



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I757362 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：106138394

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 07 日

(51)Int. Cl. : H01M10/12 (2006.01)

H01M4/02 (2006.01)

(30)優先權：2016/11/08 日本

2016-218354

(71)申請人：日商日立化成股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)  
日本(72)發明人：上田博雅 UEDA, HIROMASA (JP)；向谷一郎 MUKAITANI, ICHIROH (JP)；北森  
茂孝 KITAMORI, SHIGETAKA (JP)；畠中俊和 HATAKENAKA, TOSHIKAZU (JP)

(74)代理人：李世章

(56)參考文獻：

TW 201622215A

JP 10-270029A

審查人員：林信宏

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：4 共 28 頁

(54)名稱

鉛蓄電池用活性物質材料的製造方法

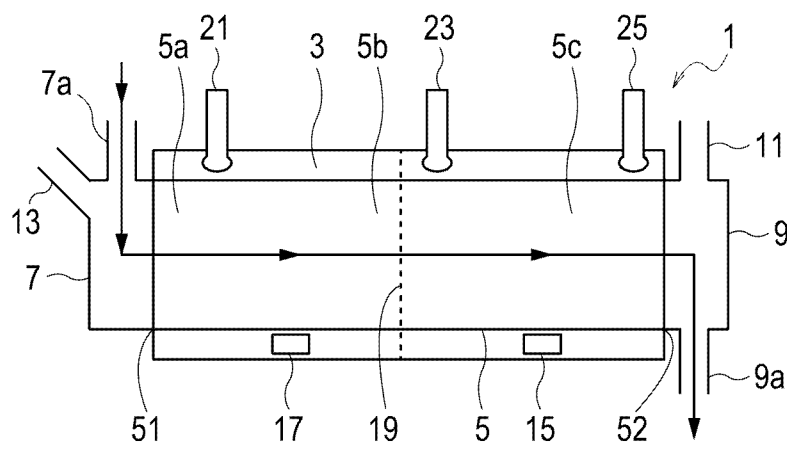
(57)摘要

本發明提供一種製造方法，其能夠效率良好地製造鉛丹化程度高的鉛丹。先實施第 1 加熱步驟，其以第 1 加熱溫度對以一氧化鉛與金屬鉛作為主要成分之鉛粉進行加熱，來使鉛粉中的金屬鉛氧化；然後，實行第 2 加熱步驟，其以第 2 加熱溫度對經第 1 加熱步驟進行加熱後的鉛粉進行加熱，來將鉛粉進行鉛丹化。在第 1 加熱步驟進行加熱前的鉛粉，是使用藉由球磨法來將金屬鉛粉碎而生成的鉛粉。第 1 加熱溫度，是調整到第 2 加熱溫度以下。

無

指定代表圖：

第2圖



- 符號簡單說明：
- 1 . . . 預備加熱裝置
  - 3 . . . 加熱爐
  - 5 . . . 筒
  - 51 . . . 一端
  - 52 . . . 另一端
  - 5a . . . 入口部分
  - 5b . . . 中央部分
  - 5c . . . 出口部分
  - 7 . . . 投入部
  - 7a . . . 投入口
  - 9 . . . 取出部
  - 9a . . . 取出口
  - 11 . . . 吸氣口
  - 13 . . . 排氣口
  - 15、17 . . . 風扇
  - 19 . . . 隔板
  - 21、23、25 . . . 溫度計



I757362

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】鉛蓄電池用活性物質材料的製造方法

【英文發明名稱】無

## 【中文】

本發明提供一種製造方法，其能夠效率良好地製造鉛丹化程度高的鉛丹。先實施第1加熱步驟，其以第1加熱溫度對以一氧化鉛與金屬鉛作為主要成分之鉛粉進行加熱，來使鉛粉中的金屬鉛氧化；然後，實行第2加熱步驟，其以第2加熱溫度對經第1加熱步驟進行加熱後的鉛粉進行加熱，來將鉛粉進行鉛丹化。在第1加熱步驟進行加熱前的鉛粉，是使用藉由球磨法來將金屬鉛粉碎而生成的鉛粉。第1加熱溫度，是調整到第2加熱溫度以下。

## 【英文】

無

## 【指定代表圖】第2圖

## 【代表圖之符號簡單說明】

|     |        |
|-----|--------|
| 1   | 預備加熱裝置 |
| 3   | 加熱爐    |
| 5   | 筒      |
| 5 1 | 一端     |
| 5 2 | 另一端    |
| 5 a | 入口部分   |

|                 |         |
|-----------------|---------|
| 5 b             | 中 央 部 分 |
| 5 c             | 出 口 部 分 |
| 7               | 投 入 部   |
| 7 a             | 投 入 口   |
| 9               | 取 出 部   |
| 9 a             | 取 出 口   |
| 1 1             | 吸 氣 口   |
| 1 3             | 排 氣 口   |
| 1 5 、 1 7       | 風 扇     |
| 1 9             | 隔 板     |
| 2 1 、 2 3 、 2 5 | 溫 度 計   |

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】鉛蓄電池用活性物質材料的製造方法

【英文發明名稱】無

【技術領域】

【0001】 本發明有關一種鉛蓄電池用活性物質材料的製造方法，其用以製造鉛蓄電池用活性物質材料也就是鉛丹。

【先前技術】

【0002】 在鉛蓄電池的領域中，為了提高鉛蓄電池的化成效率，是將鉛丹用於活性物質材料(專利文獻1和專利文獻2)。鉛丹，是以鉛粉(含有金屬鉛之一氧化鉛)作為原料，並藉由對此鉛粉進行加熱或煅燒來獲得。加熱鉛粉時，過去以來是使用較容易進行生產管理的批次式加熱裝置。然而，批次式加熱裝置不適合於鉛丹的大量生產，因此不能滿足增加鉛丹的生產量的需求。

【0003】 因此，當要增加鉛丹的生產量時，較佳是使用連續式加熱裝置。然而，連續式加熱裝置的裝置結構複雜，且生產線亦變長，因此難以管理加熱溫度等。並且，作為鉛丹原料來使用的鉛粉的處理量增加，因此鉛粉中所含的金屬鉛亦相對增加。其結果，金屬鉛的氧化反應因鉛丹化的加熱而變激烈，於是裝置內的溫度容易變高。因此，當導入連續式加熱裝置時，存在下述問題：由於不易

