

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246475 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **423251**

(22) Data zgłoszenia: **2017.10.24**

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

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.02.03 WUP 05/2025**

(51) MKP:

H01M 4/82 (2006.01)

H01M 4/64 (2006.01)

H01M 4/80 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

LACH JAKUB, Warszawa, PL

WRÓBEL KAMIL, Warszawa, PL

PODSADNI PIOTR, Warszawa, PL

CZERWIŃSKI ANDRZEJ, Warszawa, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

JAKUB LACH, Warszawa, PL

KAMIL WRÓBEL, Warszawa, PL

PIOTR PODSADNI, Warszawa, PL

ANDRZEJ CZERWIŃSKI, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Ewa Malewska, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

**Sposób wytwarzania kolektora prądowego do kompozytowego akumulatora
ołowiowo-kwasowego**

PL 246475 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kolektora prądowego do elektrod dodatnich lub ujemnych stosowanych w kompozytowym akumulatorze ołowiowo-kwasowym.

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 spalinowych.

W ostatnich latach opracowano nowy typ akumulatora kwasowo-ołwiowego, który posiada węglowo-ołwiowe kolektory prądowe. Kolektory węglowo-ołwiowe są zdecydowanie lepsze od klasycznie stosowanych kolektorów prądowych wykonanych z litego ołowiu, dzięki czemu akumulator kwasowo-ołwiowo-węglowy (ang. *Carbon lead acid battery*, CLAB) wykazuje znacząco zwiększoną pojemność właściwą w stosunku do klasycznych akumulatorów ołwiowych, przy zachowaniu takiej samej, lub lepszej, charakterystyki prądowej (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 mają konstrukcje ażurowe. Otwory kolektora wypełnia masa czynna, odpowiednio dobraną do rodzaju elektrody – ujemnej lub dodatniej. Kolektor prądowy na powierzchni styku z masą czynną musi wykazywać odporność na działanie stężonego kwasu siarkowego oraz składników masy czynnej, m.in. ołowiu, tlenu ołowiu(IV) oraz dodatków. Ze względu na te wymogi, stosuje się kolektory prądowe elektrod posiadające powierzchnię z ołowiu lub stopu ołowiu. W przypadku kolektorów tradycyjnych stosuje się lite konstrukcje ołowiane, a w przypadku akumulatorów typu CLAB ażurową węglową strukturę podłoża kolektora pokrywa się ochronną warstwą ołowiu lub jego stopu. Najczęściej stosuje się stopy ołowiu z cyną.

Podłoże kolektora prądowego w akumulatorach typu CLAB stanowią kształtki z porowatego węgla przewodzącego, które są formowane poprzez cięcie bloków tego materiału. Podczas procesu cięcia materiał ulega jednak częściowemu kruszeniu na krawędziach, a w jego strukturze pojawiają się mikro-pęknięcia. Dalsze modyfikacje architektury przestrzennej lub drążenie reliefu na płaszczyznach kształtek węglowych powoduje dalsze straty materiału i dodatkowo osłabia jego strukturę. Ponadto, mikro-pęknięcia i kruszenie materiału zmniejsza jego przewodnictwo oraz zmniejsza zdolność do wykorzystania masy czynnej wypełniającej kolektor.

Na podłożu z porowatego węgla przewodzącego umieszcza się wyprowadzenie elektryczne w postaci tzw. chorągiewki, a następnie powierzchnię kształtki, ewentualnie z chorągiewką, pokrywa się w części lub całości cienką warstwą ołowiu lub stopu ołowiu. Grubość warstwy ołowianej waha się zwykle w granicach 10–200 μm w zależności od rodzaju elektrody, w której dany kolektor ma być zastosowany. Elektrody ujemne mają zwykle cieńszą warstwę ołowianą osadzoną na podłożu węglowym, co pozwala dodatkowo zredukować masę całego układu.

Znany jest kolektor prądu elektrod akumulatora ołwiowo-kwasowego posiadający podłoże z porowatego węgla przewodzącego pokrytego co najmniej częściowo warstwą ołowiu [patent PL211918]. Pokrycie warstwą ołowiu realizuje się z użyciem kąpeli galwanicznej zawierającej octan ołowiu. Kolektor ten posiada wyprowadzenie elektryczne, składające się z pasków metalicznego ołowiu (3 lub więcej) przewleczonych przez otwory w strukturze porowatego węgla przewodzącego, które są połączone w jeden przewód wyprowadzający. Taka konstrukcja wyprowadzenia elektrycznego znana jest również z patentu PL211599.

Znany jest kolektor prądu elektrod akumulatora ołwiowo-kwasowego posiadający porowate niemetaliczne podłoże, np. usieciowany węgiel szklisty, pokryte co najmniej częściowo warstwą metalu lub jego stopu, np. ołowiu lub stopu ołowiu (zgłoszenie US 2006/0292448 A1). Pokrycie podłoża warstwą metalu lub jego stopu realizuje się metodą osadzania elektrolitycznego z użyciem kąpeli fluoroboranowej. Kolektor ten posiada wyprowadzenie elektryczne w postaci metalowej ramki wtopionej od zewnątrz do krawędzi tego kolektora, pokrytego wcześniej warstwą metalu lub stopu. Ramka posiada dodatkowo prostokątny nadlew. Kolektor łączy się z ramką poprzez zanurzenie kolektora pokrytego warstwą metaliczną w stopionym metalu w odpowiedniej formie, a następnie jego gwałtowne oziębienie w strumieniu powietrza. Jednakże, rozwiązanie to znacząco zwiększa grubość kolektorów prądowych, co zmniejsza ilość kolektorów możliwą do zamontowania wewnątrz akumulatora.

Znany jest kolektor prądu elektrod akumulatora ołowiowo-kwasowego posiadający podłoże z porowatego węgla przewodzącego pokrytego co najmniej częściowo warstwą ołowiu lub jego stopu z cyną [zgłoszenie P.408085]. Kolektor ten posiada wyprowadzenie elektryczne w postaci odlewu znajdującego się w głębi podłoża, połączonego z chorągiewką na jednej z jego krawędzi. Odlew wykonuje się grawitacyjnie, po czym gwałtownie się go oziębia w strumieniu powietrza. Wyprowadzenie elektryczne tego typu niesie ze sobą konieczność zastosowania stosunkowo dużej ilości litego ołowiu, co niekorzystnie zwiększa masę akumulatora oraz zmniejsza jego pojemność właściwą.

Znany jest sposób osadzania warstw metalicznych na podłożach przewodzących. Znany jest także sposób modyfikowania powierzchni porowatego węgla przewodzącego poprzez osadzenie powłoki galwanicznej z ołowiu [zgłoszenia P.392619, P.408085] i miedzi [zgłoszenie P.416941]. Znany jest również sposób bezprądowego osadzania powierzchniowych warstw metalicznych (np. warstw Pt-Rh-Ru, Pt-Sn, Pt-Ru, Pt-Rh, Ru-Rh, Rh-Sn, Ru-Sn) na podłożu przewodzącym [patent PL207254]. Znane są sposoby napyłania warstw metalicznych na podłoża przewodzące i podłoża nieprzewodzące.

Rozwiązania znane ze stanu techniki nie pozwalają jednak na otrzymanie kolektorów węglowo-ołowiowych, które byłyby wolne od mikropęknięć i mikrouszkodzeń, co znacząco obniża przewodnictwo podłoża kolektora prądowego oraz wykorzystanie masy czynnej podczas pracy akumulatora. Ponadto, rozwiązania znane ze stanu techniki nie pozwalają na całkowitą minimalizację ilości ołowiu zastosowanego do wykonania powłoki i wyprowadzenia elektrycznego, co uniemożliwia dodatkową redukcję masy akumulatora kwasowo-ołowiowego.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania kompozytowego kolektora prądowego elektrod akumulatora ołowiowo-kwasowego, wykazującego niewielką masę, zwiększoną odporność mechaniczną oraz zwiększoną zdolność do wykorzystania masy czynnej wypełniającej kolektor. Obecny wynalazek rozwiązuje problemy znane ze stanu techniki.

Istota wynalazku.

Sposób wytwarzania kolektora prądowego kompozytowego akumulatora ołowiowo-kwasowego, który to kolektor posiada podłoże z porowatego nieołowiowego materiału przewodzącego, pokryte co najmniej częściowo warstwą ołowiu lub stopu ołowiu, i posiada wyprowadzenie elektryczne, charakteryzuje się tym, że wykonuje się podłoże z porowatego węgla przewodzącego o geometrii, wymiarach, kształcie, architekturze przestrzennej i reliefie oraz porowatości dostosowanej do geometrii akumulatora typu CLAB, które to podłoże wykonuje się z porowatego poliuretanu, który poddaje się wstępnej obróbce mechanicznej w celu uzyskania kształtki, którą następnie poddaje się impregnacji żywicą fenolowo-formaldehydową, po czym zaimpregnowaną kształtkę poddaje się opcjonalnie dalszemu kształtowaniu mechanicznemu, a następnie tę kształtkę utwardza się termicznie, po czym osadza w uchwycie grafitowym lub węglowym, posiadającym odpowiednio ukształtowaną powierzchnię wewnętrzną o kształcie odpowiadającym docelowemu kształtowi podłoża z porowatego węgla przewodzącego, a następnie całość umieszcza się w komorze karbonizacji i karbonizuje, w wyniku czego otrzymuje się kształtki z porowatego przewodzącego węgla o żądanej, docelowej geometrii, do wykorzystania jako podłoże kolektora prądowego, po czym powierzchnię tego podłoża pokrywa się w całości lub w części warstwą materiału ołowiowego, korzystnie metodą galwaniczną, metodą osadzania bezprądowego z roztworu lub metodą napyłania, a grubość warstwy materiału ołowiowego pokrywającej powierzchnię podłoża kolektora prądowego elektrody ujemnej wynosi 1–150 μm , korzystnie 10–20 μm , zaś grubość warstwy materiału ołowiowego pokrywającej powierzchnię podłoża kolektora prądowego elektrody dodatniej wynosi 1–200 μm , korzystnie 80–100 μm , a dodatkowo, podłoże kolektora prądowego uzupełnia się o dodatkowe elementy zwiększające jego odporność mechaniczną lub przewodnictwo elektryczne, korzystnie poprzez wpasowanie w jego relief litej kratki, która ma wzór odpowiadający wzorowi reliefu i grubość korzystnie odpowiadającą głębokości reliefu, korzystnie mającej wypust wychodzący poza obrys podłoża kolektora prądowego, służący do wykonania wyprowadzenia elektrycznego, przy czym podłoże przed ołowiowaniem uzupełnia się o elementy z węgla przewodzącego lub węgla szklistego, zaś podłoże po ołowiowaniu uzupełnia się o elementy z materiału ołowiowego.

Zgodnie z wynalazkiem, podłoże kolektora prądowego posiada relief w postaci zagłębień o określonej głębokości, tworzących wzór na co najmniej jednej jego płaszczyźnie bocznej. Ponadto, podłoże kolektora prądowego posiada architekturę przestrzenną w postaci kanałów o określonych wymiarach i kształcie, które przechodzą na wylot przez podłoże kolektora.

Podłoże kolektora prądowego ma dowolny kształt, korzystnie kształt prostokątnej cienko-warstwowej płytki, kształt okrągły, kształt pierścienia, kształt walcowaty, kształt rury, które to kształty są

korzystnie zmodyfikowane poprzez dodanie wypustu służącego do wykonania wyprowadzenia elektrycznego. Podłoże kolektora prądowego posiada wypust na jednej ze ścian kolektora, służący do wykonania wyprowadzenia elektrycznego, korzystnie prostopadłościenny wypust o zwiększonej porowatości w porównaniu z porowatością pozostałych partii podłoża, który to wypust korzystnie posiada relief biegnący od jego podstawy do wierzchołka, a dodatkowo korzystnie kolektor posiada co najmniej jeden kanał przy podstawie wypustu biegnący prostopadle do jego reliefu.

