

平成 26 年度
環境研究総合推進費補助金 研究事業
総合研究報告書

繊維強化プラスチック材の 100%乾式法による完全分解と
強化繊維の回収・リサイクル技術
(3K123003)

平成 27 年 3 月

信州大学 水口 仁

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成 24 年度～平成 26 年度）

所管 環境省

国庫補助金 88,461,000 円（複数年度の総計）

研究課題名 繊維強化プラスチック材の 100%乾式法による完全分解と強化繊維の回収・リサイクル技術

研究期間 平成 24 年 6 月 8 日～平成 27 年 3 月 31 日

研究代表者名 水口 仁（信州大学）

目次

	ページ
総合研究報告書概要	3
1. 研究背景と目的	16
2. 「半導体の熱活性」(TASC) 技術の概要	
2.1 ポリマーの分解メカニズム	17
2.2 酸化物半導体と被分解対象物	19
文献	21
2.3 補遺 (Appendix) : TASC 技術の詳細	22
3. FRP の完全分解とリサイクル	
3.1 炭素繊維 FRP の回収と回収繊維のキャラクタリゼーション	30
3.2 FRP の部分修復	38
文献	41
4. FRP 連続分解装置	
4.1 試作機	42
4.2 FRP リサイクル・コストの見積もり	49
5. VOC 浄化装置の開発	
5.1 VOC 浄化装置の必要性和抜本的な改良	52
5.2 VOC 浄化装置のスケール・アップ	54
5.3 VOC 浄化装置のエネルギー収支	56
5.4 VOC 浄化装置の SV 値	57
5.5 VOC 浄化装置の実施例	60
5.6 モンゴルと中国の PM の問題	62
6. TASC 技術の FRP 類似の応用例	
6.1 ボンド磁石からレアアースの回収	66
6.2 太陽電池パネルの解体と有価物の回収	70
6.3 合わせガラスの解体と強化ガラスのリサイクル	74
6. 結論	79
7. 研究発表	81
8. 知的財産権の取得状況	95
研究概要図	96
英文概要	97

研究課題名：繊維強化プラスチック材の100%乾式法による完全分解と強化繊維の回収・リサイクル技術に関する研究

研究番号：3K123003

国庫補助金清算所要額：88,461,000 円

研究期間：平成24年6月8日～平成27年3月31日

研究代表者名：水口 仁（信州大学）

1. 研究目的

コンクリートを鉄筋で強化した鉄筋コンクリートが飛躍的な強度増加を実現したように、プラスチックをガラス・ファイバーやカーボン・ファイバー等で強化したのが繊維強化プラスチック(FRP：fiber reinforced plastic)である。FRPは軽くて強いを旗印に航空機、船舶、自動車、浄化槽、浴槽等に広く用いられている。しかし、FRPの性質である壊れない、燃えない、溶剤に溶けないなどの長所が逆にFRP廃棄物の処理を困難にしている。現状では98%以上が埋立材として使われているのみである。このような状況を鑑み、我々が新規に開発した「半導体の熱活性」技術を基に、FRPを350-500℃で完全分解し、強化繊維を回収・リサイクルを行い、社会貢献するのが我々の研究目的である。

2. 研究方法

- 「半導体の熱活性」技術の概要 -

「半導体の熱活性」 (thermal activation of semiconductors: **TASC**) 技術は、半導体物理の研究に従事していた我々が思いついた画期的な“Made in Japan”新技術である。半導体は室温では全く触媒効果を示さないが、350-500°C に加熱すると突如として強い酸化作用が発現する現象である。強い酸化力ということは別の言い方をすれば、「電子を引き抜く力が強い」ということである。

ラジカルの“自己増殖”を利用したFRPの分解

Cr₂O₃を担持したハニカムで挟む方法
(100×100×30 mm)



図1 Cr₂O₃を担持したハニカム (緑色)

分解反応の素過程

1. 強力な酸化システムの構築: **熱励起**
2. ラジカルの自己増殖とラジカル開裂: **巨大分子の裁断化**
3. 小分子と酸素との反応: **完全燃焼 (H₂O+CO₂)**

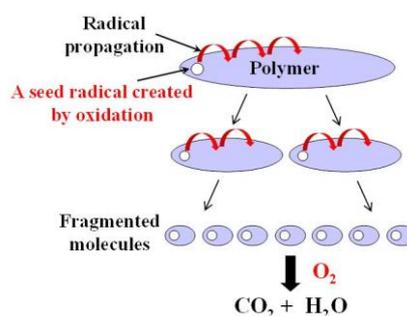


図2 ポリマーの分解メカニズム

一例として、図1に示すように、酸化物半導体であるCr₂O₃をコージライト組成(2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂)のハニカム上に塗布した支持体を用意する。この上にプラスチック板を置き、空気中で500°Cに加熱する。プラスチック板はハニカム板のCr₂O₃と何箇所かで接触している。ポリマーの分解は図2に示す3段階のプロセスで進行する。まず、熱活性化した酸化クロムはポリマーとの接触点でポリマーから結合電子を引き抜き、ポリ

マー内に不安定なカチオン・ラジカルを形成する。このラジカルは 500 °C に加熱されたポリマーでは、ポリマー内を自由に伝播し、ポリマー全体を不安定化する。その結果、ポリマーは安定状態を維持できずに、自滅するような形で、小さな分子へと逐次分裂する。これがラジカル開裂と呼ばれる現象である。エチレンやプロパンのレベルまで裁断化された分子は空気中の酸素と反応し、水と炭酸ガスになる（完全燃焼）。以上のプロセスを纏めると、ポリマーの分解プロセスは、①ラジカルの生成、②ラジカル開裂、そして③小分子の酸素との完全燃焼反応の 3 つの素過程から構成されていることが分かる。非常に面白いことは、第 1 段階プロセスで、ラジカルが 1 つでも生成すれば、これが種ラジカルとなり、自己増殖を繰り返してラジカル開裂を誘起し、分子の裁断化が自然発生的に起こることである。つまり、ポリマーは半導体に常に接触している必要がないことである。この分解プロセスは、正にラジカル重合の逆反応と言える。

TASC 法に使用できる半導体は、基本的に高温、酸素下で安定なものであれば良い。基本的には、表 1 に示す一連の酸化物半導体が対象となり、中でも約 2200°C に融点を持つ Cr_2O_3 が最も安定である。 Cr_2O_3 は緑色の無機顔料としてガラス染色（日本酒の瓶をはじめ、ウイスキー、ワインなど）や油絵の色材に広く用いられる極めて安定な物質である。分解対象物は熱可塑性、ならびに熱硬化性ポリマー、ディーゼル排気ガス、揮発性有機化合物（VOC : volatile organic compound）、悪臭（odor）、タール等である。

表 1 半導体触媒と被分解対象物

Oxide semiconductors	Cr ₂ O ₃ , NiO, Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZnO, etc.
Thermoplastic resins	PET, PP, PE, PVC, PS, ABS, etc.
Thermosetting resins	Epoxy, phenol resins, etc.
Diesel exhaust	Benzene, toluene, PM (particulate matter)
VOC	Volatile organic compounds
Others	Odor, tar, etc.

3. 研究成果

3.1 ポリマー・マトリックスのみをクリーンに分解する構想

我々は図 2 に示したポリマーの分解過程を再精査し、ラジカルの自己増殖 (spontaneous multiplication) 効果に注目した。つまり、PC 内に生成したラジカルが自己増殖を繰り返し、巨大分子を裁断するのであるから、“種”ラジカル (seed radical) さえ生成すれば、自然発生的に小分子化が達成されると考えた。言い換えれば、FRP と半導体が一箇所でも接触し、ラジカルが生成すれば、これが開始剤 (initiator) となって小分子化が進行すると確信した。この考えに基づき、単に FRP 基板を Cr₂O₃ 担持ハニカム (図 1) でサンドイッチし、電気炉 (図 3) の中で熱処理をするだけで FRP のポリマー母体は完全分解されることを確認した。

Furnace for decomposition of FRPs

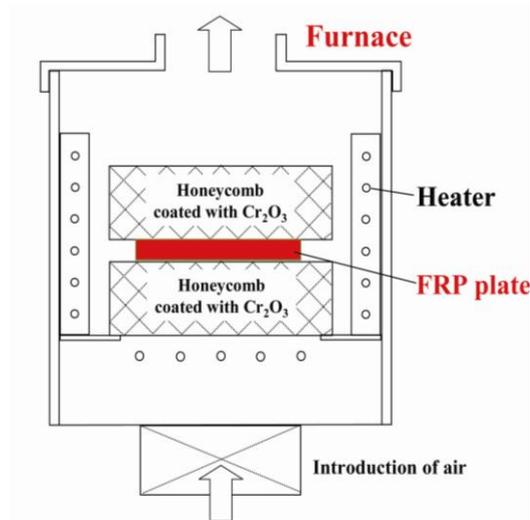


図3 電気炉内に置かれたサンドイッチされたFRP板

3.2 グラス・ファイバー(GFRP) とカーボン・ファイバー(CFRP) の分解

上述の GFRP とカーボン・ファイバーFRP (CFRP) の分解例を示す。図4は処理前後における GFRP の写真を示す。処理条件は空气中、500 °C、10 分である。エポキシ成分は水と炭酸ガスに完全分解され、ガラス・ファイバーの織布がほぼ無傷で露出していることが分かる。図5は使用前の炭素繊維と回収ガラス・ファイバー繊維の SEM 像 (scanning electron microscope 像) である。両者には外見上は全く差異が認められない。

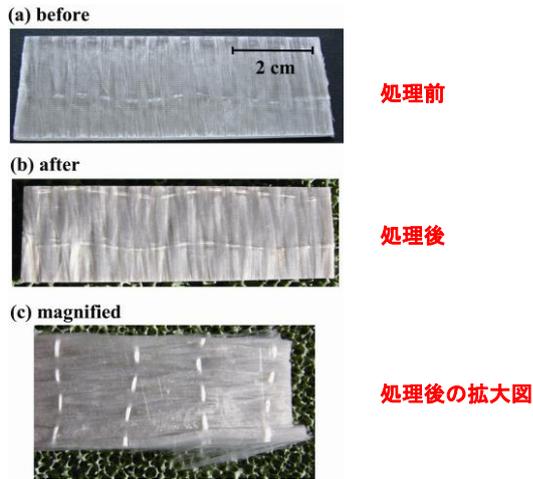


図 4 TASC 処理前と処理後の写真

処理前後のSEM像

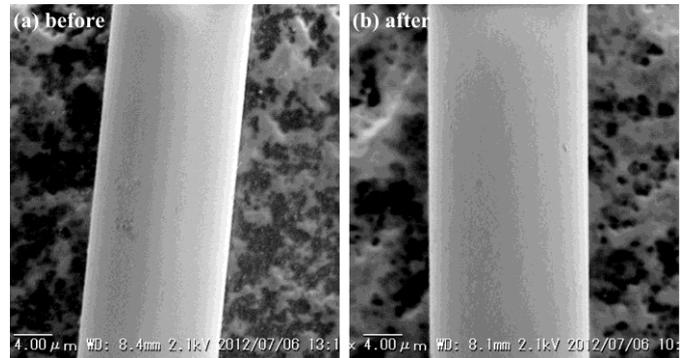


図 5 TASC 処理前と処理後の SEM 像

同様に CFRP の処理前後の写真を図 6 示す。処理条件は空气中、400 °C、10 分で、GFRP の処理温度よりも 100 °C 下げてある。これはカーボン・ファイバーが 450 °C で空气中の酸素と反応して CO_2 となるのを避けるためである。図 7 は使用前の炭素繊維と回収カーボン・ファイバー繊維の SEM 像を示す。

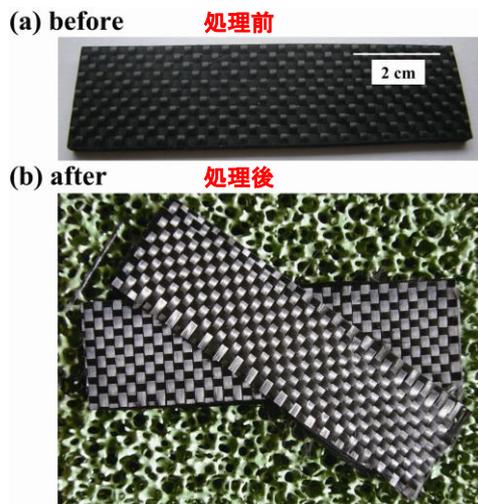


図 6 TASC 処理前と処理後の写真

処理前後のSEM像

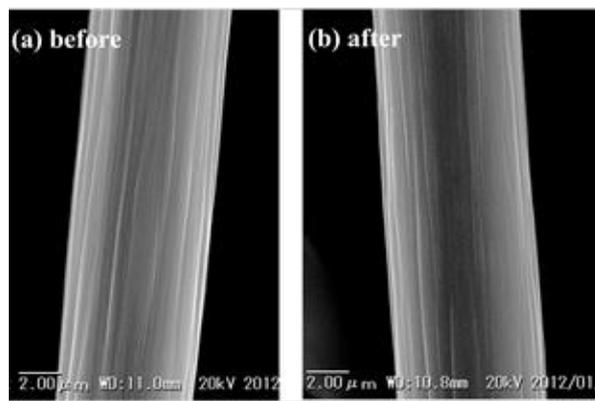


図 7 TASC 処理前と処理後の SEM 像

回収したガラス・ファイバーとカーボン・ファイバーの単繊維のキャラクタリゼーションを、X 線回折、ラマン・スペクトルで行った結果、強化繊維はほぼ無傷で回収される

ことが分かった。さらに、熱重量分析と X 線光電子分光法による結果から、強化繊維の表面にコーティングされていたサイジング剤 (i.e. ポリマーと繊維の相溶性の促進材) も除去されていることを確認した。

3.3 再生した炭素繊維を用いた FRP の強度

FRP の強度は炭素繊維単体の強度もさることながら、図 8 に示すような炭素繊維の表面修飾や、炭素繊維とポリマー母体 (図 8 ではエポキシ樹脂) との相溶性を向上させる為にサイジング剤 (糊剤) のコーティングが行われる。

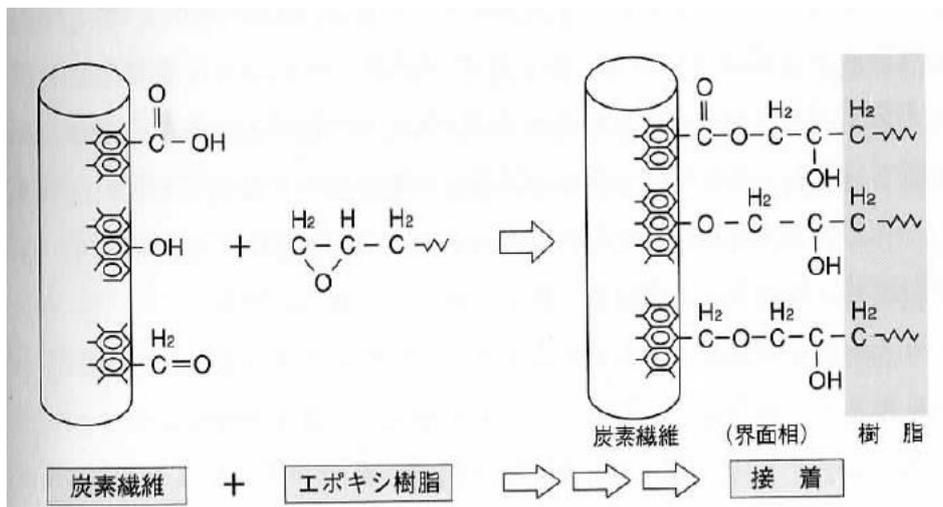


図 8 炭素繊維の表面修飾とサイジング剤のコーティング

我々は上述の表面修飾ならびにサイジング剤の効果の他に、機械的強度に顕著に影響する因子として炭素繊維のアニール効果がある。アニール効果とは TASC の昇温と降温プロセスのことである。ガラス細工のアニール処理からも示唆されるように、細工後はゆっくりとアニールをしなければ内部には歪み残り、室温に戻ると割れてしまう。つまり、機械

的強度にはアニール硬化が直接的に関与している。ガラス・ファイバーやカーボン・ファイバーの場合にも同様な配慮が必要である。

TASC 処理後に炉内で“自然放冷”した炭素繊維（サイジング剤は除去された繊維）に、エポキシ処理の主剤である低分子の樹脂を使ってサイジング処理を施した。3点曲げ強度による評価ではバージン試料の約 90%の曲げ強度を示した。

3.4 FRP の部分修復

冒頭の研究目的の項で述べたように、FRP は軽くて強く、耐腐食性も高いことから、部分的に損傷した FRP の修復にも大きな問題がある。現行技術として、損傷部をグラインダー等で削り取り、あらたにプリプレグを接着シートとともに貼り付けて修復する方法がある。しかし、損傷部をグラインダー等で機械的に削除することは、FRP の生命線である強化繊維を切断することであり、FRP の本来の意味を失っている。そこで、我々は半導体の熱活性技術を用いて、強化繊維を切断することなく部分修復する方法を開発した。図 9 に部分修復の手順を示す。まず、損傷箇所に酸化物半導体の薄膜を塗布し、その局部を、楕円ミラーを装着した赤外線ヒーター等で集中的に加熱してポリマー・マトリックスのみを除去する方法である。

FRPの部分修復プロセス

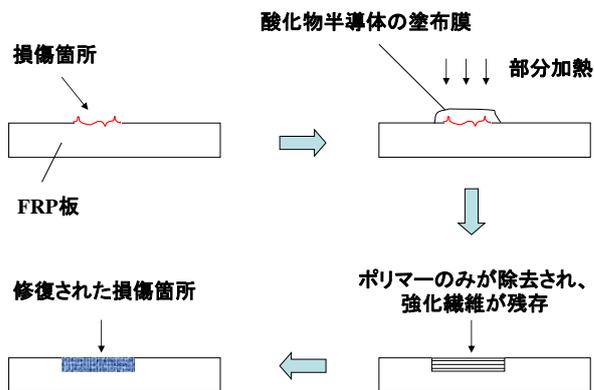


図9 部分修復プロセス

IR照射前後のFRP写真

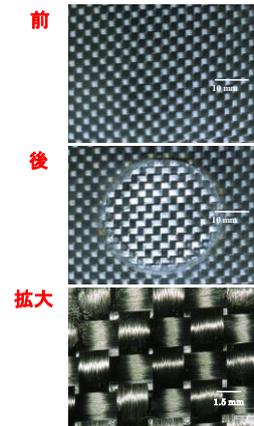


図10 赤外線加熱前後の写真

図10はFRPの赤外線加熱前、加熱後、さらに加熱後の拡大写真である。加熱処理後にはポリマー・マトリックスのみが完全に除去され、カーボン・ファイバーがほぼ無傷の状態で露出していることが分かる。

3.5 FRP 連続分解装置の試作

トンネル型とゴンドラ型の2機種を試作した。共にTASC法に基づくVOC浄化装置(後述)と組み合わせた複合装置である。トンネル型とは、FRP導入、分解処理、ならびに強化繊維の回収を1つの流れで自動的に行うものである。これに対して、ゴンドラ型は電気炉、VOC処理装置等を1つの架台上に設置し、FRPを分解する。この架台がゴンドラ・ユニットとなり、作業場の中を回転し、ゴンドラが一巡する間に分解処理を完了する。そして作業者はFRPの搬入、強化繊維の搬出を行う。

試作したトンネル型ならびにゴンドラ型装置をそれぞれ図11、12に示す。

FRP連続分解装置(トンネル型)



図 11 FRP 連続分解装置

ゴンドラ型FRP分解装置

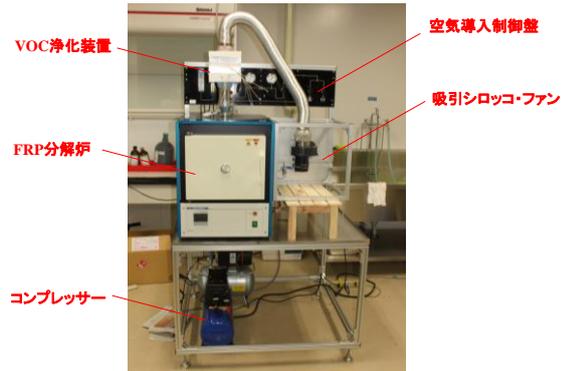


図 12 ゴンドラ型 FRP 分解装置

さらに本格的な FRP のトンネル型連続分解装置 (図 13) も電気炉メーカーの大手である (株) 高砂工業 (岐阜県土岐市) と共同で製作した。

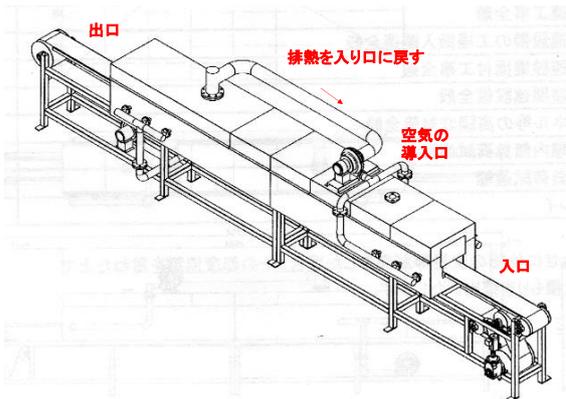


図 13 本格的なトンネル型分解装置：左は模式図、右は実機

3.6 VOC 浄化装置の開発

TASC 法に基づく VOC の浄化装置を製作した。酸化物半導体である Cr_2O_3 を効率良く加熱する為に、図 14 に示すように発熱体 (100V/300W) を埋め込んだ。本触媒担持ユニットを 8 段積層し、水平に並べた VOC 浄化装置 (MT-130-200) を完成させた (図 15)。左の入口から VOC を導くと、内部で浄化され、出口では H_2O と CO_2 が排出される。

大型ハニカム(130×200×30 mm)
M字型ヒーター

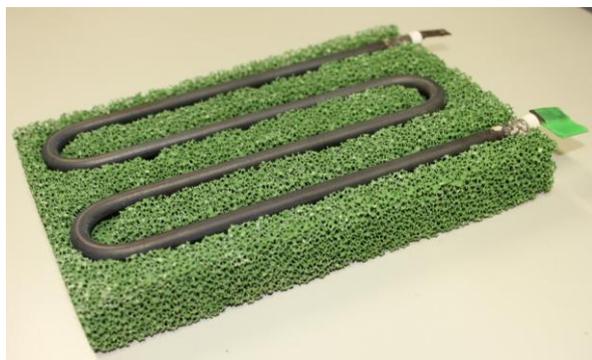
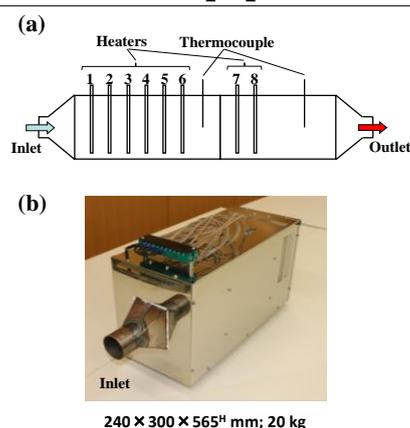


