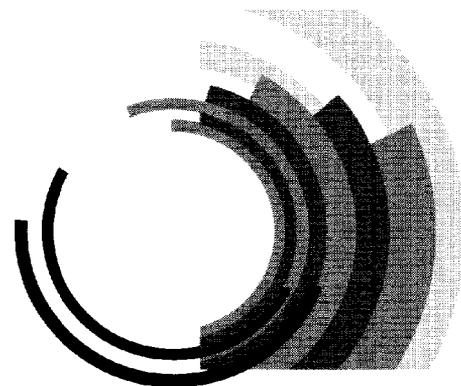


# 酸化物半導体の熱活性を利用した CFRP の 完全分解と CF のリサイクル

水 口 仁・塚 田 祐一郎・高 橋 宏 雄



【特集：炭素繊維強化プラスチック材料のリサイクル技術】

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

水口 仁\*\*\*・塚田 祐一郎\*・高橋 宏雄\*

**【要旨】** 筆者等が新規に開発した半導体の熱活性 (TASC) 技術を紹介し、リサイクルはおろか廃棄すら極めて困難とされる繊維強化プラスチック (FRP) を完全分解し、強化繊維を回収・リサイクルする技術を詳述した。本技術は、半導体を加熱すると出現する強力な酸化力により、ポリマーのような巨大分子をエチレンやプロパンのような小分子に裁断化し、酸素との反応で完全燃焼させるものである。本手法は 100% 乾式法であり、一滴の溶剤も使用しない。処理工程もシンプルで FRP のチップ化などの前処理も必要ない。さらに、本技術は各種 VOC の完全浄化、悪臭、タバコ、ディーゼル排気ガスの浄化、バイオマス発電等で発生するタールの除去等にも有効であり、レア・アースやレア・メタルの回収にも効果がある。TASC 技術は筆者等のアイデアに基づく Made in Japan の技術である。

キーワード：繊維強化プラスチック (FRP)、半導体の熱活性、強化繊維の回収、メタルの回収、FRP の部分修復

1. はじめに

コンクリートの中に鉄筋を補強材として導入したのが鉄筋コンクリートであり、これにより機械的強度が飛躍的に向上し、建材としての地位を不動のものとした。同様の考えでプラスチックをガラス・ファイバーやカーボン・ファイバーで強化したのが、繊維強化プラスチック (FRP: fiber reinforced plastic) であり、“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、正に FRP の黄金時代を迎えた<sup>1)</sup>。しかし、FRP はその高い安定性がゆえに、廃 FRP の分解や強化繊維の回収が極めて困難であり、ほとんどが産業廃棄物として処理されている。このため、強化繊維の回収とリサイクルが社会から強く求められている<sup>2)</sup>。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等が提案されていた。2013 年 4 月 26 日にはプラスチックリサイクル化学研究会の主催による「CFRP のリサイクル技術最前線」と題する研究会が開催された<sup>3)</sup>。この発表会の中で、筆者等も新規な「半導体の熱活性による FRP の完全分解とリサイクル」法<sup>4-7)</sup>を紹介し、大きな反響があった。この手法は半導体を熱励起 (i.e. 加熱) すると顕著な酸化触媒効果が出現する新規現象を基礎としている。筆者等は既に多くの論文等<sup>4-24)</sup>を発表しているが、当該業界での認知度がまだ低いのが残念なところである。

半導体の熱活性 (Thermal Activation of Semiconductors: TASC) の効果は、筆者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用しない 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。本稿では、FRP の完全分解とリサイクルの話題のみならず、FRP 部分修復、ボンド磁石からレア・アースの回収技術、ならびに回路基板や廃モーターからのメタルの回収にも言及する。

原稿受付 2013.6.24

\* 信州大学繊維学部 Fii 施設 306

\*\* ㈱ジンテック

連絡先: 〒 386-8567 上田市常田 3-15-1

信州大学繊維学部 Fii 施設 306 水口 仁

E-mail: jinmizu@shinshu-u.ac.jp

## 2. TASC 技術の概要<sup>8)</sup>

### 2.1 半導体から発現する酸化効果

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みよう。図1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<sup>25)</sup>。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。電子と正孔はそれぞれ伝導帯、価電子帯を移動できるので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、正孔には、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。

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よい。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

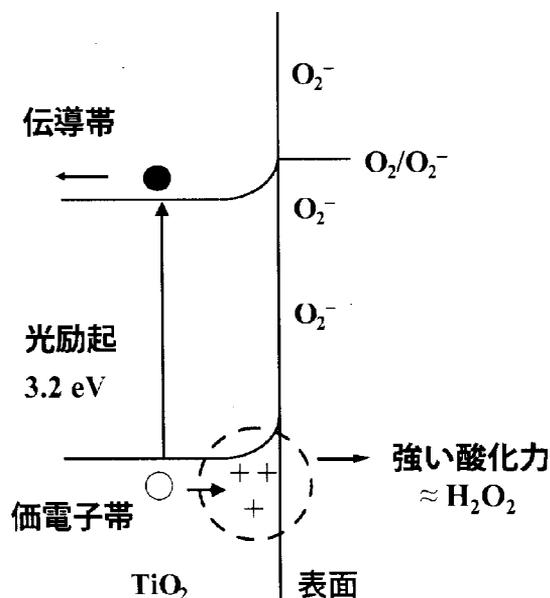


図1 半導体のバンド図と光伝導現象

待される（図2(a)）。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・正孔の再結合センターが高濃度で存在することに起因する。そのため、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、自由な正孔や電子を取り出すことはできない。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。