Wyprowadzenie elektryczne w postaci chorągiewki wykonuje się metodą odlewu grawitacyjnego, poprzez zalanie ciekłym ołowiem lub ciekłym stopem ołowiu fragmentu podłoża kolektora prądowego umieszczonego w formie, korzystnie w formie aluminiowej, a następnie gwałtowne ochłodzenie formy i wyjęcie z niej uformowanej chorągiewki. Chorągiewkę odlewa się na prostopadłościenny wypust na bocznej krawędzi podłoża, korzystnie po uprzednim przewleczeniu przez co najmniej jeden otwór przy podstawie wypustu, co najmniej jednego paska lub drutu wykonanego z ołowiu lub stopu zawierającego ołów, i ukryciu tego paska lub drutu wewnątrz reliefu w płaszczyźnie bocznej wypustu.

Do wytworzenia kontaktu elektrycznego i pokrycia powierzchni podłoża kolektora prądowego warstwą materiału ołowiowego i wytworzenia elementów zwiększających odporność mechaniczną lub przewodnictwo elektryczne ołowiowanego podłoża stosuje się ten sam materiał ołowiowy, czyli ołów lub stop zawierający ołów, korzystnie ołów lub stop ołowiu i cyny o zawartości cyny 0,1–10% wagowych, najkorzystniej ołów lub stop ołowiu i cyny o zawartości cyny w zakresie 1–4% wagowych.

Podłoże kolektora prądowego z porowatego nieołowiowego materiału przewodzącego oraz lita kratka z materiału przewodzącego, wykonane są z węgla przewodzącego, węgla szklistego, miedzi, niklu, chromu, tytanu, albo węgla przewodzącego pokrytego warstwą miedzi, niklu, chromu lub tytanu, albo z węgla szklistego pokrytego warstwą miedzi, niklu, chromu lub tytanu.

Do formowania kształtek z porowatego węgla przewodzącego o określonej geometrii, wymiarach, kształcie, architekturze przestrzennej i reliefie oraz porowatości, stosuje się uchwyt z grafitu lub materiału węglowego.

Żądany kształt, docelową geometrię, architekturę przestrzenną, wymiary i relief kształtek z porowatego przewodzącego węgla uzyskuje się poprzez zastosowanie uchwytu, który nadaje i utrzymuje geometrię kształtki podczas procesu jej karbonizacji, który to uchwyt ma posiadać wcięcia, wypusty lub kliny kształtujące relief i architekturę przestrzenną kształtek z porowatego węgla przewodzącego, w którym to uchwycie umieszcza się zaimpregnowaną kształtkę z porowatego materiału polimerowego, przy czym korzystnie stosuje kształtki o wymiarach większych od wymiarów docelowych kształtki z porowatego węgla przewodzącego, z uwzględnieniem eksperymentalnie wyznaczonego skurczu materiału polimerowego obserwowanego podczas jego karbonizacji.

Jako porowaty materiał polimerowy stosuje się porowaty poliuretan lub materiały na bazie celulozy, jako żywicę lub mieszanek żywic stosuje się żywicę termoutwardzalną, korzystnie zawierającą żywicę fenolowo-formaldehydową, a impregnację żywicą prowadzi się stosując roztwór żywicy, korzystnie w etanolowy roztwór żywicy o stężeniu 10–60% wag., korzystnie 20–50% wag., korzystnie z dodatkiem urotropiny, przy czym czas impregnacji jest nie mniejszy jedna godzina, korzystnie 6 godzin, dla uzyskania stopnia impregnacji $A \geq 300\%$.

Żądany kształt i rozmiar kształtek z porowatego węgla przewodzącego i jego żadaną porowatość uzyskuje się jedynie poprzez mechaniczną obróbkę porowatego materiału polimerowego lub zaimpregnowanego porowatego materiału polimerowego oraz zmianę czasu impregnacji, przy czym zależność pomiędzy wymiarami geometrycznymi porowatego materiału polimerowego i kształtek z porowatego węgla przewodzącego oraz porowatość kształtek z porowatego węgla przewodzącego wyznacza się eksperymentalnie dla każdego polimeru, impregnatu i czasu impregnacji.

Zaimpregnowane kształtki z porowatego materiału polimerowego poddaje się obróbce termicznej obejmującej izotermiczny etap wstępny trwający 1–5 godzin, korzystnie 2 godziny, w temperaturze 50–100°C, korzystnie 80°C; etap utwardzania termicznego w temperaturze 70–180°C, korzystnie 120–160°C, oraz etap karbonizacji w komorze karbonizacji w temperaturze powyżej 200°C, korzystnie w zakresie temperatur 200–1600°C, najkorzystniej w zakresie temperatur 700–1100°C, z prędkością ogrzewania 0,1–15,0°C/min, korzystnie 1,5–2,5°C/min, przy czym po zakończeniu procesu karbonizacji prowadzi się powolne chłodzenie kształtek z porowatego przewodzącego węgla (7) do temperatury 25°C ze średnią prędkością 1–2°C/min.

Jako komorę karbonizacji stosuje się zamykaną komorę pieca lub retortę z pokrywą, którą umieszcza się w zamykanej komorze pieca, przy czym atmosferę beztlenową podczas etapu karboni-

zacji uzyskuje się poprzez zastosowanie zasyпки ochronnej bogatej w węgiel, wychwytyjącej tlen, korzystnie zawierającej węgiel kamienny, miąż węglowy, węgiel brunatny, węgiel drzewny, koks, granulowany węgiel aktywny, pylisty węgiel aktywny, sadzę techniczną lub biomasę, korzystnie drewno lub trociny, albo atmosferę beztlenową podczas etapu karbonizacji uzyskuje się poprzez zastosowanie atmosfery ochronnej lub redukującej, korzystnie zastosowanie azotu, argonu, tlenu węgla, dwutlenku węgla, wodoru, helu, neonu, kryptonu lub ksenonu.

Sposób według wynalazku jest opisany poniżej w przykładach wykonania z odniesieniem do załączonego rysunku, na którym:

- fig. 1 przedstawia schemat procesu wytwarzania porowatych kolektorów prądowych o określonej geometrii, wymiarach, kształcie, architekturze przestrzennej i reliefie oraz porowatości, obejmujący poszczególne etapy procesu: przygotowanie porowatego podłoża o odpowiedniej geometrii, nadanie reliefu i architektury, oraz utwalenie podłoża; wykonanie wyprowadzenia elektrycznego, zestawienie podłoża z elementami dodatkowymi takimi jak kratka, pokrycie podłoża powierzchniową warstwą ołowiową;
- fig. 2 schematycznie przedstawia przykłady tworzenia wyprowadzenia elektrycznego na podłożach porowatych obejmujące odlew grawitacyjny na krawędzi podłoża i zamocowanie chorągiewki, odlew grawitacyjny kontaktu w głąb porowatego podłoża, odlew grawitacyjny chorągiewki na wypuszczeniu podłoża porowatego;
- fig. 3 schematycznie przedstawia sposób tworzenia wyprowadzenia elektrycznego za pomocą wypustu podłoża porowatego, polegający na przewleczeniu drutu lub taśmy ołowiowej przez kanał w podłożu przy podstawie wypustu, wpasowanie go w relief tego wypustu, a następnie odlew grawitacyjny chorągiewki na wypuszczeniu podłoża porowatego przykrywający drut lub taśmę ołowiową wpasowaną w relief wypustu;
- fig. 4 schematycznie przedstawia przykładowe kształty kolektorów prądowych możliwych do wytworzenia sposobem według wynalazku, np.: kolektor prostopadłościenny z chorągiewką, do akumulatora ołowiowo-kwasowego o tradycyjnym kształcie, kolektor prostopadłościenny z chorągiewką i ramką wzmacniającą do akumulatora ołowiowo-kwasowego o tradycyjnym kształcie, kolektor okrągły i pierścieniowy do akumulatora ołowiowo-kwasowego o niestandardowym kształcie;
- fig. 5 przedstawia schemat wykorzystania elementów dodatkowych wpasowanych w relief podłoża, przykładowo: wpasowanie drutów nieołowiowych w relief podłoża przed ołowiowaniem, wpasowanie kratki nieołowiowej w relief podłoża przed ołowiowaniem, wpasowanie kratki ołowiowej z chorągiewką w relief podłoża;
- fig. 6 przedstawia schemat procesu wytwarzania kształtek z porowatego węgla przewodzącego o określonej geometrii, wymiarach, kształcie, architekturze przestrzennej i reliefie oraz porowatości, obejmujący poszczególne etapy procesu: wycięcie kształtki, impregnację, osadzenie w uchwycie, utwardzanie termiczne i karbonizację;
- fig. 7 schematycznie przedstawia puste wnętrze uchwytu składającego się z naczynia posiadającego podstawę, ściany boczne i pokrywę, którego kształt i rozmiar odpowiadają docelowym wymiarom kształtek z porowatego węgla przewodzącego, widok od przodu (z lewej), widok od boku (z prawej);
- fig. 8 schematycznie przedstawia pusty uchwyt składający się z naczynia posiadającego podstawę i ściany boczne, oraz pokrywkę, w przekroju poprzecznym ukazującym przestrzeń wewnętrzną o kształcie i rozmiarach odpowiadających docelowym wymiarom kształtek z porowatego węgla przewodzącego (powyżej), a także ten sam uchwyt w przekroju poprzecznym z zaimpregnowaną kształtką z porowatego materiału polimerowego umieszczoną w jego wnętrzu (poniżej);
- fig. 9 schematycznie przedstawia zaimpregnowaną kształtkę z porowatego materiału polimerowego podczas karbonizacji, osadzoną w uchwycie szczelnie pokrytym warstwą zasyпки ochronnej z materiału bogatego w węgiel, umieszczonym w zamkniętym piecu komorowym z możliwym przepływem gazu ochronnego przez ten piec;
- fig. 10 schematycznie przedstawia zaimpregnowaną kształtkę z porowatego materiału polimerowego podczas karbonizacji, osadzoną w uchwycie szczelnie pokrytym warstwą zasyпки ochronnej z materiału bogatego w węgiel, umieszczonym w retorcie z po-

krywą która posiada wielopunktowy wlot gazu ochronnego w podstawie i wielopunktowy wylot gazu ochronnego w pokrywie, która to retora znajduje się w zamkniętym piecu komorowym z możliwym przepływem gazu ochronnego przez ten piec.

Szczegółowy opis wynalazku.

Sposób według obecnego wynalazku umożliwia wytwarzanie kolektorów prądowych do kompozytowego akumulatora ołowiowo-kwasowego, które są wolne od mikropęknięć i mikrouszkodzeń, a co za tym idzie wykazują większą odporność mechaniczną, zwiększone przewodnictwo podłoża kolektora prądowego oraz lepsze wykorzystanie masy czynnej podczas pracy akumulatora. Ponadto, sposób według wynalazku pozwala na całkowitą minimalizację ilości ołowiu zastosowanego do wykonania powłoki i wyprowadzenia elektrycznego, co umożliwia dodatkową redukcję masy akumulatora kwasowo-ołowiowego.

Węglowe podłoże kolektora prądowego. Kluczem do uzyskania kolektorów prądowych o zwiększonej odporności mechanicznej i lepszych parametrach elektrochemicznych jest wytworzenie podłoża o optymalnych parametrach. Porowaty węgiel przewodzący jest bardzo dobrym materiałem konstrukcyjnym ze względu na odpowiednią strukturę makroskopową, niewielką masę, dużą powierzchnię właściwą i zadowalające przewodnictwo.

Rozwiązanie według wynalazku przewiduje wykorzystanie kształtek z porowatego węgla przewodzącego do wytwarzania kolektorów prądowych. Takie kształtki są wytwarzane specjalnie zaprojektowanym, nowym sposobem, który umożliwia kontrolę ich geometrii, wymiarów, kształtu, architektury przestrzennej i reliefu oraz porowatości, bez konieczności obróbki mechanicznej materiału węglowego. Kształtki z porowatego węgla przewodzącego formuje się poprzez mechaniczną obróbkę porowatego materiału polimerowego lub zaimpregnowanego porowatego materiału polimerowego, a następnie jego utwardzanie i karbonizację przy zastosowaniu specjalnie ukształtowanego uchwytu.

