

半導体の熱励起による酸化力の発現と FRP のリサイクル

水口 仁^{1,2}、塚田祐一郎¹、高橋宏雄¹

¹信州大学繊維学部 ²株式会社ジンテク

1. はじめに

室温では全く触媒効果を示さない半導体を 350-500 °C に加熱すると、突如として強い酸化力が発現する現象を我々は 2000 年頃に見出した。¹⁾ この現象をプラスチックの分解や VOC の完全浄化に応用したのが本報告である。^{2,3)} 本稿では技術の概略を視覚的に説明し、この半導体の熱励起現象を利用した広範囲の応用を紹介する。技術の理論的な背景については文献 4-7、及びそこに引用されている原著論文を参照されたい。本稿では、我々の「半導体の熱励起（あるいは熱活性）法」を TASC 法 (Thermally Activated Semiconductor) 呼ぶことにする。さらに、酸化物半導体として最も安定（融点 2200 °C）で、ガラスの着色顔料としても使われている酸化クロム半導体を中心に解説する。

2. TASC 技術の概要

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 Cr_2O_3 をコージライト組成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、空气中で 500 °C に加熱する。強い酸化力を持つ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。500 °C に加熱されたポリマーでは、ラジカルはポリマー内を自由に走破し、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、自滅し、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ように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）。この過程を纏めたのが図 2 で、分解プロセスは、半導体の酸化力による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。さらに重要なことは、ポリマーやタール等の分子は裁断化され、酸素との反応で燃焼するのであるから、ポリマーやタールは熱エネルギーとして 100%回収されていることになる。

以上のように、ポリマーのような巨大分子を簡単に分解できるのであるから、FRP (fiber reinforced plastics) のポリマー・マトリックスを分解し、強化繊維を回収すること、ならびにボンド磁石等からレア・アースの回収することは容易である。さらに焼成炉から発生するタールや VOC (volatile organic compound: 揮発性有機化合物) 等の分解にも有効である。これらを紹介するのが本稿の目的である。

3. 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 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）、タバコ煙等である。

4. FRP の完全分解と回収繊維のリサイクル

“軽くて強い”を旗印に登場した FRP は航空機、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。⁸⁾ 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。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。⁹⁾ 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る中、我々の新規技術も登場した。

10)

4.1 板状の GFRP と CFRP の完全分解^{14,15)}

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なければならない。この実現の為に、筆者等は図 2 に示したポリマーの分解過程を再度、詳細に検討し、ラジカルの自己増殖（spontaneous multiplication）効果に注目した。^{2,3)} つまり、ポリマー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）であることに気が付いた。従って、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。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。

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_2O_3 に接触させるか、あるいは FRP 基板に Cr_2O_3 の薄膜を塗布するだけで十分である。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 3 は処理前後におけるガラス・ファイバーFRP (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露出していることが分かる。同様にカーボン・ファイバーFRP (CFRP) の処理前後の写真を図 4 に示す。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 で空気中の酸素と反応して CO_2 となるのを避けるためである。ここでも、ほぼ無傷なカーボン・ファイバーの織布

が回収されている。

図 5 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。両者には外見上は全く差異が認められない。図 6 の CFRP の使用前と回収後のラマン・スペクトルを示す。1600 cm^{-1} 近傍のピークはグラファイト構造に帰属されるのに対し、1350 cm^{-1} の散乱ピークはカーボン・ファイバーが非晶質、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。²⁶⁾ 使用前と回収後のラマン・スペクトルには大きな変化は認められない。図 7 は CFRP の使用前と回収後の 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。ここにおいても使用前と回収後の回折パターンには有意差は認められない。

4.2 任意形状の FRP、あるいはモールド・モーター等からの金属の回収

任意形状の FRP 製品に対しても TASC 法は有効である。この場合には、被分解物に 5-10 μm 程度の酸化半導体の皮膜をディップ・コーティングで施し、上述の連続装置で熱処理をすれば良い。例えば、FRP ではないが、モールド・モーターやボンド磁石から金属を回収することが可能である。

空調機に使用されているモールド・モーターからステーターの回収例を示す。モールド・モーターに 5-10 μm 程度、 Cr_2O_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、2-3 cm の厚みのポリマー層が完全分解され、図 8(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 8(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・金属の回収が叫ばれ、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。例えば、高保磁力を有する SmFeN 等方性ボンド磁石は SmFe 系合金を超冷却 (super quenching) し、窒化処理を施して樹脂で固めたものである。¹¹⁾ 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。これまでに多くの回収実績がある。