鉛丹化的氧化鉛生成或金屬鉛等熔融而使鉛丹化程度下降，且鉛丹化的處理時間變長。

【0004】為了解決這樣的問題，當藉由連續式加熱裝置來大量生產鉛丹時，是使用氧化度比以往的鉛粉更高(金屬鉛的含量較少)的鉛粉來作為鉛丹的原料。例如有下述方法：如第3圖所示，藉由所謂的伯頓壺(burton-pot)方式，首先生成氧化度高的鉛粉(ST101)，然後以此鉛粉作為鉛丹的原料並進行加熱(ST102)，然後進行熟成(ST103)，並將其粉碎、整粒(ST104)，來生產鉛丹。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

#### 【0005】

專利文獻1：日本特開平10-270029號公報(第[0030]、[0031]段等)

專利文獻2：日本特開2009-187776號公報(第[0023]段等)

#### 【發明內容】

#### 【0006】 [發明所欲解決的問題]

然而，如果想要使用氧化度高的鉛粉作為原料來大量生產鉛丹，則有製造鉛粉時鉛粉中容易生成不易鉛丹化的一氧化鉛的傾向。即便想要使用這種含有不易鉛丹化的一氧化鉛之鉛粉來大量生產鉛丹，鉛丹化時仍耗費時間，而無法增加每單位時間的鉛丹的生產量。又，雖說鉛粉中的

金屬鉛的含量較少，若藉由連續式加熱裝置對其大量地進行加熱，金屬鉛的處理量會相對變多，在加熱中引起激烈的氧化反應，於是加熱裝置內的溫度會變高。其結果，部分金屬鉛熔融，使得鉛粉的粒徑變不均勻等，以致鉛丹化不能充分進展，反而造成鉛丹化程度下降。因此，即便在導入連續式加熱裝置時使用氧化度高的鉛粉作為鉛丹原料的情況下，結果無法增加鉛粉的投入量，因此無法充分增加鉛丹的生產量。

【0007】 本發明的目的在於提供一種鉛蓄電池用活性物質材料的製造方法，其能夠維持該鉛蓄電池用活性物質材料的性能（高鉛丹化程度），並且能夠增加該活性物質材料（鉛丹）的生產量。

[解決問題的技術手段]

【0008】 作為本發明的改良對象的鉛蓄電池用活性物質材料的製造方法，其是對以一氧化鉛與金屬鉛作為主要成分之鉛粉進行加熱，來生產作為鉛蓄電池用活性物質材料來使用的鉛丹的方法。本發明的製造方法，其是包含第1加熱步驟與第2加熱步驟而構成。第1加熱步驟中，以第1加熱溫度對鉛粉進行加熱，來使鉛粉中的金屬鉛氧化。又，第2加熱步驟中，以第2加熱溫度對經第1加熱步驟進行加熱後的鉛粉進行加熱，來將該鉛粉進行鉛丹化。作為在第1加熱步驟進行加熱前的鉛粉，是使用藉由球磨法來將金屬鉛粉碎而生成的鉛粉。而且，第1加熱步驟中的第1加熱溫度，是設為第2加熱步驟中的第2加熱溫度以下。

【0009】 本發明的製造方法中，在第2加熱步驟對氧化度較低(金屬鉛的含率較高)的鉛粉來進行鉛丹化前，預先  
在第1加熱步驟預備性地進行加熱(以下亦稱為預備加熱)來使鉛粉中的金屬鉛盡可能氧化，於第2加熱步驟中  
能夠防止金屬鉛急劇地進行氧化反應而使裝置內的溫度  
上升的情形。因此，在第2加熱步驟中能夠防止不易轉化  
成鉛丹的一氧化鉛的生成。此處，「不易鉛丹化」，意指  
雖然進行鉛丹化，但鉛粉的鉛丹化程度低，或者意指雖然  
使鉛粉進行鉛丹化但花費較長時間。作為不易鉛丹化的主  
要原因，推測是鉛粉中大量包含斜方晶系一氧化鉛(亦稱  
為 $\beta$ 型一氧化鉛或 $\beta$ -PbO)，或是鉛粉中的一氧化鉛或  
金屬鉛熔融並結合而成為較大粒子，因而鉛粉的比表面積  
變小等。

【0010】 相對於此，藉由球磨法來將金屬鉛粉碎而生成的  
鉛粉，有容易生成易於鉛丹化的鉛粉的傾向。此處，「易  
於鉛丹化」，意指鉛粉以較短時間進行鉛丹化。藉由以本  
發明的方式在鉛丹化的加熱前對這種易於鉛丹化的鉛粉  
預備性地進行加熱，能夠不使鉛丹化程度下降，而且在短  
時間內便鉛丹化。因此，藉由使用本發明的製造方法，能  
夠維持鉛丹化程度，並且能夠縮短鉛丹化的處理時間，而  
能夠增加每單位時間的鉛丹的生產量(以下，稱為本發明  
的基本功效)。

【0011】 又，為了獲得上述基本功效，可使用氧化度為  
63%以上的鉛粉。本發明人已確認藉由球磨法來將金屬

鉛粉碎而生成的鉛粉的氧化度在 63 % 以上的範圍內。因此，作為以第 1 加熱步驟進行加熱前的鉛粉，不限於藉由球磨法來將金屬鉛粉碎而生成的鉛粉，而能夠使用氧化度已調整在 63 % 以上的範圍內的鉛粉。

【0012】再者，當鉛粉的氧化度不足 63 % 時，鉛粉中的金屬鉛的含量較多，因此在第 1 加熱步驟中激烈地發生氧化反應，於預備加熱階段容易生成  $\beta$  型一氧化鉛，且金屬鉛變得容易熔融。如果在此狀態下進行至第 2 加熱步驟，則加熱時間變長（其結果，每單位時間的鉛丹的生產量下降），並且所獲得的鉛丹的鉛丹化程度亦較低。

