

廃乾電池焙焼残渣粉末を用いた多孔性セラミックスの材料設計 - 微生物利用多孔性セラミックスの作製と評価 -

赤澤 敏之, 野村 隆文, 三津橋 浩行, 佐々木 雄真, 中村 勝男, 吉田 憲司, 高橋 徹
板橋 孝至, 澤山 一博, 稲野 浩行, 高橋 英徳, 岸 政美*¹, 高橋 順一*², 伊藤 英信*³
一 條 潔*⁴, 三浦 博*⁵, 根深 一三*⁶, 本間 龍吉*⁷

Materials Design of Porous Ceramics Utilizing Calcined Residues of Used Dry batteries. - Preparation and Characterization of Microorganism-Supported Porous Ceramics -

Toshiyuki AKAZAWA, Takafumi NOMURA, Hiroyuki MITSUHASHI, Takema SASAKI
Katsuo NAKAMURA, Kenji YOSHIDA, Toru, TAKAHASHI, Kohji ITABASHI
Kazuhiro SAWAYAMA, Hiroyuki INANO, Hidenori TAKAHASHI, Masami KISHI*¹
Junichi TAKAHASHI*², Hidenobu ITOH*³, Kiyoshi ICHIJO*⁴, Hiroshi MIURA*⁵
Kazumi NEBUKA*⁶, Tatsukichi HONMA*⁷

抄 録

ゲルキャストリング法により、廃乾電池焙焼残渣(IZC)粉末、可燃性造孔材としてコーンスターチ(CS)やポテトスターチ(PS)を用いて、水処理用細孔構造制御セラミックスを作製した。1,373~1,523K焼成のIZC多孔性セラミックスは、 $ZnMn_2O_4$ 相、 $ZnMnO_3$ 相と ZnO 相が同定された。CS30%、PS20%、及びPS30%を用いた場合のIZCセラミックスは、微生物に有効な気孔率45~65%と細孔径5~50 μm を示した。焼結性と微生物親和性を改善するため、牛骨由来アパタイト(HAp)を添加したIZC/HAp複合セラミックス(IZC/HAp=3/7, 5/5, 7/3)を作製した。1,373~1,523K焼成では、気孔率50~70%と比較的高い曲げ強度(30MPa)を有する複合セラミックスが得られた。微生物によるペプトン水溶液の分解反応では、IZC/HAp複合セラミックスの酸素消費量は、セラミックス無添加に比べ約2倍大きく、HAp含有量の上昇に伴い増加する傾向を示した。この優れた高い微生物活性から、IZC/HAp複合セラミックスは、水質浄化用微生物担体への応用が期待される。

キーワード：廃乾電池、多孔性セラミックス、ゲルキャストリング、牛骨アパタイト、微生物担体、水処理材

Abstract

Pore structure-controlled ceramics for water-treatment were designed using calcined residues of used dry batteries (IZC) and combustible corn-starch (CS) or potato-starch (PS) as pore-forming agents by the gel-casting method. IZC porous ceramics, which consisted of $ZnMn_2O_4$, $ZnMnO_3$ and ZnO phases, were obtained by calcination at 1,373~1,523K in air. The ceramics for initial mixing compositions of CS/IZC=0.3 and PS/IZC=0.2, 0.3 had 45~65% porosities and 5~50 μm pore sizes, which would be efficient for microorganisms. Improving sintering characteristics and affinity for microorganisms of the ceramics, bovine bone-originated apatites (HAp) were utilized. IZC/HAp composites (IZC/HAp=3/7, 5/5, 7/3) gave 50~70% porosities and comparatively high strength (30MPa). Concerning the decomposition reaction of peptone solutions by microorganisms, O_2 uptake amounts with the composites were about twice larger than those without the composites and tended to increase with increasing the HAp contents. Based on this excellent microorganism activity, the IZC/HAp porous composites may be applied as microorganism-supports for water-purification.

KEY-WORDS : used dry batteries, porous ceramics, gel-casting, microorganism-supports, bovine bone-originated apatite, water-treatment materials

*1 北海道工業大学 *1 Hokkaido Institute of Technology

*2 北海道大学大学院工学研究科 *2 Graduate School of Engineering, Hokkaido University

*3 北見工業大学 *3 Kitami Institute of Technology

*4 北海道農材工業株式会社 *4 Hokkaido Nozai Kogyo Co. LTD.

*5 野村興産株式会社 *5 Nomura Kohsan Co. LTD.

*6 北海バネ株式会社 *6 Hokkai Bane Co. LTD.

*7 北海煉瓦合資会社 *7 Hokkai Renga Co.