図 14 ヒーターを組み込んだ触媒担持素子

VOC elimination equipment: MT-130-200



240 × 300 × 565^H mm; 20 kg

図 15 VOC 浄化装置

この VOC 浄化装置は排煙浄化ばかりでなく、悪臭、タール、ディーゼル排気ガス、PM の浄化にも有効であり、多くの引き合いがある。

3.7 FRP のリサイクル課題と類似する分野への応用

FRP 以外の複合材料からポリマー・マトリックスを TASC 技術で分解し、有価物を回収・リサイクルすることも重要な課題である。FRP と極めて類似した廃棄物のリサイクルの例として、ボンド磁石からレアアースの回収、太陽電池パネルの解体と有価物の回収、自動車や防犯ガラス等に広く使われている合わせガラス (i.e. 2 枚の強化ガラスをポリマー中間膜で貼り合わせたもの) の解体がある。これらの課題は FRP 分解と同様の TASC 技術で達成できると考え、これらの諸問題に挑戦し、問題を解決した。

4. 環境政策への貢献

新規な TASC 法は、100%乾式で、廃複合化合物のポリマー・マトリックを完全分解し、有価物を損傷することなく回収できることが可能であり、VOC 等の完全分解にも有効である。TASC 技術は環境政策に革命的な寄与が期待される。ポリマーのような廃有機固体に対して廃 FRP、廃ボンド磁石、廃太陽電池パネル、廃合わせガラス等の分野である。また、VOC のような気体に対しては、有機溶剤、排煙、悪臭、PM 等の浄化に貢献できる可能性が高い。

5. 研究成果の実現可能性

TASC 技術は現象としても非常にシンプルであり、高価な材料も必要としない。高性能、コンパクトで安価なシステムを構築しやすいので、色々な分野での実用化の可能性が高い。

6. 結論

我々の独自技術である TASC 法は環境省の 3 年間の研究支援により、実装レベルまで仕上がりに、環境問題の解決に大きく貢献できる可能性を実証した。TASC 技術は有機 100%乾式で、廃プラスチックなどの有機固体の完全分解ばかりでなく、VOC をはじめとする気体分子、悪臭、あるいはミスト状態にあるタール、さらには PM の処理にも有効である。本研究の主題であった FRP の分解と強化繊維の回収・リサイクルばかりでなく、ボンド磁石か

らレアアースの回収、これから大量に放出される廃太陽電池パネル、また現行で有効な解決法が存在しない合わせガラスの解体にも威力を発揮する。

FRP、レアアース、太陽電池パネルなどの回収・リサイクルは5-10年先に市場への導入が本格的に始まると思われる。これに対し、VOC、排煙処理、PMの諸問題、ならびに合わせガラスの解体等の問題に対しては直ぐに対処することができる。実際、VOC、排煙処理の分野ではTASC法による処理が現在進みつつある。

1. 研究背景と目的

コンクリートを鉄筋で補強した鉄筋コンクリートは飛躍的に強度を高め、大成功を収めた。同様に、プラスチックを繊維で強化した繊維強化プラスチック (Fiber-Reinforced Plastic: FRP) は“軽くて強い”を旗印に航空機、船舶、建築材料、浄化槽、浴槽等の構造材料として広く用いられている。¹⁾ しかし、FRPはその高い安定性が故に、廃FRPの分解や強化繊維の回収が極めて困難であり、殆どが産業廃棄物として処理されているのが現状である。このため、強化繊維の回収とリサイクルは喫緊な社会要請である。²⁾ リサイクルの手法として、これまでに常圧溶解法、超臨界・亜臨界流体を利用する方法、過熱水蒸気を利用する方法などが提案され、これらの技術的な総説も専門誌に広く紹介されている。^{3,4)} 筆者等も新規な「半導体の熱活性」技術によるFRPの完全分解とリサイクルを提唱し、本格的な実用化に向けて研究・開発を進めている。

半導体の熱活性 (Thermal Activation of Semi-Conductors: TASC) 効果は、筆者等が見出した新規な現象で、Made in Japan のオリジナルな技術である。TASC 法は溶剤を一滴も使わない100%乾式法であり、温度さえ十分に上がっていれば10分程度の処理時間でFRPから強化繊維を回収することが可能である。⁵⁻⁷⁾ 更に、本手法は強化繊維を回収するばかりでなく、マトリックス・ポリマーも熱エネルギーとして100%回収していることが大きな特徴である。

本章では TASC 技術の概要を視覚的に説明し、本題の FRP の分解・リサイクル、ならびに TASC 技術の応用分野を紹介する。また、TASC 技術の理論的な背景、特に、どこから強力な酸化力が発現するかと言った議論は補遺に述べることにする。

2. 「半導体の熱活性」 (TASC) 技術の概要

2.1 ポリマーの分解メカニズム

強い酸化力と言うことは別の言い方をすれば、「電子を引き抜く力が強い」ということである。一例として、図 1 に示すように、酸化物半導体である Cr_2O_3 をコージライト組成 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) のハニカム上に塗布した支持体を用意する。この上にプラスチック板を置き、電気炉内で空気中、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱する (図 2)。プラスチック板はハニカム板の Cr_2O_3 と何箇所かで接触している。ポリマーの分解は図 3 に示す 3 段階のプロセスで進行する。

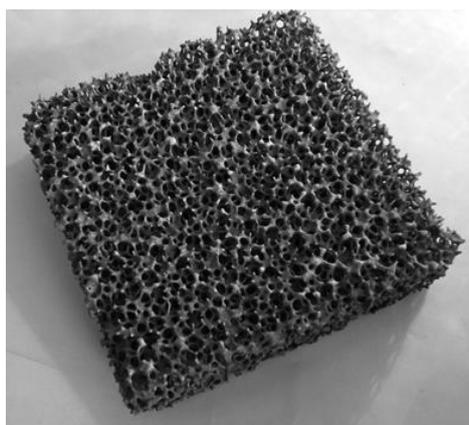


図 1 Cr_2O_3 を担持したハニカム支持体

Furnace for decomposition of FRPs

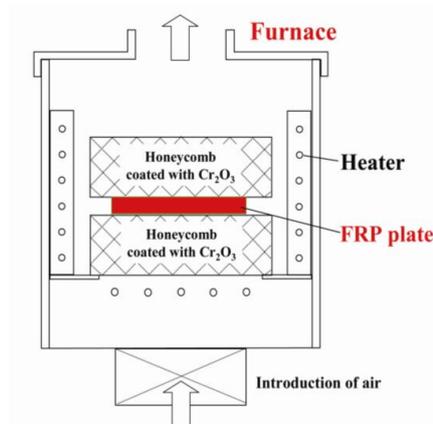


図2 電気炉内に置かれたサンドイッチされたFRP

1. 大量の正孔生成: ラジカル生成
2. ラジカル開裂: ポリマーの裁断化
3. 裁断化された分子の酸素との反応: 完全燃焼

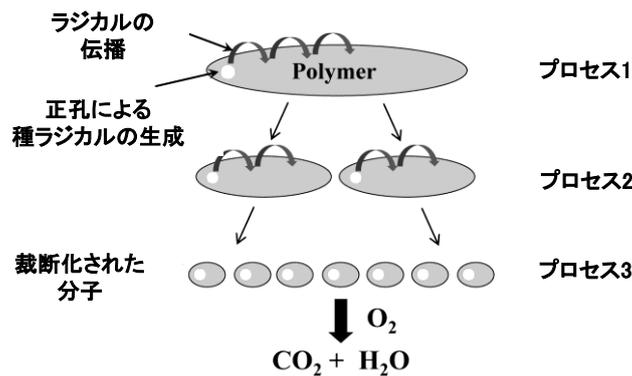


図3 ポリマー分解の3段階プロセス

まず、熱活性化した酸化クロムはポリマーとの接触点でポリマーから結合電子を引き抜き、ポリマー内に不安定なカチオン・ラジカルを形成する。このラジカルは 500 °C に加熱されたポリマーでは、ポリマー内を自由に伝播し、ポリマー全体を不安定化する。その結果、ポリマーは安定状態を維持できずに、自滅するような形で、小さな分子へと逐次分裂する。これがラジカル開裂と呼ばれる現象である。エチレンやプロパンのレベルまで裁断化された分子は空気中の酸素と反応し、水と炭酸ガスになる（完全燃焼）。以上のプロセ

スを纏めると、ポリマーの分解プロセスは、①ラジカルの生成、②ラジカル開裂、そして③小分子の酸素との完全燃焼反応の3つの素過程から構成されていることが分かる。非常に面白いことは、第1段階プロセスで、ラジカルが1つでも生成すれば、これが種ラジカルとなり、自己増殖を繰り返してラジカル開裂を誘起し、分子の裁断化が自然発生的に起こることである。つまり、ポリマーは半導体に常に接触している必要がないことである。この分解プロセスは、正にラジカル重合の逆反応と言える。

2.2 酸化物半導体と被分解対象物

TASC法に使用できる半導体は、基本的に高温、酸素下で安定なものであれば良い。基本的には、表1に示す一連の酸化物半導体が対象となり、中でも約2200°Cに融点を持つCr₂O₃が最も安定である。Cr₂O₃は緑色の無機顔料としてガラス染色（日本酒の瓶をはじめ、ウイスキー、ワインなど）や油絵の色材に広く用いられる極めて安定な物質である。分解対象物は熱可塑性、ならびに熱硬化性ポリマー、ディーゼル排気ガス、揮発性有機化合物（VOC：volatile organic compound）、悪臭（odor）、タール等である。

表 1 半導体触媒と被分解対象物

Oxide semiconductors	Cr ₂ O ₃ , NiO, Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZnO, etc.
Thermoplastic resins	PET, PP, PE, PVC, PS, ABS, etc.
Thermosetting resins	Epoxy, phenol resins, etc.
Diesel exhaust	Benzene, toluene, PM (particulate matter)
VOC	Volatile organic compounds
Others	Odor, tar, etc.

参考文献

- 1) N. P. Cheremisinoff and P. N. Haber, “Fiberglass Reinforced Plastics: Manufacturing Techniques and Applications”, William Andrew, New Jersey, 1995.
- 2) S. J. Pickering, “Recycling technologies for thermoset composite materials – current status”, Composite: part A, vol. 37, No. 8, 2006, pp. 1206-1215.
- 3) 強化プラスチック, 「FRP リサイクル特集」, vol.59, No.7, 2013, pp.219-259.
- 4) 廃棄物質資源循環学会誌, 「炭素繊維強化プラスチック材料のリサイクル技術」、vol.24, No.5, 2013, pp. 341-394.
- 5) H. Shima, H. Takahashi, and J. Mizuguchi, “Recovery of Glass Fibers from Fiber Reinforced Plastics”, Mater. Trans., vol. 52, No. 6, 2011, pp. 1327-1329.
- 6) J. Mizuguchi, Y. Tsukada, and H. Takahashi, “Recovery and characterization of reinforcing fibers from fiber reinforced plastics by thermal activation of oxide semiconductors”, Mater. Trans., vol. 54, No. 3, 2013, pp. 384-391.
- 7) Y. Tsukada, Y. Suzuki, H. Takahashi, and J. Mizuguchi, “Thermal Activation Technology of Oxide Semiconductors and its Applications to the Environmental Field”, J. Material Cycles and Waste Management, 2014 in press.

補遺 (Appendix)

TASC 技術の詳細^{A1-A4)}

A1 半導体を使った強力な酸化システムの構築

ポリマー等の有機化合物を分解するには、強力な酸化システムが必要である。TASC 技術は半導体内に生成する電子の抜けた穴（正孔）の酸化力を利用する方法である。まず、半導体の光伝導の現象を通して正孔の酸化力を考えて見よう。

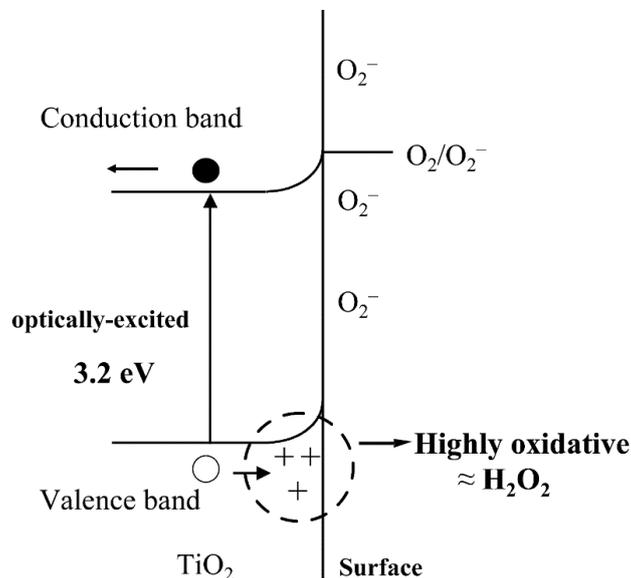


図 A1 半導体のバンド図と光伝導現象

図 1A は半導体のバンド図、ならびに空気との界面を示したもので、バンドギャップが 3.2 eV の酸化チタンを例として描いてある。半導体は電子が詰まった価電子帯 (valence band) と電子が占有されていない伝導帯 (conduction band) から構成され、両者は禁制領域で隔てられている。^{A5)} 禁制帯領域が大きい場合には絶縁体であり、ゼロの場合には導体である。この中間が半導体ということになる。また、半導体の表面は通常、格子欠陥や酸

素のアニオンラジカル(O_2^-)に起因して上方に曲がっていること (upward bending) が多い。

この酸化チタン半導体を 3.2 eV 以上の光子エネルギーを持つ光で励起すると、価電子帯の電子は伝導帯に励起され、価電子帯には相対的に正に帯電した電子が抜けた穴 (正孔) が生成する。電子と正孔は電荷担体として、それぞれ伝導帯、価電子帯を自由に移動できるので半導体の電気伝導度は増加する。これが光伝導現象である。ここで、価電子帯に生成した正孔に注目すると、正孔は、伝導帯に励起された電子に早く戻って来てもらい、半導体を元の安定状態に戻したい性質がある。つまり、正孔は強い電子吸引力を持つ。換言すれば、強力な酸化力を有することになる。光触媒はこの性質を利用して半導体表面に吸着している有機化合物を分解するが、その分解能力は微々たるものである。その理由を以下の光励起の例で説明する。

強力な酸化システムを構築するには、当然のことながら、価電子帯に大量の正孔を生成させれば良い。常識的には光強度を上げれば、価電子帯の電子が次々と伝導帯に励起され、価電子帯に大量の正孔が生成することが期待される[図 A2(a)]。

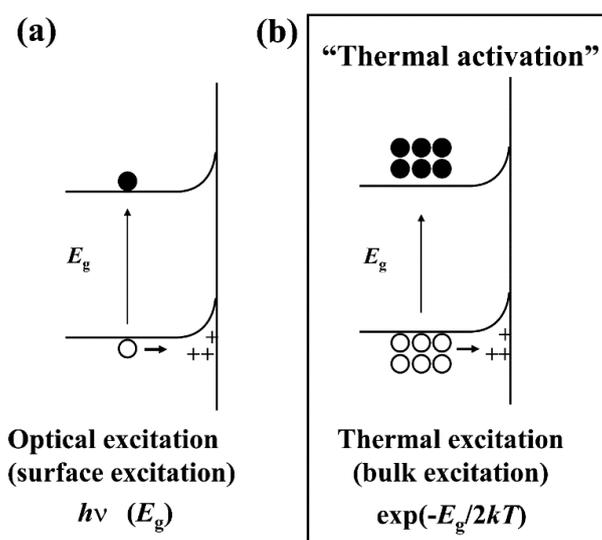


図 A2 (a) 半導体の光励起 (b) 熱励起

しかし、実際にはこのようなことは起こらない。その理由は、光励起は表面励起であり、表面には格子欠陥に基づく電子と正孔が再結合するサイト（これを再結合センターと呼ぶ）が高濃度で存在することに起因する。その為、大量の電子・正孔が生成しても直ちに再結合センターで再結合し、電気伝導に寄与する自由な正孔や電子を取り出すことは出来ない。つまり、光強度を上げても電気伝導度は1桁も増加せずに飽和する。これが光励起では強力な酸化システムは構築できない理由である。

A2 光励起から熱励起へ

熱励起の場合はどうであろうか。熱励起の場合には表面の励起ばかりでなく、バルク励起が主となり、電子と正孔の生成数は温度の指数関数 $[\exp(-E_g/2kT)]$: E_g , k , T はそれぞれバンドギャップ、ボルツマン定数、温度] に従って上昇する[図 A2(b)]。A⁵⁾ ここで重要な点は、光はエネルギーの閾値をもつ粒子 (photon) であるのに対し、熱エネルギーは粒子の確率分布を支配するエネルギーであることである。つまり、半導体理論²⁵⁾ によれば、電子と正孔の数 (n & p) は Fermi-Dirac 分布関数と状態密度の積で与えられ、 $n=n_0\exp[-E_g/2kT]$ のようになる。この式に酸化チタンのバンドギャップ (3.2 eV) を入れ、室温 (RT) と 623 K における電子・正孔の生成数の比をとると、 $n_{623K}/n_{RT} \approx 8.8 \times 10^{13}$ となり、623 K では室温に比べ 10 桁以上も生成数が大きいことが分かる。A²⁾ このことは酸化チタンのルチル型単結晶を用いた筆者等の実験からも明らかになっている。A³⁾ 酸化チタンの抵抗率は室

温で $\sim 10^{11} \Omega\text{cm}$ (絶縁体) 程度であるが、 500°C では僅か $15 \Omega\text{cm}$ (導体) となり、室温に比べ 10 桁も電気伝導度が高い。これは大量の電子と正孔が熱エネルギーで生成していることを示している。言い換えれば、熱励起により強力な酸化システムが構築されていることが分かる。この熱励起による強力な酸化システムは正に筆者等が発見した半導体の熱活性 (TASC) 現象^{A1)}の正体であった。

A3 ラジカル開裂による巨大分子の小分子化と完全燃焼

TASC 法では、単に強力な酸化システムの構築ばかりでなく、以下に述べるラジカル開裂による巨大分子の小分子化と完全燃焼が付随的に起こっている。^{A2, A3)} この例をコンパクトディスク材料として使われているポリカーボネート (PC) の完全分解で説明する。

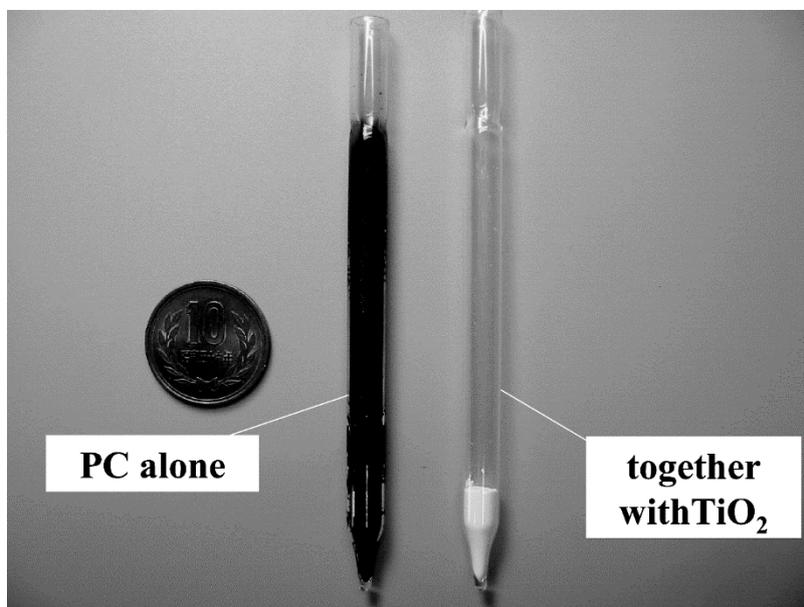
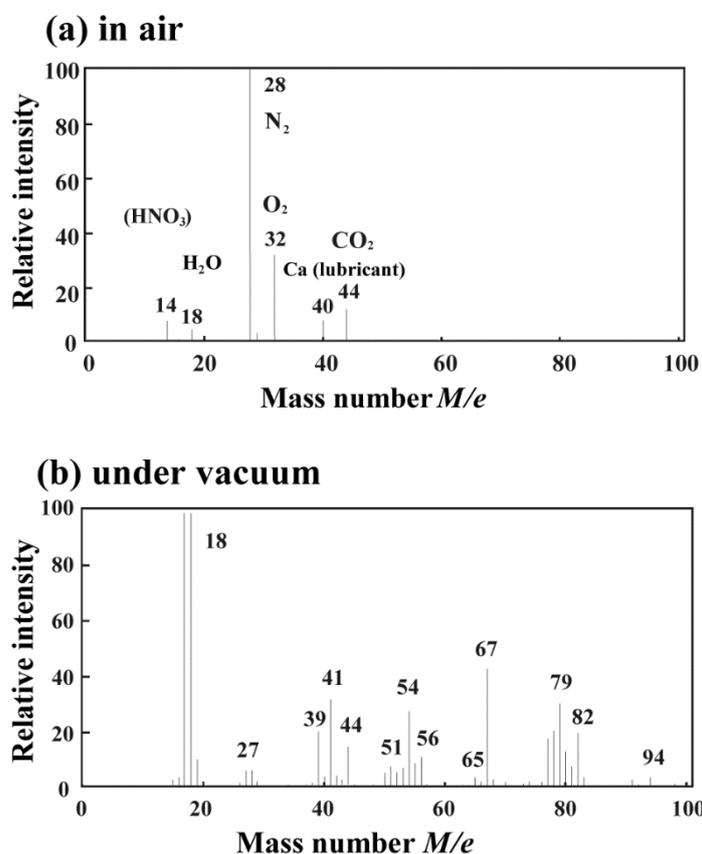


図 A3 ポリカーボネートの分解

PCは分子量が約25000の熱可塑性ポリマーで、融点は約200℃である。PCを砕き2本のパスツール管に入れ、図A3の左側のパスツール管にはPCのみ、右側には半導体として酸化チタン粉末を混在させた。PCのみが入った左側の管を空气中、500℃、30分間、加熱すると、PCは200℃近傍で融解し、沸騰して最後は炭化して終わる。これはプラスチックを空气中で燃やした時の典型的な結果である。これに対し、酸化チタンを混在させた右側の管ではPCの痕跡は全く認められない。この時に発生するガスを質量分析計で測定したのが図A4(a)である。



図A4 TiO₂存在下における分解ガスの質量分析：(a) 空气中 (b) 真空中

空气中で実験を行なっているため、28番のN₂、32番のO₂のピークが観測され、さらに18番のH₂O、44番のCO₂が認められる。40番のピークはPCの滑剤として使われている

Ca 石鹼の Ca である。この結果は、分子量が 25000 もある PC が酸化チタンの存在下で一瞬にして水と炭酸ガスに完全分解される驚くべき結果を示している。これに対し、この実験を真空中で行うと図 A4(b)に示すように多くのフラグメントが観測される。しかし、酸素下ではこれらのピークは消失し、水と炭酸ガスのピークのみとなる。つまり、完全分解には酸素が不可欠であることを意味している。これらの実験結果、ならびに電子スピン共鳴 (ESR) による PC 内のラジカル濃度の測定から、図 A5 に示す分解メカニズムを提案した。A2-A4)

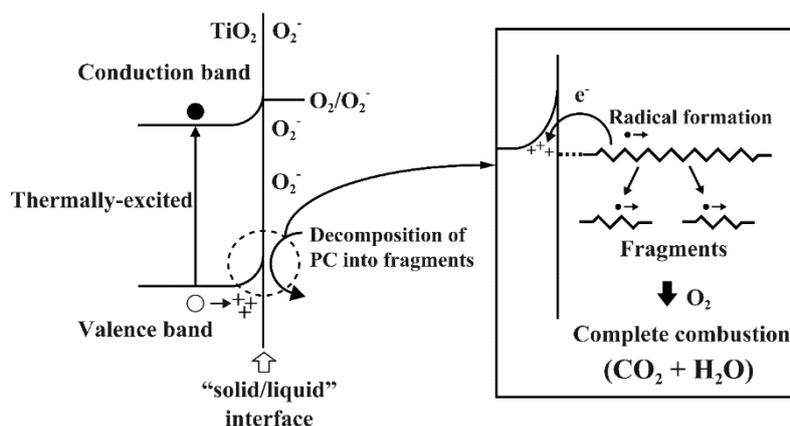


図 A5 TiO₂ 半導体の熱励起を利用したポリカーボネートの分解メカニズム

図 A5 は半導体 (TiO₂) のバンド図と融解した PC との界面 (i.e.“固体/液体”界面) を示し、挿絵は界面部分の拡大図である。拡大図では PC 分子が半導体表面に吸着している様子を示す。PC 分子は大量に生成する正孔により、結合電子が奪われ、PC 内にカチオン・ラジカルが生成される。不安定なフリー・ラジカルはポリマー鎖内を伝播し、ポリマー分子全体を不安定化してラジカル開裂 (radical splitting) を誘起する。PC のような巨大分子はラジカル開裂を繰り返し、次から次へと小さな分子に裁断化されてガス化する。つ