5. 連続分解装置の試作機

図 9 に TASC に基づく FRP 連続処理装置を示す。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 $^\circ\text{C}$ 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 $^\circ\text{C}$ 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 $^\circ\text{C}$ 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、ガスは装置の背面に位置する VOC (volatile organic compound) 浄化装置 (後述) 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試作機として設計されたもので、電気炉の温度を 500 °C に保持する時間は FRP が 500 °C 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。本処理できる FRP の大きさは、基本的には電気炉の大きさで決まる。本装置では 100×100×3 mm 程度である。

6. VOC 浄化装置

上述の FRP 連続分解装置には通常 VOC 浄化装置が付属している。連続分解装置の中では巨大分子の裁断化が起これ、裁断化された分子は十分な酸素（空気）の存在下では完全燃焼して H₂O と CO₂ となる。しかし、処理する FRP の量が多くなると酸素不足が起これ、未反応ガスは VOC として放出される。これが VOC 処理装置を必要とする理由である。以下に、TASC 法に基づく我々の最新 VOC 浄化装置を紹介する。

ガス状の VOC を TASC 法で分解する基本的な装置構成としては、図 1 に示した触媒担持ハニカムをヒーターで加熱したハニカム群を通過させるシステムである。我々のシステムの特徴はヒーターをハニカム内に内蔵し、熱効率を飛躍的に高めたことである。

6.1 溝付き触媒担持ハニカムの作製とヒーターの組み込み

図 10(a)は 130×200×30 mm の Cr₂O₃ 担持ハニカムに W 型形状のヒーター（外径：約 8 mm）を埋め込んだ触媒ユニットである。このユニットを積層し、この中に VOC ガスを通過させ、分解する構造である。触媒システムの内部構造を図 10(b)に示す。システムは Part 1（24 cm）と Part 2（16 cm）から構成され、前者には図 10(a)のユニットが 6 段とヒーターが付いていないハニカムを 2 段、また後者はヒーター付ハニカムが 2 段とヒーターが付いていない 50 mm 厚のハニカムが 2 段装備している。通常使用では、Part 1 の 6 段のみを点灯（1.8 kW）し、ヒーター 7,8 は補助である。温度は TC1（thermocouple 1: 熱電対 1）でモニターし、Part 1 の温度を 350-500 °C に制御する。必要に応じて TC2 も使用する。本触媒システムを断熱材で包み、ケースに入れたのが図 10(c)である。大きさは 210×270×560 mm、重量は 20 kg である。VOC の処理量は 1 m³/min 程度であるが、熱交換器を装備することにより、効率は数倍上がることが確認されている。

6.2 これまでの VOC の分解例

TASC 法を用いた VOC の分解例として、ベンゼン及びトルエン⁴⁾、塩素系溶剤¹²⁾、ホルムアルデヒド（ホルマリン）¹³⁾、その他がある。一例として熱交換器を装備した VOC 浄化装置（流量：2m³/min）ので行ったホルムアルデヒドの結果を図 11 に示す。¹³⁾ 図 11(a) は 1200 ppm のホルムアルデヒドの分解プロセスを温度の関数として示したもので、100 °C から分解が始まり、400 °C で完全分解が達成されていることがわかる。さらに、図 11(b)では濃度が 100 ならびに 1200 ppm のホルムアルデヒドを 500 °C で分解した結果を示す。このように低濃度でも、また高濃度においてもホルムアルデヒドの完全除去が達成されている。

7. 終わりに

半導体の熱活性（熱励起）を利用した TASC 法技術の概略を解説し、FRP の分解と回収した強化繊維のリサイクルをはじめモール・モーターやボンド磁石からのメタル回収等に有効であることを示した。さらに、FRP 連続分解装置には VOC 浄化装置が不可欠であり、VOC 浄化装置の概略についても紹介した。また、本稿では触れなかったが FRP の強化繊維を切断しない部分修復法¹⁶⁾や廃モーター等からの銅線の回収¹⁷⁾、焼成炉から発生するタールの除去等にも応用することができる。本技術は Made in Japan の新規な技術であり、これを機会に世界的な展開が図られることを期待したい。