【0013】又，第 1 加熱步驟中的第 1 加熱溫度，較佳是調整成 300 ~ 330 °C。藉由將第 1 加熱溫度調整在這樣的溫度範圍內，能夠確實地獲得本發明的基本功效。再者，當第 1 加熱溫度不足 300 °C 時，鉛粉氧化不足，鉛粉中殘留有金屬鉛，因而在第 2 加熱步驟中激烈地發生氧化反應，於是裝置內的溫度會變高。因此，容易生成  $\beta$  型一氧化鉛，且金屬鉛變得容易熔融，鉛丹化程度變低。另一方面，當第 1 加熱溫度超過 330 °C 時，鉛粉激烈地引起氧化反應，變得容易生成  $\beta$  型一氧化鉛，金屬鉛變得容易熔融。在此狀態下，即便進行至第 2 加熱步驟，加熱時間仍變長（亦即，每單位時間的鉛丹的生產量下降），鉛丹化程度亦較低。

【0014】第 1 加熱步驟中的加熱，可一面攪拌鉛粉一面實行。本說明書中，「攪拌」意指以規定的旋轉數來使實

行第1加熱步驟的加熱爐內部旋轉。如果一面以這樣的方式攪拌一面在第1加熱步驟中實行加熱，則能夠提高鉛粉的氧化度，而能夠增加每單位時間的鉛丹的生產量。

【0015】 第1加熱步驟，能夠使用加熱爐來實行。此時，加熱爐可分成由第1區段、第2區段、及第3區段所構成之3個區域。例如，第1區段構成用以將鉛粉投入加熱爐內的入口部分，第2區段是與第1區段連續且構成加熱爐的中心部分，第3區段是與第2區段連續且構成用以將鉛粉排出至加熱爐外的出口部分。而且，第1加熱溫度是設定成使第1區段中的加熱溫度不低於第2區段中的加熱溫度和第3區段中的加熱溫度。具體而言，以這樣的3個區段來劃分第1加熱步驟，並且設想在第1加熱步驟的入口附近因投入鉛粉導致溫度下降，而預先將加熱溫度設定較高。藉由在第1加熱步驟中實行這樣的溫度調整，能夠在第1加熱步驟整體中將加熱溫度保持恆定。因此，能夠穩定地實行第1加熱步驟中的鉛粉的氧化反應。

【0016】 鉛粉的氧化度，較佳是調整成67%以上。藉由使用具有這樣的範圍的氧化度的鉛粉，能夠縮短鉛丹化的處理時間，並且能夠增加鉛丹的生產量，同時能夠提高鉛丹化程度。

【0017】 第2加熱溫度，較佳是調整成375～480℃。此溫度範圍，是適合於將在第1加熱步驟進行加熱後的鉛粉進行鉛丹化的溫度範圍。再者，當第2加熱溫度不足375℃時，有鉛丹化不能充分進展的疑慮。又，當第2加熱溫

度超過  $480^{\circ}\text{C}$  時，鉛粉的氧化反應變得過度激烈，且一氧化鉛變得容易  $\beta$  化，並且變得容易與殘留的金屬鉛一起熔融。其結果，有下述疑慮：鉛粉進行鉛丹化時耗費時間，並且所獲得的鉛粉亦變得鉛丹化程度較低。

### 【圖式簡單說明】

#### 【0018】

第1圖表示本發明的鉛蓄電池用活性物質材料的製造方法的步驟流程。

第2圖表示本發明的實施形態中的第1加熱步驟的概略構成。

第3圖表示本發明的實施形態中的第2加熱步驟的概略構成。

第4圖表示以往的鉛蓄電池用活性物質材料的製造方法的步驟流程。

### 【實施方式】

【0019】 以下，詳細說明本發明的實施形態。第1圖是表示作為本發明的鉛蓄電池用活性物質材料的製造方法的實施形態的用以製造鉛丹的步驟流程的圖，該鉛丹作為鉛蓄電池用正極活性物質材料。第1圖中，首先準備作為鉛丹的原料的鉛粉。具體而言，在鉛粉生成步驟中，利用球磨機將金屬鉛錠粉碎來生成鉛粉（步驟ST1）。藉由球磨

機來實行的粉碎，能夠以所獲得的鉛粉的氧化度成為 63 ~ 78 % 的方式來實行。

【0020】 在步驟ST1中所準備的鉛粉，是在第1加熱步驟中以第1加熱溫度進行加熱(步驟ST2)。第1加熱步驟中的加熱，是相對於後述第2加熱步驟(正式加熱)而預備實行的加熱(預備加熱)。在第1加熱步驟中，是將第1加熱溫度調整成鉛的熔點附近的溫度(300 ~ 330℃)，以鉛粉中的一氧化鉛和金屬鉛不會轉化成不易鉛丹化的一氧化鉛( $\beta$ 型一氧化鉛)的方式、或以鉛粉中的金屬鉛或一氧化鉛不會熔融的方式，來對鉛粉進行加熱。

【0021】 對在步驟ST2中完成預備加熱後的鉛粉(以下，稱為完成預備加熱的鉛粉)，在第2加熱步驟中以第2加熱溫度進行加熱(步驟ST3)。第2加熱步驟中的加熱，是用以使鉛粉進行鉛丹化的原本的加熱(正式加熱)。在第2加熱步驟中，將第2加熱溫度從鉛的熔點附近的溫度(375℃)調整到不大幅超越鉛的熔點的溫度(480℃)，以使已完成加熱的鉛粉(主要成分為一氧化鉛)不會轉化成不易鉛丹化的 $\beta$ 型一氧化鉛的方式、或以使鉛粉中的金屬鉛等不會熔融的方式，來對鉛粉進行加熱。再者，在第2加熱步驟中，作為實行用以使鉛粉進行鉛丹化的加熱(正式加熱)的裝置，是使用可大量生產鉛丹的後述的連續式的加熱爐(多段式的加熱爐)。

【0022】 再者，本例子中，雖然是在藉由第1加熱步驟而實行的預備加熱後接續進行藉由第2加熱步驟而實行

的正式加熱，但亦可在第1加熱步驟與第2加熱步驟之間進一步實施1次以上的與第1加熱步驟相同的預備加熱。藉由像這樣實施預備加熱2次以上，鉛丹化能夠變得效率更加良好(鉛丹化程度的提升，鉛丹生產量的增加)。