まり、この過程は通常のラジカル重合の逆反応とも言える過程である。さらに、裁断化された小分子は空気中の酸素と反応し、完全燃焼して、 H_2O と CO_2 になる。つまり、分解プロセスは、①熱活性による大量の正孔生成、②ラジカル開裂による巨大分子のフラグメント化、そして③小分子の完全燃焼と言う3つの過程から構成される。この分解反応は、PCが所定の温度に到達していれば、一瞬にして起こる反応であり、この分解時間は数十ミリ秒と考えられる。以上のようにポリマーは小分子化され、完全燃焼する訳であるから、ポリマーの反応熱は100%熱エネルギーとして回収される。さらに、本システムは分子量の大きなポリマーを完全分解できる能力を有するので、当然のことながら小分子であるVOC、ディーゼル排気ガス、タバコ煙の浄化、脱臭にも利用することが出来る。

A4 分解反応が継続的に進行する条件

上述のTASC技術の理論的な説明より、ポリマーの完全分解は、熱励起による大量の正孔生成が反応のトリガーとなり、これに付随するラジカル開裂や裁断化された分子の完全燃焼を合わせた3段階プロセスである。ここでは、分解反応の継続性について考えてみたい。TASC分解では正電荷をもつ正孔は価電子帯で起こる酸化反応で消費される。これに対し、伝導帯に励起された同数の電子はどのように消費されているかが継続性の鍵となる。正孔が消滅し、電子のみが残存することになれば、反応系の「電気的中性の原理」が確保されないので、反応は止まる。一般的な議論として、半導体電極の反応系では、価電子帯では正孔による酸化反応がおこり、伝導帯では電子による還元反応がおこる。この酸

化還元反応が同時に進行する場合に電気的中性が確保され、反応が継続的に起こるとされている。TASC プロセスでは、半導体表面で空気中の O_2 分子が伝導帯に励起された電子により逐次還元され、 O_2^- (アニオン・ラジカル) として表面に吸着していると考えられる [$O_2(\text{gas}) + e^- \rightarrow O_2^-(\text{ads})$]。このアニオン・ラジカルについては ESR で詳しく検討されている。^{A3)}

参考文献

- A1) J. Mizuguchi, "Titanium dioxide as a combustion-assisting agent", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, No. 11, 2001, pp. J55–J58.
- A2) J. Mizuguchi and T. Shinbara, "Disposal of used optical disks utilizing thermally-excited holes in titanium dioxide at high temperatures: A complete decomposition of polycarbonate", *J. Appl. Phys.*, vol.96, No. 6, 2004, pp. 3514–3519.
- A3) T. Shinbara, T. Makino, K. Matsumoto and J. Mizuguchi, "Complete decomposition of polymers by means of thermally generated holes at high temperatures in titanium dioxide and its decomposition mechanism" *J. Appl. Phys.*, vol. 98, No. 4, 2005, pp. 044909 1–5.
- A4) T. Makino, K. Matsumoto, T. Ebara, T. Mine, T. Ohtsuka and J. Mizuguchi, "Complete decomposition of benzene, toluene and particulate matter (PM) contained in the exhaust of diesel engines by means of thermally-excited holes in titanium dioxide at high temperatures", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, No. 9A, 2007, pp. 6037-6042.
- A5) C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics" (8th Edition), John Wiley & Sons, New York, 2005, Chap. 8.

3. FRP の完全分解とリサイクル

3.1 炭素繊維 FRP の回収と回収繊維のキャラクタリゼーション¹⁾

FRP から強化繊維を回収し、リサイクルするためには分解システムはシンプルで採算が取れるものでなければならない。この目的のために我々が考案したのが、先に 2.1 節で述べた触媒担持ハニカム上に FRP 板を載せる、あるいは FRP 板を 2 枚のハニカム板で挟み、TASC 処理する方法である。任意形状の FRP に対しては、 Cr_2O_3 の薄膜を塗布するだけでも十分である。2.1 節の図 1 に示す Cr_2O_3 担持ハニカムを用いた前者の例を説明する。ハニカムの上に FRP 基板（マトリックス：エポキシ樹脂）を載せ、さらにもう 1 枚のハニカムで FRP 基板を挟む。これを 2.1 節の図 2 に示す電気炉内で熱処理すれば FRP の分解は進行する。処理条件は空气中、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、10 分で、これは炭素繊維が $450\text{ }^\circ\text{C}$ で空气中の酸素と反応して CO_2 となるのを避けるためである。

(a) before



(b) after

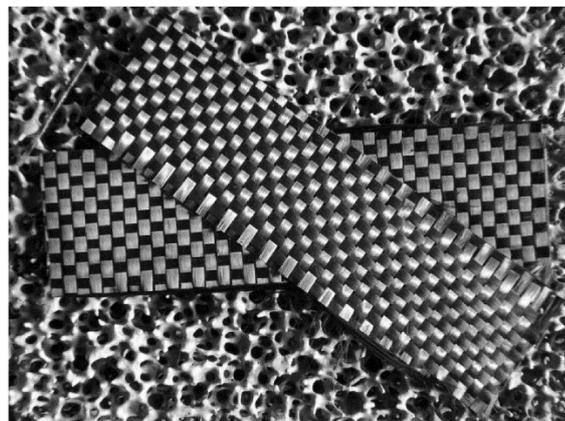


図 1 (a) CFRP の処理前 (b) 処理後に回収された炭素繊維の織布

図1は TASC 処理前後における炭素繊維 FRP (CFRP) の写真を示す。エポキシ成分は水と炭酸ガスに完全分解され、炭素繊維の織布がほぼ原形の形で回収されていることが分かる。同様に、ガラス繊維 FRP (GFRP) の場合も無傷のガラス繊維の織布が回収される(図2)。詳細は参考文献1)を参照されたい。

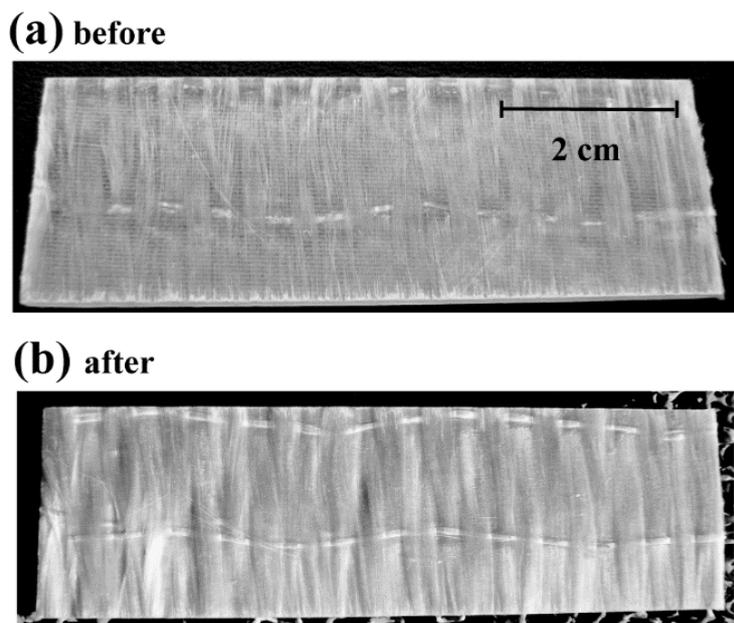


図2 (a) GFRP の処理前 (b) 処理後に回収されたガラス繊維の織布

以下に、市販の炭素繊維（バージン試料）と、TASC 法で回収された炭素繊維の諸特性を対比させて示す。図3は TASC 処理前の炭素繊維と回収繊維の SEM 像（scanning electron microscope 像）である。両者には外見上は全く差異が認められない。

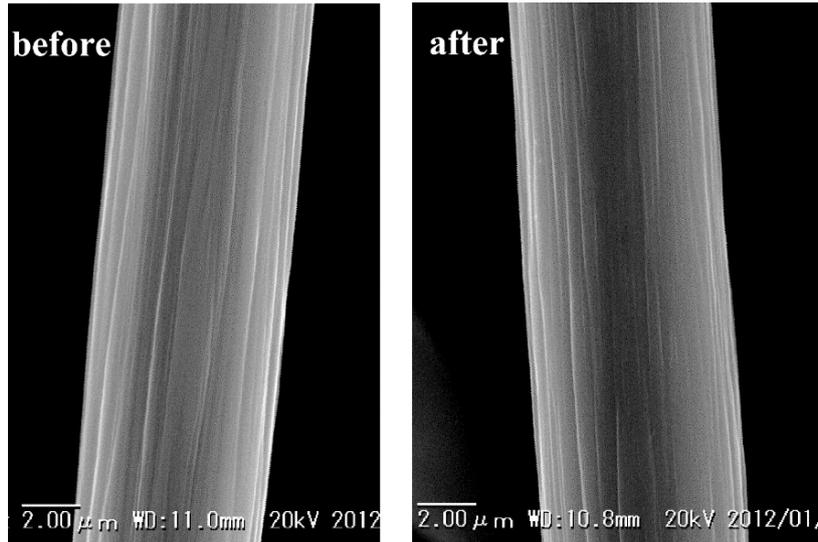


図3 炭素繊維のSEM写真：(a) 処理前 (b) 処理後

図4にCFRPのTASC処理前後のラマン・スペクトルを示す。1600 cm^{-1} 近傍のピーク (Gバンド) はグラファイト構造に帰属されるのに対し、1350 cm^{-1} の散乱ピーク (Dバンド) は炭素繊維が非晶質、あるいはダイヤモンド構造を含むときに出現すると言われている。²⁾ TASC処理前後のラマン・スペクトルには大きな変化は認められない。

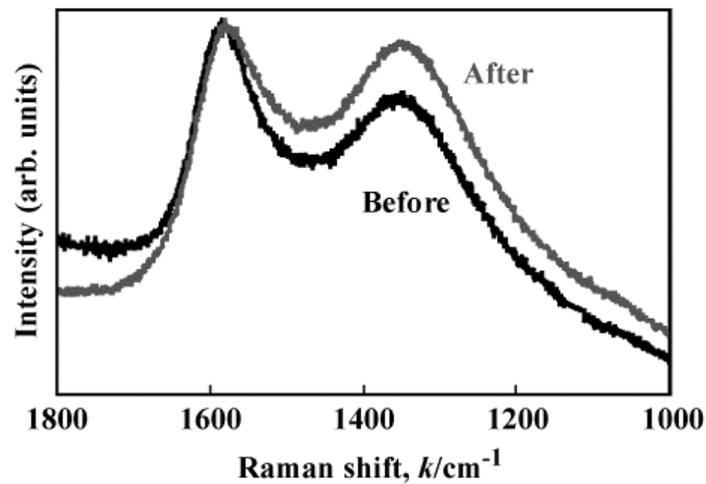


図4 炭素繊維のラマン・スペクトル：(a) 処理前 (b) 処理後

図5はCFRPのTASC処理前後のX線回折ダイアグラムを示したもので、回折ピークは何れもグラファイト構造に帰属される。ここでもTASC処理前後の回折パターンに有意差はない。

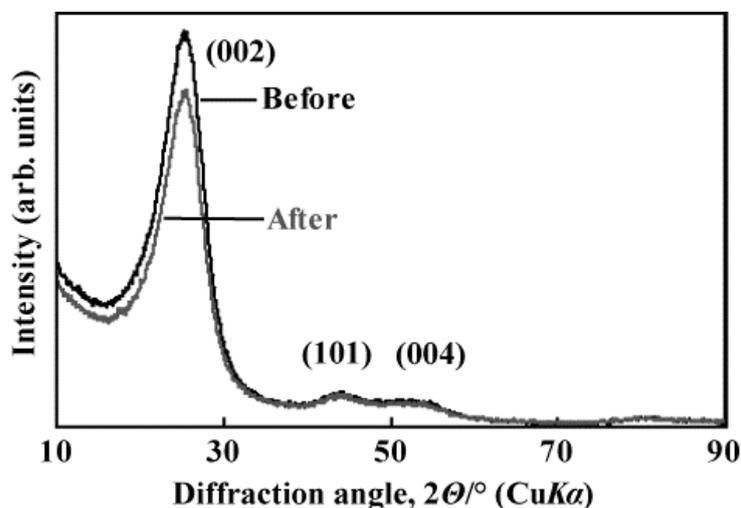


図5 炭素繊維のX線回折ダイアグラム: (a) 処理前 (b) 処理後

しかし、図6に示す熱重量分析ではTASC処理前後の差異がはっきりと認められる。図6(a)の処理前の試料では300°C近傍で約1.3%の重量損失が観測され、熱流束にも吸熱ピークが現れている。これに対し、処理後の試料[図6(b)]では、この温度領域で全く重量損失を示さない。この重量損失は以下の項で述べるサイジング剤の離脱に起因するものである。

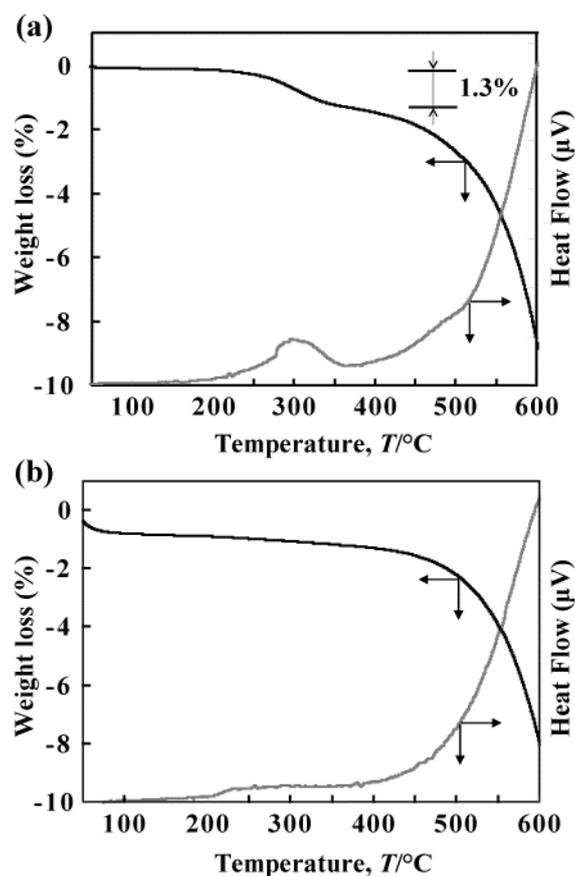


Fig. 6 炭素繊維の TGA/DTA 特性 : (a) TASC 処理前 (b) TASC 処理後

TASC 処理に伴う更なる変化は XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) スペクトルにも認められる。XPS 分析は試料表面から約 50\AA の深さに存在する原子の内殻原子の結合エネルギーの情報を提供する。図 7(a)、7(b)はそれぞれ TASC 処理前後における C1s と O1s のスペクトルである。C1s と O1s の結合エネルギーは共に変化し、炭素と酸素原子の環境に変化が生じていることが分かる。ここで、C1s は炭素繊維の炭素原子に由来する。これに対し、O1s の起源は炭素繊維の表面に吸着している酸素分子 (O_2 など) や (下記、図 8 で示す) 炭素繊維の表面修飾 ($-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ など) に起因すると考えられる。上述の C1s と O1s の結合エネルギーの変化は、炭素繊維に吸着していた酸素原子の離脱が原因と思われる

る。しかし、ここで注目すべき点は、O1s ピークが（酸素離脱が完了している）500°Cでも残存していることである。

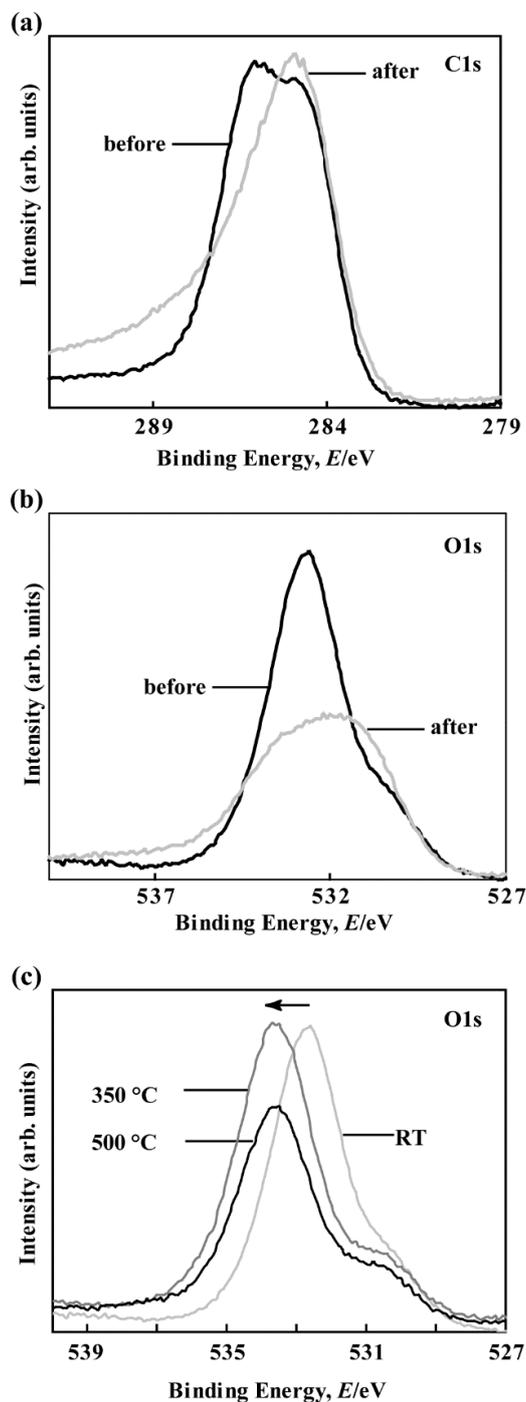


Fig. 7 XPS スペクトル : (a) TASC 処理前後の C1s(b) TASC 処理前後の O1s

(c) TASC 処理前の O1s の温度変化

図 7(c)は炭素繊維（バージン試料）の O1s 温度変化である。XPS は超高真空下での測定であるので、酸素が存在する TASC 処理とは少し状況が異なるが、ここでも温度上昇に伴い O1s ピークの結合エネルギーが変化し、強度が減少している。しかし、500°Cでも O1s ピークは依然として残存している。これらの結果から、残留 O1s ピークは炭素繊維の表面修飾成分に帰属され、TASC 処理後も表面修飾は残っていることを示唆している。

上述の回収した炭素繊維のキャラクタリゼーションに続き、再生した炭素繊維を用いた FRP の強度について以下の考察を行った。図 8 に炭素繊維の表面修飾とサイジング剤のイメージ図を示す。

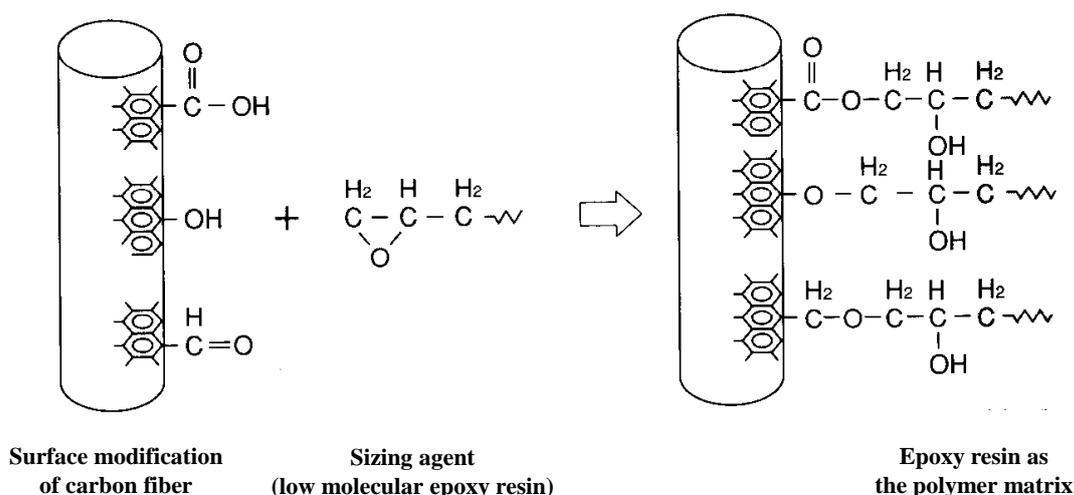


Fig. 8 表面修飾とサイジング剤（イメージ図）

炭素繊維の表面には、繊維とポリマー母体（ここではエポキシ樹脂）との相溶性を向上させる為に、通常、-COOH, -OH, -CHO 等の表面修飾が行われている。また、表面の官能基とマトリックス・ポリマーの仲立ちをするサイジング剤（糊剤）が炭素繊維の表面にコーティングされている。サイジング剤は炭素繊維の製造メーカーの know-how とされている。

るが、一般に低分子のエポキシポリマーが用いられることが多いようである。3.1 節で述べた熱重量分析の結果から、TASC 処理によりサイジング剤も分解除去されていることが分かった。さらに、前節の XPS の結果からは、表面修飾は TASC 処理後も残っていると結論された。これらの 2 点を踏まえ、再生した炭素繊維を用いた FRP の力学的特性を見てみよう。

上述の表面修飾ならびにサイジング剤の効果は FRP の機械的強度に顕著に影響する。筆者等はこれ以外の因子としてアニール効果が重要と考えた。アニール効果とは TASC 処理の昇温と降温プロセスのことである。通常ガラス細工のアニール処理からも示唆されるように、ガラス細工後はゆっくりとアニールをしなければ内部には歪み残り、室温に戻ると簡単に割れてしまう。つまり、機械的強度にはアニール効果が直接的に関与している典型的な例である。ガラス繊維や炭素繊維の場合にも同様な配慮が必要である。

FRP の力学的特性は 3 点曲げテストで評価した。まず、市販の（サイジング剤処理が施されている）炭素繊維を 500°C、15 分間の熱処理を施し、“自然放冷”した。この繊維を用いて作製した FRP の曲げ強度は、(バージン炭素繊維を使った)標準 FRP よりも約 30%低いことが分かった。強度の低下は（アニールの効果も多少考えられるが）主として約 300 °C で除去されるサイジング剤に起因すると見ることができる。次に、先と同様に、市販の炭素繊維に 500°C、15 分間の熱処理を施し、急冷回収（電気炉の扉を開けて放置）した。“急冷炭素繊維”と“徐冷ファイバー”を用いて FRP を調製し、曲げ強度の比較を行った。この

結果、急冷回収した繊維では“自然放冷”試料より曲げ強度が 10%低かった。これは明らかにアニール効果と考えることができる。

FRP のマトリックス樹脂の主剤をサイジング剤と見立て、これをアセトンで希釈してサイジング溶液とした。標準の FRP を TASC 処理し、その後“自然放冷”した炭素繊維にサイジング剤をディップ・コーティングした。この繊維を使った FRP の曲げ強度は一挙に約 30%も向上し、標準 FRP の約 90%の値を示した。