文献

- 1) J. Mizuguchi: J. Electrochem. Soc. **148** (2001) J55–J58.
- 2) J. Mizuguchi and T. Shinbara: J. Appl. Phys. **96** (2004) 3514–3519.
- 3) T. Shinbara, T. Makino, K. Matsumoto and J. Mizuguchi: J. Appl. Phys. **98** (2005) 044909 1–5.
- 4) T. Makino, K. Matsumoto, T. Ebara, T. Mine, T. Ohtsuka and J. Mizuguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 6037-6042.
- 5) K. Matsumoto, T. Makino, T. Ebara and J. Mizuguchi: J. Chem. Eng. JPN. **41** (2008) 51–56.
- 6) K. Matsumoto, Y. Sato, T. Ebara and J. Mizuguchi: J. Chem. Eng. JPN. **41** (2008) 57–61.
- 7) Y. Sato and J. Mizuguchi: JPN. J. Appl. Phys. **48** (2009) 091603.
- 8) N. P. Cheremisinoff and P. N. Haber: Fiberglass Reinforced Plastics: Manufacturing Techniques and Applications (William Andrew, New Jersey, 1995).
- 9) S. J. Pickering: Composite: part A, **37** (2006) 1206-1215.
- 10) “CFRP のリサイクル技術の最前線”講演資料、プラスチックリサイクル化学研究会 (<http://www.fsrj.org/>)、2013年4月26日。
- 11) 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：日本金属学会誌、**76** (2012) 107-111.
- 12) H. Hiramatsu, H. Shima, and J. Mizuguchi: Mater. Trans. **52** (2011) 1281-1287.
- 13) H. Shima, H. Takahashi, H. Miyauchi, and J. Mizuguchi: Mater. Trans. **52** (2011) 1489-1491.
- 14) H. Shima, H. Takahashi, and J. Mizuguchi: Mater. Trans. **52** (2011) 1327-1329.
- 15) J. Mizuguchi, Y. Tsukada, and H. Takahashi: Mater. Trans. **54** (2013) 384-391.
- 16) Y. Tsukada, S. Suzuki, H. Takahashi, and J. Mizuguchi: Mater. Trans. **54** (2013) 印刷中.
- 17) 水口 仁、塚田祐一郎、高橋宏雄：廃棄物資源循環学会誌、7月号 (2013) 印刷中.

図の説明

- 図 1 Cr_2O_3 を担持したハニカム
- 図 2 TASC 法によるポリマーの分解プロセス
- 図 3 (a) GFRP の処理前 (b) 処理後に露出したグラス・ファイバーの織布
- 図 4 (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 5 カーボン・ファイバーの SEM 写真 : (a) 処理前 (b) 処理後
- 図 6 カーボン・ファイバーのラマン・スペクトル : (a) 処理前 (b) 処理後
- 図 7 カーボン・ファイバーの X 線回折ダイアグラム : (a) 処理前 (b) 処理後
- 図 8 (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
- 図 9 FRP の連続分解装置
- 図 10 (a) ヒーターを内蔵した触媒担持ユニット (130×200×30 mm)、(b) 触媒担持ユニットを積層した触媒システムの模式図、(c) VOC 浄化システムの外観図 (210×270×560 mm、20 kg)
- 図 11 (a) ホルムアルデヒド (1200 ppm) 分解の温度依存性、(b) 100 ppm ならびに 1200 ppm ホルマリンの 500 °C における完全分解

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, tobacco smoke etc.