Kształtki z porowatego węgla przewodzącego, otrzymywane w sposób zapewniający ich odpowiednią geometrię, wymiary, kształt, architekturę przestrzenną i relief oraz porowatość, pozwalają na zminimalizowanie wykorzystania ołowiu w dalszych etapach wytwarzania kolektorów prądowych. Kształtki te korzystnie posiadają relief w postaci zagłębień o określonej głębokości, tworzących wzór na co najmniej jednej płaszczyźnie bocznej każdej kształtki, oraz architekturę przestrzenną w postaci kanałów o określonych wymiarach i kształcie, które przechodzą na wylot przez kształtkę stanowiącą podłoże kolektora. Korzystnie, kształtki posiadają wypust o zwiększonej porowatości względem pozostałych partii podłoża, który służy do wytworzenia wyprowadzenia elektrycznego w postaci chorągiewki. Wypust ten może posiadać relief biegnący od jego podstawy do wierzchołka, oraz co najmniej jeden kanał przy podstawie wypustu biegnący prostopadłe do jego reliefu, który służy do przewleczenia paska lub drutu ołowiowego przez kształtkę i ukrycia go w strukturze wypustu.

Do wytwarzania kolektorów prądowych wykorzystuje się zwykle kształtki z porowatego węgla przewodzącego o wymiarach 100 mm/150 mm, o grubości 4–6 mm. Wypusty służące do wytworzenia chorągiewki mają zwykle wymiary 10 mm/20 mm i grubość 1–3 mm. Relief na wypuście i tunel przy jego podstawie są przystosowane do przewleczenia i ukrycia drutu ołowianego o średnicy 1–2 mm lub blachy o szerokości 3–8 mm i grubości 0,025–0,35 mm.

Formując kształtkę porowaty materiał polimerowy poddaje się wstępnej obróbce mechanicznej, polegającej to wycięciu kształtki o odpowiednich wymiarach i geometrii. Cięcie porowatego materiału polimerowego jest proste i nie wymaga stosowania specjalistycznego sprzętu, ponieważ materiał ma dużą elastyczność i łatwo poddaje się cięciu, przy czym jego cięcie nie powoduje jego kruszenia, deformacji, ani degradacji struktury. Kształtki z porowatego materiału polimerowego poddaje się następnie impregnacji roztworem żywicy lub mieszaniny żywic termoutwardzalnych i pozostawia do wysuszenia. Podczas impregnacji dochodzi do rozkurczu materiału, którego masa, objętość i gęstość rosną. Zaimpregnowane kształtki z porowatego materiału polimerowego zachowują elastyczność i można je dalej kształtować bez uszkodzenia ich struktury.

Możliwe jest przygotowanie kształtek z porowatego materiału polimerowego (zaimpregnowanych lub nie) o dowolnym kształcie poprzez obróbkę mechaniczną pojedynczego bloku materiału polimerowego. Możliwe jest również wytwarzanie kształtek hybrydowych poprzez obróbkę mechaniczną i zestawienie ze sobą dwóch lub więcej elementów z materiału polimerowego o tej samej lub różnej porowatości, które łączą się ze sobą za pomocą roztworu stosowanego do impregnacji.

Zaimpregnowane kształtki z porowatego materiału polimerowego poddaje się utwardzaniu termicznemu w temperaturze 70–180°C, korzystnie 120–160°C, a następnie karbonizacji w temperaturze powyżej 200°C, korzystnie 200–1600°C, najkorzystniej 700–1100°C. W celu zapewnienia kształtkom

określonego, pożądanego kształtu stosuje się odpowiednio ukształtowany uchwyt podczas utwardzania i karbonizacji. Podczas karbonizacji dochodzi do skurczu materiału, którego masa, objętość i gęstość maleją. Produktem karbonizacji są kształtki z porowatego węgla przewodzącego, posiadające otwarto-komórkową strukturę wyjściowego porowatego materiału polimerowego.

Możliwe jest eksperymentalne wyznaczenie zależności wymiarów początkowych kształtki z porowatego materiału polimerowego w stosunku do wymiarów końcowych kształtki porowatego węgla przewodzącego w funkcji czasu impregnacji H , poprzez wyznaczenie jego rozkurczu podczas impregnacji oraz późniejszego skurczu podczas karbonizacji. Jednocześnie, eksperymentalnie wyznacza się zależność porowatości kształtki porowatego węgla przewodzącego od czasu impregnacji H . Zależności te wyznacza się osobno dla każdego materiału polimerowego, każdego impregnatu oraz czasu impregnacji, poprzez przeprowadzenie serii kontrolnych procesów impregnacji i karbonizacji oraz przeprowadzenie eksperymentalne pomiarów rozkurczów i skurczów materiału.

W celu zapewnienia precyzyjnego kształtu i wymiarów kształtki z porowatego węgla przewodzącego stosuje się uchwyt, w którym umieszcza się zaimpregnowane kształtki z materiału polimerowego na czas utwardzania i karbonizacji. Uchwyt zapewnia dokładne odwzorowanie założonego kształtu, który w przeciwnym razie mógłby ulec nieodwracalnym, niekontrolowanym deformacjom (np. falowanie powierzchni) w komorze karbonizacji na skutek mięknięcia i płynięcia materiału żywicznego w trakcie pierwszych etapów karbonizacji, tj. do temperatury ok. 400°C. Takim odkształceniom ulegają nawet te kształtki, które zostały wcześniej utwardzone termicznie lub chemicznie. Zgodnie z wynalazkiem stosuje się uchwyt o odpowiednio dobranej wielkości i kształcie, który nadaje i utrzymuje żądany kształt kształtki podczas procesu jej karbonizacji. Ponadto, kształtki umieszczone w uchwycie nie są narażone na żadne czynniki mechaniczne, które mogłyby prowadzić do ich deformacji. Jednocześnie, zastosowanie uchwytu separuje od siebie karbonizowanie kształtki i eliminuje ryzyko ich sklejenia w trakcie karbonizacji.

Uchwyt może mieć formę zamykaną, wówczas składa się z naczynia, posiadającego podstawę i ściany boczne, oraz pokrywki zamykającej naczynie od góry. Uchwyt tej konstrukcji stosuje się do karbonizacji kształtek o skomplikowanym kształcie i architekturze. Przestrzeń wewnętrzna uchwytu ma kształt i wymiary tożsame z docelowym kształtem i wymiarami kształtki z porowatego węgla przewodzącego. Zaimpregnowaną kształtkę z porowatego materiału polimerowego umieszcza się wewnątrz naczynia, a następnie przykrywa od góry pokrywką. Korzystnie, do naczynia wkłada się kształtki o wymiarach większych od wymiarów docelowych kształtki z porowatego węgla przewodzącego, przy uwzględnieniu eksperymentalnie wyznaczonego skurczu materiału. Zastosowanie kształtki o wymiarach większych, niż to wynika ze skurczu materiału, daje tę korzyść, że krawędzie kształtki ulegają wygładzeniu, a porowatość przestrzeni przy krawędziach ulega lokalnemu zwiększeniu. Najkorzystniej, stosuje się kształtki z zaimpregnowanego materiału polimerowego o wymiarach 101–200% większych od wymiarów docelowych kształtek z porowatego węgla przewodzącego, przy uwzględnieniu eksperymentalnie wyznaczonego skurczu materiału. Korzystnie, opisywany uchwyt ma dodatkową przestrzeń przy jednej z krawędzi, służący do tworzenia wypustów w kształtkach z porowatego węgla przewodzącego. Przestrzeń ta ma mniejszą grubość niż pozostała przestrzeń uchwytu, korzystnie 2–3 mm, dzięki czemu tworzony wypust ma lokalnie zwiększoną porowatość względem pozostałych obszarów kształtki. Przestrzeń ta pozwala dodatkowo kształtować na wypuszczenie relief, służący do mocowania elementów dodatkowych.

Uchwyt może mieć formę półotwartą, ograniczoną z góry i z dołu, wówczas składa się z dwóch płaskich przekładek oraz regulatorów grubości. Uchwyt tej konstrukcji stosuje się do karbonizacji kształtek cienkowarstwowych, o grubości mniejszej niż 2 cm, o nieskomplikowanym kształcie. Grubość regulatorów jest tożsama z docelową grubością cienkowarstwowych kształtek z porowatego węgla przewodzącego. Zaimpregnowaną kształtkę cienkowarstwową umieszcza się horyzontalnie na płaszczyźnie jednej z przekładek, po czym wokół kształtki umieszcza się jednakowe regulatory grubości, a następnie całość przykrywa się od góry drugą przekładką. Korzystnie, pomiędzy przekładkami umieszcza się kształtki o grubości większej od grubości docelowej kształtki z porowatego węgla przewodzącego, przy uwzględnieniu eksperymentalnie wyznaczonego skurczu materiału. Zastosowanie kształtki cienkowarstwowej o grubości większej, niż to wynika ze skurczu materiału, daje tę korzyść, że płaszczyzny boczne kształtki ulegają wygładzeniu, a porowatość przestrzeni przy krawędzi ulega lokalnemu zwiększeniu. Najkorzystniej, stosuje się kształtki cienkowarstwowe z zaimpregnowanego materiału polimerowego o grubości 101–200% większej od grubości docelowej kształtek cienkowarstwowych z porowatego węgla przewodzącego, przy uwzględnieniu eksperymentalnie wyznaczonego skurczu materiału.

Płaszczyzny wewnętrzne uchwytu, pozostające podczas karbonizacji w kontakcie z kształtkami z zaimpregnowanego porowatego materiału polimerowego, mogą posiadać wcięcia lub wypusty kształtujące reliefy na powierzchni kształtek z porowatego węgla przewodzącego. Kształt tych wycięć i wypustów zostaje utrwalony w postaci negatywowej w na powierzchni kształtek z porowatego węgla przewodzącego. Daje to możliwość zaprojektowania tych kształtek pod kątem ewentualnego osadzania na ich powierzchni dodatkowych elementów na etapie postprodukcyjnym.

Płaszczyzny wewnętrzne uchwytu, pozostające podczas karbonizacji w kontakcie z kształtkami zaimpregnowanego porowatego materiału polimerowego, mogą również posiadać kliny kształtujące architekturę przestrzenną kształtek z porowatego węgla przewodzącego poprzez wytworzenie kanałów przechodzących na wylot przez kształtki. Kształt tych klinów zostaje utrwalony w przekroju kształtek z porowatego węgla przewodzącego. Daje to możliwość zaprojektowania tych kształtek pod kątem ewentualnego przeprowadzania przez ich objętość dodatkowych elementów na etapie postprodukcyjnym.

Uchwyt może być wykonany z dowolnego materiału odpornego na działanie wysokiej temperatury, panującej wewnątrz komory karbonizacji podczas prowadzenia karbonizacji. Przykładowo uchwyt może być metalowy lub ceramiczny. Korzystne jest zastosowanie uchwytu wykonanego z węgla (grafit), ponieważ taki uchwyt spełnia dodatkowo funkcję ochronną, eliminując tlen wewnątrz komory karbonizacji, tym samym nie dopuszczając do korozji powstającej kształtki z porowatego węgla przewodzącego.

Jako porowaty materiał polimerowy do produkcji kształtek z porowatego węgla przewodzącego stosuje się pianki polimerowe zdolne do absorpcji roztworów impregnujących. Korzystnie, stosuje się porowate pianki poliuretanowe. Pianki poliuretanowe to materiał łatwo dostępny tani w produkcji, elastyczny i łatwy do formowania. Otwarto-komórkowa struktura pianek poliuretanowych jest w 100% odtworzana w strukturze porowatego węgla przewodzącego powstałego w wyniku karbonizacji.

Jako materiał impregnacyjny stosuje się roztwory żywic termoutwardzalnych lub roztwory mieszanin żywic termoutwardzalnych. Korzystnie, stosuje się roztwory żywicy fenolowo-formaldehdowej, co pozwala na utrwalenie pierwotnej struktury porowatej pianki poliuretanowej oraz zwiększenie zawartości węgla w wytworzonej blendzie polimerowej przygotowanej do karbonizacji. Karbonizacja niezaimpregnowanej pianki poliuretanowej prowadzi do otrzymania bezpostaciowego proszku węglowego, niezachowującego makroskopowej struktury wyjściowej pianki. Możliwe jest jednak stosowanie żywic ciekłych bez ich rozcieńczania w rozpuszczalniku.