以上の結果から、再生 FRP の曲げ強度には、サイジング剤ばかりでなくアニール効果も重要因子であり、これらを最適化することにより、更なる強度の向上が見込まれることが明らかになった。

3.2 FRP の部分修復³⁾

FRP は軽量で強靱な性質を有する為、FRP の部分損傷の修復は一般に困難とされている。⁴⁾ ここでは FRP のリサイクルの一環として、FRP の部分修復を紹介する。現行のスカーフ法と呼ばれる修復法は、損傷部をグラインダーで削り取り、損傷箇所にプリプレグ (prepreg) と共に接着テープで補強するものである。⁴⁾ 仕上がりは美しいが、FRP の心臓部ともいえる強化繊維を切断する為、機械的な強度の低下は免れない。筆者等は TASC 法を用いた強化繊維を切断しない修復方法を提案している。³⁾

TASC 法による修復のポイントは、損傷箇所に半導体分散膜を塗布し、修復部を部分的に加熱してポリマー母体のみを除去することである。この手法ではポリマーのみを除去するので、強化繊維は無傷のまま残る。

図9に TASC 法による修復過程を示す。

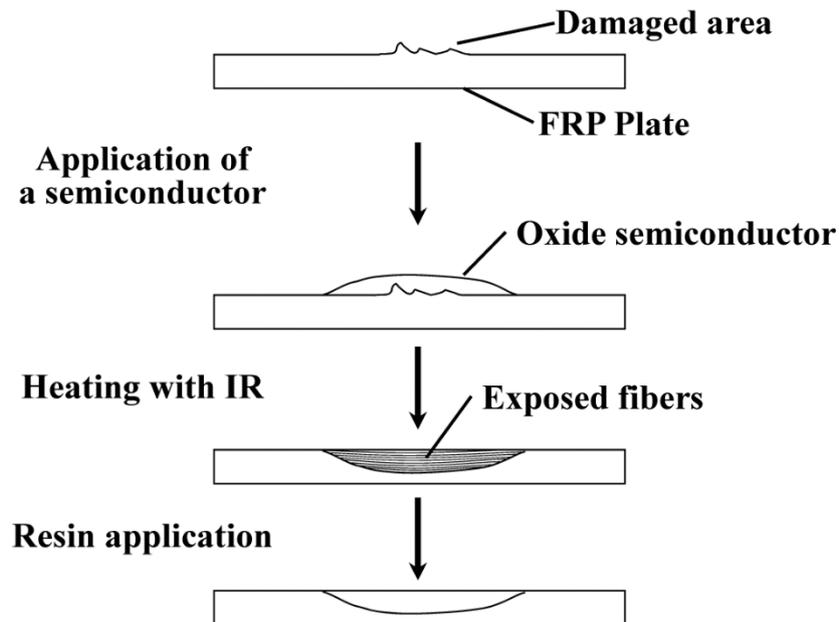


図9 TASC 法による FRP の部分修復工程

加熱方法としては楕円ミラーが付いた赤外線ランプを使用している。まず、損傷箇所に半導体粉末の分散液を 5-10 μm の厚みでスプレー塗布する。次に、赤外線ランプで損傷部を集中加熱して、損傷部のポリマー母体を除去し、強化繊維を露出させる。最終工程はレジンの再充填である。

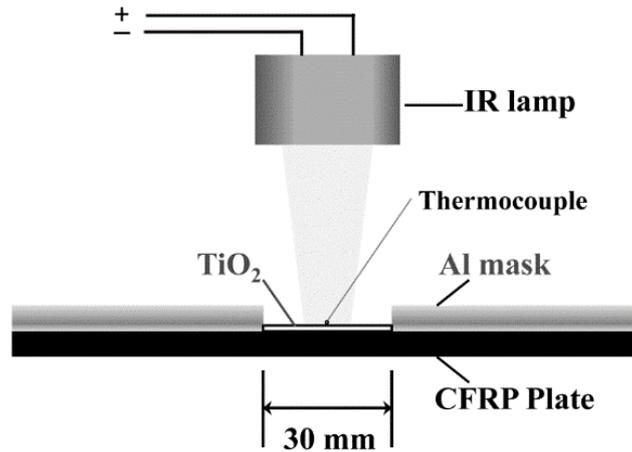


図 10 TASC 法によるポリマー母体の除去装置

図 10 に実験装置の概略図を示す。CFRP（エポキシ樹脂）の損傷部に酸化チタン分散膜を $7\ \mu\text{m}$ 程度塗布し、Al のマスクを通して楕円ミラー付の赤外線ランプで加熱する。Al のマスクは加熱部と非加熱部の境界を際立たせる為で必ずしも必要ではない。7-10V 程度の電圧を印加して修復箇所を加熱走査し、ポリマー母体を除去した。図 11(a) の中央部は酸化チタン存在下で加熱し、ポリマー母体を除去した部分を表す。図 11 (b) は除去部の拡大図である。ポリマー母体が完全に除去され、強化繊維が露出している様子が分かる。

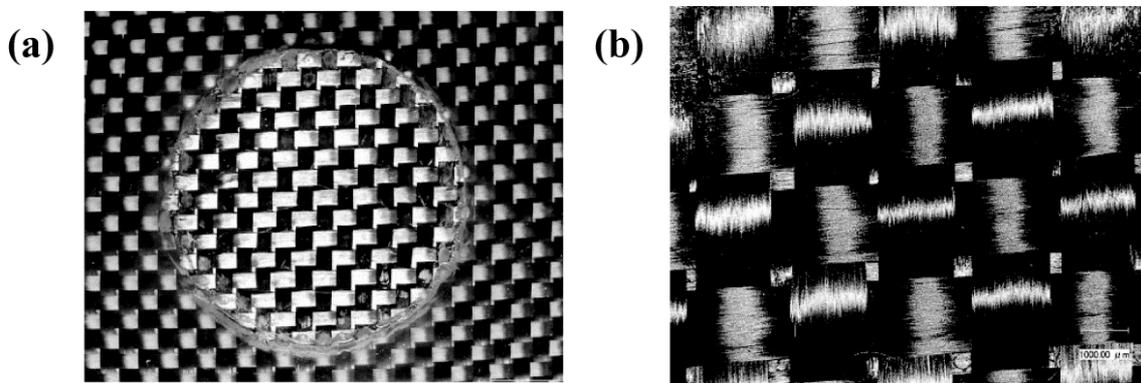


図 11 TASC 法によるポリマー母体の除去部位： (a) 除去部（中央部）と未除去部
(b) 除去部の拡大図

以上、新規な部分修復法の概略を述べた。広面積の修復の場合にもランプ等を X-Y 方向に走査することにより、拡張することが容易である。また、熱源として、レーザーやフレーム、ロッド・ヒーター等も使用することが出来る。

参考文献

- 1) J. Mizuguchi, Y. Tsukada, and H. Takahashi, “Recovery and characterization of reinforcing fibers from fiber reinforced plastics by thermal activation of oxide semiconductors”, Mater. Trans., vol. 54, No. 3, 2013, pp. 384-391.
- 2) M. Endo, C. Kim, T. Karaki, T. Kasai, M. J. Mathews, S. D. M. Brown, M. S. Dresselhaus, T. Tamaki, and Y. Nishimura, “Structural characterization of milled mesophase pitch-based carbon fibers”, Carbon, vol. 36, No.11, 1998, pp.1633-1641.
- 3) Y. Tsukada, Y. Suzuki, H. Takahashi, and J. Mizuguchi, “A novel repair method of carbon fiber reinforced plastics with reinforcing fibers intact”, Mater. Trans., vol. 54, No. 10, 2013, pp.2059-2063.
- 4) L. C. Dorworth, G. L. Gardiner, and G. M. Mellema: Essentials of Advanced Composite Fabrication & Repair (Aviation Supplies & Academics, 2010).

4. FRP 連続分解装置

4.1 試作機

4.1.1 試作機：バッチ型トンネル炉とゴンドラ型分解装置

連続分解装置への構想については 3.1 節で述べた。この構想を踏まえ、トンネル型とゴンドラ型の 2 機種を試作した。トンネル型とは、FRP 導入、分解処理、ならびに強化繊維の回収を 1 つの流れで自動的に行うものである。これに対して、ゴンドラ型は電気炉、VOC 処理装置等を 1 つの架台上に設置し、FRP を分解する。この架台がゴンドラ・ユニットとなり、作業場の中を回転し、ゴンドラが一巡する間に分解処理を完了する。そして作業者は FRP の搬入、強化繊維の搬出を行う。

トンネル型の仕様（ヒーター：1kW）を図 12, 13 に示す。図 14、15 は試作したトンネル型装置の前面と裏面の写真である。

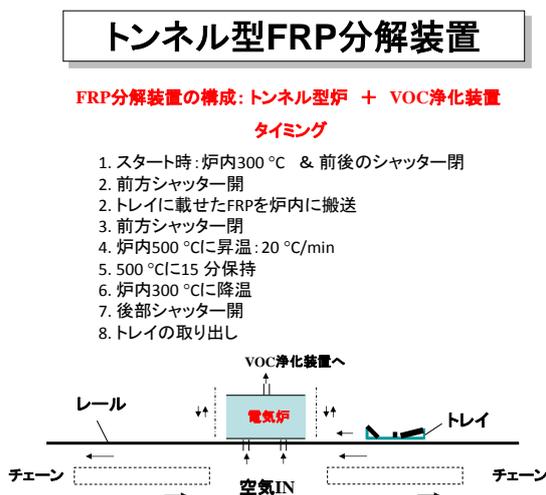


図 12 分解装置の構成と動作タイミング

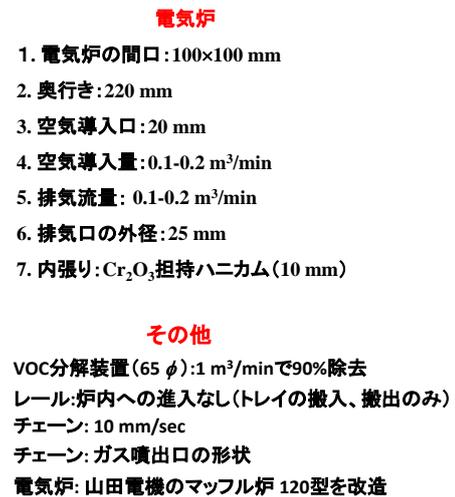


図 13 分解装置の仕様

FRP連続分解装置(トンネル型)



図 14 分解装置の正面写真

背面から見た図

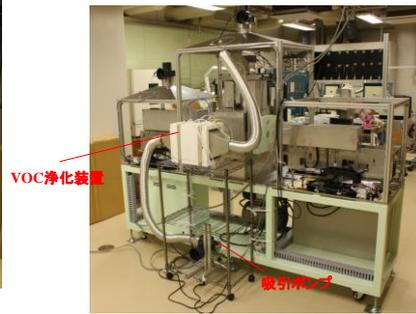


図 15 分解装置の裏面写真

試作機の横幅は 2.3m、奥行きが 1m である。図 14 の中央には予め 300 °C に加熱された電気炉があり、この左右には扉がある。また、炉の下にはコンプレッサーがあり、炉内に空気を導入する。排出 VOC ガスのパイプが電気炉の上部に設置されている。FRP の分解手順を示す。FRP の入ったトレイはレール上を走行し、炉の入口まで搬送される。炉の左側の扉が開き、トレイは炉内に導かれ、その後、扉は閉じ、炉内は 500 °C に加熱される。500 °C、約 10-15 分保持される。FRP の分解が完了すると、炉内温度は 300 °C に下げられ、その後、出口の扉が開き、回収強化繊維が炉から搬出され、扉は閉まる。これが 1 サイクルである。装置の背面（図 15）には（「半導体の熱活性」を利用した）VOC 浄化装置が設けられ、ここで未分解の VOC は完全分解され、H₂O と CO₂ になる。本装置は期待通りに全く問題なく完璧に稼動した。

本試作機は今後の実装機的设计に必要な基礎データを収集するためである。つまり、連続分解装置の構想をまず具現化し、浮上する問題点の解決を図るものである。電気炉を 500 °C に所定時間保持することは、実装トンネル炉の均一温度部の長さを決める指標である。

ゴンドラ型の仕様（ヒーター：1kW）と試作機を図 16、17 に示す。

ゴンドラ型のFRP連続分解装置

電気炉、VOC処理装置等を1つの架台上に設置し、FRPを分解する。この架台がゴンドラ・ユニットとなり、作業場の中を回転し、ゴンドラが一巡する間に分解処理を完了する。作業者はFRPの搬入、強化繊維の搬出を行う。

電気炉

1. 電気炉の間口: 200×150 mm (山田電機NF-215-Nを改造)
2. 奥行き: 300 mm
3. 空気導入口: 20 mm
4. 空気導入口量: 0.1-0.2 m³/min
5. 排気流量: 0.1-0.2 m³/min
6. 排気口の外径: 25 mm
7. 内張り: Cr₂O₃担持ハニカム(10 mm)

ゴンドラ型FRP分解装置

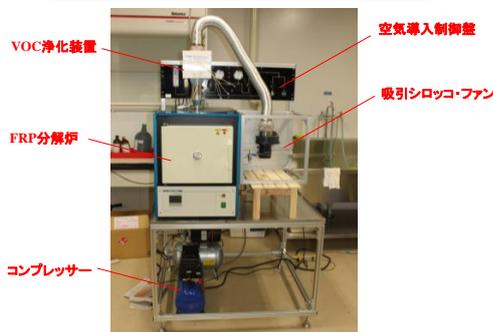


図 16 ゴンドラ型装置の仕様 図 17 ゴンドラ型装置の概観

FRPの分解は図 28 の中央部の電気炉で行い、未分解の VOC は炉の上部に位置する VOC 分解装置で処理される。電気炉内の様子を示したのが図 18 で、正面には Cr₂O₃ 半導体を担持したハニカム（緑色）が置かれ、この背面から空気が導入される。トレイに入れた FRP は炉内で分解され、分解ガスは炉の上部におかれたハニカムで処理され、外部の本格的な浄化装置に導かれる。ゴンドラ装置は非常に簡便なもので、FRP の処理量が少ない時の処理、あるいは分解実験を気軽に行えるので用途は広い。本装置も期待通りに全く問題なく完璧に稼動した。

炉内の様子

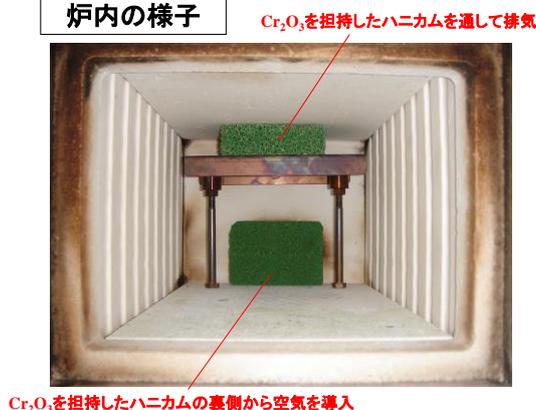


図 18 電気炉内に置かれた触媒担持ハニカム

4.1.2 本格的な FRP のトンネル型連続分解装置の製作

実装使用に耐える本格的なトンネル型装置を目指して、実装機を試作した。装置の製作は電気炉の大手である（株）高砂工業（岐阜県土岐市）と共同開発を行い、図 19（概念図）と図（実機）に示す FRP のトンネル型連続分解装置を完成させた。仕様を以下に示す。

電気炉：ローラー・キルン方式（ヒーター：35kW）

炉寸法：炉体全長 3500 mm

炉内幅 250 mm

製品有効幅 150 mm

炉内有効高さ 200 mm

電源：動力 200V 3φ 60Hz

制御回路 100V 1φ 60Hz

搬送速度（可変）： 70-130 mm/min

トレイ寸法： 150×1000×20 mm

温度範囲：300-600 °C

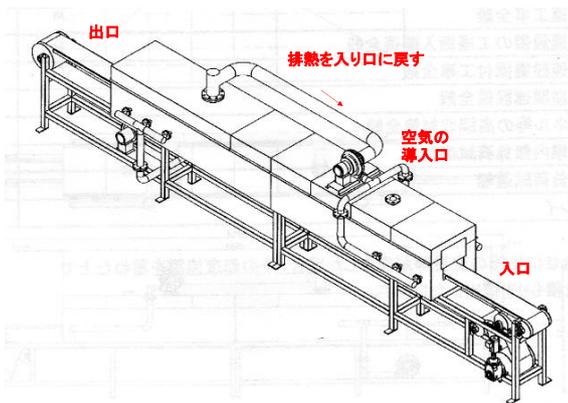


図 19 トンネル炉の概念図



図 20 トンネル炉の実機

本装置で TASC 処理前の 2 種類 CFRP を図 21 に示す。右側の CFRP 試料は内部歪みのために反り返っている。この試料を処理した結果を図 22 に示す。本装置は（株）高砂工業の敷地内に置かれている。

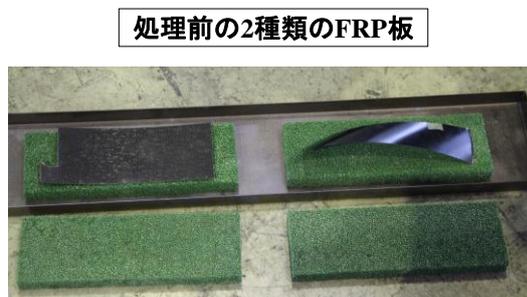


図 21 処理前の 2 種類の CFRP 板



図 22 処理後の CFRP（左図の右側試料）

本装置の完成により、今後は顧客の要望にも対処できる実装的な FRP のトンネル型連続分解装置が完成した。この実験のように、FRP の処理量が少ない時には、FRP の分解ならびに強化繊維の回収は問題なく行われていた。しかし、FRP を搬送するトレイ（幅 150mm、長さ 1000mm）に大量に FRP を搭載すると、炉内で酸素不足が発生し、スムーズな完全燃焼が達成出来ないことが分かってきた。また、時には発火して、煤を出すことも判明した。

4.1.3 トンネル型 FRP 分解装置の問題点と装置の改造 (I)

上記の問題点を解決する方法として、熱回収で排ガス（可燃ガス）を入口に戻すシステムの途中に VOC 浄化装置を入れ、排ガスを浄化し、クリーンなガスとすること、さらに酸素不足を補うため新鮮な空気（fresh air）を炉内に大量に導入することにした。図 23 に TASC 機能をもった VOC 浄化装置とフレッシュ・エア導入路を示す。

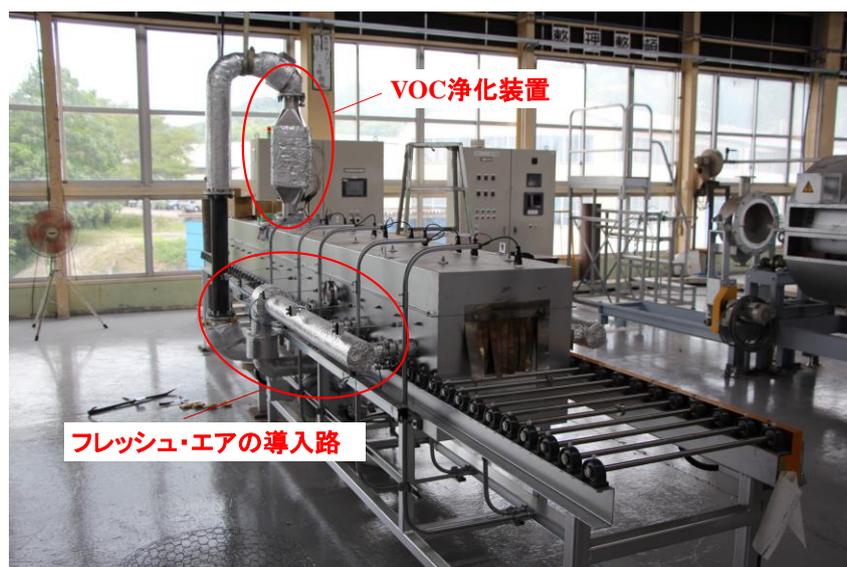


図 23 VOC 浄化装置を組み込んだトンネル型 FRP 分解装置

VOC 浄化装置の設置と空気的大幅な導入により、炉内で発火する頻度も下がり、煤の発生も大幅に減少した。しかし、新たな問題点も浮上した。電気炉は開放型のトンネル構造を取っている為、VOC 浄化装置に吸引される排ガス量が極度に低いこと、さらに排熱回収パスが長い為、（断熱材を十分に巻いても）入口に戻されるガス温度は 400℃から一挙に 60℃程度まで低下することが分かった。これらの問題点は、半自動化方式（図 14）、ならびにバッチ方式（図 17）ならびにでは全く認められていないので、これらの方式をモデルとした改善策を検討した。

4.1.4 トンネル型 FRP 分解装置の問題点と装置の改造（II）

図 14、ならびに図 17 に示したバッチ型トンネル炉とゴンドラ型分解装置はともに閉鎖型の電気炉であるが、図 23 のトンネル型装置は開放システムである。閉鎖炉の場合には、炉内の温度の一様性が良く、また温度と導入する空気量を独立に制御することが可能である。これに対し、開放型のトンネル炉では、これらの因子が独立ではないために、FRP サ

ンプルが炉内を走行中に、様々に変化する。特に、フレッシュ・エアを大量に導くと、炉内温度が下がり、発熱体のパワーが上がり、熱輻射（温度の4乗に比例：Stefan-Boltzmannの法則）による試料表面の温度が高くなり、発火の原因となる。

そこで、開放型の炉内で、FRP 試料の環境が閉鎖炉的になるような手段として、走行方向に、FRP 試料を挟むように衝立（図 24）を設け、さらに FRP の分解に伴う排煙を上部に新たに設けた排気吸引パイプで吸い上げ、外部の VOC 浄化装置で浄化するシステム（図 25）を考案した。

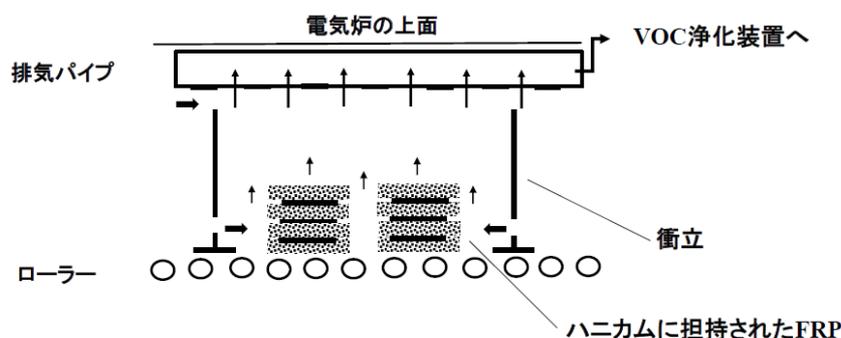


図 24 閉鎖炉に近い試料環境をイメージした炉内構造



図 25 VOC 浄化装置と排煙吸引パイプを装備したトンネル炉

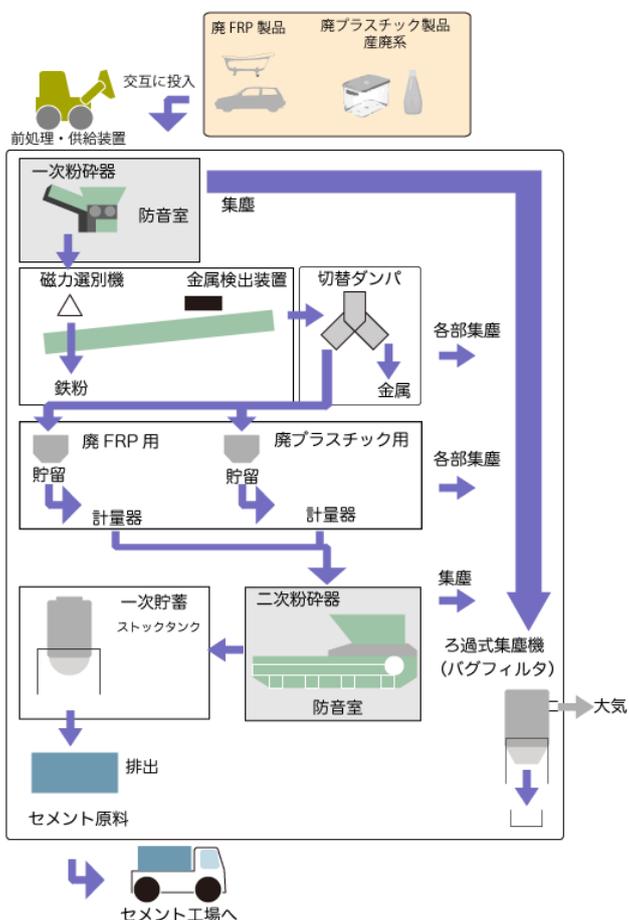
改造後のテストでは、最大の問題であった発火は止められ、主たる問題点は解決された。さらに、FRP 試料全体を触媒担持ハニカムのブロックで囲うことも有効であることが分かった。