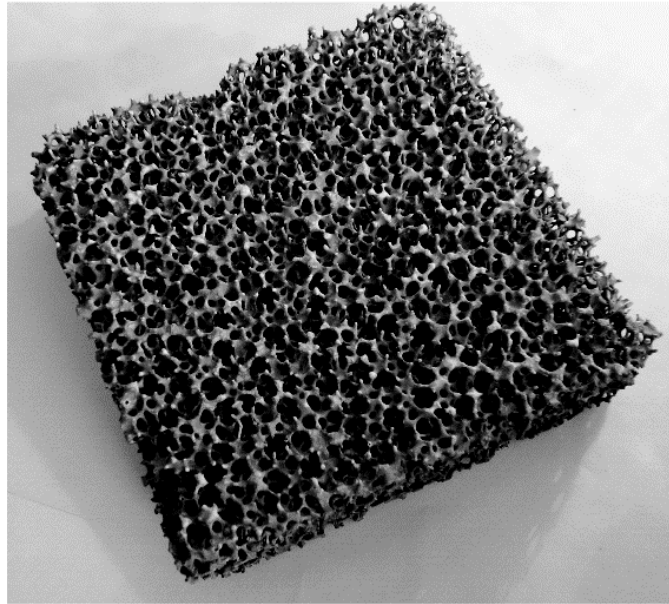


図 1 Cr_2O_3 を担持したハニカム

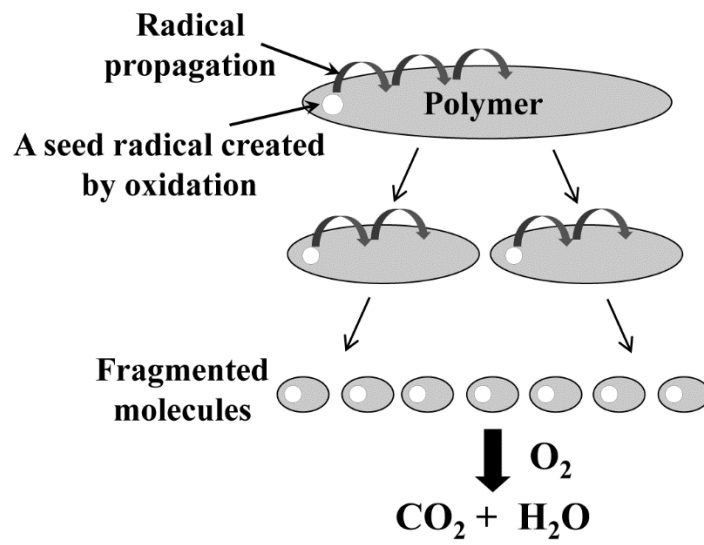


図 2 TASC 法によるポリマーの分解プロセス

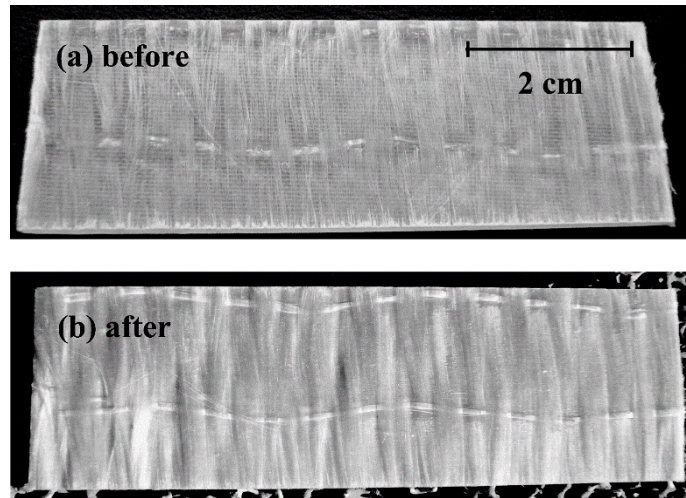
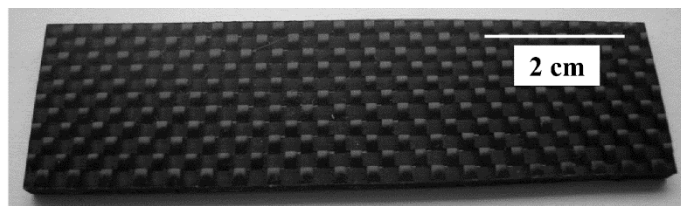