### 2.2 熱励起による強力な酸化システムの構築

熱励起の場合はどうであろうか。熱励起の場合には表面励起ばかりでなく、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2(b)）<sup>25)</sup>。ここで注意を要するのは、熱エネルギーは光子のような粒子ではないこと、そして熱エネルギーは粒子の確率分布を決めるエネルギーであることである。つまり、半導体理論<sup>25)</sup>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、下記の式(1)のようになる。

$$n = n_0 \exp(-E_g/(2kT)) \quad (1)$$

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、

$$n_{623K}/n_{RT} \approx 8.8 \times 10^{13} \quad (2)$$

となり、K では室温に比べ10桁以上も生成数が多いことがわかる<sup>5)</sup>。このことは酸化チタンのルチン型単結

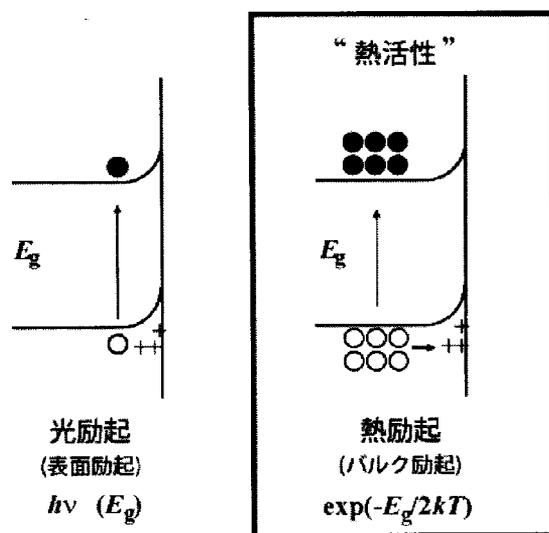


図2 (a) 半導体の光励起

(b) 熱励起

晶を用いた筆者等の実験からも明らかになっている<sup>6)</sup>。酸化チタンの低効率は室温で  $\sim 10^{11} \Omega \text{ cm}$  (絶縁体) 程度であるが、500°Cではわずか  $15 \Omega \text{ cm}$  (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。いいかえれば、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わかる。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) 現象の正体であった。

2.3 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<sup>5-7)</sup>。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<sup>5,6)</sup>。PCは分子量が約25,000の熱可塑性ポリマーで、融点は約200°Cである。PCを碎き2本のパスツール管に入れ、図3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°C、30分間加熱すると、PCは200°C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の痕跡はまったく認められない。この時に発生するガスを質量分析計で測定したのが図4(a)である。

空气中で実験を行っているので、28番のN<sub>2</sub>、32番のO<sub>2</sub>のピークが観測され、さらに18番のH<sub>2</sub>O、44番のCO<sub>2</sub>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石鹸のCaである。この結果は、分子量が25,000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4(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5に示す分解メカニズムを提案した。