事業名：重点領域特別研究 課題名：廃乾電池亜鉛滓を有効活用した機能性複合セラミックスの開発と応用

1. はじめに

近年、産業廃棄物の再資源化が注目され、大量に生産・販売された使用済み電池は循環型社会形成推進基本法では有害資源ゴミと位置づけられている。国内一次乾電池は、年間、1990年で41億5,400万個、2000年で51億7,500万個、2005年で61億個が消費されている。1次電池はマンガン電池、アルカリ電池、酸化銀電池、リチウム電池等に分類され、その販売量は、1998年までマンガン電池が最も多く、最近ではアルカリ電池とリチウム電池が急増している。マンガン電池には、工業原料として有用な MnO_2 30%、 Zn 20%、 Fe 20%が含まれており、その使用済み乾電池の大部分は、不燃性廃棄物として埋立廃棄処分されている。しかしながら、その埋立地の重金属の溶出問題より、環境負荷の低減と資源の有効利用が急務とされている。

道内留辺蘂町の野村興産(株)イトムカ鋳業所では、全国から、廃一次乾電池総重量の約20%に相当する約17,000トン/年を回収・リサイクルし、高温焙焼炉を用いて 亜鉛滓と 亜鉛滓焙焼残渣(IZC : Itomuka Zinc Calcine)粉末を生産している。IZCは、ソフトフェライト原料として一部販売されているが、そのほとんどが利用されていないのが現状である。このため、IZCの色調性、耐熱性、赤外線放射特性、及びサーミスタ特性等を応用した様々な用途開発が検討されている。

一方、環境保全の問題では、海、河川、大気、土壌等の改善が取り上げられ、水、大気、廃棄物処理等に関する様々な浄化技術が研究されている。特に、水処理技術の開発は、河川の汚濁や湖沼の富栄養化、地下水の硝酸汚染、環境ホルモン等の化学物質の混入対策に極めて重要な課題である。廃乾電池由来IZC粉末はMn酸化物に起因する微生物活性の選択性が認められるため、水処理用微生物の『住みか』を目標としたIZC多孔性セラミックスの材料設計は水処理材への応用が期待される。

多孔性セラミックスの作製では、ゲルキャスト法は、少量の有機物を用いて、スラリーの流動と固化過程を完全に分離したニアネットシェーブ技術として、均質な成形体を容易に製造することができる。すなわち、分散剤と有機物モノマーを含むセラミックススラリーを固定型に流入し、そのモノマーをラジカル重合させ、架橋ポリマーを形成させることにより、セラミックス粒子/湿潤ポリマーゲル状の成形体を作製する。そのスラリー調製は、工業的な鑄込み成形やテープ成形と同様であるため、既存の設備や調製法のノウハウを活用することができる。

本研究では、IZCの有効活用と微生物利用水処理材の開発を目的として、ゲルキャスト法により、微生物の活性と増殖に有効な細孔構造を有するIZC多孔性複合セラミックスを作製し、各種特性評価試験から、その結晶相、微細構造及び水質浄化用微生物活性を調べると共に、焼結特性や細孔

構造に及ぼす造孔剤の影響等を検討した。

2. 実験方法

2.1 IZC多孔性複合セラミックスの作製

図1に、ゲルキャスト法によるIZC多孔性複合セラミックスの作製方法を示す。

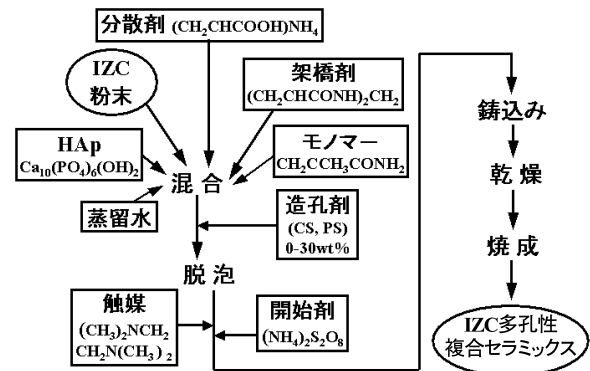


図1 ゲルキャスト法によるIZC多孔性複合セラミックスの作製方法

出発原料として、IZC煅焼(1,173K, 4 h)粉末、モノマー(メタクリルアミド; $CH_2 = C(CH_3)CONH_2$)、架橋剤(メチレンビスアクリルアミド; $(CH_2 = CHCONH)_2CH_2$)、分散剤水溶液(D-134; アクリル酸アンモニウム塩; $(CH_2 = CHCOOH)NH_4$)を混合し、ジルコニア製ボールミルを用いて22h混合することにより、IZCスラリーを調製した。そのIZCスラリーについて、異なる方法で2種類の可燃性食品系造孔剤(corn-starch(CS); 5 ~ 20 μm , potato-starch (PS); 10 ~ 70 μm , 10 ~ 30%) (図2参照)を加え混合した。すなわち、IZCスラリーに造孔剤の全量を一度に添加後、再び2hボールミル混合する方法(ミル再混合法)、IZCスラリーをビーカーに入れ、攪拌しながら造孔剤を少量ずつ添加し2h混合する方法(攪拌混合法)を採用した。

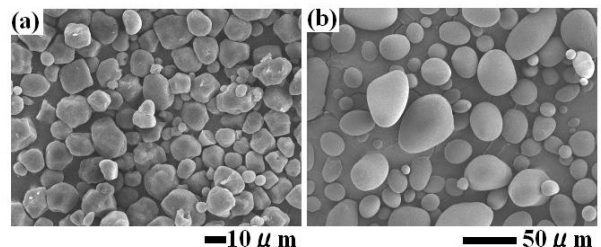


図2 各種造孔剤の表面組織

(a) : Corn-starch (CS) 粉末, 1,000倍, (b) : Potato-starch (PS) 粉末, 500倍

それらのスラリーを攪拌しながら15 ~ 30min脱泡、重合開始剤(過硫酸アンモニウム; $(NH_4)_2S_2O_8$)と触媒(テトラメチルエチレンジアミン; $(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$)を添加し、さらに5 ~ 15min脱泡した。それをアクリル製型(図3

