



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **409464**

(51) Int.Cl.  
**H01M 4/20 (2006.01)**  
**H01M 4/16 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **11.09.2014**

(54) **Sposób wprowadzania masy czynnej do kolektora prądowego elektrod  
akumulatora ołowiowo-kwasowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**14.03.2016 BUP 06/16**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**16.11.2020 WUP 18/20**

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET WARSZAWSKI, Warszawa, PL**  
**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ –**  
**INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ**  
**IM. PROF. IGNACEGO MOŚCICKIEGO,**  
**Warszawa, PL**

**JENOX AKUMULATORY**  
**SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ**  
**ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Chodzież, PL**  
**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT**  
**METALI NIEŻELAZNYCH, Gliwice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ANDRZEJ CZERWIŃSKI, Warszawa, PL**  
**ZBIGNIEW ROGULSKI, Warszawa, PL**  
**KAMIL WRÓBEL, Gulczewo, PL**  
**JUSTYNA WRÓBEL, Hajnówka, PL**  
**JAKUB LACH, Ołdakowizna, PL**  
**MAREK BAJCERT, Czarnków, PL**  
**MAREK PRZYSTAŁOWSKI, Czarnków, PL**  
**MACIEJ KOPCZYK, Poznań, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Jolanta Rosińska**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wprowadzania masy czynnej do kolektorów prądowych elektrod akumulatora ołowiowo-kwasowego.

W większości akumulatorów ołowiowo-kwasowych kolektory prądowe występują w postaci płyt kratkowanych z ołowiu lub jego stopu. Otwory kratownicy wypełnia masa czynna, odpowiednio dodatnia lub ujemna, w zależności od rodzaju elektrody. Na przemysłowych liniach pastowniczych masę elektroaktywną wprowadza się do kratek w sposób ciągły.

W skład każdego systemu do pastowania kolektorów prądowych elektrod akumulatorowych wchodzi podajnik, paściarka i tunel suszący. Zasadniczym elementem linii jest paściarka, która za pomocą specjalnego układu mieszadeł i wałków wprasowuje mechanicznie masę elektroaktywną w oczka kratek. Jednymi z najczęściej stosowanych w przemyśle paściarek są paściarki amerykańskiej firmy MAC, pozwalające na automatyczne zapastowanie w trybie ciągłym od 40 do 600 kolektorów prądowych na minutę.

Duży udział masy kratek wykonanych ze stopów ołowianych w klasycznych akumulatorach ołowiowo-kwasowych, będący główną przyczyną ich niskiej energii właściwej oraz pojemności, powoduje, że zastępuje się je innymi metalami lub matrycami z lżejszych materiałów, m. in. polimerów przewodzących prąd [D. Pavlov, *J. Power Sources* 1993, 46, 171], lub kratkami z materiałów węglowych, np. pianki grafitowej [Y. Jang, N. J. Dudney, T. N. Tiegs, J. W. Kett., *J. Power Sources* 2006, 161, 1392].

Z polskich opisów patentowych PL180939B1, PL211599B1, PL211918B1, opisów amerykańskich zgłoszeń patentowych US2005/0100791A1, US2006/0292448A1, zgłoszeń międzynarodowych WO03/028130A1, WO2006/092060A1, znane są próby zastąpienia standardowych kratek akumulatorowych przez kolektory na bazie przewodzących prąd porowatych materiałów węglowych, np. usieciowanego węgla szklanego, przy czym nie opisano w nich zastosowanej metody wprowadzania masy czynnej do kolektorów. Z wymienionych powyżej opisów patentowych można wnioskować, że stosowaną metodą było ręczne pastowanie kolektorów.

Wprowadzanie masy elektroaktywnej metodą ręczną do kolektorów prądowych, zwłaszcza na bazie porowatych materiałów węglowych, jest trudne i często prowadzi do otrzymania niedokładnie zapastowanych płyt, np. z obszarami bez masy na środku przekroju poprzecznego kolektora. Metoda ręcznego pastowania kolektorów jest dość powolna, a przy tym mało powtarzalna. Ponadto, pastowanie ręczne wiąże się z większym narażeniem pracowników na kontakt z toksycznym ołowiem i jego związkami.