4.2 FRP リサイクル・コストの見積もり

4.2.1 従来技術によるコスト

ジャパン・フジ・リサイクルセンターにて行われている廃 FRP 製品処理の流れ:

一次粉砕器で粉砕→貯留→計量器で計量→二次粉砕器で粉砕→一時貯蓄→排出→セメント原料として出荷。



以上が廃プラスチック製品廃棄処理と混合して行われている。FRP と廃プラスチックを合わせて、月 600 トン近い量が処理されている。



一次粉碎機・磁力識別機

熱量調整用計量器

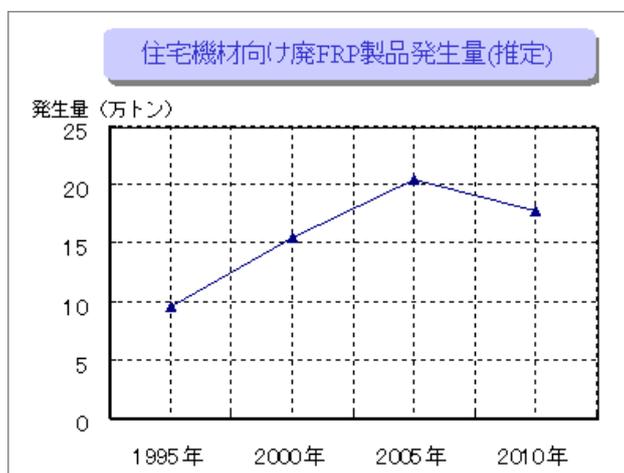
二次粉碎機

処理能力は一次破碎機 32t/日 二次破碎機 20t/日である。

<http://www.fujita-rc.co.jp/>

FRP と廃プラスチックの処理比は不明であるが、廃 FRP 製品の発生量は廃プラスチックの発生量に比べて圧倒的に少ないことから、FRP の処理割合は小さいと思われる。FRP は固くて粉碎しにくいいため、FRP だけを処理した場合には処理能力は上記より大幅に低下すると考えられる。

http://www.jrps.or.jp/frpcenter/st1_genjyou.html



廃プラスチックの年間排出量は 1000 万トン以上である。

http://www.meti.go.jp/policy/recycle/main/data/research/h16fy/160629-1_drmi_2.pdf

4.2.2 TASC 技術によるコスト

FRP 連続処理装置による処理の流れ：

搬入口から搬入→100 mm/min の一定速度で処理炉内を進行→搬出口からガラスファイバーまたはカーボンファイバーのみを回収→再使用のために出荷

処理量の見積もり：

30 cm x 30 cm の断面積の炉に FRP を搬入し、搬送速度 100 mm/min で搬送し、FRP の密度を 1.5 g/cm³ とすると、一時間当たりの処理量は $30 \times 30 \times 10 \times 60 \times 1.5 = 8.1 \times 10^5 \text{ g} = 0.81 \text{ t}$ となる。一日 10 H 稼働させれば、8 t/日となる。これは FRP のみを処理した場合の従来処理能力を上回ると見積られる。しかも、回収されるガラスファイバーまたはカーボンファイバーは元の特性からほとんど劣化していないことが確認されているので、再使用の価値が高く、セメント原料として使われる従来処理法に対して、はるかに高額で販売することができる。これを処理のための費用から差し引いて処理コストを算出すれば、TASC 法による処理コストは従来法による処理コストを十分下回ることができる。また、従来法による処理装置は粉砕器を 2 台使用していて、粉砕器のブレードは固い FRP を粉砕するために寿命が短くランニングコストが高くなる。これに対して TASC 法による FRP 処理装置は 500°C までしか昇温しない炉であるため、長寿命であり、ランニングコストは低く抑えられる。これらを総合して、TASC 法による FRP 処理の優位性が明らかである。

5. VOC 浄化装置の開発

5.1 VOC 浄化装置の必要性と抜本的な改良

半導体の熱活性技術による FRP の分解は、基本的には巨大分子を小分子し、完全燃焼するものである。従って、裁断化された小分子の完全燃焼には十分な酸素（空気）が必要となる。FRP の処理量が増えるに伴い、電気炉内に供給される空気の量が不足し、酸素が欠乏気味になる。このような状態では分子量が 100 番以下の VOC フラグメントが生成する。従って、電気炉を出た VOC ガスを外部に設けた VOC 浄化装置で完全分解することが必要である（図 1）。

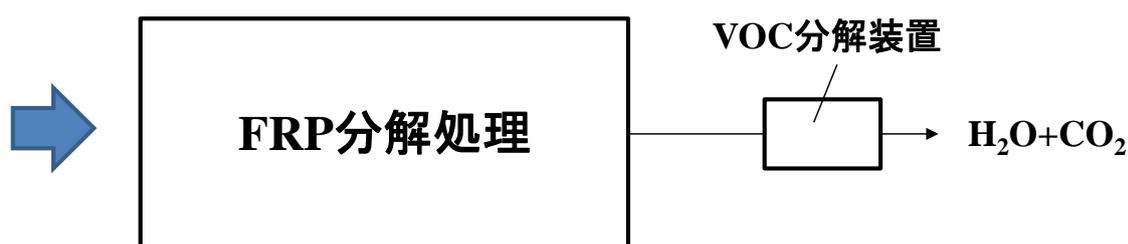


図 1 FRP 分解装置と VOC 分解装置を結合させた複合機

これまでに我々が開発した VOC 処理装置は図 2 に示すようなものである。Cr₂O₃ を担持したハニカム（緑色）を上下に位置する発熱体で一様に加熱し、積層する方式であった。ハニカムをサンドイッチする構造はハニカムを効率的に加熱する意味では理想的な装置であった。しかし、加熱ヒーターは上下のハニカムを加熱するばかりでなく、熱が横方向に散逸する分率が高いことが明らかになった。さらに、ハニカムとヒーターの積層距離も長く、また壁からガスの漏洩を防ぐために特殊な加工が施されていた為、VOC 浄化装置（大きさ：300×300×600 mm）も大きくなり、重量も 30kg 程あった。

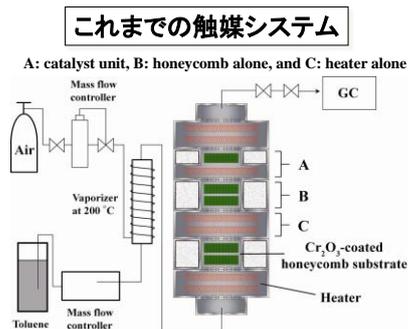


図2 既存の TASC 型 VOC 浄化装置

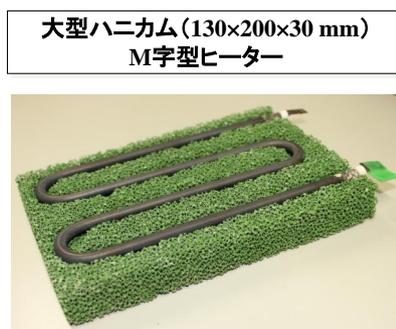


図3 ヒーター埋め込み型ユニット

そこで我々は図3に示すように、触媒を担持したハニカムにM字型ヒーターを埋め込む溝を掘り、ヒーターを埋設することを考案した。本ユニットを8段積層し、水平に並べたMT-130-200を完成させた(図4)。新規な装置は従来品に比べ、大きさ、重量は1/10、消費電力は一挙に1/3まで低下した。

VOC elimination equipment: MT-130-200

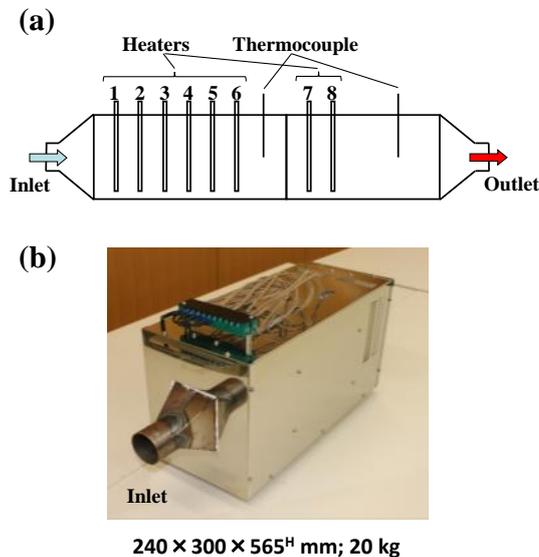


図4 MT-130-200: (a) 構成図 (b) 実機

しかし、現実問題として、図3に示した溝付のCr₂O₃担持ハニカムの作製方法とそのコストが大きな問題であった。フライス等で溝加工をすることは手間もかかり、装置にセラ

ミックの破片が飛ぶこと、さらに、コスト高になることは避けられなかった。そこで、我々は図4に示すセラミック・フォームの作製工程を具に検討した。思考錯誤の結果、電気メスで溝を掘り込みことを思いついた。図5はNi-Crヒーターを装着した電気メスと、これを用いて作製した溝付きスポンジである。この溝付きスポンジを製造業者に送付し、安価な溝付きセラミック・フォームを完成させることができた。この手法はコロンブスの卵的なものであるが、VOC浄化装置の小型化、高性能化、低価格化の鍵となる基幹技術となった。

セラミック・フォームの作製方法 (ブリヂストン化成)

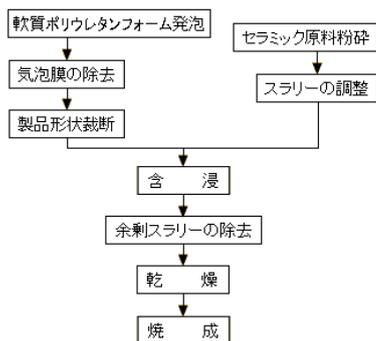


図4 セラミック・フォームの作製工程

低価格化への挑戦 如何にして溝付きスポンジを作製するか

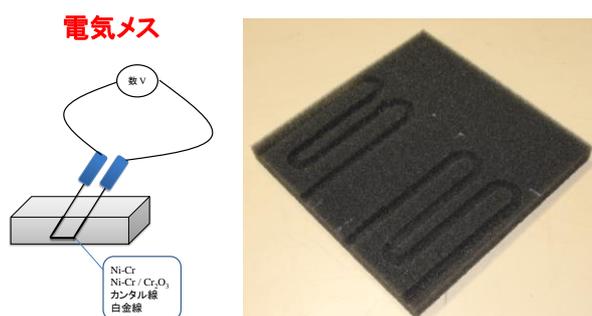
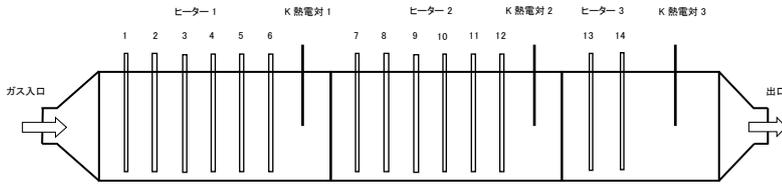


図5 電気メスで溝を調製

5.2 VOC 浄化装置のスケール・アップ

さらなるスケール・アップとして、200V/500Wのヒーターを装備した後継機も製作した。また、FRP分解装置の大型化にも対処する為に、触媒担持ハニカムを14段とした、図6のダックスフント型 (Dachshund: MT-130-200-200; ヒーター: 200V/500W) も開発した。

MT-130-200-200の構成図



MT-130-200-200の概観図

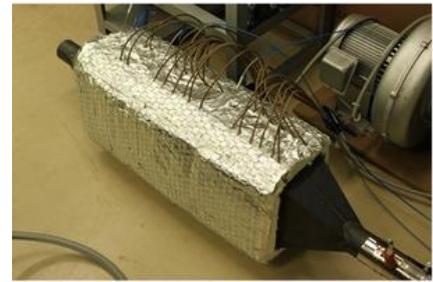


図 6 MT-130-200-200 の構成図（左）と実機（右）

これに加えて、ハニカムの大きさを $300 \times 300 \times 50$ mm の中に、 $200V/1000W$ あるいは $200V/1400W$ を組み込み（図 7）、大型の VOC 浄化装置を完成させた（図 8）。これにより、大量の FRP 処理にも十分に対処できる一連の VOC 浄化装置が出来上がり、FRP 連続装置を組み合わせて使用できる体制が整った。

Flue-gas elimination system: WS-300-300

Heater: 1kW **Honeycomb size: $300 \times 300 \times 50$ mm**
Honeycomb substrate: solid solution of Al_2O_3 , SiO_2 , and MgO

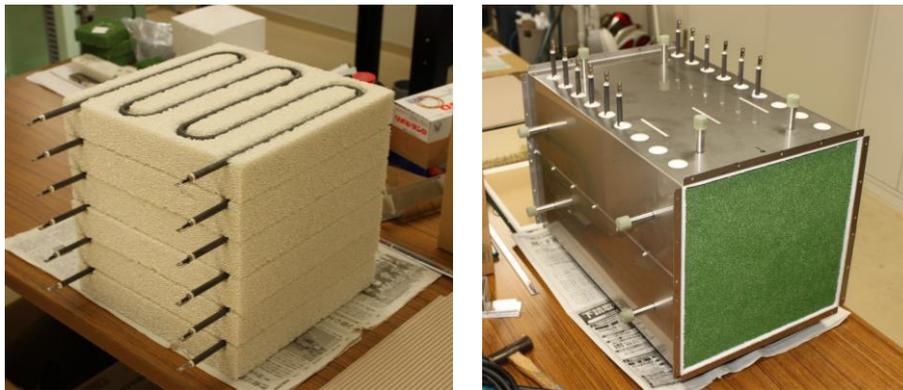


図 7 WS-300-300 : Cr_2O_3 担持前後（左：右）

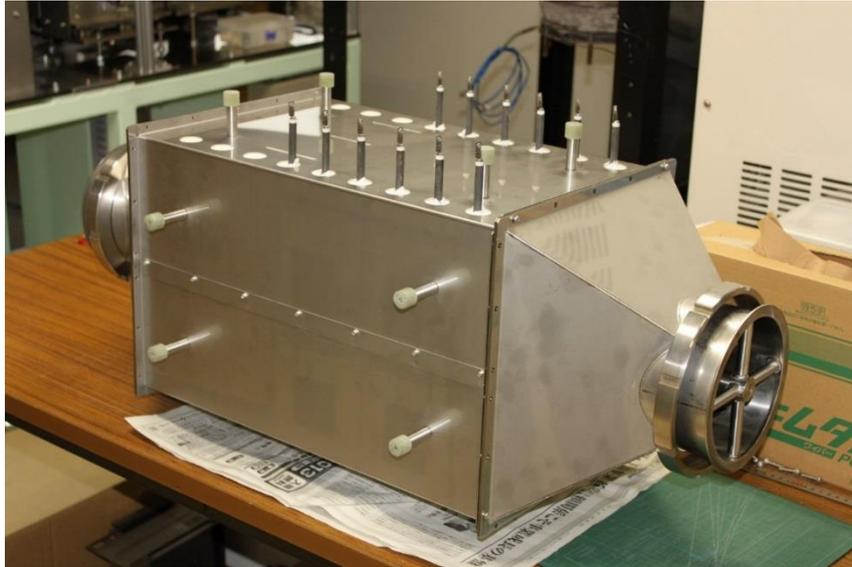


図 8 WS-300-300 の完成図

5.3 VOC 浄化装置のエネルギー収支：ベンゼンの例

TASC 法は大きな分子をラジカル開裂により、小分子化し、酸素と反応させて完全燃焼する方法である。まず、半導体を 500°C に加熱し、被分解分子を H₂O と CO₂ に分解に要するエネルギーを計算する。次に、分解に伴う反応熱を計算し、このエネルギーで TASC 分解が賄えるか (i.e. 自燃できるか) を検討する。

1.2 m³/min (2/60 m³/s) の空気を 20 から 500 度に加熱するのに要するエネルギー

空位の比重：1.164 kg/m³

空気の比熱：0.242 cal/g = 0.242x4.185x1000 J/kg

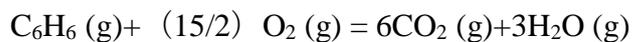
エネルギー = (2/60) x 1.164 x 0.242 x 4.185 x 1000 x (500-20) = 18.86 x 10³ J/s = 18.86 kJ/s

故に、18.86 kW

熱交換器の使用により、60%の熱回収が出来るとすると $18.86 \times 0.4 = 7.5 \text{ kW}$ が加熱エネルギーである。

2. 反応熱の計算

ベンゼンの例：



$\Delta H = -789 \text{ kcal/mol}$ (マイナスは発熱)

2000 ppm (0.2%) のベンゼン

1モルの気体は22.4リットル

ベンゼンの体積 = $(2/60) \times (0.2/100) \times 1000 = 0.07 \text{ l/s}$

モル数 = $0.07/22.4 = 3 \times 10^{-3}$

$789 \text{ kcal/mol} = 789 \times 4.185 \text{ kJ/mol}$

エネルギー = $3 \times 10^{-3} \times 789 \times 4.185 = 9.8 \text{ kJ/s}$

故に、反応熱は **9.8 kW**

以上の計算より、熱回収効率が60%とすると、VOCの加熱電力は7.5 kWが必要である。これに対し、熱損失が無いとする計算では2000ppmのベンゼンの反応熱から9.8 kW

が回収される。従って、断熱効率その他に工夫を凝らせば、触媒システムは（外からの電力の投入無しに）反応熱で連続運転が出来ることになる。つまり、”自燃”が可能ということを示している。

5.4 VOC 浄化装置の SV 値

“MT-200-200-130 型 VOC 浄化装置/熱風発生機”複合機の分解効率

要約

MT-200-200-130 型 VOC 浄化装置（AUPAC 大連に納品）に熱風発生機を結合させた複合装置で、THF（テトラヒドロフラン）の分解効率を測定した。熱風発生機の最大設定温度の 350℃であっても、VOC 浄化装置の入口では約 100℃下がり、250℃程度であった。この条件で、VOC 浄化装置の温度を 500℃とし、濃度 300ppmC の THF を室温流量 3m³/min（500℃では熱膨張のため約 2 倍の 6m³/min）で導入したところ 96%の分解率を達成した。また、室温流量 4m³/min（500℃では熱膨張のため約 2 倍の 8m³/min）の条件では、93%の分解率が得られた。

5.4.1 実験

1. 装置の配置図

八光電機から熱風発生機（HAP2102F）を購入したので、THF（テトラヒドロフラン）溶剤を用いた定量的な実験を実施した（図 9）。THF 濃度は約 300-450ppmC とした。

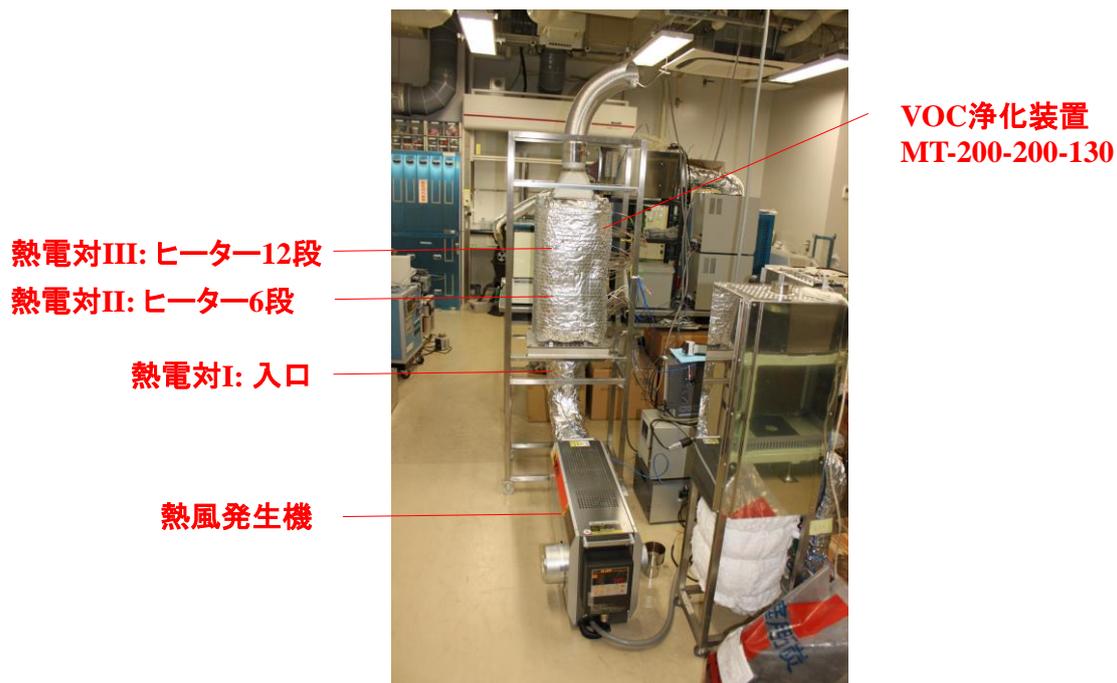


図9 実験装置：奥が VOC 浄化装置、手前が熱風発生機

図9に示すように、熱風発生機（設定温度：350℃）で加熱された THF を VOC 浄化装置（MT-200-200-130）に導いた。Al パイプを断熱材で巻き、保温した。温度の測定点は VOC 浄化装置の入口（熱電対 I）、6 段のヒーターの後ろに設置された熱電対 II、さらに 12 段のヒーターの後ろに設置されて熱電対 III の 3 点である。

THF を 150×150×50 mm のバットの一面に張り、室温で気化したガスを捕集した（図 10：但し、この図では吸引はパイプがボックスの中に入っていない！）