Korzystnie stosuje się etanolowy roztwór żywicy fenolowo-formaldehdowej, ponieważ pozwala to na kontrolę stopnia impregnacji porowatej pianki poliuretanowej, umożliwi jednorodne przesylenie pianki żywicą oraz przeciwdziała zaklejaniu otwartych oczek z powodu mniejszej lepkości cieczy. Komercyjne, ciekłe, nieutwardzone żywice fenolowo-formaldehdowe wymagają rozcieńczenia rozpuszczalnikiem, bowiem charakteryzują się dużą lepkością, co uniemożliwia jednorodną i izotropową penetrację żywicy do pustych żeberek porowatej pianki poliuretanowej. Dodatkowo zastosowanie ciekłych i nierozcieńczonych żywic fenolowo-formaldehdowych prowadzi do zaklejania oczek pianki poliuretanowej. Otwieranie oczek zaimpregnowanej pianki poliuretanowej jest uciążliwe i czasochłonne i wymaga m.in. jej odciskania, przedmuchania lub odessania próżniowego.

Jako dodatek do roztworu żywicy stosuje się czynniki utwardzające i sieciujące żywice, które to czynniki ulegają rozkładowi i/lub są uwalniane w podwyższonej temperaturze. Korzystnie, stosuje się dodatek urotropiny, która podczas rozkładu termicznego uwalnia amoniak i formaldehyd. Amoniak jest czynnikiem utwardzającym, a formaldehyd jest czynnikiem sieciującym w odniesieniu do żywic fenolowo-formaldehdowych. Czynniki te są uwalniane powoli podczas etapu utwardzania termicznego i pozwalają na stopniowe i równowagowe utrwalenie otwarty-komórkowej struktury zaimpregnowanych kształtek materiału polimerowego. Korzystnie stosuje się nasycony roztwór urotropiny.

Alternatywnie, impregnację prowadzi się w roztworach żywic termoutwardzalnych lub roztworach mieszanin żywic termoutwardzalnych bez dodatku urotropiny. Wówczas zaimpregnowane porowate kształtki polimerowe moczy się dodatkowo w roztworze urotropiny, korzystnie w nasyconym roztworze urotropiny, bezpośrednio przed rozpoczęciem utwardzania i dalszej karbonizacji.

Utwardzanie termicznie zaimpregnowanych kształtek materiału polimerowego prowadzi się w temperaturze 70–180°C, korzystnie 120–160°C. Korzystne jest prowadzenie utwardzania w komorze karbonizacji, w której następnie będzie prowadzona karbonizacja. Najkorzystniej, etap utwardzania jest etapem wstępnym procesu karbonizacji zaimpregnowanych kształtek materiału polimerowego.

Proces karbonizacji prowadzi się poprzez wygrzewanie materiału polimerowego w warunkach beztlenowych w zamykanej komorze karbonizacji poprzez jej wygrzewanie w zmiennej temperaturze, która rośnie w trakcie prowadzenia procesu karbonizacji w zakresie temperatur 200–1600°C, korzystnie w zakresie temperatur 700–1100°C. Możliwe jest prowadzenie ogrzewania z różną szybkością narastania temperatury w zakresie 0,1–15°C/min. Stosowanie różnych programów temperaturowych prowadzi do otrzymania porowatego węgla przewodzącego o zadanych właściwościach fizykochemicznych.

Proces karbonizacji prowadzi się w zamykanej komorze karbonizacji, w której umieszcza się materiał polimerowy. Tlen z komory karbonizacji można usunąć w dowolny sposób, przykładowo poprzez otoczenie karbonizowanego materiału polimerowego szczelną warstwą zasypki ochronnej i/lub poprzez zastosowanie atmosfery ochronnej z gazu inertnego lub redukującego, lub ich mieszaniny (np.: azot, argon, tlenek węgla, wodór). Wygrzewanie materiału polimerowego rozpoczyna się dopiero po zamknięciu komory karbonizacji. Komora karbonizacji może być dodatkowo wyposażona w instalację do przepływu gazu ochronnego.

Poprawna karbonizacja wymaga odpędzenie śladów rozpuszczalników, które mogły pozostać w strukturze zaimpregnowanych kształtek materiału polimerowego. W tym celu, przed rozpoczęciem procesu karbonizacji prowadzi się izotermiczne wygrzewanie kształtek w temperaturze 50–100°C, korzystnie 80°C. Wygrzewanie to trwa 1–5 godzin, korzystnie 2 godziny. Korzystnie, wygrzewanie w celu odpędzenia rozpuszczalnika jest etapem wstępnym procesu karbonizacji.

Wyprowadzenie elektryczne. Sposób według wynalazku pozwala na zminimalizowanie ilości stosowanego ołowiu lub jego stopu podczas wytwarzania wyprowadzenia elektrycznego w postaci chorągiewki.

Podłoże kolektora prądowego o grubości 4–6 mm (w formie kształtki z porowatego węgla przewodzącego) ma prostopadłościenny wypust o zwiększonej porowatości na jednej z krawędzi. Kształt wypustu odpowiada kształtowi formowanej chorągiewki, jego grubość jest mniejsza niż grubość podłoża kolektora prądowego i wynosi 1–3 mm, a jego wymiary to zwykle 10–20 mm, choć możliwe jest wytworzenie chorągiewki o dowolnym kształcie, rozmiarze i umiejscowieniu. Chorągiewkę wykonuje się metodą odlewu grawitacyjnego jedynie w obrębie wypustu. Wypust umieszcza się w formie, korzystnie w formie aluminiowej, a następnie zalewa się ciekłym ołowiem lub ciekłym stopem ołowiu, po czym formę gwałtownie się ochładza (strumieniem powietrza lub strumieniem wody), a następnie wyjmuje się z niej uformowaną chorągiewkę.

Odlew grawitacyjny chorągiewki prowadzi się, korzystnie, po uprzednim przygotowaniu wypustu. Przez otwór przy podstawie wypustu przewleka się co najmniej jeden pasek lub drut wykonany z ołowiu lub stopu ołowiu, a następnie ukrywa się ten pasek lub drut wewnątrz reliefu w płaszczyźnie bocznej wypustu. Tym sposobem polepsza się jakość wyprowadzenia elektrycznego nie zwiększając grubości chorągiewki oraz ilości ołowiu lub stopu ołowiu wykorzystanego do jej przygotowania. Zwykle stosuje się pasek blachy ołowianej o szerokości 3–8 mm i grubości 0,025–0,35 mm, lub drut ołowiany o średnicy 1–2 mm. Konkretnie rozwiązania stosuje się do wypustów o określonej architekturze i reliefie, które zostały w tym celu wcześniej przygotowane.

Możliwe jest przygotowanie chorągiewki dowolnym, znanym z literatury, sposobem niewymagającym stosowania podłoża z porowatego węgla przewodzącego zawierającego specjalny wypust. Możliwe jest m.in. wykonanie odlewu grawitacyjnego na dowolnej części podłoża – w formie kształtki z porowatego węgla przewodzącego, przykładowo w jego narożniku lub na całej krawędzi bocznej, a następnie przyłączenie do tego odlewu chorągiewki. Możliwe jest przewlekanie drutów lub pasków ołowianych przez porowatą strukturę takiego podłoża, spinanie ich razem, a następnie odlewanie chorągiewki. Możliwe jest wykonanie odlewu wgłębnego w strukturze porowatej podłoża i przyłączenie do niego chorągiewki.

Zgodnie z wynalazkiem, do wytworzenia wyprowadzenia elektrycznego, stosuje się ołów lub stop ołowiu, korzystnie ołów lub stop ołowiu i cyny o zawartości cyny 0,1–10% wagowych, najkorzystniej ołów lub stop ołowiu i cyny o zawartości cyny w zakresie 1–4% wagowych. Korzystnie, materiał o tym samym składzie stosuje się do wykonania elementów z drutu lub blachy ołowianej oraz do wykonania odlewu chorągiewki.

Alternatywnie, sposób według wynalazku przewiduje przyłączenie do podłoża dodatkowych litych elementów zwiększających jego wytrzymałość oraz przewodnictwo elektryczne. W tym celu przygotowuje się kształtkę z porowatego węgla przewodzącego o geometrii, wymiarach, kształcie, architekturze przestrzennej i reliefie oraz porowatości, odpowiadającej kształtowi, grubości i wzorowi przyłączanych

elementów. Przykładowo, przygotowuje się prostopadłościenną kształtkę z porowatego węgla przewodzącego o zadanych wymiarach zewnętrznych bez wypustu służącego do odlania chorągiewki, ale zawierającej relief o głębokości 0,5–1,5 mm, którego wzór może przypominać architekturę tradycyjnych krutek łożnianych, tj. posiadać obramowanie oraz linie poprzeczne i podłużne przebiegające przez tę ramkę. W reliefie umieszcza się ramkę z litego węgla przewodzącego, o takim samym wzorze i grubości, dzięki czemu nie wzrasta całkowita grubość kolektora prądowego. Ramka powinna zawierać wypust wystający poza obrys kształtki z porowatego węgla przewodzącego, który posłuży do grawitacyjnego odlania chorągiewki zgodnie z procedurą opisaną powyżej.

Możliwe jest również zestawianie podłoża z porowatego węgla przewodzącego, posiadającego relief, z ramkami wykonanymi z metalu, korzystnie z ołowiu lub jego stopu. Przy zastosowaniu ramek łożnianych, ich wypust, wystający poza obrys podłoża kolektora prądowego, pełni rolę chorągiewki, bez potrzeby jej dodatkowego odlewania. Korzystnie, stosuje się ramki z ołowiu lub stopu ołowiu i cyny o zawartości cyny 0,1–10% wagowych, najkorzystniej z ołowiu lub stopu ołowiu i cyny o zawartości cyny w zakresie 1–4% wagowych.

Powłoki galwaniczne. Po wykonaniu kontaktu elektrycznego na węglowym podłożu kolektora prądowego, na materiale porowatym osadza się powłokę z ołowiu lub stopu ołowiu, korzystnie powłokę z ołowiu lub stopu ołowiu i cyny o zawartości cyny 0,1–10% wagowych, najkorzystniej powłokę z ołowiu lub stopu ołowiu i cyny o zawartości cyny w zakresie 1–4% wagowych. Korzystnie, stosuje się ten sam materiał do wytworzenia powłoki łożniowej i wyprowadzenia elektrycznego.

Powłokę łożniową na podłożu kolektora osadza się dowolnym znanym sposobem. Przykładowo, stosuje się osadzanie metodą galwaniczną, metodą osadzania bezprądowego z roztworu lub metodą napyłania.

Przed naniesieniem powłoki łożniowej należy odpowiednio odtłuścić powierzchnię kształtki stanowiącej podłożę kolektora prądowego, czyli usunąć z niej wszelkiego rodzaju zanieczyszczenia i powietrze. Możliwe jest zastosowanie odtłuszczania chemicznego lub elektrochemicznego, przy zastosowaniu znanych metod. W zależności od rodzaju podłoża, wielkości jego powierzchni oraz stopnia porowatości, dobiera się czas odtłuszczania. Proces odtłuszczania kończy się płukaniem podłoża w wodzie, przy użyciu dwóch rodzajów płuczek: płuczki przepływowej z wodą wodociągową oraz płuczki ręcznej z wodą wielokrotnie destylowaną lub dejonizowaną.

Odtłuszczanie chemiczne prowadzi się w kąpeli alkalicznej, w obecności składników powierzchniowo czynnych, przykładowo stosuje się mieszaninę sulfonianów alkilu. Korzystnie, kąpiel do odtłuszczania chemicznego stanowi wodny roztwór zawierający 0,1–10 g/l NaOH i dodatek 1–100 g/l mieszaniny sulfonianów alkilu. Proces prowadzi się w kąpeli o odczynie pH 6–9, korzystnie pH = 7,5, w temperaturze 60–100°C, najkorzystniej 70–90°C.

Odtłuszczanie elektrochemiczne prowadzi się za pomocą prądu elektrycznego z równoczesnym mieszanym przez wydzielające się na powierzchni podłoża gazy. Stosuje się odtłuszczanie katodowe, gdzie na powierzchni podłoża wydzielą się wodór. Proces prowadzi się w kąpeli alkalicznej, w obecności składników powierzchniowo czynnych i soli zapewniającej przewodnictwo jonowe (np. węglan sodu). Korzystnie kąpiel do odtłuszczania elektrochemicznego stanowi wodny roztwór zawierający 0,1–10 g/l NaOH, 20–200 g/l Na₂CO₃, oraz dodatek 0,2–20 g/l mieszaniny sulfonianów alkilu. Proces prowadzi się w kąpeli o odczynie pH 9–12, korzystnie pH = 10, w temperaturze otoczenia, przy gęstości prądu 0,05–0,30 A/dm², korzystnie 0,15 A/dm². Jako anodę w odtłuszczaniu elektrochemicznym można stosować anodę stalową, korzystnie anodę ze stali węglowej. Katodę stanowi podłożę kolektora prądowego.