Ze względu na mniejszą odporność mechaniczną materiałów węglowych (w porównaniu z metalami) użycie tradycyjnej metody pastowania kolektorów na ich bazie skutkuje uszkodzeniami matryc węglowych, które nie są odporne na działanie sił stosowanych w trakcie wypełniania ich masą czynną i kruszą się. Dodatkową trudność stanowi większa grubość kolektorów opartych na porowatym węglu od standardowych kratek ołowianych, przez co utrudnione jest dokładne ich zapastowanie, tak, aby masa czynna przechodziła przez nie na wylot tj. całkowicie wypełniła wnętrze kolektorów bez pozostawienia luk.

Znane są metody wibracyjne wypełniania masą czynną kolektorów prądowych elektrod akumulatorów ołowiowo-kwasowych. Przykładowo z opisu patentowego DE3942763 C1 znany jest sposób automatycznego napełniania struktur elektrod w wyniku zanurzenia szkieletu elektrody w wannie zawierającej kąpiel pasty. Cienkie szkielety elektrod są chronione przed ewentualnymi uszkodzeniami poprzez powolne zanurzenie w paście. Wypełnianie ramy elektrody pastą prowadzi się w wibrującym pojemniku, przy czym nie stosuje się żadnych środków zabezpieczających elektrody przed uszkodzeniami wynikającymi ze wstrząsów.

Z opisu patentowego DE4015500 C1 znana jest odpowiednio zmodyfikowana pasta zawierająca ołów przeznaczona do wibracyjnego wypełniania siatkowych nośników elektrod akumulatora ołowiowo-kwasowego, opartych o plastikowe włókna bądź pianki. Płynność przedmiotowej pasty polepsza się poprzez dodatek do niej dyspergatorów w postaci soli fosforanowych i ich pochodnych. Taka modyfikacja składu pasty może prowadzić do pogorszenia jej właściwości elektrochemicznych oraz skutkować słabszymi parametrami pracy gotowych baterii, a przy tym konieczność stosowania chemicznych substancji pomocniczych generuje dodatkowe koszty.

W opisie zgłoszenia WO2011155872 A1 przedstawiono wibracyjną metodę wprowadzania masy czynnej do standardowych kolektorów. Zgodnie z wynalazkiem kolektor ma postać ciągłej taśmy, która jest wprowadzana w wibracje poprzez uderzenia w nią wibrującego elementu zakończonego

amortyzatorem, przy zastosowaniu drgań o częstotliwości 10 – 200 Hz i amplitudzie 0,2 – 2,5 mm. Podobne rozwiązanie zaprezentowano w opisie zgłoszenia JPH02234354A. W żadnym z tych rozwiązań nie są stosowane zabezpieczenia wypełnianych masą czynną elementów przed ich nadmierną ruchliwością podczas pastowania, co mogłoby spowodować ich uszkodzenie, szczególnie w przypadku zastosowania kolektorów na bazie porowatych materiałów węglowych.

Wynalazek ujawnia prosty i skuteczny sposób wprowadzania masy czynnej w trójwymiarową strukturę kolektorów prądowych na bazie przewodzących prąd porowatych matryc węglowych.

Sposób wprowadzania masy czynnej, dodatniej lub ujemnej, do kolektora prądowego elektrod akumulatora ołowiowo-kwasowego, zaopatrzonego w wyprowadzenie elektryczne z ołowiu lub stopu ołowiu, prowadzony za pomocą drgań mechanicznych o częstotliwości od 10 do 100 Hz, korzystniej od 40 do 60 Hz, i amplitudzie od 0,5 do 1 mm, według wynalazku polega na tym, że masą czynną wypełnia się kolektor na bazie przewodzącej prąd porowatej matrycy węglowej, pokrytej co najmniej częściowo warstwą ołowiu lub stopu ołowiu, znajdujący się w formie dopasowanej do niego kształtem i przymocowanej do drgającej części urządzenia wytwarzającego drgania mechaniczne.

Korzystnie kolektor wypełnia się masą czynną w formie, w której głębokość wycięcia na kolektor prądowy jest równa grubości tego kolektora.