ボックス内で約300ppmCのTHF(テトラヒドロフラン)を発生

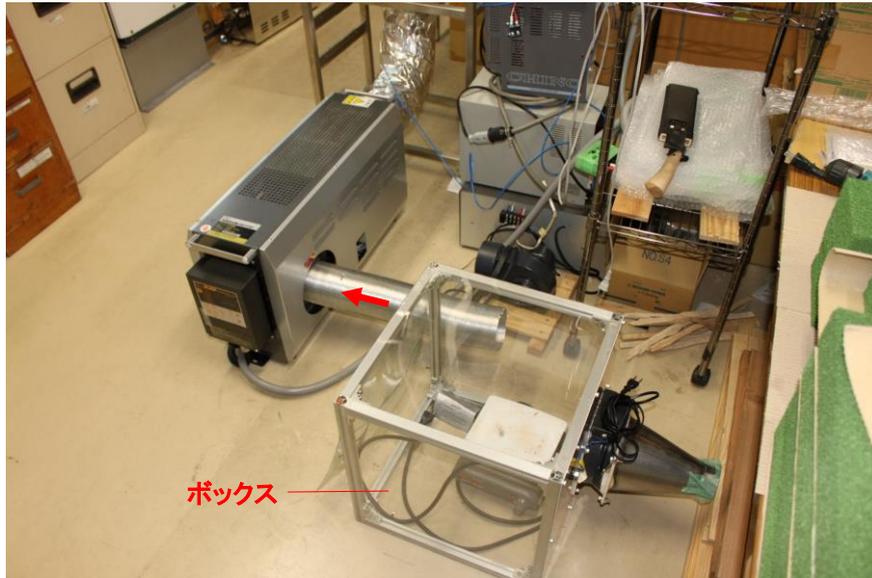


図 10 ボックス内で THF を気化させた

5.4.2 実験結果

1. 冷風流量 $3\text{m}^3/\text{min}$ (500°C では約 2 倍の $6\text{m}^3/\text{min}$)

装置入口温度 (熱電対 I) : 253°C

熱電対 II : 500°C (THF 導入後は 536°C まで上昇)

熱電対 III : 405°C (THF 導入後は 440°C まで上昇)

THF 濃度 : 458ppmC

分解率 : 約 96% $\text{SV}=33,000$

2. 冷風流量 $4\text{m}^3/\text{min}$ (500°C では約 2 倍の $8\text{m}^3/\text{min}$)

装置入口温度 (熱電対 I) : 242°C

熱電対 II : 495°C (THF 導入後は 518°C まで上昇)

熱電対 III : 340°C (THF 導入後は 361°C まで上昇)

THF 濃度：322ppmC

分解率：約 93% SV=44,000

結論

熱風発生機を 350℃に設定し、（Al パイプを保温しても）VOC 浄化装置の入口温度は 250℃程度である。

- 冷風流量 3m³/min（500℃では約 2 倍の 6m³/min）：分解率：約 96% SV=33,000
- 冷風流量 4m³/min（500℃では約 2 倍の 8m³/min）：分解率：約 93% SV=44,000

5.5 VOC 浄化装置の実績例

カーボン・ファイバー等の廃棄物が十分に市場に存在しない現状では、（FRP 分解処理装置の潜在的な需要はあるとしても）当該各社の排気物処理装置に対する動きは緩慢である。これに対し、VOC、タール、悪臭、PM 等については喫緊の環境問題として動いている。我々の VOC 浄化装置の展開方針は、現状技術では解決できない会社工場内の問題に対して、我々の装置を有効手段として提供することである。以下の 3 社が実例である。

5.5.1 グラファイト製造工程におけるタール、悪臭の除去：中型 MT-130-200

神奈川県にある A 社の例：

A 社は炭素粉からグラファイトを製造し、カーボン・ブラシの製造・販売を行っている大手の会社である。グラファイトの製造工程では大量のタールとクレゾール系の悪臭が発生し、工場近隣からクレームが寄せられ、操業停止の状態であった。図 11 の赤楕円線で示

した箇所に MT-130-200 を導入することにより、ミスト状のタールとクレゾール系の悪臭を浄化し、完全に H₂O と CO₂ に分解した。



図 11 グラファイト製造工程のトンネル型装置

5.5.2 ポリマーのフレイム融着から発生する排煙：大型 WS-300-300

岐阜県にある B 社の例：

B 社にはスポンジ状のポリマーの表面を炎で熔解し、これに生地を貼り付ける工程がある。この過程で発生する大量の排煙の処理が課題であった。特に、当該のポリマーには”N”成分が含まれるため、排気ガスにはシアン（CN）や NO_x の発生が大問題であった。大型の WS-300-300 と熱交換器を結合した複合装置（図 12）で、排煙を製造現場で一括完全処理を行った。処理後には、シアンも NO_x も全く検知されなかった。



図 12 VOC 浄化装置（WS-300-300）を熱交換器と結合した複合装置

5.5.3 セラミックスの製造工程で発生するタールと排煙

岐阜県の窯業メーカー（C社）の例：

ファイン・セラミック等の製造工場では、ポリマーをバインダーとして、任意形状の素子を製造している。焼成過程の 250-350℃あたりで発生するタール・排煙の処理が課題であった。基本的には図 12 と同様の装置でタール・排煙の処理を実施した。

5.6 モンゴルならびに中国の PM 問題

モンゴルならびに中国の PM（Particulate matter）問題は深刻な問題であり、我々の「半導体の熱活性」（TASC）技術で早期に解決できる問題と考えた。研究課題のプログラム・オフィサーならびに環境省大気局の方々にも相談し、積極的に取り組むことにした。

PM や VOC の問題は、基本的には石炭、石油、薪、廃ポリマー等の不完全燃焼に起因するものであり、完全燃焼が達成されれば、熱効率が上がるばかりでなく、PM ならびに VOC は皆無となる筈である。我々の「半導体の熱活性」(TASC) 技術は、燃えにくいような巨大分子(例えばポリマー)等を TASC 技術により、裁断化し、エチレンやプロパンのような小分子とし、酸素と反応させて水と二酸化炭素に完全分解する方法である。巨大分子を半導体で裁断するには、半導体を空气中で 350-500 °C に加熱する必要がある。しかし、モンゴルや中国における PM の多くは石炭ストーブや石炭ボイラーから発生している。ストーブやボイラーのように熱源があるような場合には、我々の触媒担持ハニカムを単にストーブやボイラーの排気口に設置するだけで、十分な効果がある。我々は既に、ポリウレタンの残片の焼却炉でも十分な実績があり、ウランバートルや中国の PM 問題を早期に解決できると考えた。

図 13 は触媒担持ハニカム(緑色)と日本の伝統的なダルマ・ストーブを示す。触媒担持ハニカムをダルマ・ストーブの排気口の下に設置し、排気ガスは加熱されたハニカム内を強制的に通過させるようにする(図 14)。排煙は水と炭酸ガスに分解され、同時に熱効率がアップすることが期待される。2014 年、2 月にモンゴルのウランバートルと中国の大連を訪れ、ストーブ等を具に観察した。また、ウランバートルでは環境庁大気局長、ウランバートル副市長、鉱物省(Ministry of Mining)の次官等を訪問すると共に、モンゴル科学技術大学でも講演を行った。特に、モンゴルからの我々の TASC 技術に対する期待が大きく、実地テストの計画が進められている。

PM elimination by plain Cr_2O_3 -coated honeycombs in potbelly stoves



Cr_2O_3 -coated honeycomb



Traditional potbelly stove in Japan

図 13 触媒担持ハニカム（緑色）とダルマ・ストーブ

Arrangement of a Cr_2O_3 -coated honeycomb in the potbelly stove

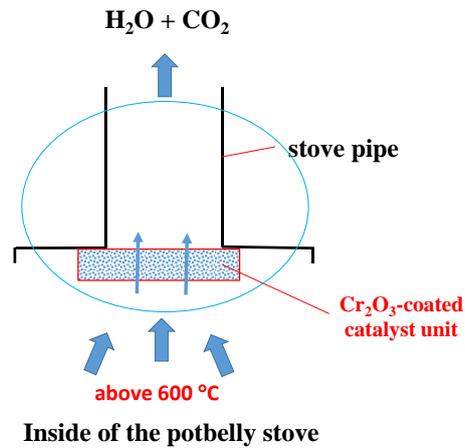


図 14 ストーブの煙突の真下（ストーブの最上部）に置かれたハニカム

6. TASC 技術の FRP 類似の応用例

6.1 ボンド磁石からレアアースの回収¹⁾

ボンド磁石は永久磁石粉末をバインダーで固めた磁石であり、所望する形状に加工が可能であること、さらに焼結法が適用出来ない磁性材料（例えば、SmFeN）にも有効とされている。昨今では、Nd や Sm を使ったレアアース永久磁石（それぞれ、NdFeB、SmFeN）^{1,2)}は、次世代自動車、大型家電（空調機、洗濯機）、パソコン、自動車、パソコン等に使用され、その需要は年々増加している。一方、日本はレアアースを 100%海外に依存し、最大の供給元は中国である。この為、レアアースの供給は政治的にも不安定で、その価格も上昇の一途である。この現状を打破する為には、レアアースの供給元を分散すると共に、国内では廃磁石からレアアースを回収・リサイクルすることが喫緊の課題である。ボンド磁石からレアアースを回収する手法は FRP から強化繊維を回収する技術で容易に達成できると考えた。

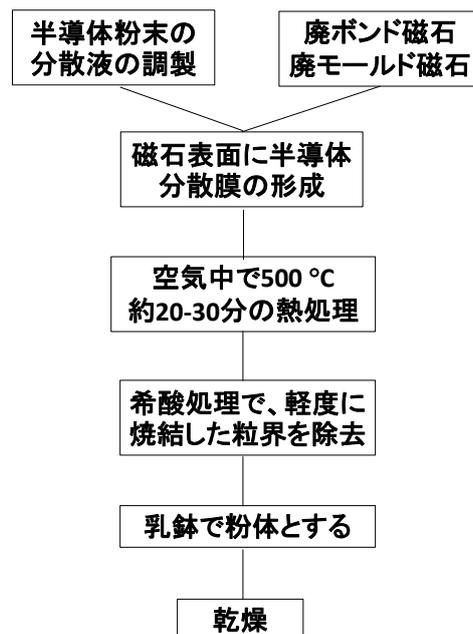


図1 磁性粉の回収プロセス

熱硬化性樹脂（エポキシやフェノール樹脂）をバインダーとする場合には圧縮成型（充填率：97wt%）法が使われる。これに対して、熱可塑性ポリマー[ポリアミド（PA）やポリフェニレン・サルファイド（PPS）]の場合には射出成型（充填率：93wt%）が一般的である。

図1にSmFeNボンド磁石の回収プロセスの手順を示す。ボンド磁石のマトリックス・ポリマーを分解し、磁性粉を取り出すのが目的であるが、単にポリマーを除去しただけでは磁性粉体を回収できない。つまり、TASC処理により、完全にポリマー成分を除去しても、ボンド磁石は原型を保ち、ハンマーで叩いても壊れないこともある。その原因として、図2に示すように、粒子同士が直接、接触している箇所では軽度に焼結されている事実が挙げられる。

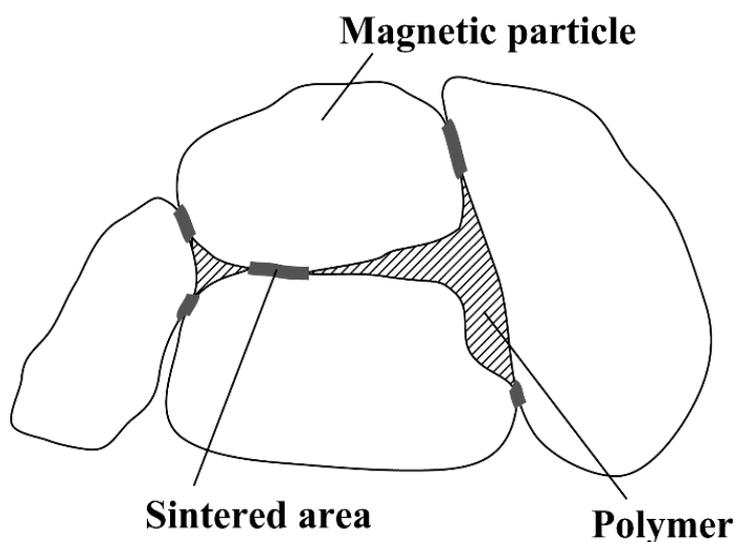


図2 軽度に焼結した磁性粒子

一般に粒界部分はエネルギーが高く、酸などで洗浄すると粒界部が選択的に溶解する。塩酸の 10% 溶液等で、TASC 処理後のボンド磁石を洗浄すると、粒界部は水素を出して溶解し ($2\text{Nd} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{NdCl}_3 + 3\text{H}_2$)、1-3 分程度の酸処理で水素発生が弱まる。酸処理後のボンド磁石を水洗・乾燥させ、その後、乳鉢内で容易に粉体化出来る。ボンド磁石から磁性粉を回収する所要時間は約 90 分程度である。回収前の 2 種類の磁石と、回収した磁性粉を図 3 に示す。³⁾



図 3 円筒形状のボンド磁石と回収された磁性粉：PA12, PA はナイロン系樹脂を示し、PPS はポリフェニレン・サルファイド樹脂である。さらに、 Cr_2O_3 ならびに $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は TASC 処理に使用した酸化物半導体を意味する。

TASC 処理前後における、磁石ならびに磁性粉の Sm/Fe 比を図 4 に示す。測定は X 線蛍光分析法で行い、図 4(a)は 10 個の磁石につき、各々 10 点測定した。図 4(b)は回収後の結果

であり、 Cr_2O_3 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表示は、TASC 処理で使した酸化物半導体を示す。どちらの場合にも Sm/Fe 比は処理前の SmFeN と実験誤差の範囲で一致している。

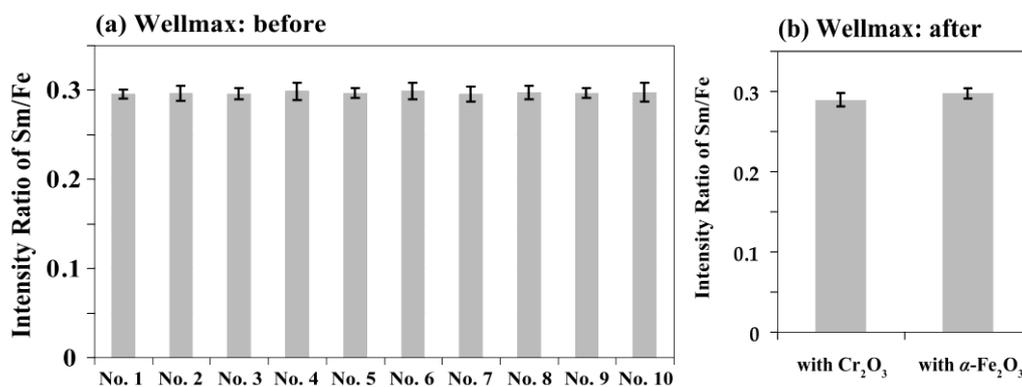


図4 Sm-Fe-N の磁石と回収した磁性粉の Sm/Fe の強度比：

(a) オリジナル磁石 (b) 回収磁性粉

6.2 太陽電池パネルの解体と有価物の回収²⁾

太陽電池パネルの寿命は20年以上とされているが、現実的にはPID (Potential-Induced Degradation) 現象⁴⁾と呼ばれる出力の大幅な低下現象が知られており、周辺機器の電気部品・材料などの交換修理と合わせて、近い将来には大幅な回収が見込まれている。特に、PID現象は深刻で、出力の低下が平均で56%、最大では90%にも上るという報告もある。PID現象とは、高温多湿の環境で、高圧が流れると、モジュール回路内に電流漏れが発生し、出力が落ちる現象で、太陽電池の表面の強化ガラス、セル、バック・シート、アルミフレーム等の相互作用によって起こると言われている。

太陽電池の材料は単結晶ならびに多結晶シリコン、アモルファス・シリコン、化合物半導体等が用いられているが、現在では単結晶シリコンが変換効率や寿命等の理由から市場の大半を占めているようである。図5は太陽電池を直列につないだ太陽電池モジュールの断面構造の一例である。太陽電池の受光面側には一般に格子状の電極 (Ag) がスクリーン印刷で形成されている。さらに、このAg電極はインター・コネクタにつながれている。一連の電池はインター・コネクタで直列接続されている。モジュールの上面と下面にはそれぞれ強化ガラス、耐候性 (防湿、絶縁) のポリマーのバック・シートが存在し、両者の間には透明樹脂[例えば、EVA (エチレン酢酸ビニル共重合樹脂: エチレンビニルアセテート)]が充填されている。耐候性のバック・シートには、断熱材としてCaCO₃やTiO₂等の充填物も入っていることが多い。さらに、モジュールの両端はアルミフレームにポリマー・バインダーで強固に固定され、防湿、絶縁処理もなされている。上述のポリマーを

TASC 法で分解し、太陽電池パネルを解体し、有価物を回収する。回収される有価物として、ガラス、シリコン太陽電池、インター・コネクタ、さらに集電体として用いられている銀等の金属である。

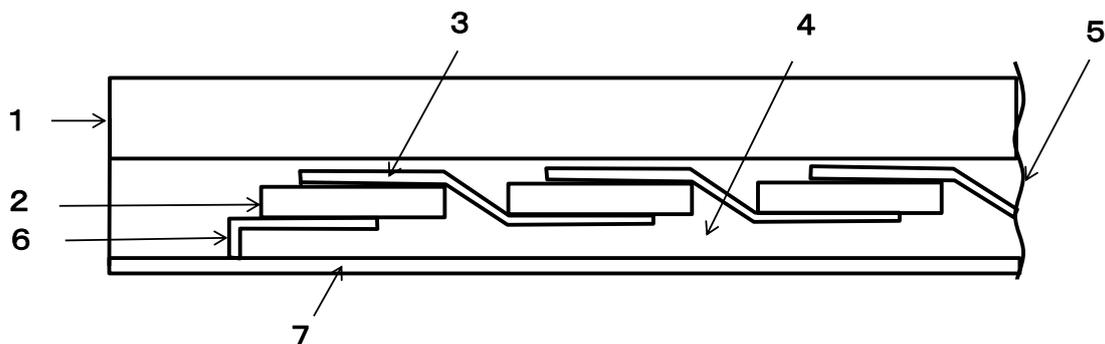


図5 太陽電池パネルの構造

1. ガラス 2. 太陽電池セル 3. インター・コネクタ
4. ポリマー 5. 太陽電池モジュール 6. 端子 7. バック・シート

太陽電池パネル（約 800×1600×40 mm、約 20kg）から 120×120×5 mm 程度の太陽電池モジュールを切り出し、これを解体し有価物を回収する例を述べる。基本的には結着剤としてのポリマーを TASC 法で分解し、ガラス、太陽電池、電極等を回収する工程である。最も簡単で、有効な TASC 処理法は Cr_2O_3 や $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のような酸化物半導体を担持したハニカム上に太陽電池のモジュール片のバック・シートを下にして載せ、電気炉の中で 500°C、空気下で 20 分程度熱処理を施す方法である。加熱された半導体の酸化力でバック・シート内にラジカルが生成し、これがモジュール内を伝播して、樹脂成分を H_2O と CO_2 に分解する。モジュールは図 6 に示すように、モジュールのガラス面に沢山のひびが入った状態で

回収される。これを斜めに傾けながら軽く叩くと、まず、ガラス塊が落下し、次に太陽電池セルが回収され、最後にポリマーに充填されていた無機物（ CaCO_3 , TiO_2 等）の白色残渣が残る。回収したガラス、太陽電池セル、インター・コネクタ等の有価物を図7に示す。有価物は何れもクリーンな状態で回収されるのが TASC 法の長所である。

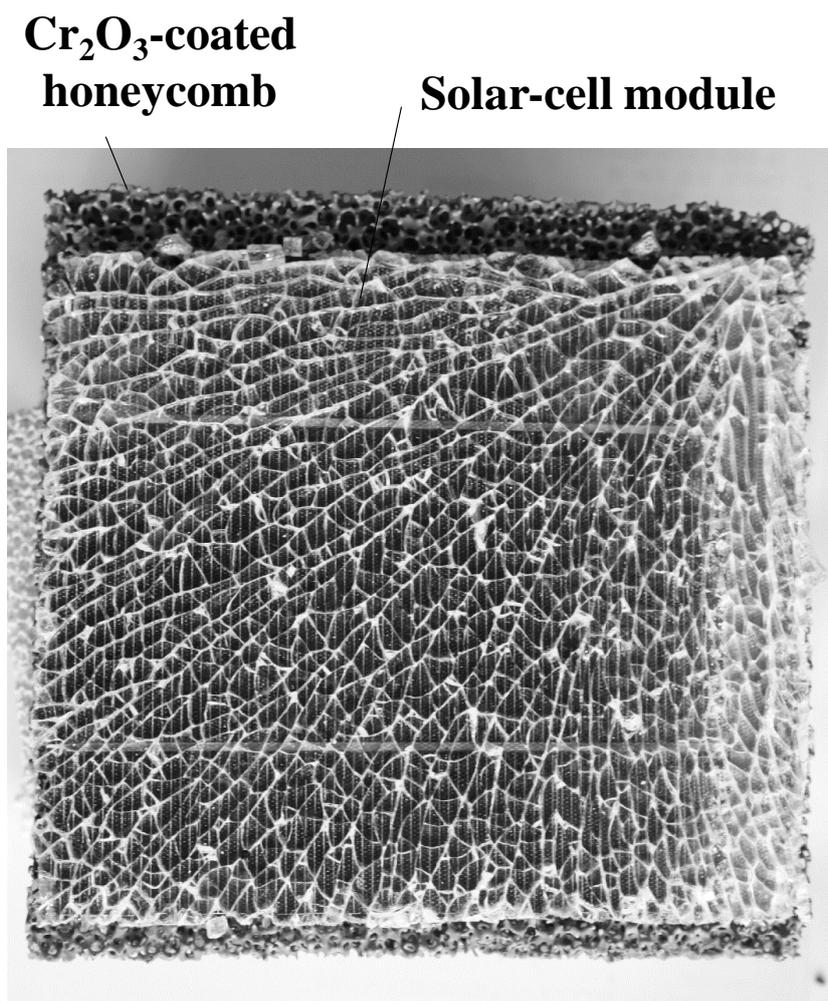


図6 TASC 処理後の太陽電池モジュール

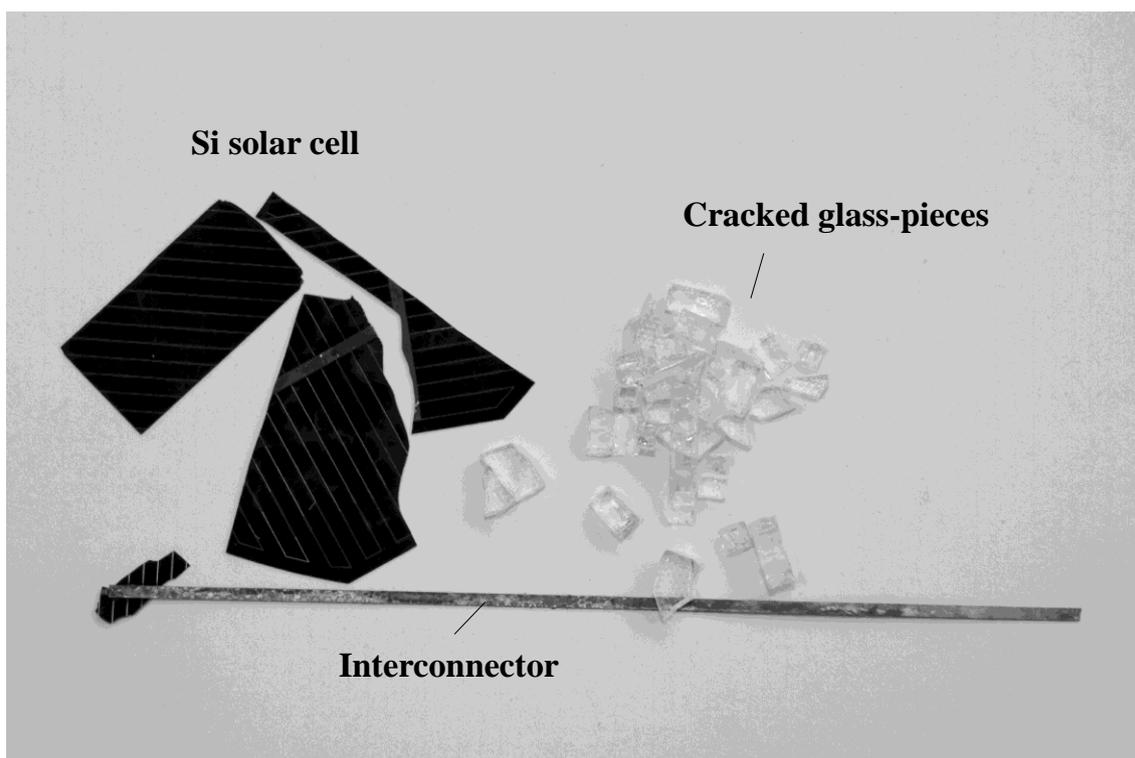


図7 回収された有価物

X線蛍光分析の結果、太陽電池セルの受光面に設けられていた格子状の電極はAg、裏面はAl、さらにインター・コネクタはCu/Snの合金であることが分かった。また、格子状のAg電極を濃硝酸で溶解し、次に塩酸を滴下してAgClとして沈殿・回収された。Ag電極の塗布量は、太陽電池製造業者により異なるが、5-10gの太陽電池セルから、AgCl換算で約1.5-3.2wt%の銀が回収されている。