【0023】 將在步驟ST3中完成正式加熱的鉛粉(以下，稱為完成正式加熱的鉛粉)，於熟成步驟中，利用未圖示的儲倉(silo)進行熟成(步驟ST4)。

【0024】 在步驟ST4中熟成已經完成的完成正式加熱的鉛粉，在粉碎、整粒步驟中，使用未圖示的粉碎機(具備粉碎鎚和多孔金屬)來進行粉碎，並使粒徑一致(步驟ST5)。具體而言，藉由粉碎鎚來粉碎完成正式加熱的鉛粉，粉碎後的鉛粉藉由多孔金屬來整粒。

【0025】 步驟ST1～ST5之中，步驟ST2的第1加熱步驟，進一步具備第2圖所示之構成。第2圖是表示用以實行第1加熱步驟之預備加熱裝置的概要構成之圖。預備加熱裝置1，具備：加熱爐3、及配置於加熱爐的內部且兩端為開口之中空的筒5。在筒5的圓周方向上配置著對筒5進行加熱的未圖示的加熱器。本例子中，第1加熱溫度是對應著此筒的表面溫度(加熱器溫度)。再者，本例子中，加熱爐3的主要部分雖然是採用了圓筒形的筒5，但只要可以確保能夠對鉛粉進行預備加熱的條件，筒的形狀可為任意，又亦可使用輸送帶式的加熱爐來取代筒式的加熱爐。

【0026】 在筒5的一端5a，設有用以投入原料的鉛粉之投入部7。在投入部7，將作為原料而準備的鉛粉從投入口7a投入並送到筒5。在筒5的另一端5b，設有用以取出完成預備加熱的鉛粉之取出部9。在取出部9，將完成預備加熱的鉛粉從取出口9a取出並送往第2加熱步驟。

【0027】 在取出部9，為了降低筒5內的溫度及為了供給在鉛粉的氧化反應上所需要的氧氣，設有吸氣口11來將空氣送進筒5內。另一方面，在投入部7，設有排出口13，將自取出部9的吸氣口11所供給的空氣往外部進行排氣，並將當對鉛粉加熱時在筒5內產生的粉塵往外部排出。經由吸氣口11和排出口13而實行的空氣的吸排氣，是藉由風扇15、17來實行。再者，從排出口13排出的粉塵，是藉由未圖示的集塵機來回收。

【0028】 筒5的內部，構成可以進行旋轉。筒5的內部，藉由以規定的旋轉數來旋轉，能夠一邊攪拌鉛粉一邊實行預備加熱。亦即，鉛粉的攪拌，是藉由實行預備加熱的筒5以規定的旋轉數旋轉來實行。

【0029】 加熱爐3內的筒5，自投入部7側朝向取出部9側，依序由入口部分5a(加熱爐的第1區段)、中央部分5b(加熱爐的第2區段)及出口部分5c(加熱爐的第3區段)所構成。在筒5的中央部分5b，在不妨礙鉛粉的加熱的位置上，設置了隔板19。隔板19，遮蔽空氣流來防止熱過度地排出，具有供給充分的氧氣(空氣)給鉛粉來促進氧化的機能和功效，該空氣流是當自吸氣口11供給的空

氣通過筒5的內部(從出口部分5c到入口部分5a)而要從排出口13排氣時所產生。藉此，在筒5內，入口部分5a的溫度被調整成不會低於中央部分5b和出口部位5c的溫度。再者，在筒5的各部分5a～5c，分別設置有用來測定各部分5a～5c的溫度的溫度計21、23、25。

【0030】 本例子的第1加熱步驟中，雖然是使用第2圖所示1段式的加熱爐，但因應鉛丹的製造量，也可以使用多段式的加熱爐來實行預備加熱，該多段式的加熱爐是將第2圖的加熱爐在上下重疊2段以上而成。

【0031】 步驟ST1～ST5之中，步驟ST3的第2加熱步驟，進一步具備第3圖所示之構成。第3圖是表示用以實行第2加熱步驟(正式加熱)的正式加熱裝置2的概略構成圖。正式加熱裝置2，是由加熱爐4、及配置於加熱爐4內的中空的筒6所構成。

【0032】 在加熱爐4中，分別在底部配置了加熱器(燃燒器)8，在上部配置了用以將爐內的排氣氣體或熱排出到外部的排出口28。

【0033】 筒6，進一步由上下4段並排的4個部分筒(第1部分筒12、第2部分筒14、第3部分筒16、第4部分筒18)來構成。各部分筒12、14、16、18的內部，各自被構成可以進行旋轉。又，上下並排的2個部分筒，各自藉由上下延伸的連通路(第1連通路20、第2連通路22、第3連通路24)來連通。

【0034】 在第1部分筒12，設有投入口26，該投入口26是用以投入在第1加熱步驟已完成預備加熱的鉛粉LP。再者，投入口26，是連通著第2圖的預備加熱裝置的取出口9a而配置。又，在第4部分筒18，設有取出口28，該取出口28用以取出在第2加熱步驟完成正式加熱所生成的鉛丹RL。

【0035】 本例子中，將從投入口26投入的鉛粉LP，一邊加熱一邊從第1部分筒12送至第4部分筒18，並將生成的鉛丹從取出口28取出。此時，第1部分筒12調整到380～440℃，第2部分筒14調整到410～440℃，第3部分筒16調整到420～460℃，第4部分筒18調整到440～480℃。再者，第2加熱溫度是對應到各部分筒12、14、16、18的表面溫度之中的最高溫度。

【0036】 再者，本例子中，雖然是採用了圓筒形的部分筒，但只要可以確保能夠進行鉛粉的正式加熱的條件，部分筒的形狀可為任意，又亦可使用輸送帶式的加熱爐來取代筒式的加熱爐。

[實施例]