図5は半導体 (TiO<sub>2</sub>) のバンド・ダイアグラムと融解したPCとの界面 (i.e. “固体/液体” 界面) を示し、

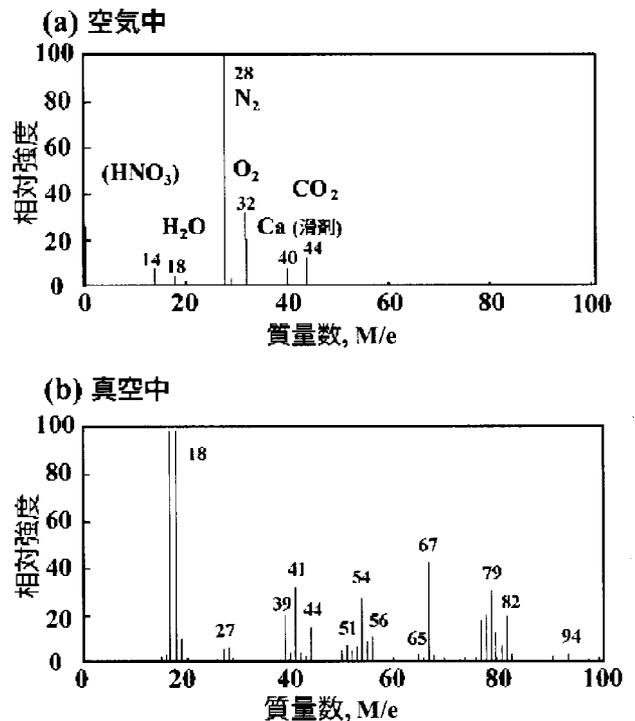


図4 TiO<sub>2</sub>存在下における分解ガスの質量分析: (a) 空气中 (b) 真空中

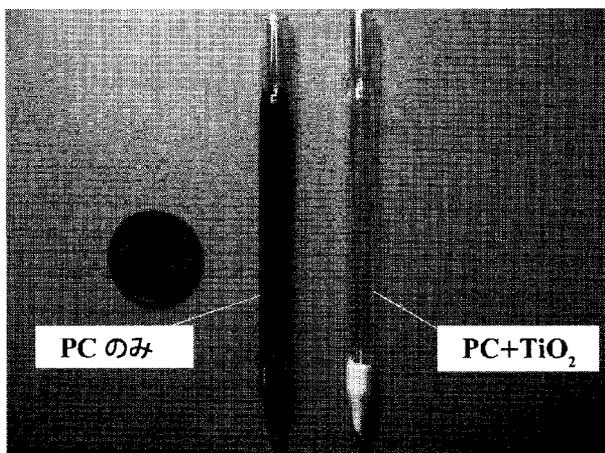


図3 ポリカーボネートの分解

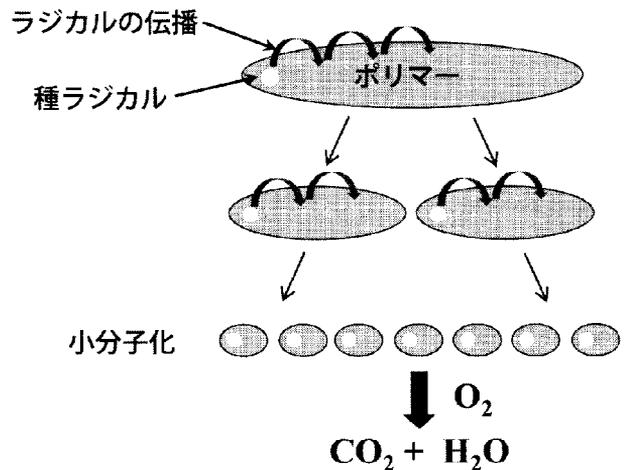


図5 TiO<sub>2</sub>半導体の熱励起を利用したポリカーボネートの分解メカニズム

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いえる過程である。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<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>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いう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mm秒と考えられる。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、脱臭にも利用される。また、上述の分解メカニズムからも明らかのように、TASC法では燃えにくいポリマーを小分子に裁断化し、酸素下で完全燃焼させるのである。したがって、ポリマー、VOC等は熱エネルギー (反応熱) として100%回収されていることも注目に値する。

#### 2.4 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よい。基本的には、図6に示す一連の酸化物半導体が対象となり、中でも約2,200℃に融点を持つCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が最も安定である。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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) や絵の具等に広く用いられている。被分解対象物は、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) 等である。

##### 酸化物半導体:

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
CuO, Cu<sub>2</sub>O, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SnO<sub>2</sub>, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

##### ポリマー:

- 熱可塑性: PET, PP, PE, PVC, PS, ABS  
- 熱硬化性: エポキシ、フェノール樹脂など

##### ディーゼル排気ガス:

benzene, toluene, PM (粒状物質)

##### VOC & 悪臭

図6 半導体触媒と被分解対象物

### 3. FRPの完全分解とリサイクル

#### 3.1 CFRPの完全分解<sup>22,23)</sup>

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とれるものでなければならない。この実現のために、筆者等は図5に示したポリカーボネート (PC) の分解過程を再度、詳細に検討し、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過程は、自然発生的に起こる反応 (spontaneous reaction) であることに気がついた。したがって、FRP内に“種”ラジカル (seed radical) さえ生成すれば、自然発生的に巨大分子は裁断化され、小分子化されたガス状分子は空気中の酸素と反応して水と炭酸ガスになると考えた。いかにすれば、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。

FRP基板に“種”ラジカルを生成する開始過程は、単にFRP基板を機械的にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に接触させるか、あるいはFRP基板にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の薄膜を塗布するだけで十分である。図7に示すCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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。これを熱処理すればFRPの分解は進行する。

図8に処理前後におけるカーボン・ファイバーFRP (CFRP) の写真を示す。処理条件は空气中、400℃、10分で、ガラス・ファイバーFRP (GFRP) の処理温度である500℃よりも100℃低く設定してある。これはカーボン・ファイバーが450℃で空気中の酸素と反応して



FRP基板をハニカムで挟む

図7 “種”ラジカルの生成方法

(a) 処理前



(b) 処理後

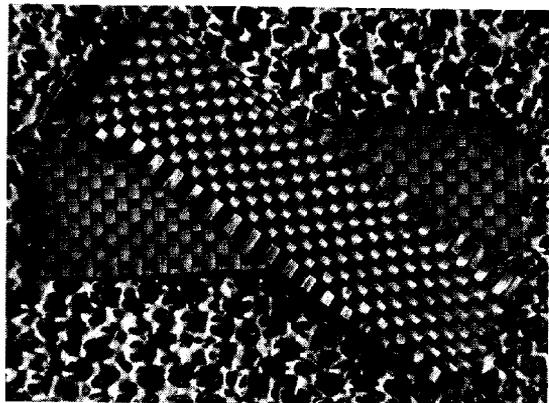


図8 (a) CFRP の処理前  
(b) 処理後に回収されたカーボン・ファイバーの織布

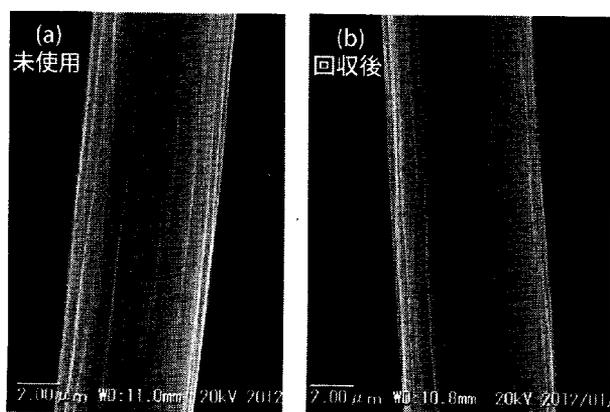


図9 カーボン・ファイバーのSEM写真

CO<sub>2</sub>となるのを避けるためである。図8(b)より、ほぼ無傷のカーボン・ファイバーの織布が回収されている様子がわかる。図9は使用前の炭素繊維と回収炭素繊維のSEM像 (scanning electron microscope 像) である。両者には外見上はまったく差異が認められない。