図 3 (a) GFRP の処理前 (b) 処理後に露出したグラス・ファイバーの織布

(a) before



(b) after

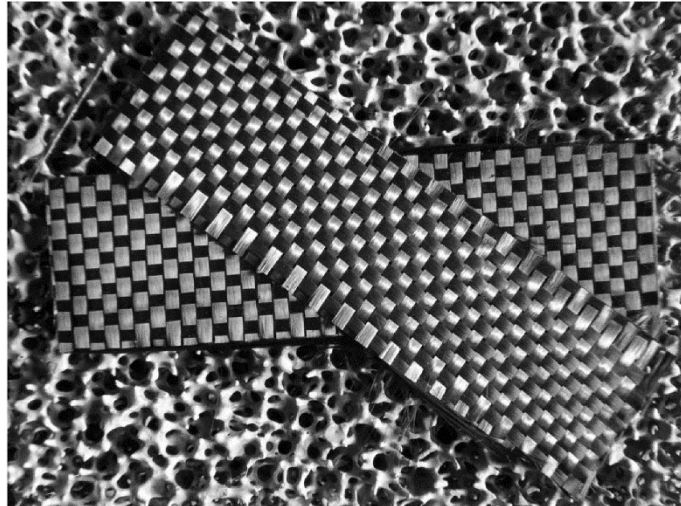


図 4 (a) CFRP の処理前 (b) 処理後に回収されたカーボン・ファイバーの織布

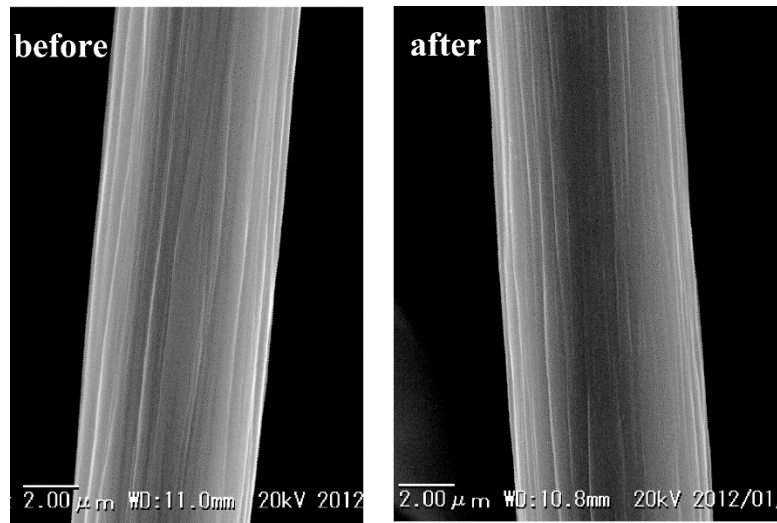


図 5 カーボン・ファイバーの SEM 写真 : (a) 処理前 (b) 処理後

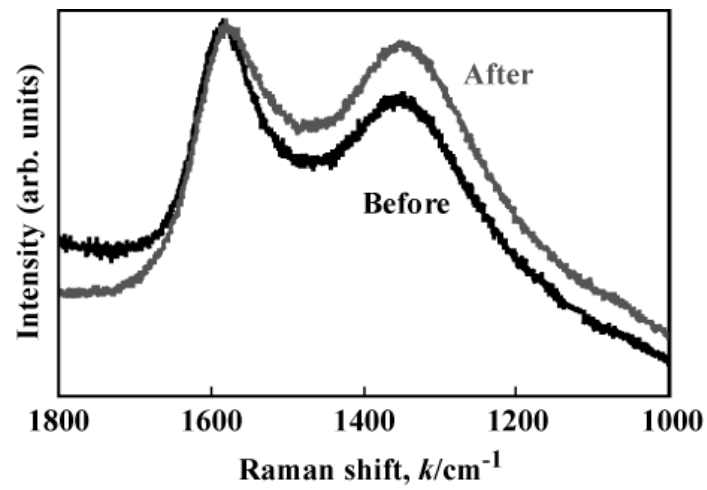


図 6 カーボン・ファイバーのラマン・スペクトル : (a) 処理前 (b) 処理後

