utrząsarce grawitacyjnej stojącej na stoliku wibracyjnym. Na powierzchnię kolektora nałożono porcję pasty dodatniej o objętości ok. 120 cm^3 (z nadmiarem ok. 60 cm^3), i poddano 3 minutowemu utrząsaniu przy zastosowaniu drgań pionowych o częstotliwości 5 Hz i amplitudzie 1,5 mm. Podczas utrząsania załączono wibracje w kierunku poziomym częstotliwością 50 Hz i amplitudą 0,1 mm. Po zakończeniu utrząsania zapastowany kolektor wysuszono, a następnie, gotową elektrodę wyciągnięto z formy po jej wcześniejszym rozłożeniu na części. Otrzymaną elektrodę poddano testom elektrochemicznym. Pozytywne odczyty świadczyły o właściwym i równomiernym rozłożeniu pasty w całej objętości kolektora prądowego. Kolektor prądowy umieszczono wewnątrz celi kompozytowego akumulatora węglowo-ołowiowo-kwasowego i poddano użytkowaniu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wprowadzania masy czynnej do kolektora prądowego elektrody dodatniej lub ujemnej akumulatora ołowiowo-kwasowego, zaopatrzonego w wyprowadzenie elektryczne wykonane

z ołowiu lub stopu ołowiu, wykorzystujący formę, o kształcie wewnętrznym i głębokości tożsamy z kształtem docelowym tych elektrod, wykonaną z materiału odpornego na działanie kwasu siarkowego(VI), korzystnie z PTFE, **znamienny tym**, że masę czynną wprowadza się na drodze utrząsania grawitacyjnego stosując drgania mechaniczne w kierunku pionowym o częstotliwości 0,5–5 Hz i amplitudzie 1–2 mm, korzystnie z załączeniem wibracji w kierunku poziomym o częstotliwości 10–100 Hz i amplitudzie 0,1–0,5 mm, a utrząsanie grawitacyjne prowadzi się przez 1–5 minut, przy czym nadmiar masy znajdujący się ponad górną krawędzią formy po zakończeniu utrząsania grawitacyjnego zbiera się za pomocą rakli poruszanej w kierunku poziomym, opartej na górnej krawędzi formy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że drgania mechaniczne w kierunku pionowym wytwarzane są przez urządzenie mechaniczne okresowo uderzające formę od spodu.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że drgania mechaniczne w kierunku poziomym realizowane przez dodatkowe urządzenie mechaniczne, korzystnie stolik wibracyjny.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kształt przestrzeni wewnętrznej formy odpowiada kształtowi i grubości kolektora prądowego, a także docelowemu kształtowi i grubości zapastowanej elektrody i wymiarom celi w komorze akumulatora.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że forma składa się z co najmniej dwóch elementów, korzystnie z podstawy i ramki stanowiącej ściany boczne formy, przy czym grubość ramki jest większa lub równa głębokości formy.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że zapastowany kolektor prądu wyjmuje się z formy po jej wcześniejszym rozłożeniu na części.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że masę czynną wprowadza się do kolektora w atmosferze ochronnej, korzystnie w atmosferze azotu.

Rysunek

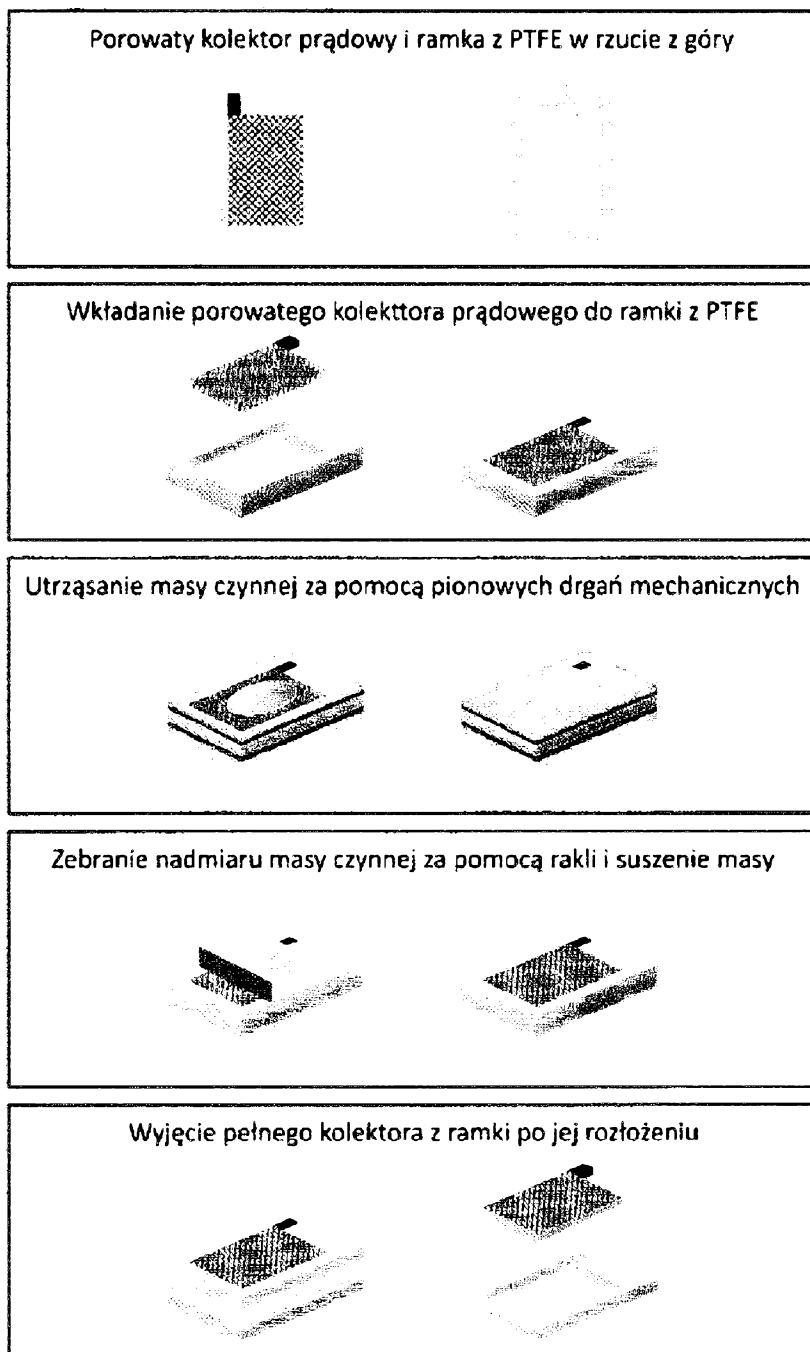


Fig. 1