以上のように、TASC法により、太陽電池パネルは容易に解体され、ガラス、金属等の有価物を回収することができる。

6.3 合わせガラスの解体と強化ガラスのリサイクル³⁾

6.3.1. 背景

合わせガラスとは、2枚の板ガラスの間に樹脂などの中間膜を挟み、接着したガラスのことで、対貫通性・耐衝撃性に優れ、また割れた際の飛散もないことから、自動車のフロントガラスや路線バスの前面行先表示器ガラス、情報機器のモニター用ガラス、防犯ガラスとして広く用いられている。また、中間膜に、紫外線・赤外線吸収、防音、着色などの付加機能を持たせることも可能である。典型的な例として、自動車のフロントガラスなどでは、ガラスとしては強化ガラスを使い、中間膜として、ブチラール樹脂を使っていることが多い。

しかし、高機能で高価な合わせガラスは、中間膜の為に、リサイクルが困難で、大半が産業廃棄物として処理されているのが現状である。中間膜のポリマーをTASC法で除去することは、FRPのマトリックス・ポリマーの除去と全く同じ技術で行えると想定した。本課題は現状では適切な解決法がなく、TASC法で解決の糸口が与えられとしたり、大きな社会貢献となる。

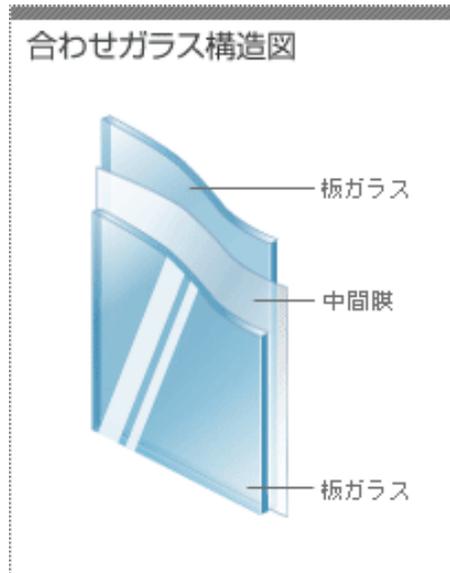


図1 合わせガラスの構造

6.3.2. 本研究の目的

我々が開発した「半導体の熱活性」技術により、ポリマー中間膜を完全分解し、ガラスを回収・リサイクルすること

6.3.3. 従来技術

- 機械的に合わせガラスを破砕（粉砕）し、ガラスと中間膜を分別：特開 2002-248623
- ニクロム線で中間膜を焼き入り、ガラスを分離：特開平 6-345499
- 減圧条件で中間膜を分解し、分解時の酸化反応や爆発を抑制する：特開 2002-79209

6.3.4. 実験の概要

「半導体の熱活性」技術により、ポリマー中間膜を完全分解し、ガラスを回収・リサイクルする。図2に、合わせ自動車のフロントガラス（トヨタ：クラウン）、ならびに図3に合わせガラスの断面写真を示す。

合わせガラス:処理前
110×130×5 mm



図2 合わせガラス (トヨタ:クラウンのフロント・ガラス)

合わせガラス:断面図

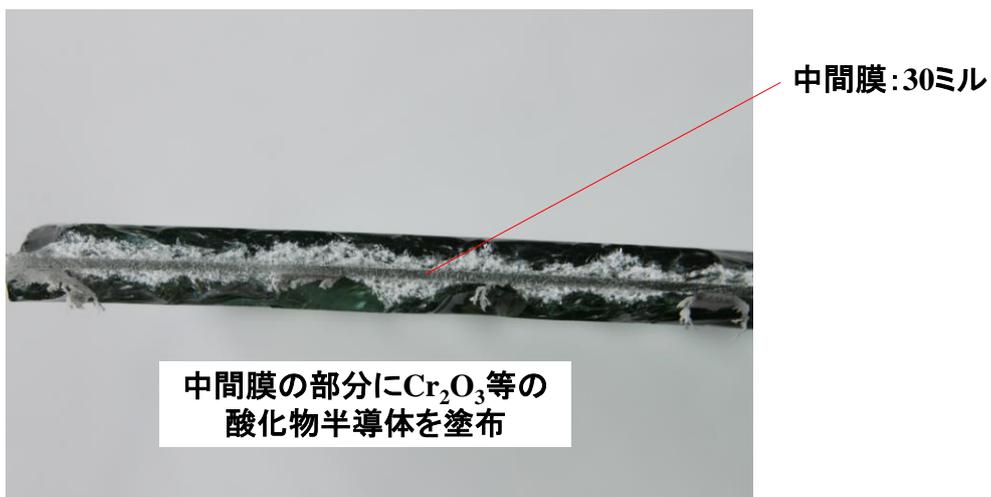
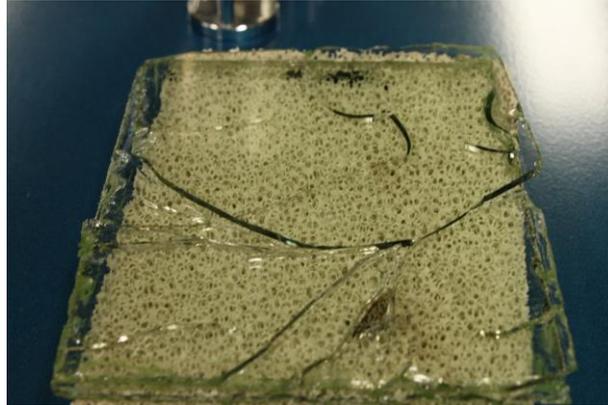


図3 合わせガラスの断面写真

図2に示すガラスの4端面に露出している中間膜に Cr_2O_3 の分散膜をコーティングし、電気炉内で 500°C 30分熱処理をする。TASC 処理により、中間膜 (例えば、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、エチレン酢酸ビニル共重合体等のポリマー) は完全に分解し、2枚のガラスは分離される。

TASC処理:30分500°C in air
- 4辺に半導体を塗布 -



下地は無垢のハニカム基板

図4 TASC 処理後に、2枚に分離したガラス

中間膜の分解の際には、アセトアルデヒド類の異臭が発生するが、TASC 技術を使った VOC 浄化装置で無臭化される。また、ブチラール樹脂（融点：約 200°C）の TASC 処理により、発火することがあるが、図 5 に示すように電気炉内に Cr_2O_3 担持ハニカムで合わせガラスを囲むと発火は全く起こらない。つまり、発生する可燃ガスは Cr_2O_3 を担持した箱を通過する際に、完全に炭酸ガスと水に分解される。

Cr_2O_3 担持ハニカムで包囲して、合わせガラス(4辺は Cr_2O_3 を塗布)の処理では発火が起こらない

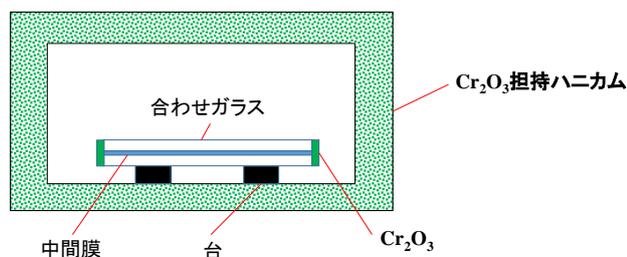


図5 Cr_2O_3 を担持したセラミック・フォームのボックス内で TASC 処理

分解結果を図 6 に示す。

**Cr₂O₃の箱の中でTASC処理
500°C1時間の処理でも発火しなかった**



図 6 TASC 処理後に 2 枚に分離した合わせガラス

文献

- 1) Y. Tsukada, H. Takahashi, M. Kaneko, and J. Mizuguchi, “Reclaim of rare earth metals from bond magnets by means of thermally activated semiconductors (TASC)”, Mater. Trans., vol. 55, No. 3, 2014, pp. 616-621.
- 2) J. Mizuguchi, M. Kaneko, and H. Takahashi: Disassembling and recycling of the end-of-life solar panels by thermal activation of semiconductors (TASC), submitted to Mater. Trans. (2015).
- 3) 水口 仁、高橋宏雄、金子正彦：合わせガラスからガラスを回収する方法及び回収するための処理装置、特願 2015-052995 (2015.3.17)

6. 結論

「半導体の熱活性」(TASC) 技術を基礎に、100%乾式による FRP の分解と強化繊維の回収の実用化検討を行った。

FRP 関連：

1. 極めてクリーンな手法で GFRP、ならびに CFRP から、それぞれガラス・ファイバー、カーボン・ファイバーの織布を回収する技術を確立した。
2. 回収した単繊維のキャラクタリゼーションを、X線回折、ラマン・スペクトル、熱重量分析と X線光電子分光法で行った結果、強化繊維はほぼ無傷で回収されることが分かった。
3. 回収した強化繊維を使った FRP の力学的特性を検討した結果、バージン試料の 90%程度の強度を有することが明らかになった。
4. FRP 連続処理装置として、ゴンドラ型とトンネル型装置を検討した。ゴンドラ型ならびにバッチ方式のトンネル型装置は実装機として完璧に稼働した。本格的な開放系のトンネル炉は、温度管理とフレッシュ・エアの導入の操作が独立では無い為、制御が難しいことが判明した。現状では、バッチ方式のトンネル型装置が最良であると判断した。

VOC 関連 :

1. FRP 連続処理装置に結合して使用する TASC 方式による VOC 浄化装置を開発した。本装置は単独でも様々な用途があり、現行の諸問題に対処できることが分かった。
2. 本装置はさらに、による結果から、強化繊維の表面にコーティングされていたサイジング剤 (i.e. ポリマーと繊維の相溶性の促進材) も除去されていることを確認した。
3. モンゴル、中国の PM の問題にも TASC 法が有効であることが示された。

FRP 類似の複合化合物への TASC 法の応用

1. ボンド磁石からレアアースの回収、太陽電池パネルの解体と有価物の回収、合わせガラスの解体と強化ガラスの回収等にも TASC 法を応用し、実りある成果が得られた。

7. 研究発表

7.1 公表論文

1. 水口 仁：半導体の熱活性による FRP の完全分解とリサイクル技術、加工技術 **47**, 37-47 (2012).
2. J. Mizuguchi, Y. Tsukada, and H. Takahashi: Recovery and characterization of reinforcing fibers from fiber reinforced plastics by thermal activation of oxide semiconductors, *Materials Transactions* **54**, 384-391 (2013).
3. Y. Tsukada, Y. Suzuki, H. Takahashi, and J. Mizuguchi: A novel repair method of carbon fiber reinforced plastics with reinforcing fibers intact *Materials Transactions* **54**, 2059-2063 (2013).
4. 水口 仁：強化プラスチック協会誌、新規な FRP リサイクル法の提案 – 半導体の熱活性による FRP の完全分解とリサイクル - **59**, 248-255(2013).
5. 水口 仁、塚田祐一郎、高橋宏雄：廃棄物資源循環学会誌、酸化物半導体の熱活性を利用した CFRP の完全分解と CF のリサイクル **24** , 379–388 (2013).
6. 水口 仁、塚田祐一郎、高橋宏雄：半導体の熱励起による酸化力の発現と FRP のリサイクル, **No.11**, 28-33 (2013).
7. Y. Tsukada, Y. Suzuki, H. Takahashi, and J. Mizuguchi VOC in printers and its elimination by means of thermally activated oxide semiconductors (TASC), *J. Imag. Soc. Jpn*, **53**, 28-34 (2014).
8. Y. Tsukada, H. Takahashi, M. Kaneko, and J. Mizuguchi: Reclaim of rare earth Metals from

bond magnets by means of thermally activated semiconductors (TASC), *Materials Transactions* **55**, 616-621 (2014).

9. J. Mizuguchi: Thermal Activation Technology of Oxide Semiconductors and its Applications to the Environmental Field, *J. Material Cycles and Waste Management* (2014) in press.

10.水口 仁：半導体の熱活性による FRP の完全分解とリサイクル、*Science and Technology* (2014) 印刷中

11.J. Mizuguchi, M. Kaneko, and H. Takahashi: Disassembling and recycling of the end-of-life solar panels by thermal activation of semiconductors (TASC), submitted to *Mater. Trans.* (2015).

7.2 国際会議

1. Fiber Recycling 2013, Yokohama, Japan (2013.6.10 – 2013. 6. 11)

1. J. Mizuguchi, H. Takahashi, and Y. Tsukada:

Complete recovery of reinforcing fibers from FRP and their recycling utilizing thermally activated oxide semiconductors

2. Y. Tsukada, Y. Suzuki, H. Takahashi, and J. Mizuguchi:

Characterization of the glass fibers and carbon fibers recovered from FRPs by thermal activation of semiconductors

2. International Workshop on Green Composites (Hamamatsu, Japan). (2012.8.30)

J. Mizuguchi, H. Takahashi, and Y. Tsukada:

100% Dry system for complete decomposition of FRPs and their recycling utilizing thermal activation of oxide semiconductors

3. 6th Aachen/Dresden International Textile Conference (Dresden, Germany) (2012.11.29)

1. J. Mizuguchi, Y. Tsukada, and H. Takahashi:

Complete recovery of reinforcing fibers from FRP and their recycling utilizing thermally activated oxide semiconductors

2. Y. Tsukada, H. Takahashi, and J. Mizuguchi:

Characterization of the glass fibers and carbon fibers recovered from FRPs by thermal activation of semiconductors

4. International Conference on Non-Impact Printing Technologies, Seattle, U.S. A.

(2013.9.29 – 2013.10.3).

Y. Tsukada, H. Takahashi, and J. Mizuguchi:

VOC Elimination in Printers by Means of Thermally Activated Oxide Semiconductors (TASC)

5. 14th Autex World Textile Conference

(2014.5.26-2014.5.28, Bursa, Turkey)

J. Mizuguchi, Y. Tsukada, and H. Takahashi:

Reclaim and characterization of reinforcing fibers from fiber reinforced plastics by thermal activation of oxide semiconductor (TASC)

6. 4th International Conference: Industrial and Hazardous Waste Management

J. Mizuguchi, Y. Tsukada, and H. Takahashi

Complete recovery of fibers from fiber reinforced plastics and their recycling utilizing thermally activated oxide semiconductors

7.3 国内学会

1. 水口 仁 (招待講演)

「半導体の熱活性を利用したFRPの完全分解と強化繊維のリサイクリング」 **JST新技術説明会** (2012.8.7)

2. 水口 仁 (招待講演)

「半導体の熱活性を利用した繊維強化プラスチックの完全分解と強化繊維のリサイクル」 **日本材料学会** (2013.1.25)

3. 鈴木悠介、塚田雄一郎、高橋宏雄、水口 仁 :

「半導体の熱活性法により FRP から回収した強化繊維のキャクラリゼーション」
第4回日本複合材料合同会議 JCCM-4 (2013.3.7-9)

4. 水口 仁、高橋宏雄、塚田雄一郎

「半導体の熱活性法を利用した FRP の完全分解とリサイクル」
第4回日本複合材料合同会議 JCCM-4 (2013.3.7-9)

5. 塚田雄一郎、高橋宏雄、水口 仁

「強化繊維を切断しない手法による FRP 部分損傷の修復」

第4回日本複合材料合同会議 JCCM-4 (2013.3.7-9)

6. 水口 仁：(招待講演)

酸化物半導体の熱活性を利用したC-FRPの完全分解とCFのリサイクル

(プラスチックリサイクル化学研究会：“CFRPのリサイクル技術の最前線”)

(2013.4.26) .

7. 水口 仁：(招待講演)

感光体材料から生まれたプラスチック廃材の処理システム

- VOCの完全分解とFRPのリサイクル - (日本印刷産業機械工業会) (2013.8.28) .

8. 水口 仁：(招待講演)

100%乾式法によるFRPから強化繊維の回収とそのリサイクル

— 新規な「半導体の熱活性」現象の応用例 —

(ナノテク高機能テキスタイル基板技術研究会) (2014.3.20)

9. 水口 仁：(招待講演)

半導体の熱活性によるFRPの完全分解とリサイクル

((社)未踏科学技術協会::SPEED研究会) (2014.11.28)

10. 水口 仁：(招待講演)

太陽光パネルの解体・再資源化を目指す新規な「半導体の熱活性 (TASC)」技術

(三井住友海上環境セミナー) (2015.3.9)

7.4 新聞掲載

1. 信濃毎日新聞 (2013年1月22日) :

「FRP 再利用 事業化へ」

信大・水口特任教授、繊維回収装置を試作

FRP 再利用 事業化へ

FRP (繊維強化プラスチック) のリサイクル技術を研究している信大繊維学部 (上田市) の水口仁特任教授 (67) が、半導体を利用してFRPの繊維を傷めずに回収する装置を試作し、商品化に向けて今月中にも装置の主要部分を製造するベンチャー会社を設立する。FRPは、軽量化を追求する航空機や自動車などの素材として導入が広がっており、会社設立でリサイクル技術の事業化に向けた取り組みを本格化させる。



FRPを自動で分解処理する装置の試作品と水口特任教授。上田市の信大繊維学部

月内に製造ベンチャー設立

水口特任教授は、半導体を処理する装置の開発が不可欠。350〜500度に加熱することで、物質の反応を促進する高い触媒効果が得られる点に着目。FRPの板を半導体の一種「酸化クロム」の粉末の上に置いて加熱することで、プラスチックだけを分解、強化繊維をほぼ無傷で回収することに成功した。

欠。このため昨年10月、自動運転によりFRPと半導体を接触、反応させる装置を機械製作の「ジェー・ピー・イー」(上田市) に依頼し、12月に試作した。昨年4月に事業採択された環境省の「環境研究総合推進費補助金」(3年間、1億円) も活用した。

粉末を塗布した蜂の巣状の台の上にFRPを置いて金属製の容器に入れ、容量約3千立方センチの炉の中にチエーンで動かして運ぶ。500度で10分加熱すると、途中で発生する有害な揮発性有機化合物も半導体の作用で分解され、水と二酸化炭素だけが排出。繊維が残る仕組みだ。

FRPの一種CFRP (炭素繊維強化プラスチック) は金属に比べて軽量で高強度なため、自動車や航空機の素材として需要が拡大。ただ、破碎して高温で燃焼させるこれまでの一般的な処理方法では繊維が寸断され、リサイクルに向かないため、大半は埋め立てられたり、セメント材料に使われたりしている。

水口特任教授は、研究室がある信大繊維学部の産学連携施設「ファイバーイノベーション・インキュベーター」内に装置の製造会社「Joint e.c. (シンテック)」を設立し、上田小県地域の製造業者数社と協力して装置の大型化を目指す考え。ドイツのドレスデン工科大とも連携し、環境規制が厳しい欧州への進出も進めたいとする。

水口特任教授は「上田発の技術を使い、地元製造業の活性化にもつなげたい」と話している。

信濃毎日新聞 2013年1月22日(火) 6面掲載

「温めた半導体で複合材から炭素繊維を分離」 (1頁のみ掲載)

人によさしい技術

274回 信州大学繊維学部

(長野県上田市)

温めた半導体で 複合材から 炭素繊維を分離

瓶の着色材に使われる酸化クロム。

それを加熱すれば

プラスチックや有害ガスを一瞬で分解する。

世界初の技術を使って

炭素繊維強化プラスチックから

炭素繊維だけを連続して回収する装置が開発された。

シンプルな装置で、溶剤も不要。

しかも完全分解できるのでメンテナンスフリー。

炭素繊維のリサイクルから、

医療廃棄物や有害ガスの処理まで用途は多様だ。

写真・文 武末 高裕

われわれが知らない技術は本当にたくさんある。この技術もそうである。驚異的な能力があるのに一般には知られていない。なぜだろうと思いつながら実験を見守った。

透明ボックスの中に火の付いたタバコが4本ある。煙はパイプでつないだ隣の箱形の装置を通じて排気口から出てくる。装置の大きさは袖肌ぐらいだろう。顔を排気口に近づけた。温かい風が出ていのが分かるが、臭いは全くしない。一瞬で煙の成分を分解しているのだ。開発したのは信州大学繊維学部の特任教授、水口仁さんである。

ワインの瓶に使われる 安価な緑色の顔料が 最先端プラスチックを分解

もっともこの装置の原理が発揮する能力はこんなものではない。水口さんはCFRP（炭素繊維強化プラスチック）の板とそこから回収した炭素繊維を混ぜてくれた。炭素繊維がそのままの形で残っている。

CFRPから長い炭素繊維だけを取り出す技術は以前、この連載で燃焼法を紹介した。それに比べて水口さんの方法は驚くほどシンプルな技術でそれを実現しているのだ。

必要なのは半導体である緑色の酸化クロム触媒と熱源、それに酸素である。350℃から500℃に触媒を加熱し、そこに有機物のプラスチック、VOC（揮発性有機化合物）などを接触させると、これらを一瞬で完全に分解する。

つまり炭酸ガスと水にしてしまうのである。触媒は酸化クロムの懸濁液にハニカム状のプロックを浸して作る。これに電気ヒーターを取り付けたものが触媒ユニットである。VOCの分解装置にはこれが取り付けてある。安価な酸化鉄半導体も触媒として使える。

「クロムというと、すぐに六価クロムのことを思い浮かべるけど、酸化クロムはワインやウイスキーの瓶を緑色に染める、無害で安定した着色材なんですよ」

室温ではただの顔料なのだが、加熱すると驚くべき触媒の能力を発揮する。

さらに注目すべきはその処理時間である。CFRPは400℃、10分で樹脂がなくなる。しかし実際の分解時間はもっと短いという。

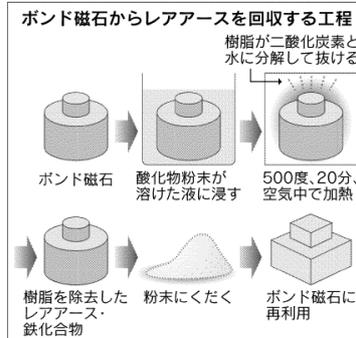
「熱が材料の内部に均一に伝わるまでにかかる時間がほとんどで、有機物を分解する正味の時間は数十秒なんですよ」

1秒は1000分の1秒である。つまり一瞬なのである。

装置は実にコンパクトだ。熱交換器付きのVOC分解装置は大きさが小型のロッカーぐらい。高さは1.5メートル程度だ。1分間に2立方メートルの処理ができる能力をもつ。濃度が1200ppmのホルムアルデヒドは20秒で分解する。装置の風量や能力は用途にあわせて変えられるという。新開発の分解装置は1分間に5立方メートルのVOCガスが処理できる。能力は2倍になり触媒ユニットは両手で抱えられるぐらいコンパクトで軽い。