Korzystnie stosuje się formę wykonaną z materiału odpornego na działanie kwasu siarkowego (VI), obecnego w masie czynnej.

Korzystnie stosuje się formę wykonaną z teflonu.

Formę wypełnioną kolektorem mocuje się na drgającej części urządzenia wytwarzającego drgania mechaniczne korzystnie za pomocą co najmniej dwóch pasów mocujących.

Korzystnie pasy mocujące formę do drgającej części urządzenia wytwarzającego drgania mechaniczne wykonane są z gumy.

Masę czynną wprowadza się do kolektora korzystnie w czasie od 10 s do 10 min., najkorzystniej od 1 do 5 min.

Rozwiązanie według wynalazku pozwala na wprowadzenie masy czynnej w głąb kolektora bez przykładania znacznych sił, co ma istotne znaczenie w przypadku (kruchych) porowatych matryc węglowych. W sposobie według wynalazku stosuje się drgania mechaniczne wytwarzane przez urządzenie napędzane elektrycznie, korzystnie stół wibracyjny.

Sposób według wynalazku pozwala na zapastowanie kolektora elektrod masą czynną w całej jego objętości, zapewniając bardzo dobry kontakt między masą a kolektorem. Rozwiązanie pozwala uniknąć uszkodzeń kruchej struktury porowatych matryc węglowych, np. usieciowanego węgla szklatego. Ponadto, realizując sposób według wynalazku kontakt pracowników z toksycznym ołowiem i jego związkami ulega znacznemu skróceniu. Wynalazek rozwiązuje również problem niewłaściwie zapastowanych kolektorów (niedopastowanych, przepastowanych, zapastowanych nierównomiernie), które powodują trudności z montażem akumulatorów (zestaw kolektorów nie mieści się w celi), zaniżone parametry eksploatacyjne (zaniżona pojemność), możliwość uszkodzenia separatora (różna grubość zestawów kolektorów spowodowana nierównościami zapastowanej powierzchni kolektorów), co w konsekwencji może doprowadzić do zwarcia. Ujawniona metoda zapewnia dobrą powtarzalność otrzymywanych kolektorów oraz poprawia szybkość procesu pastowania.

Wprowadzanie masy czynnej do kolektorów prądowych prowadzi za pomocą drgań mechanicznych umieszczając kolektor na drgającej części urządzenia wytwarzającego drgania mechaniczne, korzystnie na stole wibracyjnym. Kolektor uprzednio umieszcza się w dopasowanej do niego kształtem formie, takiej, w której głębokość wycięcia na kolektor prądowy jest równa grubości tego kolektora, tak że oba elementy (kolektor i forma) tworzą jedną płaszczyznę. Kolektor unieruchamia się względem drgającej części urządzenia wytwarzającego drgania mechaniczne stosując formę, którą przymocowuje się do urządzenia, korzystnie za pomocą co najmniej dwóch pasów mocujących. Następnie do unieruchomionej formy z kolektorem nakłada się masę czynną, odpowiednio dodatnią lub ujemną, po czym uruchamia się urządzenie wytwarzające drgania mechaniczne. Stosuje się drgania mechaniczne o częstotliwości od 10 do 100 Hz i o amplitudzie od 0,5 do 1 mm. W celu dokładnego zapastowania, wprowadzanie masy czynnej korzystnie wykonuje się z obu stron kolektora.

Kolektory mogą być „pastowane równo z płaszczyzną” (czyli grubość warstwy masy czynnej jest w przybliżeniu równa grubości kratki) albo „przepastowane” z jednej strony (czyli warstwa masy czynnej leży równo z jedną płaszczyzną kratki, ale wystaje poza powierzchnię kratki po przeciwnej stronie) lub z obu stron (czyli warstwa masy czynnej wystaje poza obie powierzchnie kratki). W każdym z tych

przypadków, powierzchnie masy czynnej po przeciwnych stronach kolektora są zwykle gładkie i równoległe.