回収繊維のSEM, XRD, ラマン・スペクトル, X線光電子分光 (VPS), 熱重量分析 (TGA/DTA) による詳しいキャラクターゼーションは文献23に記載されている。

### 3.2 連続分解装置の試作機

TASCに基づくFRP連続処理装置を図10に示す。処理装置の中央には電気炉があり、その両側にはFRPを積んだトレイがチェーン上を移動する方式である。電気炉には入口側と出口側に扉があり、左より触媒担持ハ

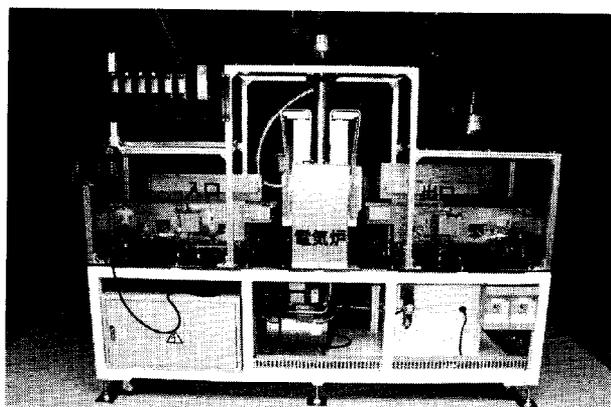


図10 FRPの連続分解装置

ニカムでサンドイッチされたFRPを搭載したトレイが来ると、入口の扉が開き、300℃に予備加熱された炉内へと搬送される。その後、扉が閉まり、炉内は500℃に加温されFRPの分解が始まる。処理時間はおおむね10-15分である。処理が終わると炉内温度は300℃に下げられ、その後、出口側の扉からトレイが出てくる。電気炉の下にはコンプレッサーがあり、炉内に所定量の空気が導入される。さらに、電気炉の上部には排出ダクトがあり、発生したVOCガスは装置の背面に位置するVOC浄化装置で水と炭酸ガスに完全分解される。

本装置は、本来トンネル型の分解装置のモデル機として設計されたもので、電気炉の温度を500℃に保持する時間はFRPが500℃のトンネル炉内を通過する時間、つまりトンネルの長さに相当する。本装置で処理できるFRPの大きさは10×100×3mm程度である。

### 4. FRPの部分修復<sup>24)</sup>

冒頭で述べたようにFRPは軽量で強靱な性質を有するため、FRPの部分損傷の修復は一般に困難とされている<sup>26)</sup>。現行のスクラップ法と呼ばれる方法は、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) とともに接着テープで補強するものである<sup>26)</sup>。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ため、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<sup>24)</sup>。

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存する。図11にTASC法による修復過程を示す。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。

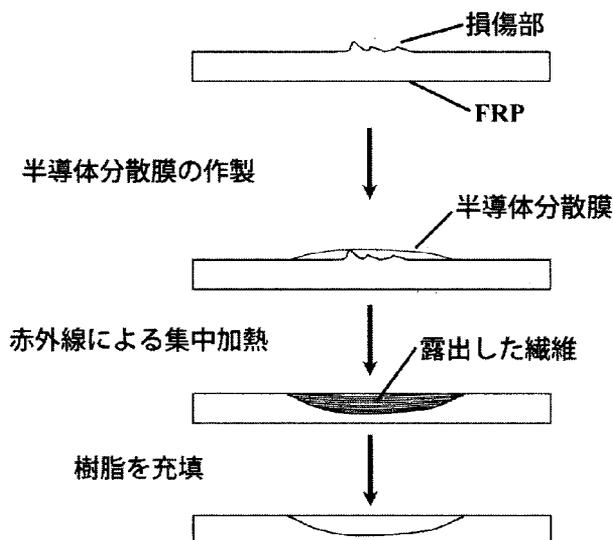


図11 TASC法によるFRPの部分修復工程

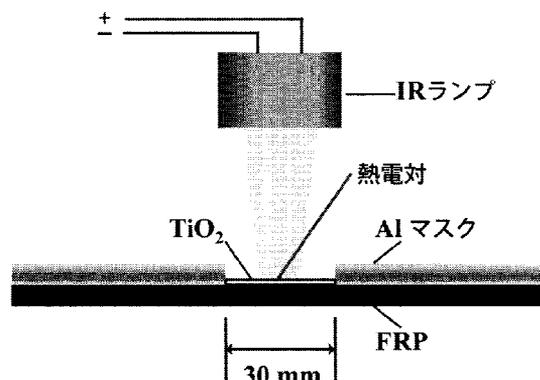


図12 TASC法によるポリマー母体の除去装置の概要図

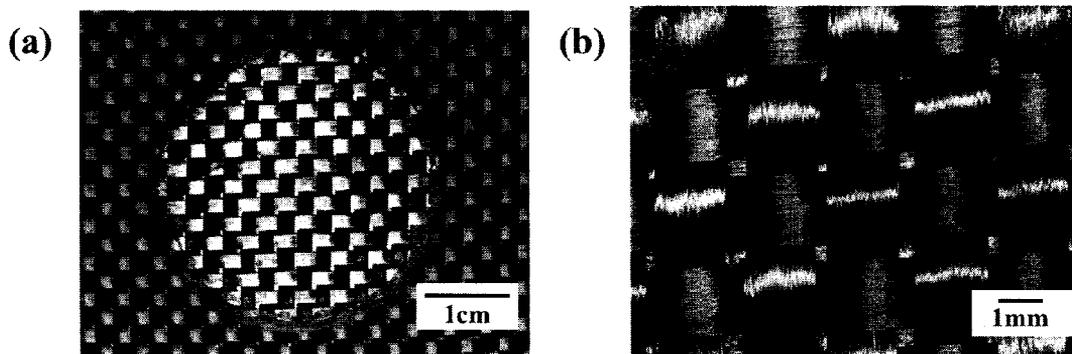


図13 TASC法によるポリマー母体の除去部位：(a) 除去部(中央部)と未除去部 (b) 除去部の拡大図

まず、損傷箇所に半導体粉末の分散液を $5\text{--}10\mu$ 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。最終工程はレジン再充填である。

