

# 光触媒を利用した CFRP リサイクルに関する研究

堀口勝三\*1・森山実\*2・多田晃\*3・松峯拓郎\*4

## Photocatalytic CFRP recycling

HORIGUCHI Katsumi, MORIYAMA Minoru, TADA Akira and MATSUMINE Takurou

An experiment was conducted to recover carbon fiber from CFRP by recycling. CFRP small sheet pieces and spherical media were placed in a cylindrical can and held at 650°C for 0.5 hours at 12 rpm to accelerate decomposition. As the decomposition media,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Ti and none(no media), which were sintered after spherical molding, and those with anatase type  $\text{TiO}_2$  coating were used. Recycling results were evaluated by SEM observation, elemental analysis, and line elemental analysis.

As a result, the good results were obtained in the case of rutile type  $\text{TiO}_2$  (r), that is, without the coating of anatase type  $\text{TiO}_2$  and in the case of None media, both of which had a C element concentration of about 99% and an O element one of about 1%. The shape of the recovered carbon fiber did not change the figure.

キーワード : CFRP recycling, Photo-catalyst, Spherical media, Thermal decomposition

## 1. 緒 言

CFRP(Carbon fiber reinforced plastics, 炭素繊維強化プラスチック)は、軽量化や強化を図るため、航空機、自動車、風力発電機、スポーツ用品などに多量に使用されている。使用後、これらの廃材は、現在のところ埋め立て処理されることが多い。もし、これらを効率良くリサイクルできれば、製造エネルギーを低減化でき、地球環境にもやさしい素材となりうる。CFRP リサイクルの方法としては、熱分解法、液化法、物理的粉碎法、電解酸化法などが研究されている<sup>1)~3)</sup>。

一方、チタニアセラミックス（特にアナターゼ結晶型）は、強力な酸化作用（相手物質から電子を奪う作用）<sup>4)</sup>があり、最終的に、周辺にある有機物などを  $\text{CO}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}$  に分解することが知られている。この原理を応用して、CFRP(炭素繊維強化プラスチック)を分解

し、繊維だけを取り出してリサイクルまたは部分修復ができる可能性がある。本研究では、基本的には熱分解法の一つと考えられるが、チタニア( $\text{TiO}_2$ )、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、ジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )のセラミックスおよび Ti 金属などの分解メディアを用いて、実際に CFRP の分解やリサイクル処理が可能かどうか検証した。なお、実験に用いる分解メディアは、分解対象となる CFRP と接触状態にすることが分解効率を高めることに結びつくと思われるので、分解メディアを直径 1 ~ 3mm 程度の球状焼成体に成形し、回転容器内に分解メディアと分解対象の CFRP 小片とを入れて回転接触する構造となるよう装置を試作した。

## 2. 実 験

### 2-1 実験 1 分解メディアの作製

#### 2-1-1 球状顆粒の作製原理

アルギン酸は、カルボキシル基と対をなす陽イオンの種類によって物性が著しく変化する特徴を持つ。滑らかで高い粘性を示す水溶液から、しっかりとしたゲル構造まで、イオン交換により様々に、速やかに変化する。塩化カルシウム水溶液中にアルギン酸ナトリウム水溶液を注入すると、イオン交換され、塩化ナトリウム水溶液中に固形化したゲル状アルギン酸を得る

\*1 工学科機械ロボティクス系教授

\*2 長野工業高等専門学校名誉教授

\*3 株式会社羽生田鉄工所 研究開発室部長

\*4 株式会社羽生田鉄工所 研究開発室

原稿受付 2022 年 5 月 20 日

ことができる<sup>5)</sup>。

この特徴を利用して、アルギン酸を含ませた各種セラミックススラリーを塩化カルシウム中にピペット等を用いて滴下することにより、瞬時に分散液が表面張力により球状にゲル化することができる。この原理を用いて次節に示す球状の分解メディアを得た。

## 2-1-2 球状顆粒の作製

まず、分解メディアである各種セラミックスの球状焼成体を得るため、アルギン酸ナトリウムを用いて直径 1~3mm 程度の顆粒を作製した。粉末原料は、表 1 に詳細を示すように、TiO<sub>2</sub> 粉末は石原産業製 PT-201, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末は住友化学製 AES-12, ZrO<sub>2</sub> 粉末は 3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む ZrO<sub>2</sub>(部分安定化ジルコニア 3YZ), Ti 金属粉末は大阪チタニウムテクノロジー製 TMP-350 を用いた。