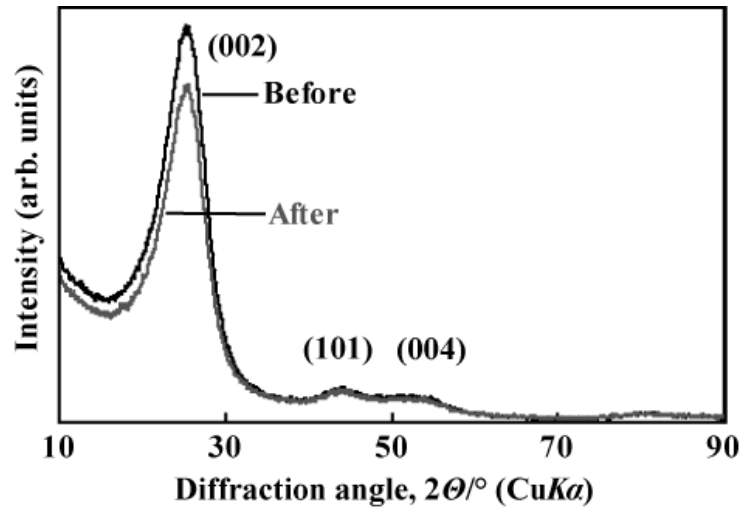


図 7 カarbon・ファイバーのX線回折ダイアグラム:(a) 処理前 (b) 処理後

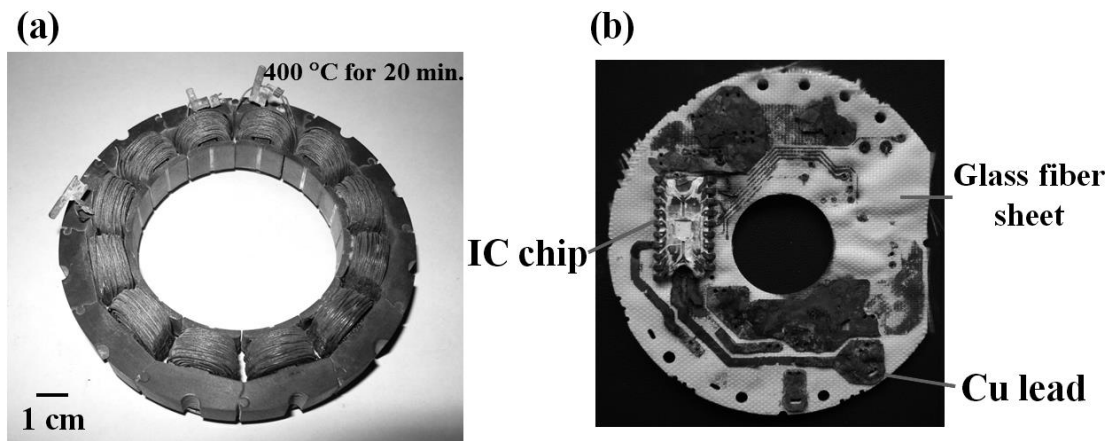


図 8 (a) モールド・モーターから回収されたステーター、(b) 回収されたモーター駆動用の回路基板



図 9 FRP の連続分解装置

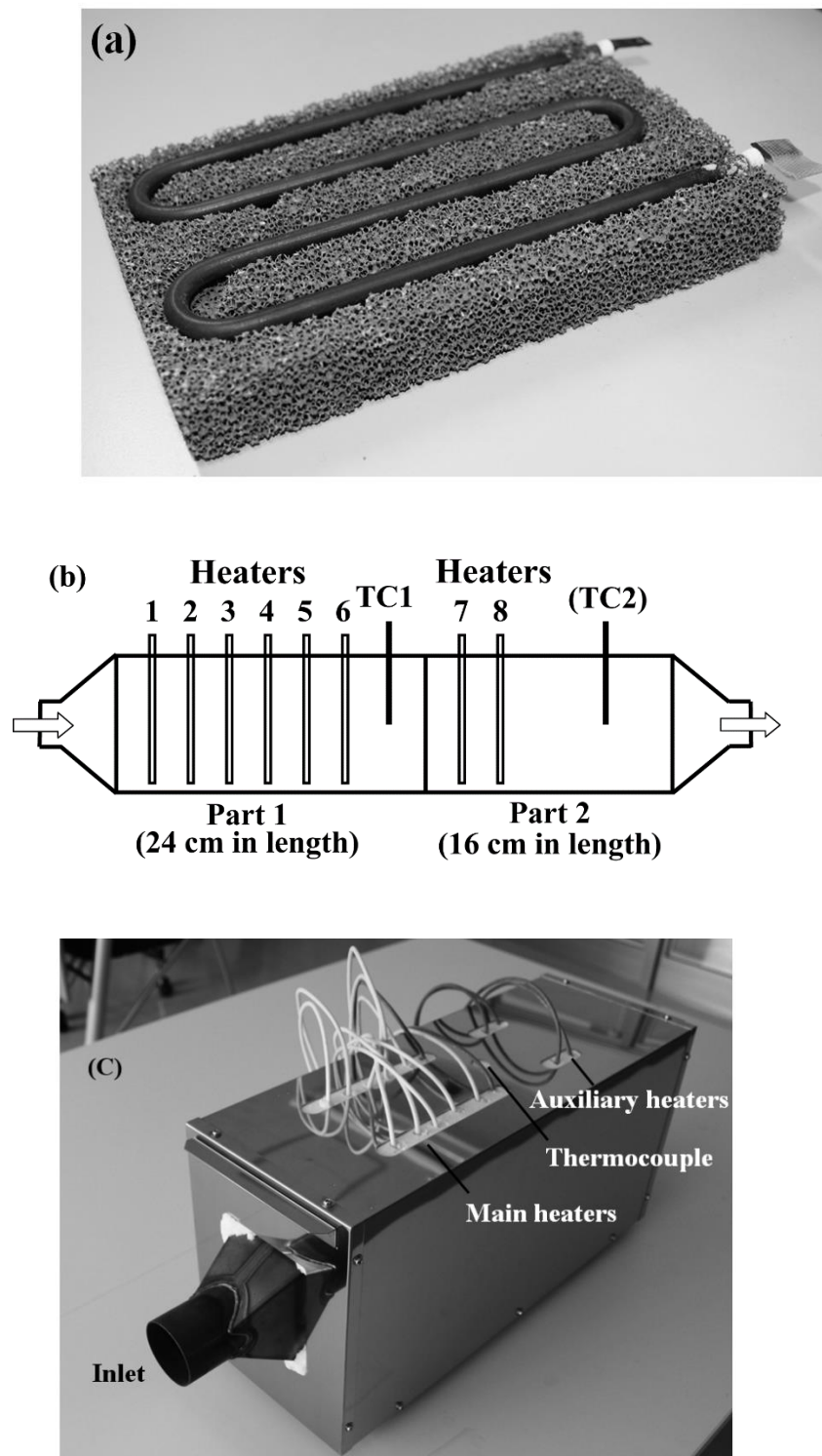


図 10 (a) ヒーターを内蔵した触媒担持ユニット (130×200×30 mm)、(b) 触媒担持ユニットを積層した触媒システムの模式図、(c) VOC 浄化システムの外観図 (210×270×560 mm、20 kg)