図12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 $7\mu$ 程度塗布し、Alのマスクを通して楕円ミラー付き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ために装着されているもので必ずしも必要ではない。 $7\text{--}10\text{V}$ 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13(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13(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わかる。

## 5. FRPの内部構造を探る

カーボン・ファイバーはベンゼン環の正六角平面が繊維軸となり、高い異方性を持っている。そのため、FRPが異方性を示さない、さまざまな工夫がなされている。また、FRP内の強化繊維の層構造、織布の模様、積層数、強化繊維の線径等の知見をFRPメーカーから求められることも多い。筆者等のTASC法ではポリマー母体のみを完全に分解し、補強繊維のさまざまな状態をそのままの状態で見ることが可能である。ポリマー母体として、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、さらに難燃性のフェノール樹脂であっても、内部構造をつぶさに観察することができる。触媒担持ハニカムでFRP基板をサンドイッチし、熱処理をした例を図14に示す。図14(a)はTASC処理後のFRPで、マトリックス樹脂が完全に除去されている。最上部のカーボン・ファイバー織布をずらしたのが図14(b)である。下地の一軸状の織布が露出し、さらにその下には配向の異なる織布が

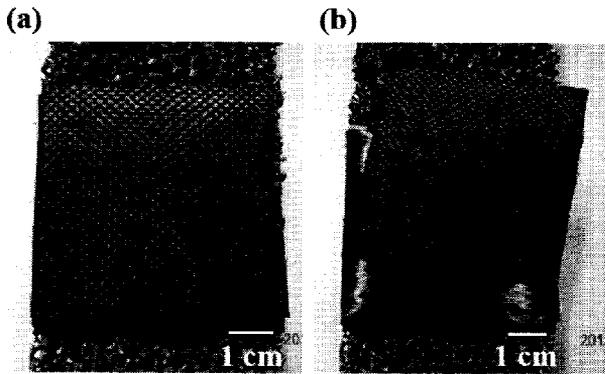


図 14 (a) TASC 処理後の FRP  
(b) 最上部の織布をずらした図

認められる。

同様に光ファイバーからファイバー線を回収することもできる。図 15 は 8 本のガラス・ファイバーから構成された光ファイバー素子をエポキシ樹脂で被覆したもの

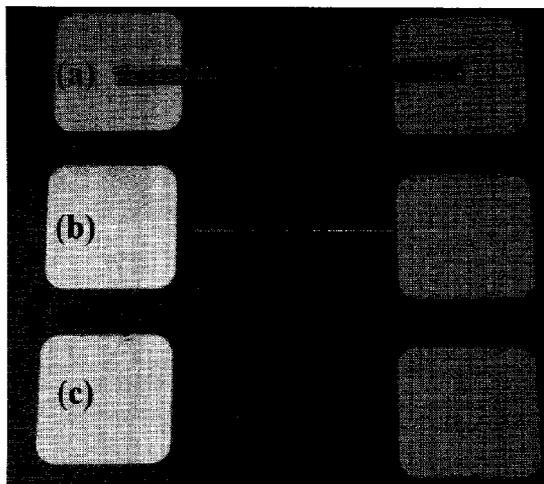


図 15 (a) 光ファイバー素子  
(b) ポリマー被覆を除去した 1 本のファイバー  
(c) 水中で 10 秒超音波処理を施したファイバー

である。これを触媒担持ハニカムで挟み、TASC 処理をするとエポキシ樹脂は完全に除去され、白い粉が付着したガラス・ファイバーが回収される。白い粉はガラス・ファイバーを被覆していた白色顔料の酸化チタンであり、被覆材の色の識別をしやすいするためのものである。これを水中で 10 秒程度、超音波洗浄を行うと酸化チタン粉末は容易に除去され、ファイバーが回収される。

## 6. モールド・モーターならびにボンド磁石からのメタル回収

任意形状の FRP 製品に対しても TASC 法は有効で、モールド・モーターやボンド磁石からメタルを回収することが可能である。この場合には、被分解物に 5-10  $\mu\text{m}$  程度の酸化物半導体の皮膜をディップ・コーティングで施し、熱処理をすればよい。

空調機に使用されているモールド・モーターからのステーター回収例を示す。モールド・モーターに 5-10  $\mu\text{m}$  程度、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層をコーティングし、これを 400 $^{\circ}\text{C}$ 、20 分間熱処理すると、厚味 2-3 cm のポリマー層が完全分解され、図 16(a) に示すようなステーターが回収される。これと同時に、ステーターの下部に入っていたガラス・エポキシ基板も回収された (図 16(b))。深緑色をしていた回路基板は、回収後にはガラス・ファイバーの白い織布が露出し、IC チップや Cu のリード線も見える。