Stosowanie w sposobie według wynalazku drgań mechanicznych powoduje wyparcie pęcherzyków powietrza z masy czynnej, co zapobiega powstawaniu wolnych przestrzeni oraz zapewnia równomierny rozkład masy w otrzymywanych elektrodach. Dobór częstotliwości i amplitudy drgań, którym poddaje się wypełniany masą kolektor, nie powinien prowadzić do segregacji składników pasty. Zarówno zbyt intensywne jak i niedostateczne „zawibrowanie” prowadzi do utraty właściwości masy czynnej.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładzie wykonania prezentującym korzystny wariant wynalazku i na rysunku.

Na załączonym rysunku fig. 1 przedstawia schemat przykładowego zestawu do wprowadzania masy czynnej do kolektorów prądowych elektrod akumulatora ołowiowo-kwasowego, z zaznaczonymi elementami zestawu: pasy mocujące – 1, forma do unieruchomienia kolektora – 2, urządzenie wytwarzające drgania mechaniczne – 3, kolektor prądowy elektrod akumulatora ołowiowo-kwasowego na bazie porowatej przewodzącej prąd matrycy węglowej – 4, wyposażonego w wyprowadzenie elektryczne, korzystnie według zgłoszenia patentowego P-408085,

Fig. 2 przedstawia schemat przykładowej formy do unieruchomienia kolektora względem drgającej części urządzenia wytwarzającego drgania mechaniczne, z zaznaczonymi, korpusem formy – 5 oraz wycięciem na kolektor – 6.

Fig. 3 przedstawia krzywą rozładowania/ładowania elektrody dodatniej z kolektorem prądowym zapastowanym sposobem według wynalazku.

Fig. 4 przedstawia przekrój przez elektrodę dodatnią z kolektorem prądowym na bazie porowatej matrycy węglowej zapastowanej sposobem według wynalazku.

#### P r z y k ł a d

Wprowadzanie masy czynnej do kolektora elektrody dodatniej akumulatora ołowiowo-kwasowego.

Kolektor elektrody dodatniej, który stanowi prostopadło ścienna płyta z usieciowanego węgla szklistego (RVC) o porowatości 20 p.p. i (porów na cal) i wymiarach 6,75 x 4,50 x 0,50 cm (wysokość x szerokość x grubość) pokryta warstwą stopu ołów-cyna o 2% zawartości cyny, o grubości 100  $\mu$ m, zaopatrzona w punktowo umiejscowione wyprowadzenie elektryczne ze stopu ołów-cyna o 2% zawartości cyny. Opisany kolektor umieszczono w formie teflonowej o wymiarach 9,75 x 6,50 x 1,00 cm (wysokość x szerokość x grubość) posiadającej wycięcie o wymiarach 8,75 (w tym 1,90 – wysokość na wyprowadzenie elektryczne) x 4,60 x 0,50 cm (wysokość x szerokość x głębokość). Całość zamocowano na stole wibracyjnym za pomocą dwóch gumowych pasów, jak przedstawiono na fig. 1. Na powierzchni unieruchomionego kolektora rozprowadzono porcję masy czynnej dodatniej i uruchomiono stół wibracyjny. Wibrowanie kolektora z masą aktywną prowadzono przez 3 minuty z częstotliwością drgań 50 Hz i amplitudą 1 mm. Następnie, w celu dokładnego zapastowania, opisane czynności powtórzono na drugiej stronie kolektora.

Poprawność pracy otrzymanego kolektora sprawdzono rejestrując krzywą ładowania i rozładowania elektrody dodatniej akumulatora ołowiowo-kwasowego. Wyniki przedstawione na fig. 3 pokazują, że charakterystyka napięciowa elektrody jest stabilna i nie wykazuje nieciągłości zarówno w obszarze ładowania, jak i rozładowania, co świadczy o poprawności pracy elektrody. Dokonano oceny przekroju elektrody, zilustrowanego na fig. 4. Analiza przekroju elektrody wykazała, że zastosowany kolektor prądowy otrzymany sposobem według wynalazku charakteryzuje się równomiernym rozmieszczeniem masy czynnej w całej jego objętości, nie zaobserwowano pustych luk, a wprowadzona masa czynna charakteryzuje się spójną strukturą i wykazuje dobrą wytrzymałość mechaniczną.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wprowadzania masy czynnej, dodatniej lub ujemnej, do kolektora prądowego elektrod akumulatora ołowiowo-kwasowego, zaopatrzonego w wyprowadzenie elektryczne z ołowiu lub stopu ołowiu, prowadzony za pomocą drgań mechanicznych o częstotliwości od 10 do 100 Hz, korzystnie od 40 do 60 Hz, i amplitudzie od 0,5 do 1 mm, **znamienny tym**, że masą czynną wypełnia się kolektor na bazie przewodzącej prąd porowatej matrycy węglowej, pokrytej co najmniej częściowo warstwą ołowiu lub stopu ołowiu, znajdujący się w for-