Powłoki łożniowe najlepszej jakości i z najlepszą kontrolą ich grubości, otrzymuje się metodą galwaniczną. W zależności od rodzaju podłoża, wielkości jego powierzchni dobiera się czas i warunki elektrolitycznego pokrywania podłoża warstwą metalu.

Pokrywanie elektrolityczne podłoża ołowiem lub stopem ołowiu prowadzi się mieszając roztwór do pokrywania elektrolitycznego, najkorzystniej przy mieszaniu mechanicznym lub przepływowym. W procesie pokrywania elektrolitycznego, porowate podłożę kolektora prądowego stanowi katodę, która podczas procesu pokrywana jest warstwą ołowiu lub stopu ołowiu. Anodę stanowi natomiast ołów lub stop ołowiu rozpuszczający się podczas procesu galwanicznego pokrywania. Roztwór do łożniowania zawiera Pb(NO₃)₂, korzystnie o stężeniu 350 g/dm³, oraz Pb(CH₃COO)₂, korzystnie o stężeniu 5 g/dm³. Powłokę łożniową osadza się korzystnie przy gęstości prądu 5 A/dm², w temperaturze 60–75°C. Katoda i anoda powinny mieć zbliżoną powierzchnię geometryczną. W celu uniknięcia ewentualnego zanieczyszczenia kąpeli galwanicznej tzw. szlamem anodowym, korzystnie stosuje się anody umieszczone w koszulkach z bibuły filtracyjnej. Podłożę pokryte elektrolitycznie ołowiem lub stopem ołowiu poddaje

się następnie standardowym procesom płukania np. w płuczce ręcznej z wodą wielokrotnie destylowaną lub dejonizowaną, a następnie suszeniu z zastosowaniem nawiewu powietrza.

Grubość warstwy ołowiowej pokrywającej powierzchnię podłoża kolektora prądowego zależy od tego, czy kolektor będzie wykorzystany do wytworzenia elektrody ujemnej czy dodatniej. Dla elektrody ujemnej optymalna grubość warstwy ołowiowej wynosi 1–150 μm , korzystnie 10–20 μm , choć możliwe jest również zastosowanie kolektora węglowego niepokrytego ołowiem do wytworzenia elektrody ujemnej, co wynika z faktu, że na elektrodzie ujemnej zachodzi proces redukcji, a kolektor węglowy pokryty cienką warstwą ołowiu, lub nawet nieosłonięty kolektor węglowy, jest odporny na warunki redukujące nawet w środowisku kwasu siarkowego(IV). Z kolei do wytworzenia elektrod dodatnich potrzebne są kolektory węglowe pokryte warstwą ołowiową o grubości 1–200 μm , korzystnie 80–100 μm . Grubsza warstwa ołowiu na elektrodach dodatnich jest potrzebna, w celu zapewnienia kolektorowi stabilności w warunkach silnie utleniających.

Dla zwiększenia przewodnictwa oraz odporności mechanicznej podłoża kolektora prądowego wykonanego z porowatego węgla przewodzącego, możliwe jest osadzenie na nim dodatkowej warstwy metalicznej, na której następnie osadza się powierzchniową warstwę ołowianą. W tym celu osadza się dodatkową warstwę metalu o dobrym przewodnictwie elektrycznym, korzystnie warstwę miedzi, niklu, chromu lub tytanu, dowolną znaną metodą, przykładowo metodą galwaniczną, metodą bezprądową lub poprzez napylenie.

Przykładowo, dodatkową warstwę miedzi osadza się na odtłuszczonym podłożu węglowym pokrywa się galwanicznie 5 μm warstwą miedzi w kąpeli zawierającej siarczan(VI) miedzi(II) (130 g/dm^3), kwas siarkowy(VI) (50 g/dm^3), kwas chlorowodorowy (50 mg/dm^3) i mieszaninę surfaktantów LUX 400–010 (4 ml/dm^3). Miedziowanie prowadzi się w temperaturze 30°C, przez 90 minut przy gęstości prądu 1,0 A/dm^2 , po czym kształtkę się płucze w wodzie dejonizowanej.

Obecność dodatkowej warstwy metalicznej pomiędzy powierzchnią węglową a powierzchniową warstwą ołowianą pozwala dodatkowo zmniejszyć grubość warstwy ołowiowej na elektrodach dodatnich, ponieważ nie ma potrzeby stosowania grubej ochronnej warstwy ołowiowej. Jest to możliwe również dlatego, że adhezja ołowiu do podłoża metalicznego jest znacznie lepsza niż adhezja ołowiu do węgla. Pozwala to zmniejszyć masę całego kolektora prądowego, a tym samym zwiększyć pojemność właściwą i poprawić charakterystykę prądową akumulatora kwasowo-ołowiowego.

Alternatywnie, zgodnie z wynalazkiem stosuje się nie ołowiowe podłoża metaliczne, korzystnie wytworzone z miedzi, niklu, chromu lub tytanu.

Elementy dodatkowe. Dzięki możliwości wykonania węglowego podłoża kolektora prądowego o dowolnej, określonej geometrii, wymiarach, kształcie, architekturze przestrzennej i reliefie oraz porowatości, możliwe jest dodatkowe modyfikowanie struktury i właściwości kolektorów prądowych.

Zastosowanie podłoża z reliefem pozwala na wstawianie w strukturę podłoża węglowego dodatkowych elementów z litego węgla przewodzącego lub z litego metalu. Elementy te mogą mieć postać pasków, drutów lub ramek, i korzystnie mają kształt i wielkość odpowiadającą kształtowi i wielkości reliefu. Korzystnie, grubość elementów dodatkowych jest mniejsza lub równa głębokości reliefu, dzięki czemu wstawienie tych elementów nie generuje wzrostu grubości kolektora prądowego.

Wstawienie elementów dodatkowych do konstrukcji podłoża kolektora prądowego ma na celu zwiększenie wytrzymałości i przewodnictwa podłoża. Możliwe jest to dzięki zastosowaniu ramki lub elementów wzmacniających krawędzie podłoża oraz łączące różne jego partie bezpośrednio z chorągiewką.

Wstawienie elementów dodatkowych przed pokryciem podłoża warstwą ołowianą pozwala na wytworzenie jednakowej warstwy ołowiowej na całym kolektorze prądowym, łącznie z chorągiewką. Możliwe jest również wstawianie elementów dodatkowych w podłoża pokryte warstwą innego metalu, korzystnie miedzi, niklu, chromu lub tytanu.

Alternatywnie, możliwe jest wstępne pokrycie podłoża warstwą ołowianą, a dopiero późniejsze wpasowanie w jego relief elementów dodatkowych, korzystnie ramki zwiększającej wytrzymałość i przewodnictwo kolektora prądowego. Przy wstawianiu elementów dodatkowych po pokryciu podłoża warstwą ołowiu lub jego stopu, korzystnie wstawia się elementy wykonane z litego ołowiu lub pokryte warstwą ołowianą.

Kolektor prądowy. Sposób według wynalazku zapewnia możliwość wytworzenia kolektorów prądowych o dowolnej, określonej geometrii, wymiarach, kształcie, architekturze przestrzennej i reliefie oraz porowatości, które mogą znaleźć zastosowanie do produkcji elektrod do kompozytowego akumulatora ołowiowo-kwasowego (ang. *Composite lead acid battery, CLAB*).

Kolektory prądowe według wynalazku, jako podłoża wykorzystują kształtki z porowatego węgla przewodzącego o podwyższonej odporności mechanicznej oraz podwyższonych parametrach przewodnictwa elektrycznego. Otrzymane kształtki z porowatego węgla przewodzącego są wolne od mikropęknięć, a wszystkie krawędzie materiału węglowego są łagodnie zakończone. Dzięki temu, po wypełnieniu kolektora prądowego masą czynną, możliwe jest pełne wykorzystanie całej jej objętości, co zwiększa wydajność pracy akumulatora ołowiowo-kwasowego.

Dokładna kontrola wymiarów oraz porowatości kształtek z porowatego węgla przewodzącego, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej wytrzymałości mechanicznej materiału, daje możliwość tworzenia kolektorów prądowych do akumulatorów o dowolnym rozmiarze, kształcie i pojemności elektrycznej, co pozwala na produkcję kompozytowych akumulatorów kwasowo-ołowiowych typu CLAB o dowolnym kształcie i pojemności elektrycznej.

Dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku, projektanci pojazdów lub innych urządzeń wymagających zastosowania akumulatora rozruchowego lub elektrochemicznego źródła energii, nie są ograniczeni koniecznością wygoszparowania standardowej, prostopadłościennych komory na akumulator. Jest to szczególnie istotne przy projektowaniu urządzeń i pojazdów o niewielkiej wadze, ponieważ daje możliwość rozłożenia masy akumulatora równomiernie na większej przestrzeni tego pojazdu. Przykładowo, możliwe jest wykonanie kompozytowego akumulatora ołowiowo-kwasowego o kształcie wypełniającym ramę roweru elektrycznego lub skutera, dzięki czemu wyważenie tego pojazdu będzie korzystniejsze w porównaniu z zastosowaniem prostopadłościennych akumulatora umieszczonego w jednej jego części.

Sposób według wynalazku był wielokrotnie testowany laboratoryjnie i posłużył do wytworzenia kolektorów prądowych wykorzystanych w prototypowych egzemplarzach kompozytowego akumulatora ołowiowo-kwasowego typu CLAB. Sposób według wynalazku został opisany poniżej w przykładach wykonania w korzystnych wariantach.

Przykład 1. Kolektor prądowy elektrody dodatniej. Prostopadłościenną kształtkę z porowatego węgla przewodzącego o wymiarach 100 mm/150 mm/5 mm i porowatości 20 ppi z wypustem o wymiarach 10 mm/20 mm/2 mm przygotowano przez wycięcie prostopadłościennych kształtki z porowatego poliuretanu o wymiarach 120 mm/180 mm/6 mm z wypustem o wymiarach 12 mm/24 mm/6 mm, którą poddano 7 godzinnej impregnacji żywicą fenolowo-formaldehydową o stężeniu 50% wag. w etanolu z dodatkiem urotropiny. Po wysuszeniu umieszczono ją w uchwycie w postaci naczynia z przykrywką o prostopadłościennych przestrzeni wewnętrznej o wymiarach 100 mm/150 mm/5 mm, z dodatkową przestrzenią na wypust o wymiarach 10 mm/20 mm/2 mm. Kształtkę osadzoną w uchwycie umieszczono w zamykanej retorcie i zasypano węglową zasypką ochronną równomiernie ze wszystkich stron, a całą retortę umieszczono w piecu, uruchomiono przepływ argonu przez retortę 2800 ml/min, po czym rozpoczęto ogrzewanie w reżimie: 2 godziny w temperaturze 80°C, 3 godziny w temperaturze 120°C, 7 godzin w temperaturze 1050°C, stosując średnią szybkością narastania temperatury 2,5°C/min. Piec ochłodzono do temperatury pokojowej. Kształtka z porowatego węgla przewodzącego posłużyła jako podłoże kolektora prądowego. Kształtkę poddano odfuszczeniu chemicznemu przez 1 godzinę w temperaturze 80°C w roztworze wodorotlenku sodu (1 g/l), z dodatkiem mieszaniny sulfonianów alkilu (40 g/l), po czym ją przemyto wodą dejonizowaną. Na wypuszczeniu została odlana grawitacyjnie chorągiewka ze stopu ołów-cyna o zawartości cyny 2%. W kolejnym etapie podłoże węglowe poddano odfuszczeniu elektrochemicznemu w roztworze zawierającym wodorotlenek sodu (1 g/l), węglan sodu (100 g/l), mieszaninę sulfonianów alkilu (2 g/l), przy gęstości prądu 0,15 A/dm² przez 60 sekund w temperaturze pokojowej, po czym podłoże przepłukano, kolejno w płuczkach przepływowej i ręcznej. Tak przygotowane podłoże pokryto galwanicznie powierzchnią warstwą stopu ołów-cyna (zawartość cyny 2%) o grubości 100 μm, przy gęstości prądu 1,6 A/dm². Ołowiowanie prowadzono w temperaturze 28°C i trwało 190 minut. Zastosowano kąpiel metanosulfonową zawierającą metanosulfonian ołowiu (95 g/l), metanosulfonian cyny (2,5 g/l), kwas metanosulfonowy (65 g/l), aldehyd octowy (0,75 g/l). W czasie galwanizacji katodą była pokrywana kształtka węglowa, a anodą elektroda ze stopu ołowiu i cyny o zawartości cyny 2%. Po zakończonej galwanizacji, podłoże węglowe z warstwą ołowiową i wyprowadzeniem elektrycznym (kolektor prądowy) przepłukano w płuczce ręcznej wodą dejonizowaną i wysuszone stosując nawiew powietrza.