昨今ではレア・アースやレア・メタルの回収が叫ばれ、特にボンド磁石からのレア・アース回収には大きな注目が集まっている。たとえば、高保持力を有する  $\text{SmFeN}$  等方性ボンド磁石は  $\text{SmFe}$  系合金を超冷却し、窒化処理を施して樹脂で固めたものである<sup>27)</sup>。筆者等の TASC 法を用いれば、ボンド磁石からポリマー母体のみを分解除去し、磁性粉を回収することができる。これまでに多くの実績がある。

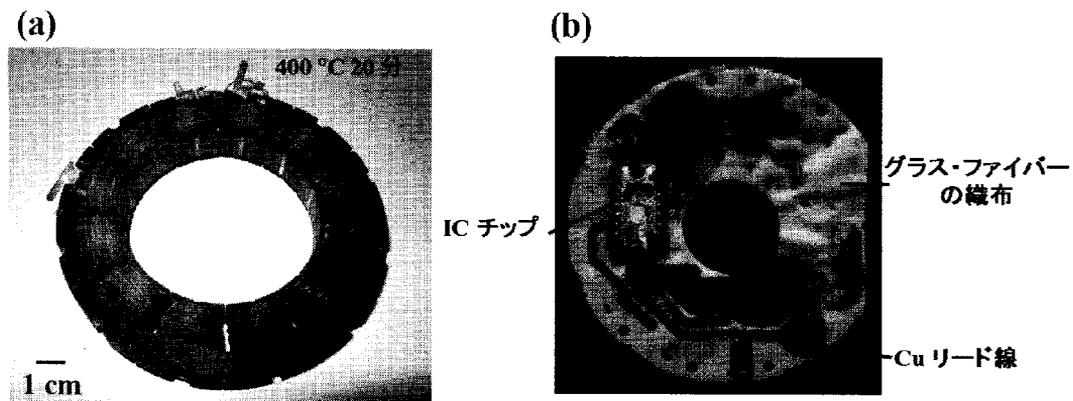


図 16 (a) モールド・モーターから回収されたステーター (b) 回収されたモーター駆動用の回路基板

## 7. 回路基板のリサイクルと CPU の内部構造

昨今では図 17(a)に示すような、ガラス・エポキシ基板（通常はガラエポ基板）と呼ばれる不燃性の回路基板が用いられている。ガラエポ基板は薄いガラス・ファイバーの織布を十層以上も積層し、これにエポキシ樹脂を浸透させて作製している。このガラエポ基板を、酸化クロムを担持したハニカムで挟み、TASC 法を使って 500℃、10 分程度処理をすると、エポキシ成分は完全に除去され、薄いガラス・ファイバーの織布が回収される。織布の積層状態を示したのが図 17(b)である。

回路基板には IC、CPU をはじめ、種々の電子部品がマウントされている。このような基板も TASC 法により簡単に分解処理が行える。この場合はスプレー法等で半導体粉末を回路基板に塗布した。興味あることに、回収された CPU の内部構造を詳細に観察することができる。CPU は通常、放熱を目的として熱伝導性が高い電気絶縁材料（アルミナ、窒化シリコン、シリカなど）をエポキシ樹脂に埋め込んだ保護ケースの中に格納されている。CPU を TASC 法で分解すると、保護ケースのエポキシ樹脂のみが分解され、保護ケースは非常に脆くなる。上蓋を外し、IC の中を覗いたのが図 18(a)であ

り、これを 30 倍に拡大したのが図 18(b)である。このように CPU の内部を破壊することなく、CPU の内部構造のそのままの姿を観察することができる。

## 8. 電車の廃モーターから銅の回収

廃電車のリサイクル処理の中で、廃モーターからの銅線回収作業は特に煩雑である。廃モーターは直径が 1m を越える大きなものであり、図 19(a)に示すように、コイルが樹脂で被覆されたものや、この樹脂を剥がした形で一時回収される。TASC 法に基づき、酸化クロム半導体をスプレーでコーティングし、熱処理を行えば図 19(b)のように銅板を容易に取り出すことができる。面白いことに、図 19(a)に示した銅線は実は 1 本の電線ではなく、幅の狭い棒状の銅板と幅に広い棒の 2 種類から構成される銅線であることがわかった（図 19(b)）。まず、TASC 法で被覆を取り除くと、図 19(b)に示すような 6 本の銅板が得られる（i.e. 幅広い平たい銅片が 1 本と幅が狭い銅片が 4 本）。各々の銅板はガラス・ファイバーの織布で巻かれ、さらに雲母で包まれている。これら 2 枚の被覆を剥がしたのが図 19(b)の最下部の銅板である。このように TASC 法を使えば、非常に簡便な