(a)参照)に鑄込み、1 h静置固化させた(図3(b)参照)。その湿潤成形体を脱型(図3(c)参照)、 $1 \times 1 \times 1$ cmの立方体に切断加工(図3(d)参照)、湿度92~45%、温度323~298Kで調湿乾燥した。その成形乾燥体を段階的に升温して酸化雰囲気 $473 \sim 873$ Kで20h脱脂後、 $1,273 \sim 1,573$ Kで4h焼成する工程によりIZC多孔性セラミックスを作製した。

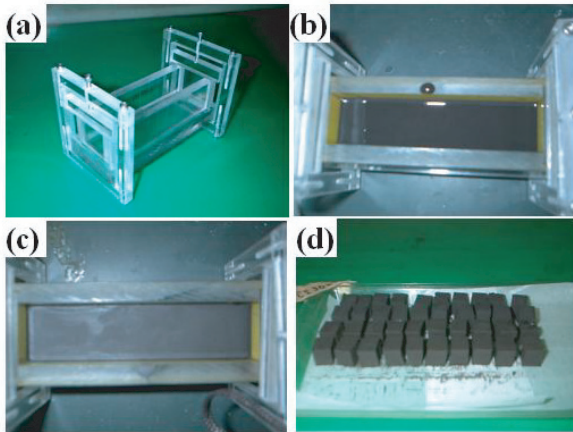


図3 IZCセラミックスの成形加工
(a)：型，(b)：鑄込み，(c)：脱型，(d)：切断

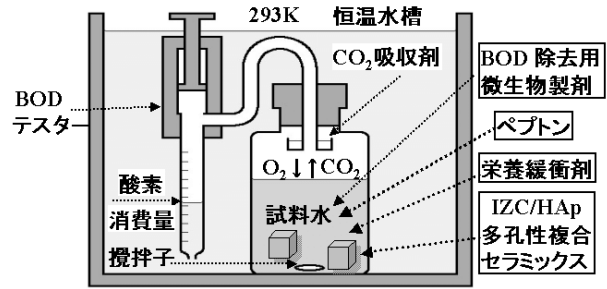
同様に、微生物親和性と焼結性を改善するため、IZCスラリーに焼結助剤として牛骨由来焼成アパタイト(HAp)粉末を配合した多孔性複合セラミックス(IZC/HAp：IZC/HAp = 3/7, 5/5, 7/3)を作製した。

2.2 IZC多孔性セラミックスの特性評価

得られたIZC試料について、蛍光X線(FXR)による化学分析、X線回折(XRD)による生成相の同定、焼成線収縮率の測定、水中アルキメデス法による吸水率、嵩密度及び気孔率の測定、水銀圧入法による累積細孔径分布の測定、3点曲げ強度の測定、走査型電子顕微鏡(SEM)による焼結体破断面の微細構造観察等を行った。

2.3 水質浄化用微生物活性の評価試験

図4に、水質浄化用微生物活性として、生物化学的酸素要求量(BOD)活性の評価方法を示す。水溶液中で微生物による有機物の分解反応が進行すると、溶存酸素が消費され二酸化炭素が放出される。その二酸化炭素は吸収剤の水酸化ナトリウム溶液に取り込まれ、水液中の溶存酸素の消費に対応して気相部より酸素が補給され、気相部の圧力は低下する。気相部は一定の圧力を保持しようとして、ビューレットの下端より水を吸入するため、吸入水量は消費された酸素容量と等しい値になる。BODテスター装置は、酸素消費量の推移を追跡し微生物活性を定量化することにより、微生物による有機物(BOD)の分解状況を間接的に把握するものである。



溶存酸素消費量の測定 → 微生物活性の定量

図4 水質浄化用微生物活性の評価方法

水処理用微生物の活性試験では、ペプトン水溶液に、市販BOD除去用微生物製剤と栄養緩衝剤、IZCセラミックスまたはIZC/HAp複合セラミックスを添加し、293Kで微生物によるペプトンの分解反応を行い、BODテスター装置を用いて、酸素消費量の経時変化を測定した。

3 結果及び考察

3.1 IZC多孔性セラミックスの作製と性質

3.1.1 IZC粉末の特性

IZC粉末は、 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の不規則形状粒子の凝集体(図5参照)であり、FXRによる化学組成は、 MnO_2 42%、 ZnO 40%、 Fe_2O_3 3%、 K_2O 0.6wt%、 SiO_2 0.5wt%、 Al_2O_3 0.3wt%で構成され、これらの年間変動値は小さいため、廃棄物利用原料として極めて有効であることが分かった。

