

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

Humidity-Sensitive Characteristics of Ceramic Coating Prepared by Thermal Spraying Method Using Calcination Powder Recovered from Waste Dry Batteries as Law Materials

伊藤 英信*・西川 武彦*・大泉 博貴*・中西 喜美雄*・二俣 正美*

Hidenobu ITOH, Takehiko NISHIKAWA, Hiroki OHIZUMI, Kimio NAKANISHI and Masami FUTAMATA

(Received January 14, 2003)

Surface properties and humidity-sensitive characteristics of ceramic coating prepared by thermal spraying method using IZC, which is a calcination powder recovered from waste dry batteries, as law materials have been investigated. It was found that the ceramic coating consists of two kinds of grains: one is flat, and the other is globular-shaped grain covered with extremely fine zinc oxide particles. As the latter grain has porous layer ($\sim 80\text{nm}$ in diameter), the coating shows a little porous characteristics.

Electrical resistance of the ceramic coating was affected considerably by humidity, and it changed by three orders of magnitude with an increase in relative humidity (rh) in the range 0 to 84% rh. In addition, the electrical resistance of the ceramic coating was reduced rapidly in humidity range 53%-84% rh. It was suggested that capillary condensation of water vapor took place in surface nano-size meso-pore described above. These unique humidity characteristics would be applied to a "warning device for dewing".

Key Words: Waste Dry Batteries, Calcination Powder, IZC, Thermal Sprayed Coating, Humidity-Sensitive Characteristics

1. 緒言

廃棄された乾電池を焙焼処理して得られる残渣は亜鉛とマンガンの酸化物からなり、資源として再利用することが期待されている。しかし、実際利用されている量は一部分にとどまり、このことが廃棄電池の回収率低下の一因にもなっている¹⁾。我々は廃乾電池を一次焙焼して得られる亜鉛滓、さらにその亜鉛滓を二次か焼したIZC (Itomuka Zinc Calcine) と呼ばれる粉末について、用途開発の一環として溶射材料として利用することを検討した結果、フレーム溶射法によって比較的容易に耐熱性セラミック皮膜を作製できることを報告した¹⁾。得られるセラミック膜は黒色で可視光や赤外線吸収特性に優れ、熱吸収材、蓄熱体、電磁波吸収体などいくつか応用・実用化の提案がなされ、用途開発の研究は着実に進んでいる。

一方、IZCにアルミナ (Al_2O_3) を加えて加熱するとZn-Mn-Al系単相スピネルを容易に合成することができ、サーミスタ定数3300K前後のNTCサーミスタとして利用できると報告²⁾されており、またZnO、 $\text{TiO}_2 + \text{Mn}_3\text{O}_4$ 焼結体、

ZnO + LiO + V_2O_5 焼結体、 $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 + \text{Li}_2\text{O}$ 焼結体、 MnWO_4 湿布膜などの亜鉛やマンガンの酸化物は抵抗型湿度センサーの重要な構成材料にもなっている³⁾。さらに、酸化亜鉛焼結体はガスセンサーとしてガス漏れ警報器に広く実用化されている。したがって、酸化亜鉛、酸化マンガンを含むIZC溶射膜の導電性は周囲の環境 (温度、湿度および可燃性ガス等) に大きく影響を受けると予想される。本研究ではIZCの溶射によって得られるセラミック皮膜の導電性とその湿度に対する影響を調べた結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 溶射膜の作製

溶射材料として野村興産(株)から提供された80メッシュ以下の粒度のIZCをそのまま使用した。IZCの構造と組成については前報¹⁾に詳しく報告したので参照されたい。溶射材料の密度はガス置換法 (カンタクローム社製 ULTRAPYCNOMETER1000) によって測定した結果、 $5.25\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

*北見工業大学 (〒090-8507 北見市公園町165番地)

Kitami Institute of Technology (165 Koen-cho, Kitami, Hokkaido 090-8507, Japan)

溶射はフレーム溶射装置 (日本ユテク (株) ROTOTEC80、酸素ガス4.0kg/cm²、アセチレンガス0.74kg/cm²、中性炎) を使用し、アルミナグリッドブラスト処理を行ない粗面化したアルミナ基板(10×20mm, 厚さ1mm)に対して溶射距離20cm, 移動速度約50cm/secの条件で行なった。一回の溶射処理によっておよそ30~40 μmの皮膜厚さが得られた。本研究では皮膜厚さ130 μmと390 μmの二種類の試料について検討を行った。

2.2 溶射膜の物理化学的性質の評価

溶射膜の比表面積, 細孔分布はCARLO ERBA社製SORPTOMATIC1900を使用し, 液体窒素温度における窒素ガス吸着法によって測定した。この場合の試料はアルミナグリッドブラスト処理をしない平滑なアルミナ基板に溶射した膜をはがして測定に供した。