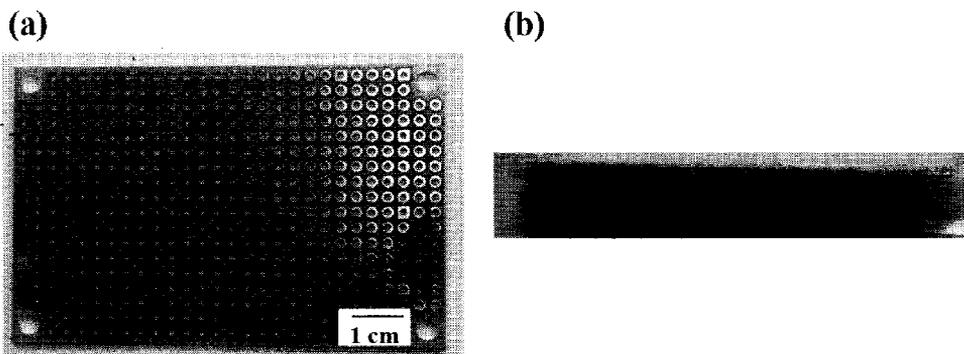


図 17 (a) ガラス・エポキシ基板 (b) TASC 処理後のガラス・ファイバー織布の積層状態

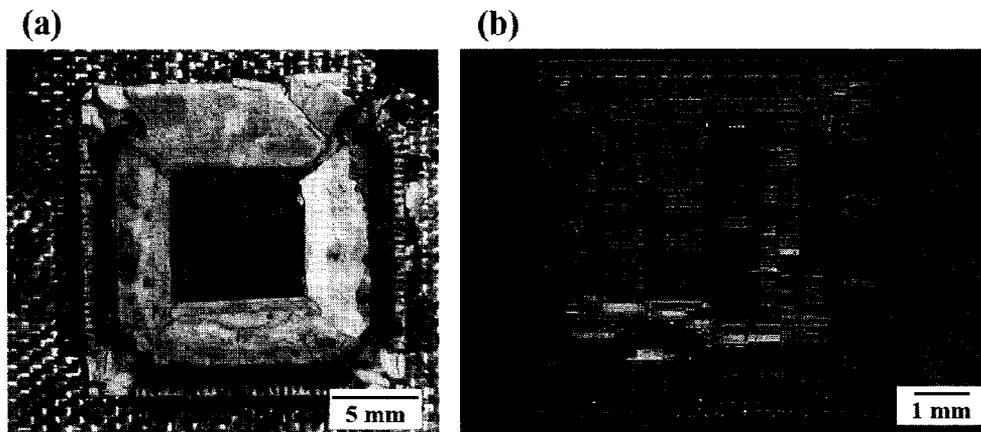


図 18 (a) TASC 処理後の CPU (b) CPU の 30 倍拡大図

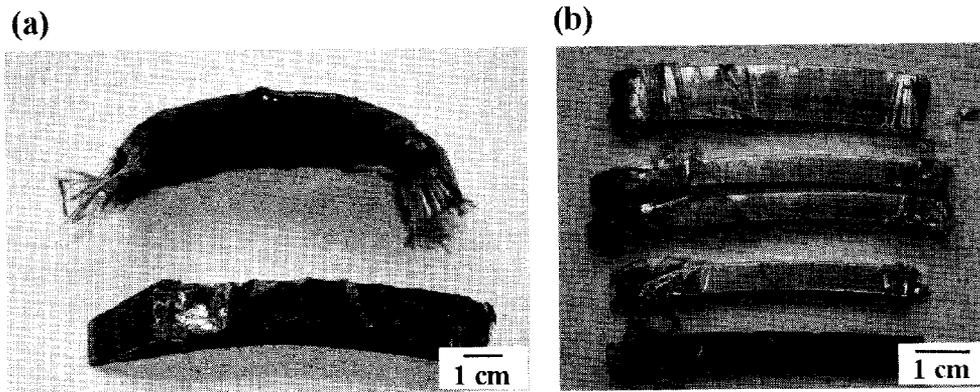


図 19 (a) 廃電車のモーターコイル (b) TASC 処理後に回収された 3 段組の銅板

方法で銅板をきれいに回収できる。

## 9. おわりに

新規に開発した半導体の熱活性 (TASC) 技術を紹介し、リサイクルはおろか廃棄すら極めて困難とされる FRP を完全分解し、強化繊維を回収・リサイクルする技術を詳述した。本手法は 100% 乾式法であり、処理工程もシンプルで FRP のチップ化などの前処理を必要としない。本技術は各種 VOC の完全浄化、悪臭、タバコ、ディーゼル排気ガスの浄化、バイオマス発電等で発生するタールの除去等にも有効であり、さらにレア・アースやレア・メタルの回収も問題なく行える。