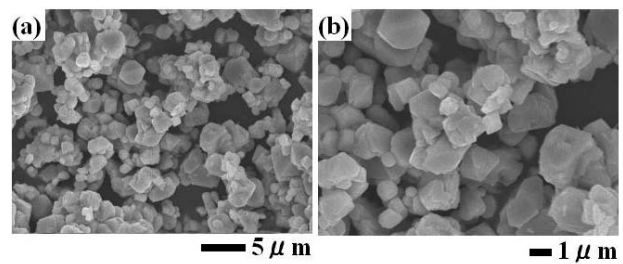


図5 IZC粉末の表面組織

(1,173K, 4h 煅焼粉末, (a)：5,000倍, (b)：10,000倍)

図6に、IZC煅焼粉末のXRDパターンを示す。1,173K煅焼粉末では、未煅焼粉末と同様な立方晶系の ZnMnO_3 相と正方晶系の ZnMn_2O_4 相が同定された。両相の回折強度は、未煅焼時よりも弱く、IZCは焼成温度や雰囲気依存して、Mn、Zn酸化物の生成相が顕著に変化することが示唆された。

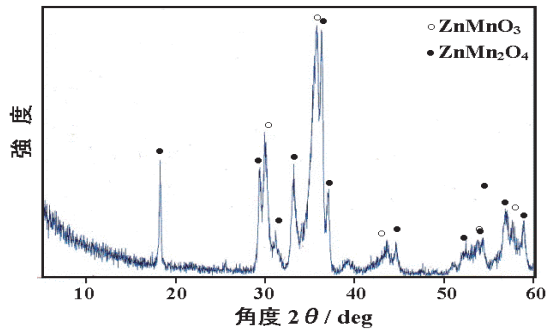


図6 IZC粉末のXRDパターン

3.1.2 IZCスラリーと成形体の調製

CSはとうもろこし由来のでんぷんを主成分とするため、保水性を有し粒子が比較的細かく、水に対する溶解性、分散性に優れた性質をもつ造孔剤である。IZCスラリーの調製において、CSと種々の出発原料を最初から混合した場合、CS20%以上の組成では、ボールミル混合時にスラリーの粘性が上がり、ミルからスラリーの分取が困難であった。粒子分散性が不十分なIZCスラリー中では、粒子径5~20 μm のCS粒子は、粒子径1~3 μm のIZC粒子を取り込み、巨大凝集粒子を形成した。CS添加量の増加に伴い、CS粒子の粗大化が進行する傾向がみられた。これに対して、出発原料のボールミル混合22h後にCSを添加、混合を継続した場合では、粒子分散性が改善され、CS40%組成までIZCスラリーの分取が可能となった。

ミル再混合法では、白色斑点状の領域と成形体面積の内7%のクラックが観察された。この結果は、IZCスラリーの混合工程で蒸留水の添加量が2倍増加したため、気泡の除去には脱泡時間が45minも必要であり、IZCスラリーの粘性が著しく増加してその混合状態が不十分となり、鑄込み工程で多量の空気が混入したためと推測される。一方、攪拌混合法では、試料全体が黒色でクラックがない均質な表面状態が得られた。適当な粘性のIZCスラリーを調製するための蒸留水添加量は少なく、脱泡時間は20minで十分であった。これらの結果から、ゲルキャスト法により複雑形状の大きなIZCセラミックスの作製には、最適IZCスラリーの調製法として攪拌混合法が有効と考えられる。

3.1.3 CSを用いたIZC焼結体の作製と物理化学的特性

CSの攪拌混合法による成形体を焼成し、IZC多孔性セラミックス焼結体を作製した。焼成温度の上昇に伴い、焼結体の吸水率と全気孔率は減少するのに対して、焼成線収縮率と嵩密度は増加した。いずれの焼成温度でも、CS添加量の増加に伴い、嵩密度は減少、吸水率と気孔率は増加したが、焼成線収縮率はあまり変わらない値を示した。

図7に、IZCセラミックスの焼成温度と全気孔率の関係を示す。CS無添加に比べてCS10%焼結体の全気孔率は約30%増加し、CSの添加効果が確認された。CS30%では、

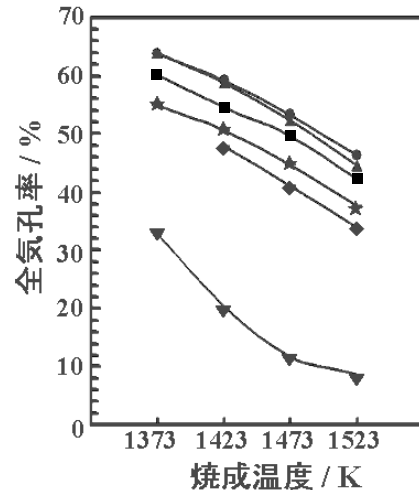


図7 IZCセラミックスの焼成温度と全気孔率の関係 (▼: CS 0%, ◆: CS10%, ★: CS15%, ■: CS20%, ▲: CS25%, ●: CS30%)

1,373~1,423Kで全気孔率は60~65%と高い値になり、1,523Kで焼成線収縮率19%、吸水率16%、嵩密度 $2.9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、全気孔率45%の均質な多孔性セラミックスが得られた。

図8に、CS30%を用いたIZC多孔性セラミックスのXRDパターンを示す。1,373~1,473Kでは、煨焼粉末と同様に立方晶系 ZnMnO_3 相と正方晶系 ZnMn_2O_4 相が同定された。