【0037】 以下，針對本發明的實施例，說明相較於比較例的效果。在表1，表示實施例1～20和比較例1～6的條件和結果。

【0038】 [表1]

|       | 鉛粉      | 預備加熱      |           |                          |             | 正式加熱      |                          | 結果        |          |            | 綜合評估 |
|-------|---------|-----------|-----------|--------------------------|-------------|-----------|--------------------------|-----------|----------|------------|------|
|       | 氧化度 (%) | 加熱溫度 (°C) | 入口溫度 (°C) | 旋轉數 (min <sup>-1</sup> ) | 氧化度 (%)     | 加熱溫度 (°C) | 旋轉數 (min <sup>-1</sup> ) | 鉛丹化程度 (%) | 處理時間 (h) | 生產量 (kg/h) |      |
| 比較例1  | 70      | —         | —         | —                        | —           | 450       | 10~150                   | 83.2      | 3        | 350        | ×    |
| 比較例2  | 70.7    | —         | —         | —                        | —           | ↑         | 12~100                   | 83.2      | 3        | 329        | ×    |
| 比較例3  | 60      | 300       | —         | 50~100                   | 74          | 450       | 12~101                   | 79        | 3.5      | 600        | ×    |
| 實施例1  | 63      | ↑         | —         | 50~100                   | 82          | ↑         | 12~102                   | 80.5      | 3.5      | 600        | ○    |
| 實施例2  | 65      | ↑         | —         | 50~100                   | 85          | ↑         | 12~103                   | 85.3      | 3.5      | 600        | ○    |
| 實施例3  | 67.5    | ↑         | —         | 50~100                   | 86          | ↑         | 12~104                   | 89        | 3.5      | 600        | ◎    |
| 實施例4  | 69.5    | ↑         | —         | 50~100                   | 90.8        | ↑         | 12~105                   | 94.6      | 3.5      | 600        | ◎    |
| 實施例5  | 74.5    | ↑         | —         | 50~100                   | 92          | ↑         | 12~106                   | 94.4      | 3.5      | 600        | ◎    |
| 實施例6  | 76.5    | ↑         | —         | 50~100                   | 95          | ↑         | 12~107                   | 94.4      | 3.5      | 600        | ◎    |
| 實施例7  | 78      | ↑         | —         | 50~100                   | 95          | ↑         | 12~108                   | 94.4      | 3.5      | 600        | ◎    |
| 實施例8  | 82      | ↑         | —         | 50~100                   | 98          | ↑         | 12~109                   | 95.5      | 3.5      | 600        | ◎    |
| 比較例4  | 63      | 250       | —         | 50~100                   | 65~72       | 450       | 12~110                   | 80~85     | 3.5      | 350        | ×    |
| 實施例9  | ↑       | 300       | —         | 50~100                   | 74          | ↑         | 12~111                   | 80~90     | 3.5      | 400        | ○    |
| 實施例10 | ↑       | 310       | —         | 50~100                   | ~80         | ↑         | 12~112                   | 80~95     | 3.5      | 450        | ○    |
| 實施例11 | ↑       | 320       | —         | 50~100                   | 94.8        | ↑         | 12~113                   | 95        | 3.5      | 600        | ◎    |
| 實施例12 | ↑       | 325       | —         | 50~100                   | 95.2        | ↑         | 12~114                   | 95.5      | 3.5      | 600        | ◎    |
| 實施例13 | ↑       | 330       | —         | 50~100                   | 95          | ↑         | 12~115                   | 95        | 3.5      | 600        | ◎    |
| 比較例5  | ↑       | 340       | —         | 50~100                   | 95(但β-PbO多) | ↑         | 12~116                   | 80~85     | 3.5      | ~350       | ×    |
| 比較例6  | ↑       | ↑         | —         | 50~100                   | 82          | 300       | 12~120                   | ~60       | 3.5      | 350        | ×    |
| 實施例14 | ↑       | ↑         | —         | 50~100                   | 82          | 375       | 12~121                   | 80~90     | 3.5      | 400        | ○    |
| 實施例15 | ↑       | ↑         | —         | 50~100                   | 82          | 450       | 12~122                   | 80~90     | 3.5      | 600        | ○    |
| 實施例16 | ↑       | ↑         | —         | 50~100                   | 82          | 480       | 12~123                   | 80~90     | 3.5      | 600        | ○    |
| 實施例17 | 63      | 325       | 325       | 50                       | 94.8        | 450       | 12~124                   | 95        | 3.5      | 600        | ◎    |
| 實施例18 | ↑       | 325       | 325       | 100                      | 95          | ↑         | 12~125                   | 95.2      | 3.5      | 600        | ◎    |
| 實施例19 | ↑       | 325       | 310       | 100                      | 95          | ↑         | 12~126                   | 96.6      | 3.5      | 600        | ◎    |

## 【0039】 (實施例1)

條件設定如下：鉛粉(原料)的氧化度設為63%，第1加熱步驟(預備加熱)中的加熱溫度設為300℃，第2加熱步驟(正式加熱)中的加熱溫度設為450℃。在預備加熱中，採用了2段式的加熱爐，正式加熱中，採用了連續式(4段式)的加熱爐。

## 【0040】 (實施例2~8)

除了將鉛粉的氧化度設為65%、67.5%、69.5%、74.5%、76.5%、78%、82%以外，設定成與實施例1相同的條件。

## 【0041】 (實施例9)

將第1加熱步驟(預備加熱)中的加熱溫度設為300℃等，設定成與實施例1相同的條件。

**【0042】 (實施例10～13)**

除了將第1加熱步驟(預備加熱)中的加熱溫度設為310℃、320℃、325℃、330℃以外，設定成與實施例9相同的條件。

**【0043】 (實施例14～16)**

除了將第2加熱步驟(正式加熱)中的加熱溫度設為375℃、450℃、480℃以外，設定成與實施例9相同的條件。

**【0044】 (實施例17)**

在第1加熱步驟(預備加熱)中，將加熱溫度設為325℃，並以入口溫度不低於加熱溫度的方式來調節溫度。再者，預備加熱中的攪拌的旋轉數，是設定在50rpm(固定)。

**【0045】 (實施例18)**

除了在第1加熱步驟(預備加熱)中將攪拌的旋轉數設定在100rpm(固定)以外，設定成與實施例17相同的條件。

**【0046】 (實施例19)**

除了在第1加熱步驟(預備加熱)中將第1區段(入口部分)的溫度設為320℃、將第2區段(中央部分)和第3區段(出口部分)的溫度設為310℃以外，設定成與實施例18相同的條件。