Przykład 2. Kolektor prądowy elektrody dodatniej. Prostopadłościenną kształtkę z porowatego węgla przewodzącego o wymiarach 100 mm/120 mm/5 mm i porowatości 18 ppi z wypustem o wymiarach 10 mm/20 mm/1 mm przygotowano przez wycięcie prostopadłościennych kształtki z porowatego poliuretanu o wymiarach 150 mm/180 mm/7 mm, oraz elementu dodatkowego w postaci ażurowej kratki

z kartonu 100 mm/120 mm/1 mm z wypustem o wymiarach 10 mm/20 mm/1 mm. Kształtkę i kratkę poddano 6 godzinnej impregnacji żywicą fenolowo-formaldehydową o stężeniu 50% wag. w etanolu. Po zakończonej impregnacji zanurzono oba elementy na 20 sekund w etanolowym nasyconym roztworze urotropiny, po czym zaimpregnowaną kształtkę umieszczono w uchwycie w postaci naczynia z przykrywką o prostopadłościenną przestrzeni wewnętrzną, o wymiarach 100 mm/150 mm/5 mm z występami o wysokości 1 mm odpowiadającymi kształtowi kratki, a kratkę umieszczono w uchwycie w postaci dwóch płyt z 1 mm regulatorami grubości, po czym oba elementy osadzone w uchwycie umieszczono w zamykanej retorcie i zasypano węglową zasypką ochronną równomiernie ze wszystkich stron, a całą retortę umieszczono w piecu, po czym rozpoczęto ogrzewanie w reżimie: 3 godziny w temperaturze 70°C, 2 godziny w temperaturze 130°C, 6 godzin w temperaturze 1200°C, stosując średnią szybkością narastania temperatury 1,5°C/min. Piec ochłodzono do temperatury pokojowej. Kształtkę z porowatego węgla przewodzącego z 1 mm reliefem zestawiono z kratką z węgla przewodzącego o grubości 1 mm, a tak zestawiona kształtka posłużyła jako podłoże kolektora prądowego. Na wypuszczeniu została odlana grawitacyjnie chorągiewka ze stopu ołów-cyna o zawartości cyny 2%. Kształtkę poddano odtłuszczeniu chemicznemu przez 1 godzinę w temperaturze 80°C w roztworze wodorotlenku sodu (1 g/l), z dodatkiem mieszaniny sulfonianów alkilu (40 g/l), po czym ją przemyto wodą dejonizowaną, a następnie odtłuszczeniu elektrochemicznemu w roztworze zawierającym wodorotlenek sodu (1 g/l), węglan sodu (100 g/l), mieszaninę sulfonianów alkilu (2 g/l), przy gęstości prądu 0,15 A/dm² przez 60 sekund w temperaturze pokojowej, po czym podłoże przepłukano w wodzie wielokrotnie destylowanej, kolejno w płuczkach przepływowej i ręcznej. Tak przygotowane podłoże pokryto galwanicznie powierzchnią warstwą stopu ołów-cyna (zawartość cyny 2%) o grubości 80 µm, przy gęstości prądu 1,6 A/dm². Ołowienie prowadzono w temperaturze 28°C i trwało 152 minuty. Zastosowano kąpiel metanosulfonową zawierającą metanosulfonian ołowiu (95 g/l), metanosulfonian cyny (2,5 g/l), kwas metanosulfonowy (65 g/l), aldehyd octowy (0,75 g/l). W czasie galwanizacji katodą była pokrywana kształtka węglowa, a anodą elektroda ze stopu ołowiu i cyny o zawartości cyny 2%. Po zakończonej galwanizacji, podłoże węglowe z warstwą ołowiową i wyprowadzeniem elektrycznym (kolektor prądowy) przepłukano w płuczce ręcznej z wodą wielokrotnie destylowaną i wysuszono stosując nawiew powietrza.

Przykład 3. Kolektor prądowy elektrody ujemnej. Prostopadłościenną kształtkę z porowatego węgla przewodzącego o wymiarach 100 mm/150 mm/5 mm i porowatości 20 ppi z wypustem o wymiarach 10 mm/20 mm/2 mm przygotowano przez wycięcie prostopadłościenną kształtki z porowatego poliuretanu o wymiarach 120 mm/180 mm/6 mm z wypustem o wymiarach 12 mm/24 mm/6 mm. Ponadto, wycięto element dodatkowy w postaci ażurowej kratki z kartonu 100 mm/150 mm/0,5 mm. Kształtkę i kratkę poddano 6,5 godzinnej impregnacji żywicą fenolowo-formaldehydową o stężeniu 50% wag. w etanolu z dodatkiem urotropiny. Zaimpregnowaną kształtkę umieszczono w uchwycie w postaci naczynia z przykrywką o prostopadłościenną przestrzeni wewnętrzną o wymiarach 100 mm/150 mm/5 mm z występami o wysokości 0,5 mm odpowiadającymi kształtowi kratki, i z dodatkową przestrzenią na wypust o wymiarach 10 mm/20 mm/2 mm. Kratkę umieszczono w uchwycie w postaci dwóch płyt z 0,5 mm regulatorami grubości, po czym oba elementy osadzone w uchwycie umieszczono w zamykanej retorcie i zasypano węglową zasypką ochronną. Retortę umieszczono w piecu, po czym rozpoczęto ogrzewanie ze średnią szybkością narastania temperatury 0,3°C/min aż do osiągnięcia temperatury 1050°C, po czym temperaturę utrzymywano przez 8 godzin. Piec ochłodzono do temperatury pokojowej. Kształtkę z porowatego węgla przewodzącego z 0,5 mm reliefem zestawiono z kratką z węgla przewodzącego o grubości 0,5 mm, a tak zestawiona kształtka posłużyła jako podłoże kolektora prądowego. Na wypuszczeniu została odlana grawitacyjnie chorągiewka z ołowiu. Kształtkę poddano odtłuszczeniu chemicznemu przez 1 godzinę w temperaturze 80°C w roztworze wodorotlenku sodu (1 g/l), z dodatkiem mieszaniny sulfonianów alkilu (40 g/l), a następnie odtłuszczeniu elektrochemicznemu w roztworze zawierającym wodorotlenek sodu (1 g/l), węglan sodu (100 g/l), mieszaninę sulfonianów alkilu (2 g/l), przy gęstości prądu 0,15 A/dm² przez 60 sekund w temperaturze pokojowej, po czym podłoże przepłukano w wodzie dejonizowanej. Tak przygotowane podłoże pokryto galwanicznie 5 µm warstwą miedzi w kąpeli zawierającej siarczan(VI) miedzi(II) (130 g/dm³), kwas siarkowy(VI) (50 g/dm³), kwas chlorowodorowy (50 mg/dm³) i mieszaninę surfaktantów LUX 400-010 (4 ml/dm³). Miedziowanie prowadzono w temperaturze 30°C, przez 90 minut przy gęstości prądu 1,0 A/dm², po czym kształtkę wypłukano. Następnie, powierzchnię kształtki pokryto warstwą ołowiu o grubości 10 µm, przy gęstości prądu 1,2 A/dm². Ołowienie prowadzono w temperaturze 25°C i trwało 32 minuty. Zastosowano kąpiel metanosulfonową zawierającą metanosulfonian ołowiu (130 g/l), kwas metanosulfonowy (65 g/l).

W czasie galwanizacji katodą była pokrywana kształtka węglowa, a anodą elektroda ołowiana. Po zakończonej galwanizacji, podłoże węglowe z warstwą miedziową, powierzchniową warstwą ołowiową i wyprowadzeniem elektrycznym (kolektor prądowy) przepłukano w płuczce ręcznej wodą dejonizowaną i wysuszono na powietrzu.

Przykład 4. Kolektor prądowy elektrody ujemnej. Prostopadłościenną kształtkę z porowatego węgla przewodzącego o wymiarach 100 mm/120 mm/5 mm i porowatości 22 ppi z wypustem o wymiarach 10 mm/20 mm/2 mm przygotowano przez wycięcie prostopadłościennej kształtki z porowatego poliuretanu o wymiarach kształtki z porowatego poliuretanu o wymiarach 150 mm/180 mm/7 mm z wypustem o wymiarach 15 mm/30 mm/7 mm. Kształtkę poddano 8 godzinnej impregnacji żywicą fenolowo-formaldehydową o stężeniu 50% wag. w etanolu z dodatkiem urotropiny. Zaimpregnowaną kształtkę umieszczono w uchwycie w postaci naczynia z przykrywką o prostopadłościennym wnętrzu o wymiarach 100 mm/120 mm/5 mm z występami o wysokości i szerokości 0,2 mm, tworzącymi kształt promieni rozchodzących się z podstawy wypustu. Uchwyt posiadał dodatkową przestrzeń na wypust o wymiarach 10 mm/20 mm/2 mm z występami o głębokości 0,2 mm i z klinem u podstawy wypustu. Kształtkę osadzono w uchwycie, umieszczono w piecu i zasypano węglową zasypką ochronną równomiernie ze wszystkich stron, po czym rozpoczęto ogrzewanie w reżimie: 3 godziny w temperaturze 70°C, 2 godziny w temperaturze 130°C, 6 godzin w temperaturze 1200°C, stosując średnią szybkością narastania temperatury 2°C/min pomiędzy kolejnymi etapami. W 0,2 mm relief kształtki wpasowano druty ze stopu ołowiu i cyny (zawartość cyny 2%) o średnicy 0,2 mm. Tak zestawiona kształtka posłużyła jako podłoże kolektora prądowego. Przez kanał przy podstawie wypustu przewleczono taśmę ze stopu ołowiu i cyny (zawartość cyny 2%) o grubości 0,2 mm i wpasowano ją w relief wypustu, po czym na wypuście została odlana grawitacyjnie chorągiewka ze stopu ołów-cyna o zawartości cyny 2%. Kształtkę poddano odtłuszczeniu chemicznemu przez 1 godzinę w temperaturze 80°C w roztworze wodorotlenku sodu (1 g/l), z dodatkiem mieszaniny sulfonianów alkilu (40 g/l), po czym ją przemyto wodą dejonizowaną, a następnie poddano odtłuszczeniu elektrochemicznemu w roztworze zawierającym wodorotlenek sodu (1 g/l), węglan sodu (100 g/l), mieszaninę sulfonianów alkilu (2 g/l), przy gęstości prądu 0,15 A/dm² przez 60 sekund w temperaturze pokojowej, po czym podłoże przepłukano w wodzie dejonizowanej. Tak przygotowane podłoże pokryto warstwą stopu ołowiu i cyny (zawartość cyny 2%) o grubości 10 μm, przy gęstości prądu 1,2 A/dm². Ołowiowanie prowadzono w temperaturze 25°C i trwało 32 minuty. Zastosowano kąpiel metanosulfonowej zawierającą metanosulfonian ołowiu (130 g/l), metanosulfonian cyny (3,4 g/l), kwas metanosulfonowy (65 g/l), aldehyd octowy (0,75 g/l). W czasie galwanizacji katodą była pokrywana kształtka węglowa, a anodą elektroda ołowiana. Po zakończonej galwanizacji, podłoże węglowe z warstwą miedziową, powierzchniową warstwą ołowiową i wyprowadzeniem elektrycznym (kolektor prądowy) przepłukano w płuczce ręcznej z wodą dejonizowaną i wysuszono na powietrzu.