溶射膜の形状は走査型電子顕微鏡 (日本電子JSM-840) で評価し, 粒子の組成は電子顕微鏡 (日本電子T-200) 付属のエネルギー分散型X線分光器 (EDS) によって定性・定量した。定量計算は標準物質を使わないZAF補正法によった。

2.3 感湿特性の評価

IZCを溶射したアルミナ基板に銀ペーストで1mm幅の平行電極を湿布し, 銅リード線を半田づけでとりつけたセンサー素子を作製し, 金属塩飽和水溶液の平衡蒸気圧を利用した恒湿度容器の中で室温における素子の直流抵抗をデジタルマルチメーター (アドバンテストR6452A) で, また交流インピーダンス (120Hz) をLCZメーター (NF回路設計2321) で測定する方法で行なった。なお, 湿度定点として表1に示した飽和塩の蒸気圧を使用した⁴⁾。また, 相対湿度0%はシリカゲル乾燥剤を入れたデシケータ中で測定した。

3. 結果と考察

3.1 溶射膜の構造と物性

X線回折 (XRD) の結果, 材料粉末 (IZC) は比較的結晶性の高い酸化亜鉛 (ZnO) とマンガンと亜鉛の複酸化物 (ZnMn₂O₄) から構成されるが, 溶射後のセラミックス膜は結晶性が著しく低下し, 後者のXRDピークはほとんど消失した。また蛍光X線で測定したマンガンと亜鉛の比Mn/Zn (重量比) は, 溶射前の原料で1.0であったものが溶射膜では1.8に増加し, 溶射処理によって少量の亜鉛は散逸することがわかった。溶射処理によるIZCの構造及び組成の変化についてはすでに詳細に報告¹⁾したので参照されたい。

Fig. 1(a) にIZC溶射膜のSEM写真を示す。膜を構成する積層粒子は一度融解した痕跡が残る扁平した形状の部分 (例えばA) と球状の粒子の部分 (例えばB) の二種類に大きく分けられる。X線分光器 (EDS) により両者の組成を分

Table 1 Relative humidity (rh) standard using saturated solutions of various salts at 25 °C.

	LiCl	MgCl ₂	Mg (NO ₃) ₂	NH ₄ NO ₃	KCl
rh, %	11.3	32.8	52.9	64.0	84.3

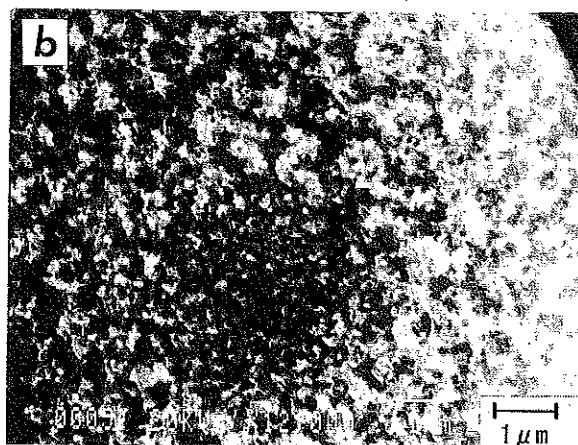
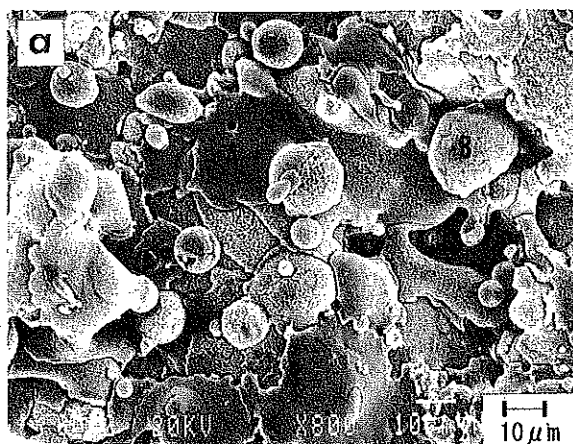


Fig. 1 SEM photographs of the surface of IZC coating.

析した結果, 前者のMn/Zn比 (重量比) は5.5~7.9, 後者のそれは1.7~1.9であることが分かった。このことからMnを多く含む前者は複酸化物が主成分の粒子, その割合が少ない後者は酸化亜鉛が主成分の粒子に由来していると推察される。Mn/Zn比がそれぞれの物質の比と一致しないのは, 両者が単独の粒子として存在しないこと, および特性X線の情報は当該粒子ばかりでなく, より深い部分にある粒子の情報も含むためであろう。