**【0047】（比較例1）**

將鉛粉（原料）的氧化度設為70%，且不實行預備加熱，而在450℃實行用以鉛丹化的正式加熱。正式加熱中，採用了連續式（4段式）的加熱爐。比較例1，相當於從鉛粉製造鉛丹的以往的方法。

**【0048】（比較例2）**

除了將鉛粉的氧化度設為70%以外，設定成與比較例1相同的條件。

**【0049】（比較例3）**

除了將鉛粉的氧化度調整到60%以外，設定成與實施例1相同的條件。

**【0050】（比較例4及5）**

除了將第1加熱步驟（預備加熱）中的加熱溫度設為250℃、340℃以外，設定成與實施例9相同的條件。

**【0051】（比較例6）**

除了將第2加熱步驟（正式加熱）中的加熱溫度設為300℃以外，設定成與實施例13相同的條件。

**【0052】** 又，在表1中，各種條件和結果的確認，是如下所述來實行。

**【0053】 [鉛粉的氧化度(%)]**

鉛粉的氧化度，是藉由乙酸滴定來測定。乙酸滴定是根據以下的順序來實行。利用量筒量測80ml的乙酸水溶液（比重1.010/35℃），並將此量筒在加溫槽內調整至35±2℃的範圍內。另一方面，將鋁盆放置在水分計（A & D

股份有限公司製造，MX-50)上，量測4g測定用的鉛粉。將量測好的量筒的乙酸與鉛盆的鉛粉移到燒杯並攪拌。攪拌是以鉛粉不結成球的方式一邊搗碎鉛粉，一邊使金屬鉛凝集直到燒杯內的溶液變成透明為止來實行。再者，進行約2~3分鐘的攪拌，溶液就變成透明。溶液若變成透明，除去上清液，以水分計(測定條件：在130℃加熱15分鐘)除去水分後測定金屬鉛的質量。

#### 【0054】 [預備加熱的加熱溫度]

將加熱爐3(筒5)的表面溫度(第1加熱溫度)當作是預備加熱的加熱溫度來測定。再者，預備加熱是在筒5內一邊攪拌一邊實行。對於攪拌方式，是採用藉由槳葉的攪拌方式。

#### 【0055】 [正式加熱的加熱溫度]

將加熱爐內的環境溫度(加熱爐為筒式的情況是筒5內的溫度)和筒5的表面溫度當作是正式加熱的加熱溫度來測定。再者，爐內的環境溫度是維持在設定溫度以下。筒表面溫度，是控制在設定溫度以上。在正式加熱也是採用藉由槳葉的攪拌方式來實行攪拌。

#### 【0056】 [鉛丹化程度]

鉛丹化程度(% )，是指煅燒物中的 $Pb_3O_4$ 的含量(質量%)(亦稱鉛丹化率)。此鉛丹化程度，是藉由碘滴定來測定。碘滴定是根據以下順序實行。首先，在測定試料中加入乙酸-乙酸銨溶液與0.1N的硫代硫酸鈉溶液，並攪拌到完全溶解。其次，在此試料溶液，加入澱粉溶液，並滴

加 0.1 N 的碘溶液，將顯示出藉由碘澱粉反應造成的紫色的呈色的時點作為終點，來對殘留在溶液中的硫代硫酸鈉離子進行滴定。空白實驗 (blank test，對照試驗) 亦同樣地實行，根據滴定所使用的碘溶液的量，並使用下列公式來算出  $Pb_3O_4$  含量 (質量%)。

$$Pb_3O_4 \text{ 含量 (質量\%)} = [0.3428 \times (b' - b) \times f] / S \times 100$$

$b'$ ：在空白實驗中，滴定時所消耗的碘溶液的使用量 (ml)

$b$ ：試料滴定中所消耗的碘溶液的使用量 (ml)

$f$ ：碘溶液的因數 (factor)

$S$ ：試料的量 (g)

#### 【0057】 [鉛丹化的處理時間 (h，小時)]

用以鉛丹化的處理時間 (h)，是固定的 (預備加熱：0.5 h，正式加熱：3.0 h)

#### 【0058】 [鉛丹的生產量 (kg/h)]

鉛丹的生產量 (kg/h)，作為上述處理時間 (固定) 內能夠生產的鉛丹的量，指標是 300 ~ 600 kg/h。

#### 【0059】 [綜合評估]

從鉛丹化程度和鉛丹的生產量 (基準為處理時間) 的各評估結果，實行綜合評估。綜合評估是基於以下的評估基準來評估。

◎：極為良好

○：良好

×：不良

【0060】再者，當鉛丹化程度未達80%時或鉛丹的生產量未達400kg/h時，綜合評估判斷為「不良×」，當鉛丹化為80%以上且鉛丹的生產量為400kg/h以上時，綜合評估判斷為「良好○」，在「良好○」之中尤其是當鉛丹化程度在85%以上時或鉛丹的生產量為500kg/h以上時，綜合評估判斷為「極為良好◎」。

【0061】以下，針對製造條件與結果的關係進行說明。

[習知技術(指標)的性能]

首先，如表1所示，在未實行預備加熱而直接對鉛粉施以正式加熱來實行鉛丹化的習知技術(指標)中，鉛粉的氧化度高的情況(比較例1)，鉛丹化程度雖然維持著，但鉛丹化的加熱時間變長，且生產量無法增加。再者，氧化度低的情況(比較例2)，除了鉛丹化的加熱時間變長，且生產量無法增加之外，鉛丹化程度亦降低。

【0062】相對於此，藉由在對鉛粉施以正式加熱來實行鉛丹化之前，對鉛粉施以預備加熱，如表1所示，不僅確認到維持著鉛丹化，而且生產量有增加。

【0063】[與鉛粉的氧化度之關係]

首先，將第1加熱步驟(預備加熱)和第2加熱步驟(正式加熱)的條件加以固定，在使投入的鉛粉的氧化度變化的時候，在鉛粉的氧化度為63%~78%的條件(實施例1~8)下，能夠使鉛丹化程度不降低，進一步增加生產量。尤其，在鉛粉的氧化度為約67%~80%的條件(實施例3