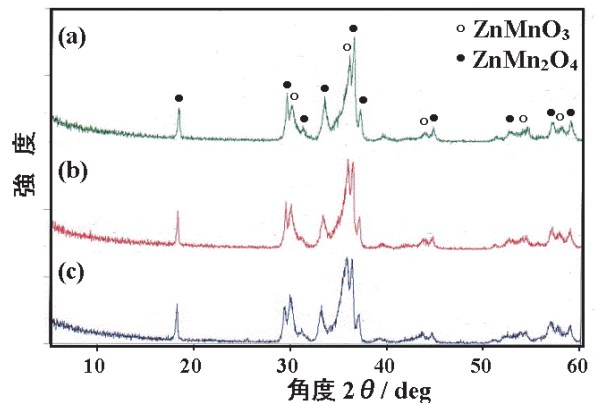


図8 IZCセラミックスのXRDパターン

((a): CS30%, 1,523K, 4h, (b): CS30%, 1,373K, 4h, (c): 1,173K, 4h煨焼粉末)

図9にCS30%焼結体のSEM像を、図10にCS30%焼結体の累積細孔分布曲線を、それぞれ示す。図9より、焼成温度に関係なく細孔径5~10 μm の細孔が残存し、1,373Kで煨焼粉末と同様な3~5 μm の角張った粒子が多数観察され、1,473~1,523Kで焼結の進行に伴い粒子成長が認められた。図10より、全細孔容積の中で細孔径5~20 μm の細孔容積は最も大きく、焼成温度の上昇に伴い、その細孔容積は減少し、累積細孔容積は、1,423Kで $0.33\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 、1,473Kで $0.21\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 、1,523Kで $0.15\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ の順に減少した。

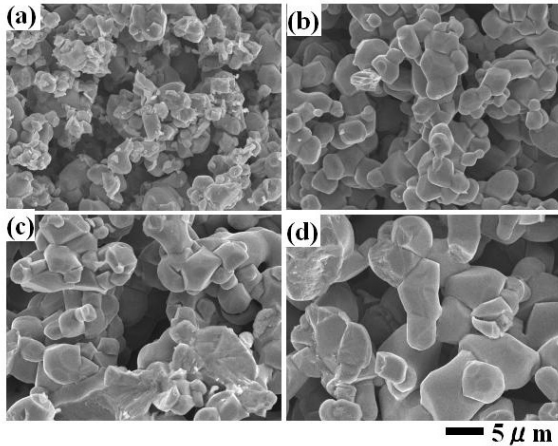


図9 IZC多孔性セラミックスの微細構造 (CS30%, (a): 1,373K, (b): 1,423K, (c): 1,473K, (d): 1,523K, 3,000倍)

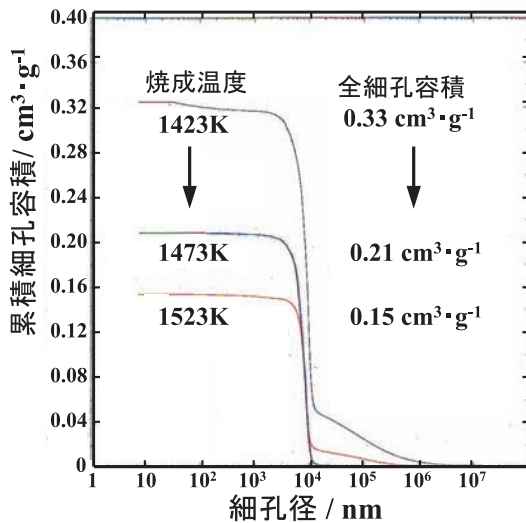


図10 IZCセラミックスの細孔径分布曲線 (CS30%)

3.1.4 異なる造孔材によるIZC焼結体の細孔構造設計

図11に、IZCセラミックスの全気孔率に及ぼす造孔材の影響を示す。全気孔率は、造孔材無添加に比べ著増大し、CS20%とCS30%が2～4倍、PS20%とPS30%が4～5倍高い値になった。特に、1,473～1,523 Kで焼結が効果的

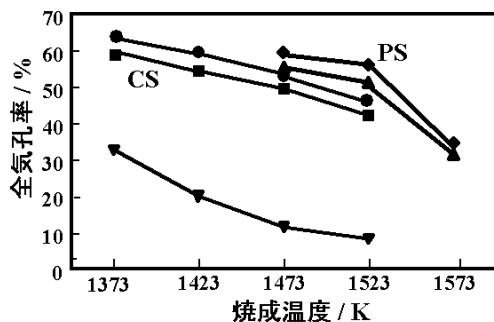


図11 IZCセラミックスの全気孔率に及ぼす造孔材の影響 (▼: IZC, ■: CS20%, ●: CS30%, ▲: PS20%, ◆: PS30%)

に進行し、比較的高い曲げ強度(30MPa)を有し、全気孔率45～65%の多孔性セラミックスが得られた。

図12に、PS30%用いた1,523K焼成のIZC多孔性セラミックス焼結体のSEM像を示す。PSを用いた細孔径(10～50 μm)は、CSを用いた細孔径(5～10 μm(図9参照))より顕著に大きくなり、造孔剤の粒子サイズに反映して、多孔体の細孔径を制御できることが分かった。