Fig. 1(b)はFig. 1(a)に示した粒子Bの拡大SEM写真である。粒子BはEDS分析で酸化亜鉛が主成分の粒子に由来するとされたものであるが, その表面はサブミクロンのきわめて微細な粒子で覆われている。アセチレンを燃料ガスとした粉末式ガス溶射法では炎の最高温度は2630°Cにも達する⁵⁾ことを考慮すると, 常圧下では融点をもたず1725°Cで昇華する酸化亜鉛は溶射という高温プロセスによって一部が昇華し, 成膜時に微細な粒子として再析出したと考えら

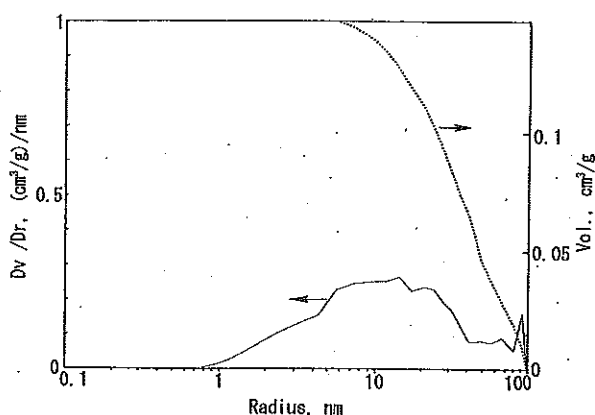


Fig. 2 Pore size and volume distribution of IZC coating.

れる。このような表面はFig. 1(a)の球状粒子のほとんどに認められることから溶射膜は多孔性の性質も合わせもつことが推測される。そこで比表面積と細孔分布測定を行なった。Fig. 2は窒素ガス吸着法によって測定した細孔分布である。BET法により求めた比表面積はきわめて小さい(1 m²/g以下)けれども、半径40nm以下の細孔が少量ながら存在することが分かった。この領域の細孔は水蒸気の可逆的吸着に寄与することが知られており⁶⁾、相対湿度が高くなるにつれて、細孔半径の大きい孔から毛細管凝縮が起こり吸着量は著しく増加する。例えば、相対湿度90%での吸着に対応する細孔半径はおよそ10nmとなることから、調湿材料として使われる多孔体はすべてこの領域の細孔(メソポア)を有している。IZC溶射膜は比表面積が小さく細孔容積も小さいので調湿能力に期待はできないが、表面吸着水がIZC膜の導電性に大きく影響を及ぼすことは容易に推察される。

3.2 感湿特性

種々の湿度定点における素子のインピーダンスをFig. 3に示した。インピーダンスは相対湿度0%–84%の範囲で3桁以上変化することが分かった。この変化量は一般的な湿度センサーと同程度であり、感湿材料としての応用が期待される。しかし、市販されている塩化リチウムを用いた電解質系湿度センサーやセラミックス系湿度センサーなどでは、相対湿度に対するインピーダンスの対数はほぼ直線的に変化するのに対して本研究の素子は相対湿度60%付近から急激に減少することが特徴である。そのため湿度を「測定」する用途には向かないと思われるが、例えば結露警報センサーなどの新しい用途に応用できる可能性がある。素子の抵抗は電極の形状の改良(例えば筒形電極にする)ことで下げることができると考えられる。

湿度変化に対する応答特性を検討した結果をFig. 4に示す。雰囲気相対湿度を54%と84%を交互に切り替えて素子抵抗の時間変化を見たものである。図から低湿度から高湿度への変化には速やかに追従できるが、その逆は安定す

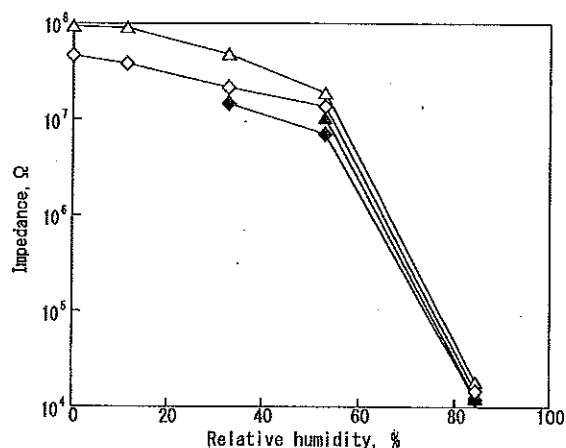


Fig. 3 Humidity-sensitive characteristics of IZC coating with thickness 130 μm (△, ▲), and 392 μm (◇, ◆); DC resistance (△, ◇), and AC impedance (▲, ◆).