- mie dopasowanej do niego kształtem i przymocowanej do drgającej części urządzenia wytwarzającego drgania mechaniczne.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kolektor wypełnia się masą czynną w formie, w której głębokość wycięcia na kolektor jest równa grubości tego kolektora.
  3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się formę wykonaną z materiału odpornego na działanie kwasu siarkowego (VI).
  4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się formę wykonaną z teflonu.
  5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że formę wypełnioną kolektorem mocuje się na drgającej części urządzenia wytwarzającego drgania mechaniczne za pomocą co najmniej dwóch pasów mocujących.
  6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że pasy mocujące formę wykonane są z gumy 7.
  7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że masę czynną wprowadza się do kolektora w czasie od 10 s do 10 min., najkorzystniej od 1 do 5 min.

### Rysunki

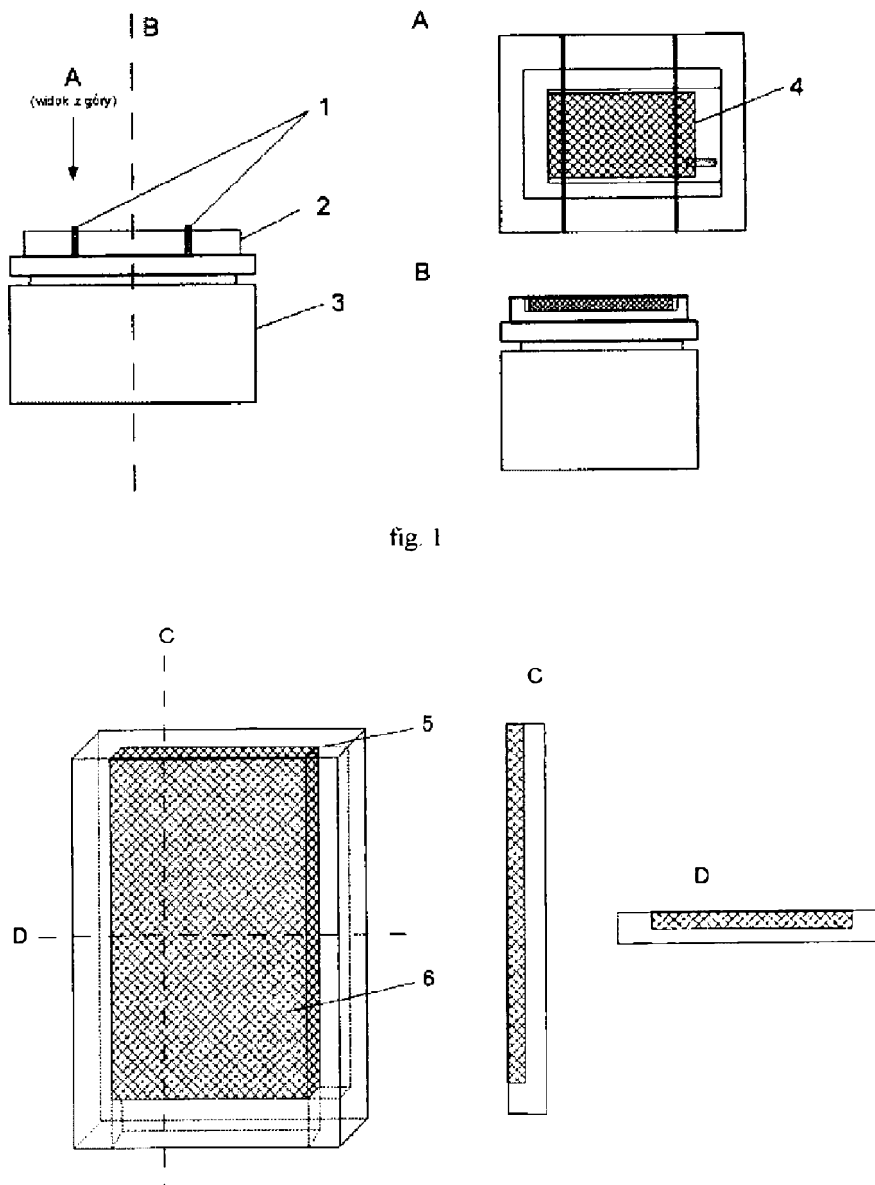


fig. 2

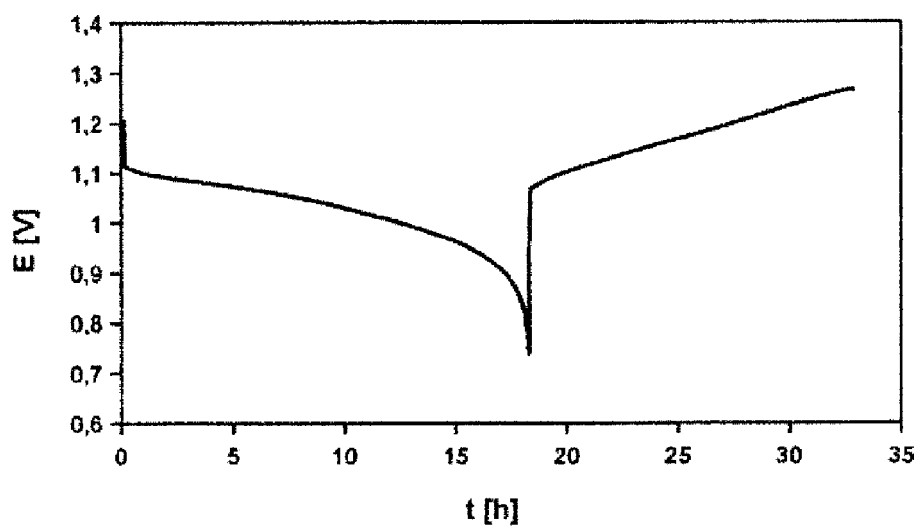


fig. 3

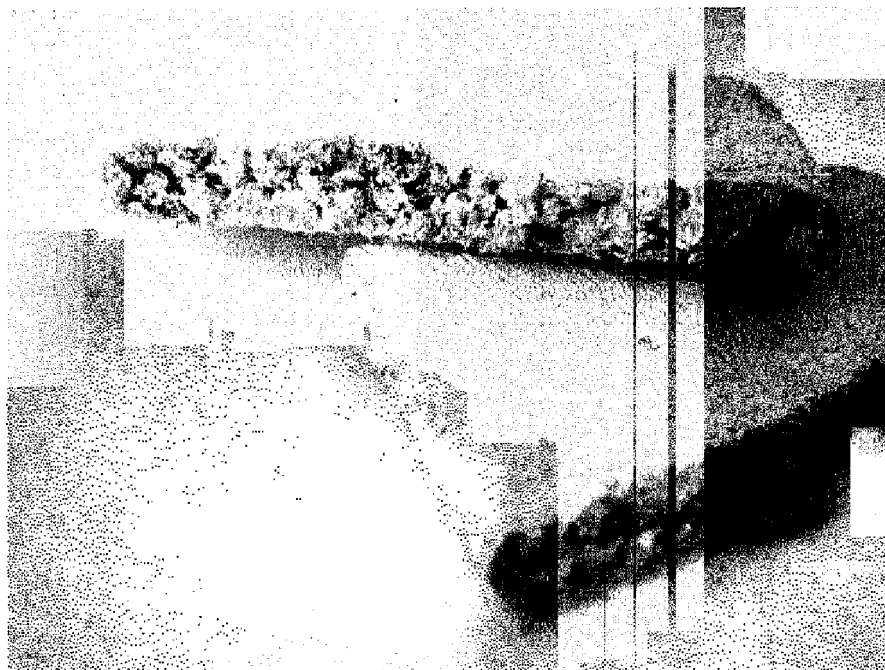


fig. 4