Przykład 5. Kolektory prądowe o niekonwencjonalnych kształtach. Kształtkę z porowatego węgla przewodzącego w kształcie walca o średnicy 20 mm i wysokości 50 mm, oraz kształtkę porowatego węgla przewodzącego w kształcie rurki o średnicy wewnętrznej 21 mm, średnicy zewnętrznej 30 mm i wysokości 50 mm przygotowano przez wycięcie z porowatego poliuretanu odpowiednio: walca o średnicy 25 mm i wysokości 60 mm, oraz rurki o średnicy wewnętrznej 21 mm, średnicy zewnętrznej 35 mm i grubości 60 mm. Ponadto, wycięto elementy dodatkowe z kartonu o grubości 1 mm w postaci okręgu o średnicy 20 mm, oraz pierścienia o średnicy wewnętrznej 21 mm, średnicy zewnętrznej 30 mm, oba z prostopadłymi wypustami o wymiarach 5 mm/10 mm/1 mm. Wszystkie elementy poddano 7 godzinnej impregnacji żywicą fenolowo-formaldehydową o stężeniu 50% wag. w etanolu z dodatkiem urotropiny. Zaimpregnowane elementy zestawiono ze sobą i umieszczono w uchwytach w postaci naczyń z przykrywką o przestrzeni wewnętrznej o wymiarach tożsamyh z wymiarami docelowymi kształtek. Utwardzanie i karbonizację, a także odlanie kontaktu elektrycznego na wypustach, odtłuszczenie i ołowiowanie prowadzono jak w przykładach 1–4.

Zastrzeżenia patentowe

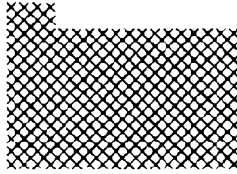
1. Sposób wytwarzania kolektora prądowego kompozytowego akumulatora ołowiowo-kwasowego, który to kolektor posiada podłoże z porowatego nieołowiowego materiału przewodzącego, pokryte co najmniej częściowo warstwą ołowiu lub stopu ołowiu, i posiada wyprowadze-

- nie elektryczne, **znamienny tym**, że wykonuje się podłoże z porowatego węgla przewodzącego o geometrii, wymiarach, kształcie, architekturze przestrzennej i reliefie oraz porowatości dostosowanej do geometrii akumulatora typu CLAB, które to podłoże wykonuje się z porowatego poliuretanu, który poddaje się wstępnej obróbce mechanicznej w celu uzyskania kształtki, którą następnie poddaje się impregnacji żywicą fenolowo-formaldehydową, po czym zaimpregnowaną kształtkę poddaje się opcjonalnie dalszemu kształtowaniu mechanicznemu, a następnie tę kształtkę utwardza się termicznie, po czym osadza w uchwycie grafitowym lub węglowym, posiadającym odpowiednio ukształtowaną powierzchnię wewnętrzną o kształcie odpowiadającym docelowemu kształtowi podłoża z porowatego węgla przewodzącego, a następnie całość umieszcza się w komorze karbonizacji i karbonizuje, w wyniku czego otrzymuje się kształtki z porowatego przewodzącego węgla o żądanej, docelowej geometrii, do wykorzystania jako podłoże kolektora prądowego, po czym powierzchnię tego podłoża pokrywa się w całości lub w części warstwą materiału ołowiowego, korzystnie metodą galwaniczną, metodą osadzania bezprądowego z roztworu lub metodą napyłania, a grubość warstwy materiału ołowiowego pokrywającej powierzchnię podłoża kolektora prądowego elektrody ujemnej wynosi 1–150 μm , korzystnie 10–20 μm , zaś grubość warstwy materiału ołowiowego pokrywającej powierzchnię podłoża kolektora prądowego elektrody dodatniej wynosi 1–200 μm , korzystnie 80–100 μm , a dodatkowo, podłoże kolektora prądowego uzupełnia się o dodatkowe elementy zwiększające jego odporność mechaniczną lub przewodnictwo elektryczne, korzystnie poprzez wpasowanie w jego relief litej kratki, która ma wzór odpowiadający wzorowi reliefu i grubość korzystnie odpowiadającą głębokości reliefu, korzystnie mającej wypust wychodzący poza obrys podłoża kolektora prądowego, służący do wykonania wyprowadzenia elektrycznego, przy czym podłoże przed ołowiowaniem uzupełnia się o elementy z węgla przewodzącego lub węgla szklanego, zaś podłoże po ołowiowaniu uzupełnia się o elementy z materiału ołowiowego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podłoże kolektora prądowego posiada relief w postaci zagłębień o określonej głębokości, tworzących wzór na co najmniej jednej jego płaszczyźnie bocznej.
 3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podłoże kolektora prądowego posiada architekturę przestrzenną w postaci kanałów o określonych wymiarach i kształcie, które przechodzą na wylot przez podłoże kolektora.
 4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podłoże kolektora prądowego ma dowolny kształt, korzystnie kształt prostopadłościennej cienkowarstwowej płytki, kształt okrągły, kształt pierścienia, kształt walcowaty, kształt rury, które to kształty są korzystnie zmodyfikowane poprzez dodatnie wypustu służącego do wykonania wyprowadzenia elektrycznego.
 5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podłoże kolektora prądowego posiada wypust na jednej ze ścian kolektora, służący do wykonania wyprowadzenia elektrycznego, korzystnie prostopadłościenny wypust o zwiększonej porowatości w porównaniu z porowatością pozostałych partii podłoża, który to wypust korzystnie posiada relief biegnący od jego podstawy do wierzchołka, a dodatkowo korzystnie kolektor posiada co najmniej jeden kanał przy podstawie wypustu biegnący prostopadle do jego reliefu.
 6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wyprowadzenie elektryczne w postaci chorągiewki wykonuje się metodą odlewu grawitacyjnego, poprzez zalanie ciekłym ołowiem lub ciekłym stopem ołowiu fragmentu podłoża kolektora prądowego umieszczonego w formie, korzystnie w formie aluminiowej, a następnie gwałtowne ochłodzenie formy i wyjęcie z niej uformowanej chorągiewki.
 7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że chorągiewkę odlewa się na prostopadłościenny wypust na bocznej krawędzi podłoża, korzystnie po uprzednim przewleczeniu przez co najmniej jeden otwór przy podstawie wypustu, co najmniej jednego paska lub drutu wykonanego z ołowiu lub stopu zawierającego ołów, i ukryciu tego paska lub drutu wewnątrz reliefu w płaszczyźnie bocznej wypustu.
 8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do wytworzenia kontaktu elektrycznego, pokrycia powierzchni podłoża kolektora prądowego warstwą materiału ołowiowego i wytworzenia elementów zwiększających odporność mechaniczną lub przewodnictwo elektryczne ołowiowanego podłoża stosuje się ten sam materiał ołowiowy, czyli ołów lub stop zawierający ołów,

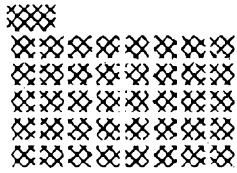
- korzystnie ołów lub stop ołowiu i cyny o zawartości cyny 0,1–10% wagowych, najkorzystniej ołów lub stop ołowiu i cyny o zawartości cyny w zakresie 1–4% wagowych.
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do formowania kształtek z porowatego węgla przewodzącego o określonej geometrii, wymiarach, kształcie, architekturze przestrzennej i reliefie oraz porowatości, stosuje się uchwyt z grafitu lub materiału węglowego.
 10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że żądany kształt, docelową geometrię, architekturę przestrzenną, wymiary i relief kształtek z porowatego przewodzącego węgla uzyskuje się poprzez zastosowanie uchwytu, który nadaje i utrzymuje geometrię kształtki podczas procesu jej karbonizacji, który to uchwyt ma posiada wcięcia, wypusty lub kliny kształtujące relief i architekturę przestrzenną kształtek z porowatego węgla przewodzącego, w którym to uchwycie umieszcza się zaimpregnowaną kształtkę z porowatego materiału polimerowego, przy czym korzystnie stosuje kształtki o wymiarach większych od wymiarów docelowych kształtki z porowatego węgla przewodzącego, z uwzględnieniem eksperymentalnie wyznaczonego skurczu materiału polimerowego obserwowanego podczas jego karbonizacji.
 11. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako porowaty materiał polimerowy stosuje się porowaty poliuretan lub materiały na bazie celulozy, jako żywicę lub mieszanę żywic stosuje się żywicę termoutwardzalną, korzystnie zawierającą żywicę fenolowo-formaldehadową, a impregnację żywicą prowadzi się stosując roztwór żywicy, korzystnie w etanolowy roztwór żywicy o stężeniu 10–60% wag., korzystnie 20–50% wag., korzystnie z dodatkiem urotropiny, przy czym czas impregnacji jest nie mniejszy jedna godzina, korzystnie 6 godzin, dla uzyskania stopnia impregnacji $A \geq 300\%$.
 12. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że żądany kształt i rozmiar kształtek z porowatego węgla przewodzącego i jego żadaną porowatość uzyskuje się jedynie poprzez mechaniczną obróbkę porowatego materiału polimerowego lub zaimpregnowanego porowatego materiału polimerowego oraz zmianę czasu impregnacji, przy czym zależność pomiędzy wymiarami geometrycznymi porowatego materiału polimerowego i kształtek z porowatego węgla przewodzącego oraz porowatość kształtek z porowatego węgla przewodzącego wyznacza się eksperymentalnie dla każdego polimeru, impregnatu i czasu impregnacji.
 13. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że zaimpregnowane kształtki z porowatego materiału polimerowego poddaje się obróbce termicznej obejmującej izotermiczny etap wstępny trwający 1–5 godzin, korzystnie 2 godziny, w temperaturze 50–100°C, korzystnie 80°C; etap utwardzania termicznego w temperaturze 70–180°C, korzystnie 120–160°C, oraz etap karbonizacji w komorze karbonizacji w temperaturze powyżej 200°C, korzystnie w zakresie temperatur 200–1600°C, najkorzystniej w zakresie temperatur 700–1100°C, z prędkością ogrzewania 0,1–15,0°C/min, korzystnie 1,5–2,5°C/min, przy czym po zakończeniu procesu karbonizacji prowadzi się powolne chłodzenie kształtek z porowatego przewodzącego węgla (7) do temperatury 25°C ze średnią prędkością 1–2°C/min.
 14. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako komorę karbonizacji stosuje się zamykaną komorę pieca lub retortę z pokrywą, którą umieszcza się w zamykanej komorze pieca, przy czym atmosferę beztlenową podczas etapu karbonizacji uzyskuje się poprzez zastosowanie zasypki ochronnej bogatej w węgiel, wychwytyjącej tlen, korzystnie zawierającej węgiel kamienny, miął węglowy, węgiel brunatny, węgiel drzewny, koks, granulowany węgiel aktywny, pylisty węgiel aktywny, sadzę techniczną lub biomasę, korzystnie drewno lub trociny, albo atmosferę beztlenową podczas etapu karbonizacji uzyskuje się poprzez zastosowanie atmosfery ochronnej lub redukującej, korzystnie zastosowanie azotu, argonu, tlenku węgla, wodoru, helu, neonu, kryptonu lub ksenonu.