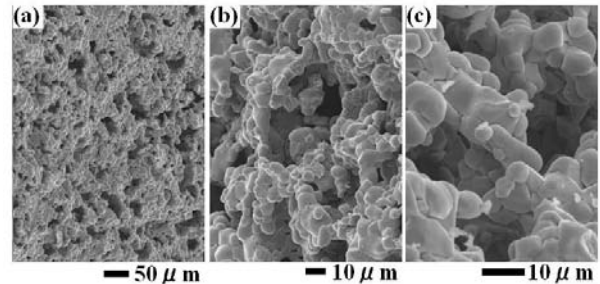


図12 IZC多孔性セラミックスの微細構造 (PS30%, 1,523K, 4h焼結, (a): 300倍 (b): 1,000倍, (c): 2,000倍)

以上の結果から、CSやPSを用いて、焼成温度と造孔材の添加量を選定することにより、細孔径と気孔率のような細孔構造を制御したIZCセラミックスを容易に設計可能と考えられる。

3.2 IZC/HAp多孔性複合セラミックスの作製と性質

IZC多孔性セラミックスの水処理材への応用には、水流の周期的揺動による粒界破壊の誘発を抑制し、多孔体の破壊や欠損を防止することが重要である。水処理評価試験時の材料強度を増加させるため、焼結助剤のHApを添加して、CSの攪拌混合法によりIZC/HAp多孔性複合セラミックス(IZC/HAp=3/7, 5/5, 7/3)を作製した。その複合セラミックスは、XRDよりZnMnO₃相、ZnMn₂O₄相、及びCa₁₀(PO₄)₆(OH)₂相が同定され、HAp配合量の増加に伴い、焼結温度が低下し1,273 K焼成でも十分に高い曲げ強度(30MPa)を示した。

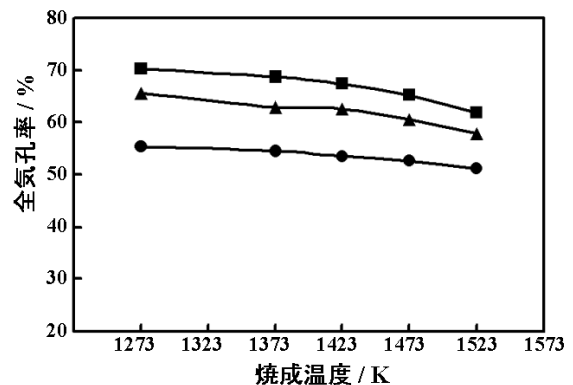


図13 IZC/HAp複合セラミックスの焼成温度と全気孔率の関係 (CS30%, ●: IZC/HAp=3/7, ▲: IZC/HAp=5/5, ■: IZC/HAp=7/3)

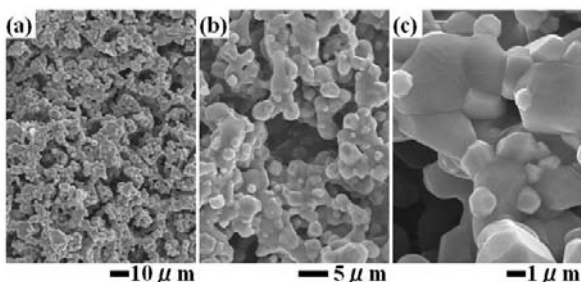


図14 IZC/HAp多孔性複合セラミックスの微細構造
(IZC/HAp=5/5, CS30%, 1523K, 4h焼結
(a) : 1,000倍, (b) : 3,000倍, (c) : 10,000倍)

図13にIZC/HAp複合セラミックスの焼成温度と全気孔率の関係を示す。図14にIZC/HAp = 5/5の多孔性複合セラミックス焼結体のSEM像を、それぞれ示す。

1,273~1,473Kでは、HAp無添加と同様にして、全気孔率55~70% (図13参照)、細孔径5~20μmと液相焼結による多数の角が丸い粒子 (図14参照) が観察されることから、HAp配合量の最適化によって、IZC多孔性セラミックスの焼結特性を効果的に改善し、水処理用微生物に有効な多孔体を作製できることが明らかになった。

3.3 IZC/HAp多孔性複合セラミックスの水質浄化用微生物活性

微生物によるペプトンの分解反応では溶存酸素が消費され、IZCセラミックス (CS30%, 1,523K, 4h) を用いた場合の酸素消費量は、無添加と比べ4日目までは小さく、5日目にペプトンと栄養緩衝剤を再度添加後、顕著に大きくなる傾向を示した。その酸素消費量の経日変化挙動は、微生物がIZCの表面や細孔内部に吸着、馴化、活性化するための誘導期間に起因すると推測される。また、IZCセラミックスにおいて、CSやPSのいずれを用いた場合でも同等の酸素消費量の増加曲線が得られたことから、IZC多孔体の細孔径はBOD除去用微生物活性に大きな影響を与えないことが分かった。