## 参考文献

- 1) N. P. Cheremisinoff and P. N. Haber: *Fiberglass Reinforced Plastics: Manufacturing Techniques and Applications*, William Andrew (1995)
- 2) S. J. Pickering: *Composites part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 37, pp. 1206-1215 (2006)
- 3) 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 講演資料 (2013)  
<http://www.fsrj.org/> (閲覧日 2013 年 4 月 26 日)
- 4) J. Mizuguchi: Titanium Dioxide as a Combustion-Assisting Agent, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 148, pp. J55-J58 (2001)
- 5) 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, pp. 3514-3519 (2004)
- 6) 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, 044909, pp. 1-5 (2005)
- 7) T. Makino, K. Matsumoto, T. Ebara, T. Mine, T. Ohtsuka and J. Mizuguchi: Complete Decomposition of Benzene, Toluene, and Particulate Matter 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, pp. 6037-6042 (2007)
- 8) 水口 仁: 半導体の熱励起を利用した VOC 分解システム, *日本熱処理学会誌*, 第 49 巻, pp. 103-110 (2009)
- 9) K. Matsumoto, T. Makino, T. Ebara and J. Mizuguchi: Characterization of Various  $\text{TiO}_2$  Powders Used for Complete Decomposition of Organic Wastes by Means of Thermally Excited Holes at High Temperatures, *J. Chem. Eng. JPN.*, Vol. 41, pp. 51-56 (2008)
- 10) K. Matsumoto, Y. Sato, T. Ebara and J. Mizuguchi: Hydrogen Production from Methanol or Methane by the Use of Thermally Generated Holes in  $\text{TiO}_2$ , *J. Chem. Eng. JPN.*, Vol. 41, pp. 57-61 (2008)
- 11) D. Yamaguchi, S. Suzuki and J. Mizuguchi: Fixation of  $\text{TiO}_2$  or  $\text{SnO}_2$  onto  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Balls and Its use as a Compact System for Decomposition of Volatile Organic Compounds, *J. Chem. Eng. JPN.*, Vol. 41, pp. 929-932 (2008)
- 12) D. Yamaguchi, S. Suzuki and J. Mizuguchi: Ti-Coated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Balls Prepared by Fine Particle Bombardment and Their Reductive Properties, *Mater. Trans.*, Vol. 50, pp. 415-418 (2009)
- 13) A. Maki, T. Ebara and J. Mizuguchi: Fixation of Powdered  $\text{TiO}_2$  onto Metal Substrates by Electrophoretic Deposition and its Use for Complete Decomposition of Volatile Organic Compounds, *Mater. Trans.*, Vol. 50, pp. 2087-2091 (2009)
- 14) Y. Sato and J. Mizuguchi: Thermal Activation of Semiconductive  $\text{NiO}_{1+x}$  ( $0 < x < 1$ ) for Use in Complete Removal of Volatile Organic Compounds, *JPN. J. Appl. Phys.*, Vol. 48, pp. 0916031-0916036 (2009)
- 15) R. Iwamoto, H. Hiramatsu and J. Mizuguchi: Removal of Volatile Organic Compounds by the Use of Thermally Activated  $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$  ( $0 < x < 1$ ), *J. Imaging Soc. JPN.*, Vol. 48, pp. 259-264 (2009)
- 16) A. Maki and J. Mizuguchi: VOC Decomposition System Based upon Heater-integrated Catalyst Units using NiO or  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , *Mater. Trans.*, Vol. 51, pp. 1361-1363 (2010)
- 17) H. Hiramatsu, R. Iwamoto and J. Mizuguchi: Thermally Activated  $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$  for Elimination of Volatile Organic Compounds, *Mater. Trans.*, Vol. 51, pp. 1231-

- 1236 (2010)
- 18) S. Ito, Y. Yui and J. Mizuguchi : Electrical Properties of Semiconductive  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its Use as the Catalyst for Decomposition of Volatile Organic Compounds, *Mater. Trans.*, Vol. 51, pp. 1163-1167 (2010)
- 19) Y. Yui, S. Ito, and J. Mizuguchi, Y. Ishikawa, R. Kiyonagi and Y. Noda : Appearance of a Large Magnetization at Elevated Temperatures in Nearly Antiferromagnetic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 50, 013003 (2011)
- 20) H. Hiramatsu, H. Shima and J. Mizuguchi : Complete Removal of Chloro-Based Volatile Organic Compounds by Thermally Activated Oxide Semiconductors, *Mater. Trans.*, Vol. 52, No. 6, pp. 1281-1287 (2011)
- 21) H. Shima, H. Takahashi, H. Miyachi and J. Mizuguchi : Instantaneous and Complete Decomposition of Formaldehyde by Thermally Activated Oxide Semiconductors, *Mater. Trans.*, Vol. 52, No. 7, pp. 1489-1491 (2011)
- 22) H. Shima, H. Takahashi and J. Mizuguchi : Recovery of Glass Fibers from Fiber Reinforced Plastics, *Mater. Trans.*, Vol. 52, No. 6, pp. 1327-1329 (2011)
- 23) 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, pp. 384-391 (2013)
- 24) 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 (2013) in press
- 25) C. Kittel : Introduction to Solid State Physics, Chap. 8, 8th Edition, John Wiley & Sons (2005)
- 26) L. C. Dorworth, G. L. Gardiner and G. M. Mellema : Essentials of Advanced Composite Fabrication & Repair, Aviation Supplies & Academics (2010)
- 27) 久米道也, 富本高弘, 山本宗生, 井原公平, 吉原秀明, 多田秀一, 住友三幸 : SmFeN 系磁石の開発と展望, *日本金属学会誌*, 第 76 巻, 第 1 号, pp. 107-111 (2012)

## Complete Recovery of Reinforcing Fibers from FRP and Their Recycling with Thermally Activated Oxide Semiconductors

Jin Mizuguchi<sup>\*\*\*</sup>, Yuichiro Tsukada<sup>\*</sup> and Hiroo Takahashi<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Fiber Innovation Incubator, Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University  
<sup>\*\*</sup> JinTech Corporation

<sup>†</sup> Correspondence should be addressed to Jin Mizuguchi :  
Fiber Innovation Incubator, Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University  
(3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano 386-8567 Japan)

### Abstract

A novel technology has been developed to achieve complete recovery of carbon fibers from CFRP (carbon fiber reinforced plastic) on the basis of thermal activation of oxide semiconductors (TASC). This is a new application using semiconductors at high temperatures. Here, "thermal activation" means that the semiconductor exhibits no catalytic effects at RT. The appearance of significant catalytic effects when heated in the 350-500°C range was, however, accidentally discovered. The present finding has been applied to the complete recovery of reinforcing fibers from various FRP, and the embedded fibers have been isolated without any damage. This is a 100%-dry process. The present technology can also be utilized to recover metals from cell phones, mold motors, etc.

**Keywords :** fiber reinforced plastic(FRP), thermal activation of semiconductors, recovery of reinforcing fibers, recovery of metals, partial repair of FRP