Rysunki

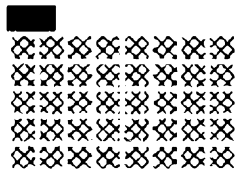
1. Przygotowanie porowatego podłoża o odpowiedniej geometrii



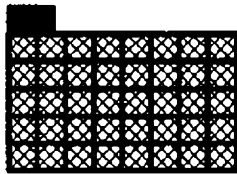
2. Nadanie reliefu i architektury, oraz utrwalenie podłoża



3. Wykonanie wyprowadzenia elektrycznego



4. Zestawienie podłoża z elementami dodatkowymi (kratka)



5. Pokrycie podłoża powierzchniową warstwą ołowiową

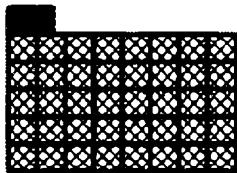


Fig. 1

Przykłady tworzenia wyprowadzenia elektrycznego na podłożach porowatych



Fig. 2

Tworzenie wyprowadzenia elektrycznego za pomocą wypustu podłoża porowatego

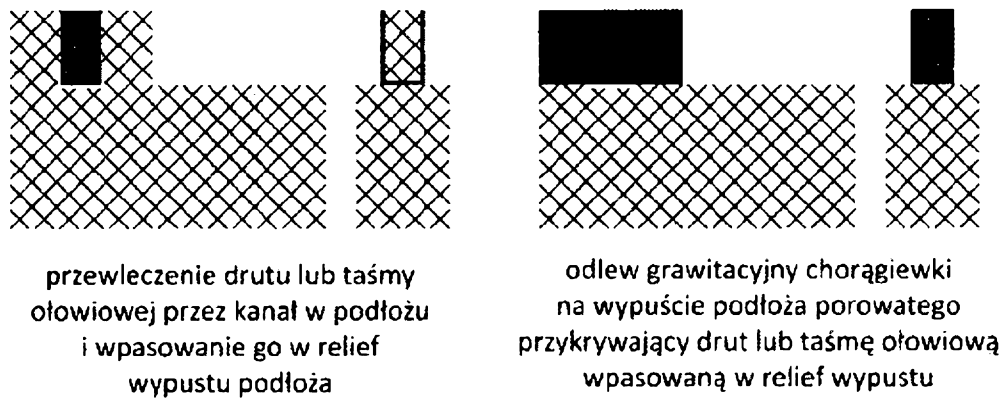
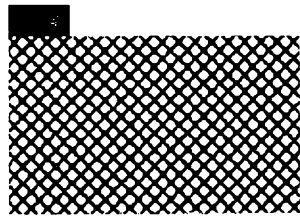
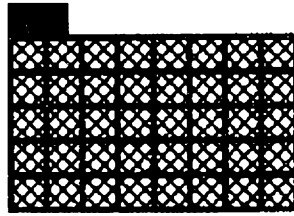


Fig. 3

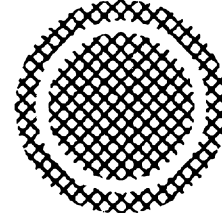
Przykładowe schematyczne kształty kolektorów prądowych



plyta prostopadłościenna
z chorągiewką do
akumulatora
ołowiowo-kwasowego



plyta z chorągiewką
i ramką wzmacniającą do
akumulatora
ołowiowo-kwasowego



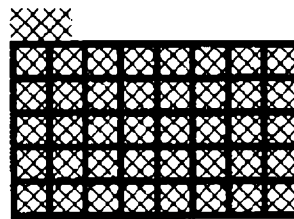
plyta okrągła i pircścienowa
do niestandardowego
akumulatora
ołowiowo-kwasowego

Fig. 4

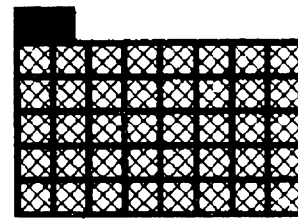
Schemat wykorzystania elementów dodatkowych wpasowanych w relief podłoża



wpasowanie
drutów nieołowiowych
w relief podłoża
przed ołowianiem



wpasowanie
kratki nieołowiowej
w relief podłoża
przed ołowianiem



wpasowanie
kratki ołowiowej
z chorągiewką w relief
podłoża

Fig. 5

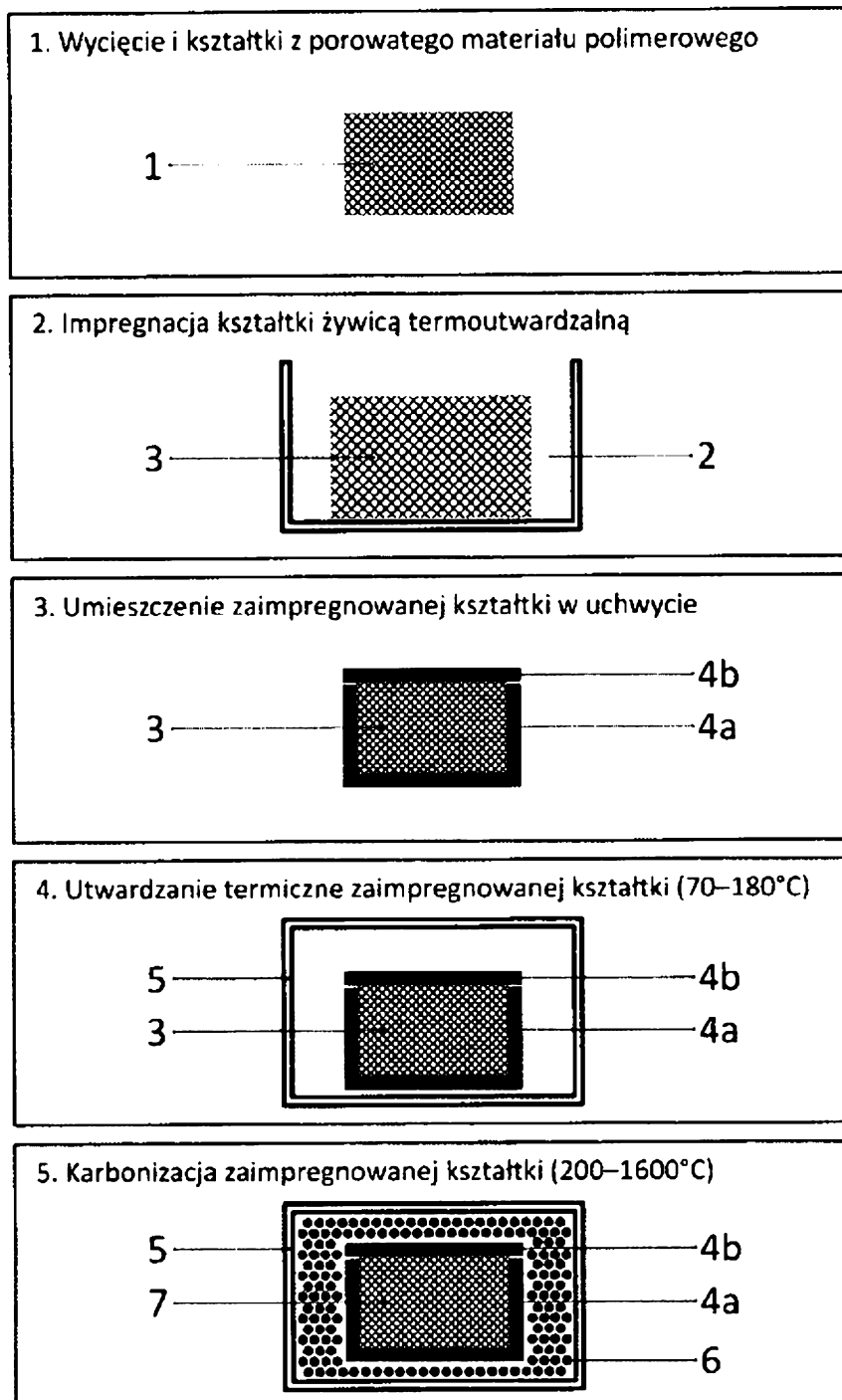


Fig. 6

Przykładowy uchwyt do karbonizacji

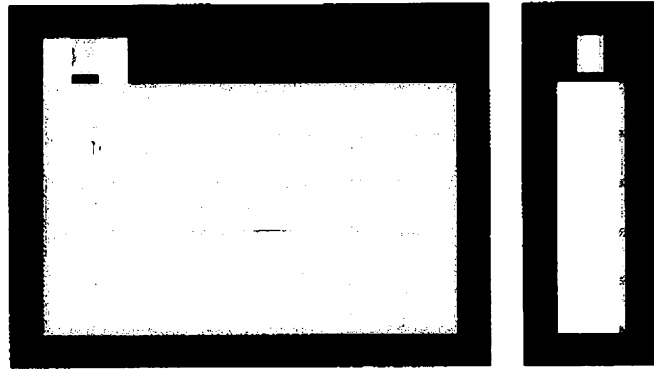


Fig. 7

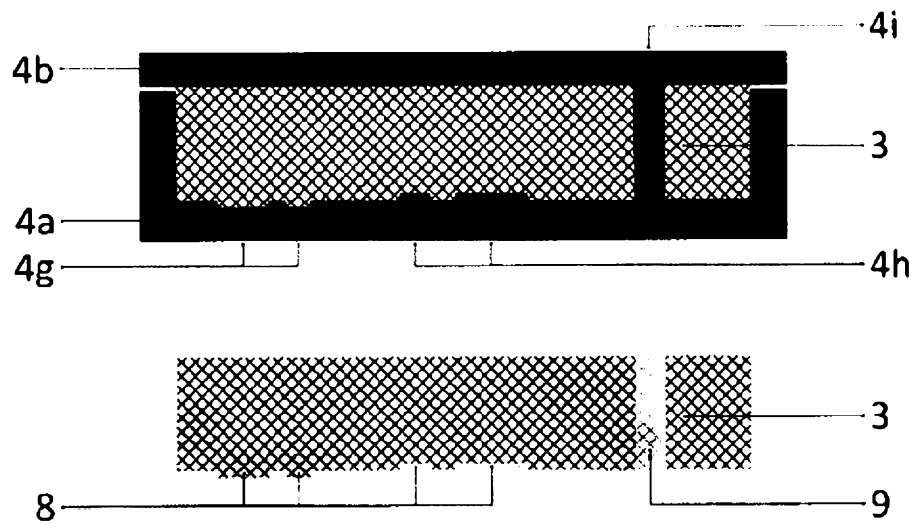


Fig. 8

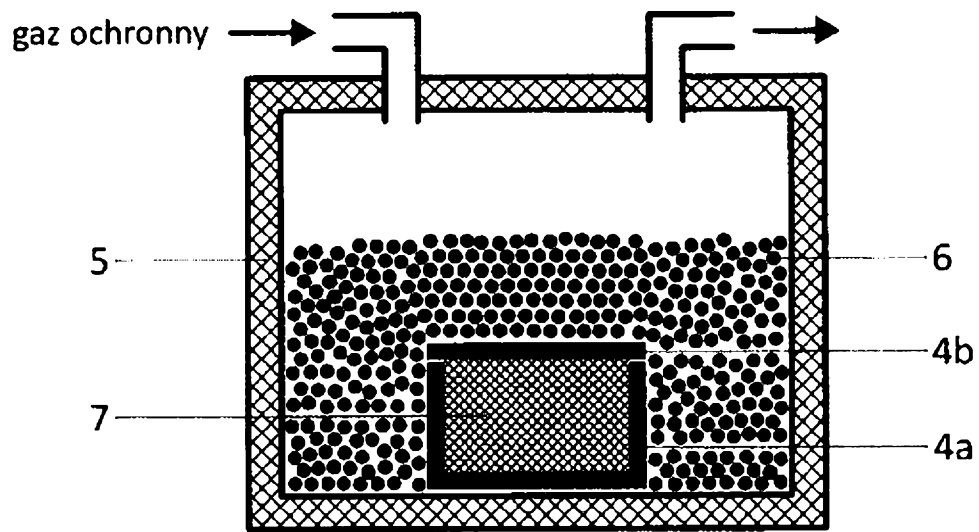


Fig. 9

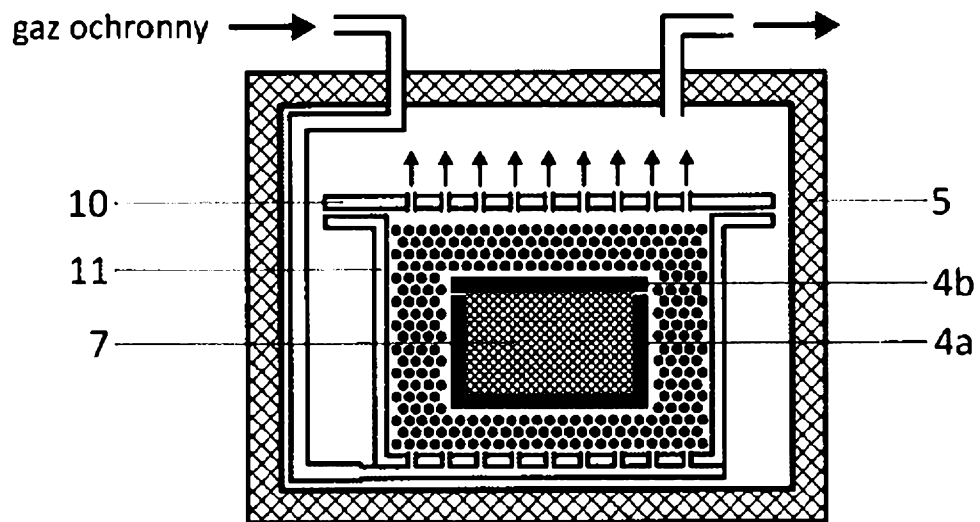


Fig. 10