図15に、CS30%のIZC/HAp複合セラミックス (IZC/HAp =

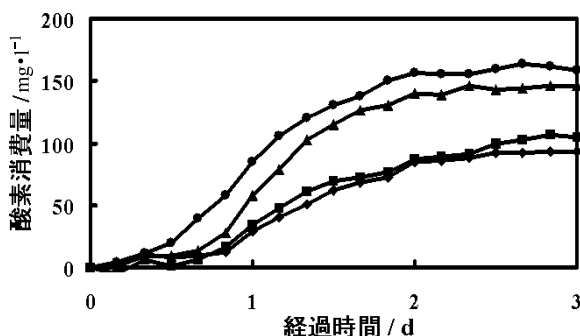


図15 微生物分解反応における酸素消費量の経時変化
(293K, ペプトン200mg·L⁻¹, 栄養緩衝剤無し, CS30%,
● : IZC/HAp=3/7, 1,273K, ▲ : IZC/HAp=5/5, 1,373K,
■ : IZC/HAp=7/3, 1,473K, ◆ : IZC, 1,523K)

3/7, 5/5, 7/3) を用いた微生物分解反応における酸素消費量の経時変化を示す。なお、複合セラミックスの焼成条件は、水処理材の気孔率 (50~70%) と強度 (30MPa) を満足する条件として、HAp配合量に依存してIZC/HAp = 3/7は1,273K, IZC/HAp = 5/5は1,373K, IZC/HAp = 7/3は1,473K, IZCは1,523Kを選定した。栄養緩衝剤を無添加にも拘わらず、IZC/HAp = 5/5, 3/7の場合は、IZCに比べ酸素消費量は約2倍大きく、BOD除去用微生物活性に対するIZCとHApの複合効果が確認された。

4 まとめ

ゲルキャスト法によりIZC粉末を用いた多孔性複合セラミックスを作製した結果、下記の結論が得られた。

- 1) 1,173K, 4h 煅焼IZC粉末は、ZnMnO₃ 相と ZnMn₂O₄ 相を有する 1~3 μm の異形状粒子の凝集体であった。
- 2) IZCセラミックスの細孔構造設計には、食品系造孔剤のCSやPS添加が適当である。
- 3) IZCスラリーの調製には、IZC粉末、モノマー、架橋剤、分散剤水溶液を均質混合後、攪拌しながら造孔剤を少量ずつ添加する攪拌混合法が効果的である。
- 4) IZCセラミックスは、ZnMnO₃ 相と ZnMn₂O₄ 相からなり、CS30%の1,523Kで焼成線収縮率19%、吸水率16%、嵩密度2.9 g·cm⁻³、全気孔率45%の均質な多孔性セラミックスが得られた。
- 5) CS30%焼結体は、焼成温度の上昇に伴い累積細孔容積と細孔径5~20 μmの細孔容積が顕著に減少し、1,423~1,523Kで焼結の進行に伴い粒子成長が認められた。
- 6) CS30%, PS20%, またはPS30%の1,473~1,523K焼成により、水処理材に有効な全気孔率50~70%、細孔径5~50 μm、及び曲げ強度30MPaの多孔体が得られた。
- 7) IZC/HAp複合セラミックスは、ZnMnO₃ 相、ZnMn₂O₄ 相、及び Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ 相からなり、HAp配合量の増加に伴い焼結温度が低下し、1,473~1,523Kで全気孔率52~65%、細孔径5~20 μmを示した。
- 8) IZC/HApセラミックス (IZC/HAp = 3/7, 5/5, 7/3) を用いた微生物による有機物の分解反応では、HApを添加した場合の酸素消費量は、IZCに比べ酸素消費量は大きく、微生物活性が高くなる傾向を示した。