3. 日経産業新聞 (2013年11月22日)

「レアアース、ほぼ100%回収」



ボンド磁石に酸化物の被膜を付着させて加熱すると、酸化物が高温で電子を引き抜く力(酸化)を発揮し、樹脂を二酸化炭素(CO₂)と水に分解して取り除く。磁石の粉末を固める樹脂には適度に加熱すると固まる熱硬化性と、反対に溶ける熱可塑性の2種類がある。新技術は両タイプの樹脂を完全に分解することができ、樹脂を除去した成分を

ボンド磁石

レアアース、ほぼ100%回収

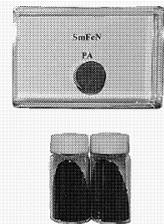
信州大 酸化物被膜で包み加熱

信州大学の水口仁特任教授らは、家電製品や携帯機器に使われるボンド磁石から、主成分のレアアース(希土類)をほぼ100%回収できる技術を開発した。酸化物被膜で包んで加熱すると、ボンド磁石の樹脂成分が気化して抜ける。残ったレアアースと鉄の化合物はそのまま再利用できるようになる。磁石メーカーと組んで早期の実用化を目指す。

樹脂、CO₂と水に分解

石のネオジム・鉄・ホウ素とサマリウム・鉄・窒素からなるボンド磁石を

ボンド磁石と回収したレアアース・鉄化合物の粉末



▼ボンド磁石 磁性材料の粉末に樹脂を混ぜ、成型して固めて作った磁石。樹脂が接着剤の役割になり形状を保つ。磁性材料の大きくなかたまりを削るよりも、様々な形状にしやすい。高い磁力を引き出すため、磁性材料の主成分にレアアース(希土類)のネオジムやサマリウムを使う。洗濯機やエアコン、パソコンのハードディスク駆動装置(HDD)用モーターに利用されることが多い。

分析したところ、ホウ素と反応させれば再びレアアース成分は減ったが、レアアース磁石に戻せるとみられている。従来の研究ではレアアースが抜にくい酸化物と課題があった。

今回、発想を転換し、を回収する工程も簡単に、酸素を含む空气中で加熱なり、実用化のメドが近づいたところ、レアアース

「太陽電池「資源」を効率回収」

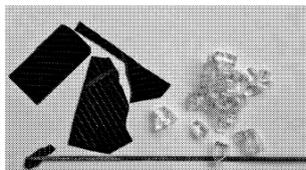
太陽電池「資源」を効率回収

信州大、熱処理でシリコンやガラス

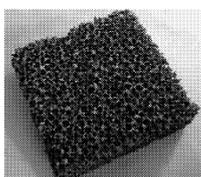
酸化物活用し樹脂分解 廃棄増、5年後事業化狙う

信州大学の水口仁特任教授らは使用済みの太陽電池から、原材料のシリコンやガラスを効率よく回収する技術を開発した。酸化物を付着させた板の上で太陽電池を加熱し、原材料以外の不要な樹脂を分解して気化させる。電極や配線に使う金属も分離できる。メーカーや廃棄物業者と組み、5年後の事業化を目指す。

新技術は高温で樹脂が。太陽電池には様々な電子をはぎ取って炭素。種類の樹脂部品が含まれや水素に分解する酸化ク。るが、分解した炭素や水ロムなどの材料を応用し。素が空気中の酸素と反応



粉々になったシリコンやガラス(写真上)を回収。熱処理には酸化物を塗った多孔質セラミックス板を使う



して水素。酸化炭素(CO₂)になる。樹脂以外の原材料は電子をはぎ取れないので、分解しないで残る。

試作した処理装置は自動車用排ガスの浄化用フィルターなどに採用され

熱処理後、粉々になったガラスや太陽電池のシリコン製セル、セル同士をつないで電気を集める池を置き、大気中でセ氏約500度、約20分の熱処理を施す。

セルの表面には銀の電極が付着した状態で残るが1〜2年で出力が半分以下になる問題もあるという。資源の再利用に役立つとみて、企業と組み事業化を目指す。(黒川卓)

ている多孔質セラミックの板を使う。板の表面に酸化クロムを付着させておく。その上に太陽電池を置き、大気中でセ氏約500度、約20分の熱処理を施す。実験では幅80センチ、長さ160センチ、厚さ4センチの太陽電池パネルから切り出した12センチ四方で厚さ5センチのモジュールと呼ぶ部品で試した。含まれる炭酸カルシウムや酸化チタンなども残った。太陽電池の普及が進んでおり、今後、太陽電池の取り換え需要が増えるとみている。太陽電池の寿命は20年以上と言われている。1〜2年で出力が半分以下になる問題もあるという。資源の再利用に役立つとみて、企業と組み事業化を目指す。(黒川卓)

「太陽電池パネル分解回収」

第三種郵便物認可

太陽電池パネル 分解回収

水口・信大特任教授ら新技術

現在の太陽電池パネルのりサイクルは、大量の樹脂を含むパネルを高温で熱分解したり、塩素系の溶剤や強酸で樹脂を溶かしたりして原材料を取り出す方法がある。ただ、パネルを覆う樹脂が処理過程で太陽電池セルのシリコンやガラスにこびり付き、分けて回収する際の大きな障害となっていた。

水口特任教授らは、半導体を350〜500度に加熱すると、半導体が電子を引き抜く力「酸化力」を持つように

なる性質を利用。太陽電池パネルを酸化クロムの半導体上に置き、約500度で約20分間熱すると、パネル内の樹脂から電子が半導体に引き抜かれる。樹脂全体が不安定化し、樹脂は細かい分子へと分解。分子は空気中の酸素と反応して完全燃焼し、樹脂が全て除去される。

熱処理後は、パネルを傾けてたたくだけで、粉々になったガラスと太陽電池セルなどをきれいに分けられる。電池を構成する銅とすずの合金製

「コスト 従来の1/10」

導線なども容易に取り出すことが可能。水口特任教授は「リサイクルにかかるコストは10分の1程度になる」としている。

研究は環境省の環境研究総合推進費補助金の約1億円を活用した。今後は企業などと連携し、5年先の実用化を目指す。パネルは発電効率の向上などで、買い替え需要の拡大が見込まれる。水口特任教授は「太陽光発電の適地も多い長野県で意義のある技術だと思ふ」と話している。

「見本市」は浅間温泉文化センターで。3日は午前11時〜午後5時、4日は午前10時半〜午後4時。

信州大繊維学部（上田市）の水口仁特任教授（69）は半導体物理学Ⅱの研究室が、太陽電池パネルから原材料のガラス、シリコン、銀などを効率よく回収する技術を開発した。普及する一方で、耐用年数を迎えるなどした太陽電池パネルは廃棄物処理が課題となっており、パネルから有用な原材料をリサイクルする手段として役立ちそうだ。3月3、4日に松本市で開く「信州大学見本市」で紹介する。



緑色の半導体上で加熱して取り出したガラスやシリコンを示す水口特任教授

「半導体の熱活性を活かすTASC技術で、VOCの完全浄化やCFRPのリサイクルを可能に」

先進環境技術紹介

Eco Frontiers

「半導体の熱活性」を活かすTASC技術で、VOCの完全浄化やCFRPのリサイクルを可能に

加熱された半導体から発現する強力な酸化力を利用して有機化合物を瞬時に分解するTASC(Thermal Activation of Semiconductors)技術。VOC(Volatile Organic Compounds: 揮発性有機化合物)や悪臭の完全浄化、CFRP(Carbon Fiber Reinforced Plastics: 炭素繊維強化プラスチック)や太陽光発電パネルのリサイクル、レアアースの回収など、環境分野でかつてない課題解決策を実現する新技術について考察する。

半導体の加熱により引き起こされる強い酸化力に着目

環境分野の課題を解決する革新的な発明になるかもしれない。長野県上田市に拠点を置く大学発ベンチャー(横浜国立大学/信州大学)の株式会社ジントク(以下、ジントク)が開発したTASC技術のことである。何が革新的なのか説明する前に、まずTASC技術の基本となるメカニズムを説明しよう。

ジントクの代表取締役で、横浜国立大学名誉教授、信州大学特任教授の水口仁氏が、TASCの基礎となる現象を発見したのは2000年のこと。水口氏が目を付けたのは、加熱された半導体の持つ酸化力だった。酸化力とは、別の言い方をすれば「電子を引き抜く力」である。半導体は、電子が詰まった「価電子帯」と電子が占有されていない「伝導帯」から構成され、両者は「禁制帯」といわれる領域で隔てられている。そこに光や熱などのエネルギーが加わると、電子は価電子帯からエネルギー準位の高い伝導帯へ移動する。このとき、電子を放出した価電子帯には電子が抜けた穴(正孔)を生成する。この正孔は、半導体を元の安定状態に戻すために、ほかから電子を引き抜き、自らを消滅させようとする。これが酸化力の正体である。水口氏は、半導体を加熱すると、この酸化力が劇的に強まることを発見した。

「酸化クロム等の半導体を350~500℃に加熱したところ、非常に強い酸化力が発現しました。TASC技術とは、この強力な酸化力により、有機化合物の巨大な分子を炭断化し、空気中の酸素と反応させて水と

二酸化炭素に完全分解する技術のことです」と水口氏は説明する。

分子レベルで瞬時に有機化合物を分解

TASC技術の第1の特徴は、有機化合物を完全分解する力を持つ一方、無機化合物には何ら影響を与えないことである。有機化合物とは、簡単に言えば炭素を含む化合物で、加熱すると黒く焦げたり、炎を出して燃え二酸化炭素を出す化合物のことだ。たとえば、ポリマーや紙、木、砂糖、エタノール、プロパンなどがこれに当たる。一方、無機化合物とは、炭素を含まない化合物で、ガラス、鉄、アルミニウム、食塩、水などがこれに当たる。つまり、TASC技術を使えば、有機化合物と無機化合物が混ざり合った物質から有機化合物を完全除去し、無機化合物のみ原形のまま取り出せるのだ。

第2の特徴は、分解スピードが非常に速いことだ。そのメカニズムは少々説明が難しいので、以下の実験を例に挙げて解説する。

まず、半導体物質(酸化クロム等)を塗布した支持体(基材)を用意する。この上に被分解物質であるポリマー板を置き、空気中で500℃に加熱する。酸化力を発現した半導体は、強力な酸化力でポリマーから結合電子を引き抜いて、不安定なラジカルをポリマー内に生成する。不安定なラジカルはポリマー内を走り回り、ポリマー全体を不安定化する。すると、ポリマーは安定性を維持できず、自滅するような形で小さな分子へと炭断化され、空気中の酸素と反応して水と二酸化炭素に完

全分解されてしまう。この巨大分子の炭断化現象を、ラジカル開裂と呼ぶ。ここでラジカルとは、化学結合を担う対の結合電子の1つが奪われた不安定な結合状態をいう。このラジカルがポリマー内を伝播し、巨大分子が次から次へと小さなラジカル分子へと開裂する。

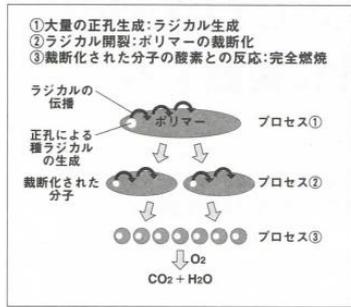
この現象の面白いところは、ラジカルが1つでも生成されれば、そこからラジカル開裂が誘発され、一瞬にして結合していた分子が炭断されてしまうことにある。たとえば、火を使ってポリマーを燃焼させるならば、燃え尽きるまで火をかざし続けなければならないし、薬品で溶かす場合も溶解するまで溶液に浸し続けなければならない。ところが、TASC技術は、1つのラジカルが生成されただけで、まるでドミノ倒しのようにあっという間に物質が崩壊してしまうのである。このメカニズムが、革新的技術といわれるゆえんである。

TASC技術のビジネスへの応用例

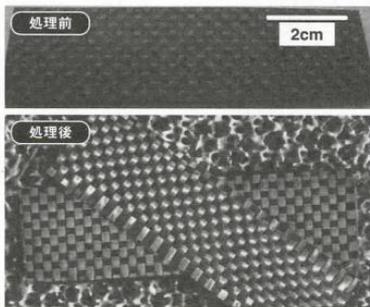
次に、TASC技術の代表的な実用例を紹介する。

①VOC、PM、悪臭等の完全浄化

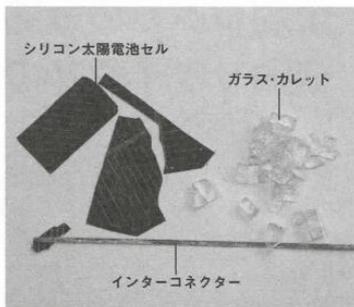
最も実用性が高く、ニーズが高いのは、工場やクリーニング店、病院、研究施設などにおけるVOC対策だろう。VOCは、発がん性が高いとされる有害物質である。工場から発生するVOCは、現場作業員だけではなく、近隣住民の健康にも影響を及ぼし、異臭による環境被害、大気汚染など数多くの問題を引き起こす。市場



有機化合物は上記の3段階のプロセスで完全分解される



処理前のCFRPと、TASC処理後に取り出された炭素繊維の織布



TASC処理により回収された太陽光発電パネルの有価物

では、直接燃焼、触媒燃焼、活性炭吸着などを用いたVOC除去装置が開発されているが、高額で、しかも装置が巨大であるため、中小の工場や事業所にはあまり普及していない。一方のTASC技術は、高性能、コンパクト、低価格が特徴である。

すでにジンテクでは、長野県や神奈川県内でポリマー加工を行う工場にTASC技術を応用したVOC除去装置を設置し、その効果を確認している。「その工場は、近隣住民からの苦情を受け、VOC排出を一定基準以下に減少できなければ操業停止すると行政から指導を受けていました。従来型のVOC除去装置では完全な除去は難しかったため、弊社に相談があり、TASC技術によるVOC除去装置を設置しました。装置を導入した結果、工場内から発生するすべてのVOCを瞬時に100%除去することができました。しかも、コストは従来の装置と比べて非常に安価だと評価されています」と水口氏は導入効果を話す。

ほかにもディーゼル排気ガス、たばこ煙、悪臭、油煙、さらには中国や新興国で問題になっているPM(粒子状物質)、バイオマス発電で配管内に発生するタールなど、さまざまな汚染物質の完全浄化にTASC技術は効果を発揮する。

②CFRPのリサイクル

CFRPは、金属を上回る強度を持ちながら軽量であるという特性から、航空機や宇宙分野、自動車、建築物、ゴルフクラブのシャフト、釣り竿まで幅広い用途で利用されている。しかし、ポリマーと炭素繊維の分離が困難なため、これまでは廃CFRPは埋め立て処分されていた。CFRPは、炭

素を含みながらも無機化合物に分類される炭素繊維と有機化合物のポリマーを合わせたものなので、TASC技術を応用すれば、わずか10分程度で炭素繊維を原形のまま回収し、リサイクルすることができる。すでにジンテクでは、CFRPから炭素繊維を回収する連続分解処理装置の開発にも成功している。

さらにTASC技術は、CFRPの部分補修にも有効だ。CFRPパネルにヒビが入った場合、これまでは該当箇所を削り取り、新たに炭素繊維を貼り付けて樹脂を塗布する方法(スカーフ法)で補修されていた。しかし、この方法は炭素繊維を切断してしまうため、本来の強度を保てないという問題があった。これに対し、TASC技術を使えば、該当箇所に半導体物質(酸化クロム等)をスプレーで吹き付け、ヒーターで加熱するだけで、炭素繊維を傷つけず劣化した樹脂だけ取り除ける。あとは、樹脂を塗布すれば、本来の強度を保ったまま補修できる。

③レアアース、レアメタル等の回収

TASC技術を応用すれば、家電製品や携帯機器などに使われているボンド磁石からレアアースをほぼ100%回収できる。ボンド磁石とは、磁性材料の粉末に樹脂を混ぜ、成型加工した磁石のことだ。ネオジムやサマリウムなどのレアアースが主成分となっている。これまでの技術では樹脂とレアアースを完全分離できず、リサイクルは困難とされていた。TASC技術を応用すれば、ボンド磁石に含まれる樹脂成分を完全除去し、レアアースと鉄化合物のみ取り出すことができる。資源小国の日本にとって都市鉱山を資源化する

る、待望の技術になりそうだ。

④太陽光発電パネルの解体と有価物の回収

太陽光発電パネルも、TASC技術を使えば、500℃で約20分加熱処理するだけで、樹脂を100%除去し、ガラスとシリコン太陽電池セル、セル同士をつなぐ銅・すず合金の導線部分などの有価物だけを完全分離できる。セルの表面に存在する銀の電極も化学処理で回収可能だ。回収された素材には、不純物が混ざっていないため、ほぼそのままリサイクル原料となる。

TASC技術がリサイクルの課題を解決する

リサイクルにおける最大の問題は、選別の難しさにある。リサイクルの現場では、磁力選別機や比重選別機、風力選別機、色識別選別機などさまざまな設備が使われているが、すべての装置を組み合わせても完全な分別ができないため、最後は手作業に頼っているというのが実態だ。リサイクルコストが下がらない原因は、結局、人件費の問題だと言っても過言ではない。これに対し、人手とコストと時間をかけず、自動で不純物の混ざらない原料を取り出すTASC技術は、リサイクルが抱える最大の問題を解決するポテンシャルを秘めている。

さらにいえば、TASC技術は、環境分野にとどまらず、新たな製造プロセスの確立など、世界を変えるイノベーションをもたらす可能性を秘めている。メイド・イン・ジャパンの革新的な発明、TASC技術が世界を変える日は、さほど遠い未来ではないのかもしれない。

7.5 展示会

1. Innovation Japan2012 (大学見本市：Z-16)

「半導体の熱活性を利用した繊維強化プラスチック（FRP）の完全分解とリサイクル」

(2012.9.27-28)

ショート・プレゼンテーション：2012.9.28

「半導体の熱活性を利用した繊維強化プラスチックの完全分解とリサイクル」

2. Thermo Tech 2013 (2013.7.3-2013.7.5)

“焼成炉から排出されるタールと悪臭を除去しませんか？”

信州大学、（株）ジンテク & （株）成田製陶所

3. Innovation Japan2013 (大学見本市：K-10)

「半導体の熱活性によるFRPの分解」（2013. 8.29-30）

ショート・プレゼンテーション：

「半導体の熱活性によるFRPの分解 - リサイクルと部分修復」

4. 朝日ビジネスマッチング 2013

「半導体の熱活性によるタール分解とレアアースの回収」（2013.11.14）

ショート・プレゼンテーション：

「半導体の熱活性によるタール分解とレアアースの回収」

5. Imaging Conference Japan 2014 (2014.6.11-13)

「VOCフリーのプリンターを実現しませんか」

6. Innovation Japan 2014 (大学見本市 : K-14)

「半導体の熱活性化法によるレアアースの回収と PM/VOC の完全浄化」

(2014.9.11-12)

7. Tokyo イノベーションリーダーズサミット (2014.9.24)

ベンチャー会社と大手企業のトップとのマッチング

8. 信州大学見本市 (2015.3.3-4) (ブース : 環境・食品・農業 8 & 9)

8.1 「太陽電池パネルの完全解体と有価物の回収」 (注目ブースに選定)

8.2 「ボンド磁石からレアアースの回収」

講演 : 太陽電池パネルの完全解体と有価物の回収

※ 「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない。

8. 知的財産権の取得状況

1. 水口 仁、塚田祐一郎、高橋宏雄： 気体の浄化装置、特願 2012-245877（出願日 2012.11.8）
2. 水口 仁、塚田祐一郎、鈴木悠介、高橋宏雄： 溝付き三次元多孔体の製造方法、特願 2013-030560（出願日 2013.2.20）
3. 水口 仁、塚田祐一郎、鈴木悠介、高橋宏雄： プラスチック複合材料の処理方法及び処理装置、特願 2013-051125（出願日 2013.3.14）
4. 塚田祐一郎、高橋宏雄、水口 仁： 物品の分解処理法、特願 2013-181764（出願日 2013.9.3）
5. 水口 仁、塚田祐一郎、高橋宏雄： ボンド磁石から磁性体粒子を回収する方法、特願 2013 - 232037（2013.11.8）
6. 水口 仁、塚田祐一郎、「高橋宏雄、「鈴木悠介： 気体の浄化装置、特願 2013-230996（2013.11.7）（特願 2012-245877 と特願 2013-030560 の国内優先）
7. 水口 仁、高橋宏雄、金子正彦： 太陽電池モジュールから有価物の回収する方法、特願 2014-227701（2014.11.10）
8. 水口 仁、高橋宏雄、金子正彦： 合わせガラスからガラスを回収する方法及び回収するための処理装置、特願 2015-052995（2015.3.17）
9. 水口 仁、高橋宏雄、金子正彦： 太陽電池パネルから有価物を回収する方法及び回収するための処理装置、特願 2015-07053（2015.3.31）

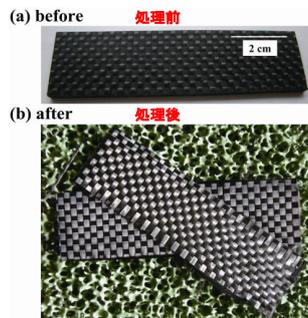
研究概念図

繊維強化プラスチック材の100%乾式法による完全分解と強化繊維の回収・リサイクル技術に関する研究(3K123003)

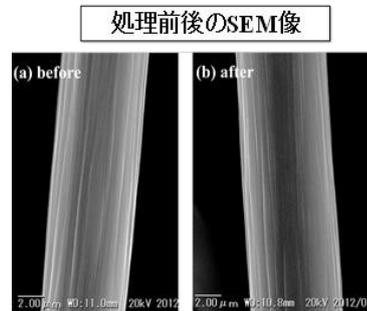
FRPの利点: 軽くて強い

廃FRPの問題点: 燃えない、溶けない → 埋立処理

廃FRP $\xrightarrow{\text{「半導体の熱活性」技術}}$ 強化繊維の回収・リサイクル
(ポリマー・マトリックスの分解)



CFRPの
回収例



英文概要

Project title:

A 100% Dry system for the Complete Decomposition of Fiber Reinforced Plastics
and Their Recycling Technology

Project Number: 3K123003

Project leader: Prof. Dr. Jin Mizuguchi

Institution:

Fiber Innovation Incubator 306, Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University

Thermal activation of semiconductors (**TASC**) has been investigated with special attention to its applications to the environmental problems such as disposal of FRPs (fiber-reinforced plastics), elimination of VOCs (volatile organic compounds), etc. **TASC** is our novel technology based on the fact that the semiconductor exhibits no catalytic effects at room temperature, whereas significant oxidative properties appears when heated at elevated temperatures at about 350-500 °C. The present effect has been interpreted as arising from thermally generated defect electrons (“hole”) formed in the valence band of the semiconductor. The TASC technology allows us to fragment a giant molecule in an instance into small molecules (for example ethylene and propane) by radical splitting. Then, the fragmented molecules react with oxygen in air to give rise to H₂O and CO₂ (i.e. complete combustion). The present finding has successfully been applied to the complete decomposition of polymers into H₂O and CO₂. Continuous FRP-decomposition apparatus has also been developed based on the TASC technology that is equipped with a VOC-elimination system. The present report describes the TASC technology as well as its applications to the recovery of reinforcing fibers from FRPs and also to its related topics: repair of partially damaged FRPs, reclaim of rare-earth powders from resin-bonded rare-earth magnets, disassembly of solar panels, as well as dismantling of laminated glass.