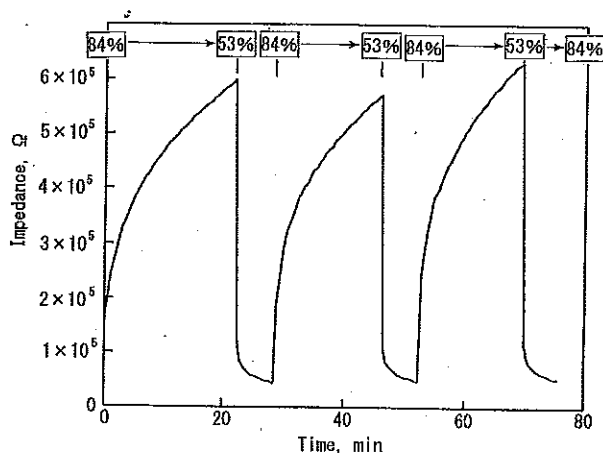


Fig. 4 Response characteristics of AC impedance on humidity change.

るまでに長時間を要することが分かる。このことは換言すると吸着水の脱離に時間がかかることを意味しており、その吸着メカニズムがメソ孔による毛管凝縮であることを強く示唆している。この推測の傍証としては、気体置換法によるIZC密度測定の際、十分な乾燥処理(280℃, 2h)を行わずに測定を行うと圧力が安定しないため測定できないという事実からも推考される。すなわち、この真密度測定法は容積既知の容器に入っている試料の体積を容積既知の別容器から拡散した不活性気体(He)の圧力変化で求めるが、その際、密閉された測定容器の圧力は試料から吸着水蒸気の脱離によって平衡圧(全圧)が徐々に変化(増加)するため特定できず、そのため密度を測定できない現象が起こる。一般にセラミックス湿度センサーの感湿機構は物理吸着水のイオン伝導によるものが大部分と考えられており³⁾、本研究で使用した素子も同様なメカニズムで感湿特性が発現すると考えられるが、相対湿度が高くなる(60%以上)と溶射膜表面のメソ孔に毛細管凝縮を起こして大量の水蒸気が吸着することによって急激な素子のインピーダ

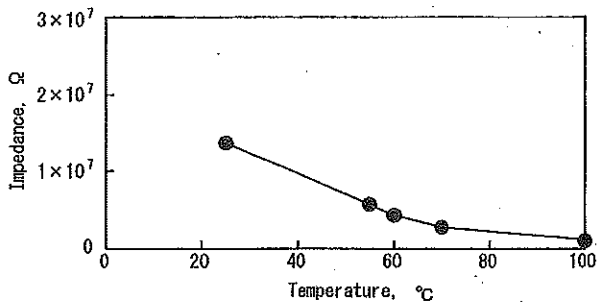


Fig. 5 Temperature dependence of AC impedance for IZC coating.

ンスの低下を引き起こされたと推測される。

IZC溶射皮膜を結露センサー材料として応用する場合、室温付近における電気抵抗の温度係数が小さいことが必要である。Fig. 5に素子インピーダンスの温度特性を調べた結果を示した。室温付近での温度係数は0.02/°C程度であった。IZCにアルミナ Al_2O_3 を添加して熱処理することによりスピネルを形成するとB特性3300Kのサーミスタを作製することができるという報告²⁾があるが、本研究のIZC溶射膜は温度による抵抗の変化は非常に小さいことがわかった。

4. 結言

亜鉛滓を二次か焼した粉末 (IZC) を溶射材料として用いて作製したセラミックス厚膜の電気的抵抗の変化を湿度および温度の関数として示し、検討した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) IZC溶射膜のインピーダンスは湿度に大きく影響を受け、相対湿度0%–84%の範囲で3桁以上変化する。
- (2) 相対湿度60%付近からIZC溶射膜のインピーダンスは急激に低下する。それはメソ孔に毛細管凝縮するためであると考えられる。この高湿度領域における特徴的な特性は結露警報センサーとしての応用が期待される。
- (3) 室温付近での温度係数は0.02/°C程度であり、温度による抵抗の変化は比較的小さい。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、野村興産(株)よりIZC試料の提供を受けた。同社イトムカ鉱業所谷口二郎氏、および三浦博氏に感謝いたします。また、本研究は科学技術振興事業団研究成果活用プラザ北海道平成14年度受託研究補助金を受け行なったものの一部である。ここに記して関係各位に深甚の謝意を表します。

引用文献

- 1) 二俣正美, 伊藤英信, 中西喜美雄, 澤田巨宏, 有田敏彦: 高温学会誌, **28** (2002) 78-83.
- 2) 高橋順一, 執行達弘, 嶋田志郎, 伊藤英信, 岸政美, 赤澤敏之: 日本セラミックス協会学術論文誌, **110** (2002) 681-687.
- 3) 一ノ瀬昇: TRIGGER別冊, **6** (1987) 42-46.
- 4) 加藤高広: “トランジスタ技術増刊温度・湿度センサ活用ハンドブック”, CQ出版社, (1988) 201-203.
- 5) 荒田吉明: “セラミックス溶射と応用”, 日刊工業新聞社, (1990) 73.
- 6) S. Tomura: Journal of the Ceramic Society of Japan, **110** (2002) 71-77.