したがって、IZC/HAp多孔性複合セラミックスは、造孔剤の添加量と焼成温度の選定により微生物利用多孔性担体の一つとして、水質浄化システムへの応用が期待される。

謝辞

本研究で使用された粒度分布測定装置とレーザー顕微鏡は、日本自転車振興会の補助により整備されたものである。ここに、衷心より感謝の意を表します。

引用文献

- 1) 電池工業会ホームページ,
<http://www.baj.or.jp/recycle/first/index.html>
- 2) 二俣正美・伊藤英信・中西喜美雄・澤田亘宏・有田敏彦・高温学会誌：廃乾電池から回収した焙焼粉末の有効利用に関する研究－溶射皮膜作製への応用と2, 3の皮膜特性－高温学会誌, Vol.28, No.2, pp.78-83, (2002).
- 3) 高橋順一・執行達弘・嶋田志郎・伊藤英信・岸政美・赤澤敏之：亜鉛滓を用いたZn-Mn-Al-O系スピネル固体の作製とNTC特性, 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol.110, No.7, pp.681-687, (2002).
- 4) 特願 2002-47160, 乾電池滓を原料としたセラミックスならびにその製造方法.
- 5) 伊藤英信・西川武彦・大泉博貴・中西喜美雄・二俣正美：廃乾電池焙焼粉末を用いて作製した溶射皮膜の感湿特性, 高温学会誌, Vol.29, No.3, pp.111-114, (2003).
- 6) 特願 2003-084943, 排ガス捕集用セラミックスとその製造方法.
- 7) 吉本英司・伊藤英信・赤澤敏之・三浦博・一條潔・岸政美・高橋順一：廃乾電池の有効利用－セラミックフィルタの作製－, 日本化学会第83春季年会講演予稿集, pp.698, (2003).
- 8) 伊藤英信・吉本英司・赤澤敏之・内田典昭・板橋孝至・吉田憲司・野村隆文・稲野浩行・高橋徹・中村勝男：廃乾電池亜鉛滓を有効活用した機能性複合セラミックスの開発と応用, 北見工業大学地域共同研究センター年報2003年度版, pp.62-67 (2004).
- 9) J. Takahashi, H. Itoh, M. Kishi, T. Akazawa, and H. Miura, Formation and sintering Characteristics of $ZnMn_2O_4$ -type Spinels Using IZC Powder Recycled from the waste of Used Dry Batteries, J. Ceram. Soc. Jpn., Vol.112, pp.1352-1357, (2004).
- 10) 伊藤英信・吉本英司・鈴木健太郎・赤澤敏之・内田典昭・板橋孝至・吉田憲司・野村隆文・稲野浩行・高橋徹・中村勝男：廃乾電池亜鉛滓を有効活用した機能性複合セラミックスの開発と応用(2), 北見工業大学地域共同研究センター年報2004年度版, pp.86-89, (2005).
- 11) H. Itoh, E. Yoshimoto, T. Akazawa, H. Miura, K. Ichijo, M. Kishi, J. Takahashi, T. Nomura, K. Nakamura, K. Yoshida, Preparation of Ceramics Filters by Utilizing the Waste of Used Dry Batteries, Proceeding of International Conference on Science, Technology and Applications of Sintering, pp.493-496, (2005).
- 12) 赤澤敏之・野村隆文・吉田憲司・板橋孝至・高橋英徳・稲野浩行・三津橋浩行・佐々木雄真・高橋徹・中村勝男・澤山一博・高橋順一・伊藤英信・岸政美・三浦博・一條潔・根深一三：廃乾電池亜鉛滓(IZC)を用いた多孔性セラミックスの開発, 北海道立工業試験場成果報告会 発表要旨, pp.22, (2006).
- 13) 環境省水環境部地下水・地盤環境室監修. 硝酸性窒素による地下水汚染対策の手引き, 公害研究対策センター, pp.359, (2002).
- 14) T. Akazawa, M. Kishi, H. Nakajima, J. Takahashi, H. Itoh, N. Uchida, T. Nomura, H. Inano, K. Itabashi, H. Mitsuhashi, Y. Sasaki, H. Miura, K. Ichijo, Preparation and Characterization of Microorganisms-Supported Porous Ceramics by Utilizing Calcined Waste of Used Dry Batteries, Proceedings of the 5th. International meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, pp.266, (2003).
- 15) 赤澤敏之・野村隆文・稲野浩行・吉田憲司・板橋孝至・内田典昭・三津橋浩行・佐々木雄真・高橋徹・中村勝男・澤山一博・高橋順一・伊藤英信・岸政美・三浦博・一條潔・根深一三：廃乾電池亜鉛滓(IZC)を用いた多孔性セラミックスの開発, 北海道立工業試験場成果報告会発表要旨, pp.44, (2004).
- 16) 赤澤敏之・野村隆文・三津橋浩行・佐々木雄真・岸政美・高橋順一・伊藤英信・中村勝男・吉田憲司・高橋徹・澤山一博・板橋孝至・内田典昭・三浦博・一條潔・根深一三：廃乾電池焙焼残渣を用いた多孔性セラミックスの作製とその水質浄化特性, 日本セラミックス協会年会講演予稿集, pp.33, (2005).
- 17) 特願2005-235960, 廃乾電池焙焼残渣を用いた多孔性複合セラミックス及びその製造方法.
- 18) 赤澤敏之・野村隆文・吉田憲司・板橋孝至・内田典昭・三津橋浩行・佐々木雄真・高橋徹・中村勝男・澤山一博・高橋順一・伊藤英信・岸政美・三浦博・一條潔・根深一三：廃乾電池亜鉛滓(IZC)を用いた多孔性セラミックスの作製, 北海道立工業試験場成果報告会発表要旨, pp.36, (2005).
- 19) 赤澤敏之・野村隆文・三津橋浩行・佐々木雄真・中村勝男・吉田憲司・板橋孝至・高橋徹・澤山一博・高橋英徳・執行達弘・岸政美・高橋順一・伊藤英信・三浦博・一條潔・根深一三：廃乾電池焙焼残渣を原料とした多孔性セラミックスの微細構造設計, 日本セラミックス協会年会講演予稿集, pp.327, (2006).
- 20) 佐々木雄真・浅野孝幸・三津橋浩行・鎌田樹志：微生物製剤の利用技術に関する研究, 北海道立工業試験場報告, pp.75-81, (2002).
- 21) 若松由佳・執行達弘・赤澤敏之・野村隆文・三津橋浩行・佐々木雄真・中村勝男・吉田憲司・板橋孝至・高橋徹・澤山一博・高橋英徳・高橋順一・岸政美・伊藤英信・三浦博・一條潔・根深一三：廃乾電池亜鉛滓(IZC)を用いた多孔性セラミックスの材料設計, 第15回化学工学・粉体工学研究発表会, pp.33-35, (2006).