～8)下，鉛丹化程度大幅提升。再者，在鉛粉的氧化度為60%的條件(比較例3)下，鉛丹化程度是降低的。

**【0064】 [與預備加熱的加熱溫度之關係]**

其次，將實行第1加熱步驟(預備加熱)前的鉛粉的氧化度和第2加熱步驟(正式加熱)的條件加以固定，在使第1加熱步驟(預備加熱)中的加熱溫度變化的時候，在預備加熱的加熱溫度為300℃～330℃的條件(實施例9～13)下，能夠使鉛丹化程度不降低，而且生產量增加。尤其，在預備加熱的加熱溫度為320℃～330℃的條件(實施例11～13)下，能夠大幅增加生產量，並能夠增加鉛丹化程度。再者，在預備加熱的加熱溫度為250℃時(比較例4)和340℃時(比較例5)，鉛丹化程度降低且無法增加生產量。

**【0065】 [與正式加熱的加熱溫度之關係]**

又，將鉛粉的氧化度和第1加熱步驟(預備加熱)的條件加以固定，在使第2加熱步驟(正式加熱)中的加熱溫度變化的時候，在正式加熱的加熱溫度為從375℃到480℃的條件(實施例14～16)下，能夠使鉛丹化程度不降低，而且處理量增加。相對於此，正式加熱的加熱溫度為300℃時(比較例6)，鉛丹化程度降低且無法增加生產量。

**【0066】 [與攪拌的有無之關係]**

將鉛粉的氧化度、預備加熱的加熱溫度、正式加熱的加熱溫度加以固定，在一邊攪拌鉛粉一邊實行預備加熱時

(實施例 17、18)，能夠增加鉛丹化程度，而且能夠加以大幅增加生產量。

【0067】 尤其，可知當預備加熱中的攪拌的旋轉數從固定  $50\text{ min}^{-1}$  (實施例 17) 提高到固定  $100\text{ min}^{-1}$  (實施例 18) 時，在連續運轉中，即使鉛粉投入量產生變動仍然能夠維持高鉛丹化程度。

【0068】 [與預備加熱的入口溫度之關係]

又，針對實施例 12 的條件，在將預備加熱的加熱溫度以入口部分 5a 的溫度相對於筒 5 的中央部分 5b 及出口部分 5c 的溫度不下降的方式 (使筒 5 的中央部分 5b 和出口部分 5c 的溫度與入口部分 5a 的溫度變得相同) 來實行預備加熱時 (實施例 18、19)，能夠提昇鉛丹化程度，且能夠大幅增加每單位時間的生產量。

【0069】 以上，已針對本發明的實施形態和實施例具體地說明，但本發明並不限定於這些實施形態和實驗例。例如，第 1 加熱步驟中採用的加熱爐的條件等能夠任意訂定。亦即，上述的實施形態和實驗例所記載的態樣，只要沒有特別記載，當然能夠基於本發明的技術思想來變更。

[產業利用性]

【0070】 根據本發明，能夠提供一種鉛蓄電池用活性物質材料的製造方法，其藉由在實行用以鉛丹化的正式加熱之前，對氧化度比較低的鉛粉利用正式加熱中的加熱溫度以下的溫度來實行預備加熱，能夠使鉛丹化程度不降低，且縮短用以鉛丹化的處理時間來增加生產量。

【符號說明】

【 0 0 7 1 】

|                 |             |
|-----------------|-------------|
| 1               | 預 備 加 熱 裝 置 |
| 3               | 加 熱 爐       |
| 5               | 筒           |
| 5 1             | 一 端         |
| 5 2             | 另 一 端       |
| 5 a             | 入 口 部 分     |
| 5 b             | 中 央 部 分     |
| 5 c             | 出 口 部 分     |
| 7               | 投 入 部       |
| 7 a             | 投 入 口       |
| 9               | 取 出 部       |
| 9 a             | 取 出 口       |
| 1 1             | 吸 氣 口       |
| 1 3             | 排 氣 口       |
| 1 5 、 1 7       | 風 扇         |
| 1 9             | 隔 板         |
| 2 1 、 2 3 、 2 5 | 溫 度 計       |
| 2               | 正 式 加 熱 裝 置 |
| 4               | 加 熱 爐       |
| 6               | 筒           |
| 8               | 加 熱 器       |

|     |           |
|-----|-----------|
| 1 2 | 第 1 部 分 筒 |
| 1 4 | 第 2 部 分 筒 |
| 1 6 | 第 3 部 分 筒 |
| 1 8 | 第 4 部 分 筒 |
| 2 0 | 第 1 連 通 路 |
| 2 2 | 第 2 連 通 路 |
| 2 4 | 第 3 連 通 路 |
| 2 6 | 投 入 口     |
| 2 8 | 排 出 口     |

【生物材料寄存】

【 0 0 7 2 】      國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 0 7 3 】      國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註

記)

無

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】一種鉛蓄電池用活性物質材料的製造方法，其對以一氧化鉛與金屬鉛作為主要成分之鉛粉進行加熱，製造作為鉛蓄電池用活性物質材料來使用的鉛丹，該製造方法的特徵在於，包含：