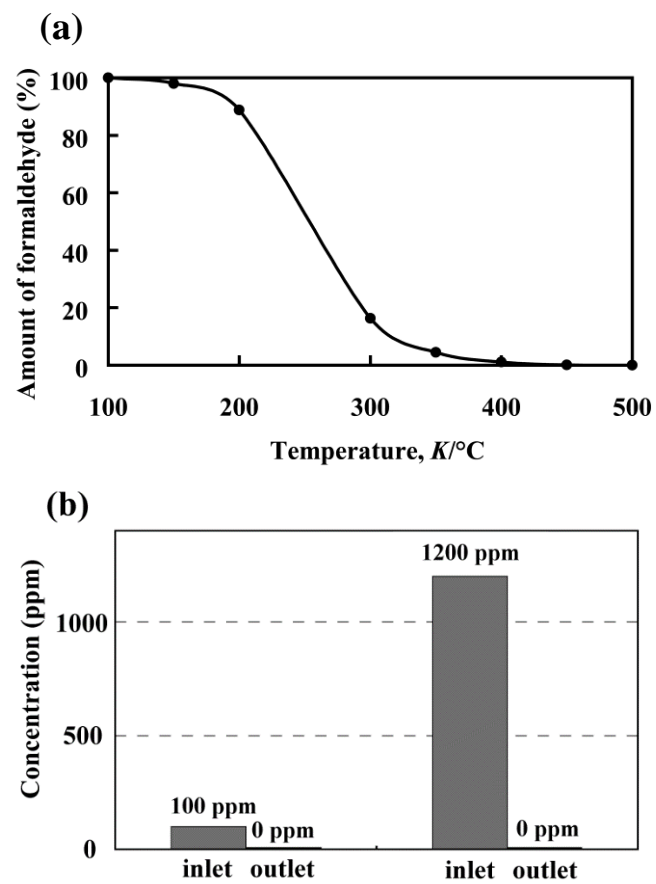


図 11 (a) ホルムアルデヒド (1200 ppm) 分解の温度依存性、(b) 100 ppm ならびに 1200 ppm ホルマリンの 500 °C における完全分解

著者紹介

水口 仁^{1,2}、

¹信州大学繊維学部 特任教授 ²株式会社ジンテク

〒386-8567 長野県上田市常田 3-15-1

信州大学ファイバーイノベーション・インキュベーター施設 306

Tel & Fax: 0268-71-0868

電子メール：jinmizu@shinshu-u.ac.jp

塚田祐一郎¹

信州大学繊維学部 研究員

高橋宏雄¹

信州大学繊維学部 特任教授