第1加熱步驟，其以第1加熱溫度對前述鉛粉進行加熱，來使前述鉛粉中的金屬鉛氧化；及，

第2加熱步驟，其以第2加熱溫度對經前述第1加熱步驟進行加熱後的鉛粉進行加熱，來將前述鉛粉進行鉛丹化；

其中，在前述第1加熱步驟進行加熱前的前述鉛粉，是藉由球磨法來將金屬鉛粉碎而生成，且氧化度為63%以上，

前述第1加熱溫度在前述第2加熱溫度以下且為300～330℃，

前述第1加熱步驟是使用加熱爐來實行，前述加熱爐包含：

第1區段，其構成用以將前述鉛粉投入前述加熱爐內的入口部分；

第2區段，其與前述第1區段連續且構成前述加熱爐的中心部分；及，

第3區段，其與前述第2區段連續且構成用以將前述

鉛粉排出至前述加熱爐外的出口部分；

其中，前述第 1 加熱溫度是設定成使前述第 1 區段中的加熱溫度不低於前述第 2 區段中的加熱溫度和前述第 3 區段中的加熱溫度，

供給至前述加熱爐內的第 3 區段的空氣是從前述第 3 區段通過前述第 2 區段然後前述第 1 區段，而從前述加熱爐排氣。

【第 2 項】 如請求項 1 所述之鉛蓄電池用活性物質材料的製造方法，其中，前述第 1 加熱步驟中的前述鉛粉的加熱是一面攪拌前述鉛粉一面實行。

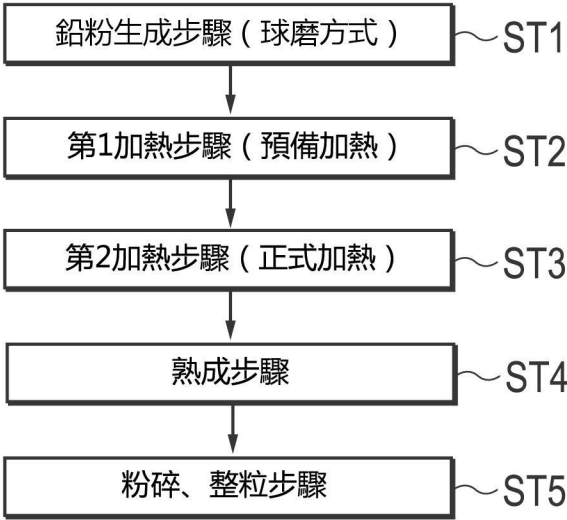
【第 3 項】 如請求項 1 或 2 所述之鉛蓄電池用活性物質材料的製造方法，其中，加熱前的前述鉛粉的氧化度為 67% 以上。

【第 4 項】 如請求項 1 或 2 所述之鉛蓄電池用活性物質材料的製造方法，其中，前述第 2 加熱溫度為 375 ~ 480℃。

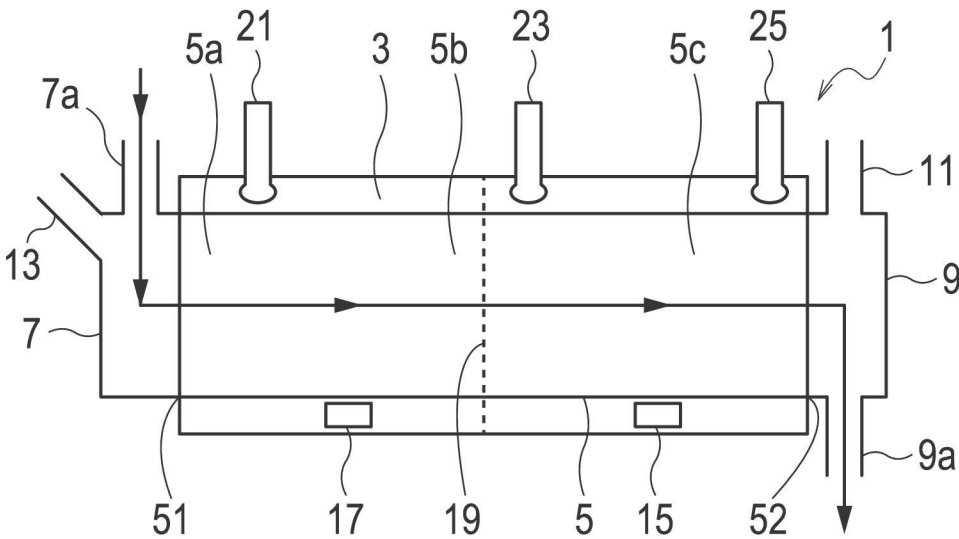
【第 5 項】 如請求項 1 所述之鉛蓄電池用活性物質材料的製造方法，其中，在前述第 2 區段內，在不妨礙前述鉛粉的加熱的位置上設置了隔板，該隔板遮蔽空氣流來防止熱過度地排出，該空氣流是當空氣排氣時所產生。

【發明圖式】

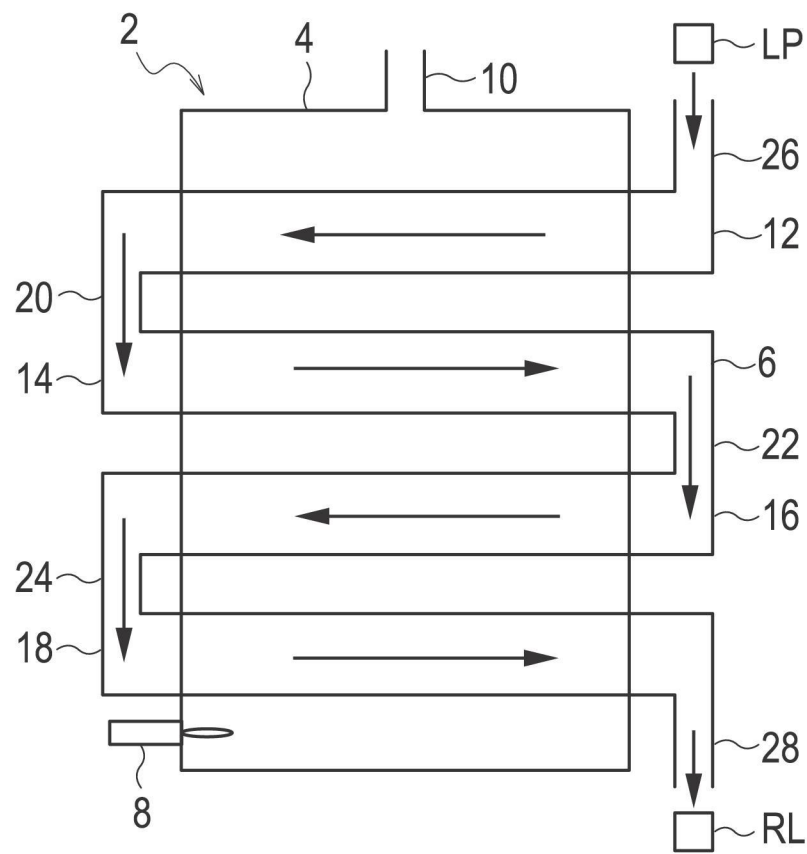
第1圖



第2圖



第3圖



第4圖