以下に、TiO<sub>2</sub> を一例として、1 バッチ (1 ポット) 分の作製手順を①~⑦に示す。

①主成分がルチル型の TiO<sub>2</sub> セラミックス粉末 60g をナイロンポットに入れ、アルミナ製粉碎ボールとエタノールを加え、ボールミルで混合・粉碎し、スラリーを作製した。②スラリーを乾燥後、乳鉢を用いて再度粉碎し微粉を得た。③ガラスビーカーに約 80℃以上の蒸留水 150ml を入れ、アルギン酸ナトリウム 0.75 g を少しずつ混ぜて混合し、濃度 0.5mass% のアルギン酸ナトリウム水溶液を作製した。④TiO<sub>2</sub> セラミックス微粉末②を溶液③に徐々に加え、よく振って流動性がある状態のスラリー混合液を作製した。⑤塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>) 5.0mass% 水溶液約 200g 中に、ピペットを用いて上記④のスラリーを滴下させた。分散溶液④は瞬時に固化(ゲル化)し、球状顆粒ができる。⑥球状顆粒を溶液から取り出し、蒸留水に 24 時間浸漬洗浄した。pH6.0~7.0 となるまで何回か洗浄すると、Na が H に置き換わる。⑦顆粒を 100℃程度で電気炉乾燥した。

以上で、TiO<sub>2</sub> の球状成形 (球状顆粒化) を例にしたが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ti 金属などについても、同じ操作で球状化成形した。⑤の状態を、図 1 に示す。

## 2-1-3 球状顆粒およびアナターゼ型チタニアコート熱処理

表 2 に、前節で作製した球状顆粒およびアナターゼ型チタニアコートの熱処理条件の一覧を示す。球状顆粒の熱処理については、以下の通りとした。TiO<sub>2</sub> については、低温のアナターゼ型から高温で安定なルチル型への相転移温度が約 900℃である。前節で得た TiO<sub>2</sub> 原料顆粒粉末を 1250℃で 2 時間焼成し、ルチル型 100% の TiO<sub>2</sub> を得た。その他のセラミックスについては、特に相転移がないので、表 2 に示す融点(絶対

表 1 実験に用いた原料粉末

原料	純度 [%]	平均粒子径 [μm]	比表面積 [m <sup>2</sup> /g]	メーカー 型番
TiO <sub>2</sub> *1	99.99	0.25	7.1	石原産業製 PT-201
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.9	0.4	-	住友化学製 AES-12
ZrO <sub>2</sub> (3YZ*2)	99.1	0.27	15.4	東ソー TZ-3Y
Ti	99.1	<45	-	大阪チタニウム TMP-350

\*1 99.1%ルチル型(高温安定型主成分)を含む TiO<sub>2</sub>

\*2 3YZ : 3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(部分安定化ジルコニア)



図 1 アルギン酸ナトリウム溶液を用いて TiO<sub>2</sub> 粉末を球状成形した顆粒(焼成前の状態)

表 2 各種メディア(セラミックス)の熱処理条件一覧

分解メディア	粉末量 [g]	球状顆粒熱処理 熱処理試料名	TiO <sub>2</sub> (a) コーティング 処理熱処理試料名
TiO <sub>2</sub> (r)	60	1250℃×2 h TiO <sub>2</sub> (r)	700℃×1h TiO <sub>2</sub> (r)- Coat TiO <sub>2</sub> (a)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	1450℃×2 h Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700℃×1h Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Coat TiO <sub>2</sub> (a)
ZrO <sub>2</sub>	180	1500℃×2 h ZrO <sub>2</sub>	700℃×1h ZrO <sub>2</sub> - Coat TiO <sub>2</sub> (a)
Ti	100	1200℃×2 h Ti	700℃×1h Ti- Coat TiO <sub>2</sub> (a)
None (なし)	0	- None	-

TiO<sub>2</sub>(r):ルチル型 TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>(a):アナターゼ型 TiO<sub>2</sub>

温度)の 2/3 の温度で焼成した。Ti 金属については、酸化を防ぐため、Ar 雰囲気中で熱処理を行った。

各メディアの顆粒表面にアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> コーティングし、そのリサイクル効果を調べた。即ち、作製した TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ti の各球状顆粒に熱処理を行って強度を高めた後、さらに、顆粒表面にアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> コーティングを行った。コーティングには、水溶性二酸化チタンコーティング剤「光触媒バルクコート PTA-85」として市販されている KDD(株)製 0.85wt%ペルオキシチタン酸水溶液を用いた。PTA-85 は、室温でアモルファス状態であるが、250℃以上の焼成でアナターゼ型、800℃以上の焼成でルチル結

晶型が出現するので、700℃で1時間焼成し、アナターゼ型を得た。結晶相もX線回折法で確認した。

## 2-2 実験2 CFRP リサイクル(分解)実験

### 2-2-1 リサイクル装置

実験に用いた CFRP は、三菱レイヨン製ツイルクロス(Twill cloth)プリプログと UD(Uni-directional)プリプレグをオートクレーブ処理したものであるが、本実験報告では、分解処理で樹脂分の残量が多かったクロスプリプレグの結果のみ報告する。UD プリプレグのものは、クロスプリプレグのものより分解が容易で、樹脂分もかなり少なく、分解が容易であった。CFRPの作製方法は、著者らの文献<sup>6)</sup>に詳細を記した。

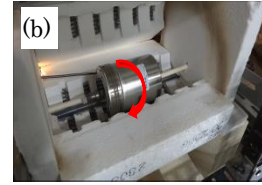
図2に試作したリサイクル装置を示す。直径70mm×長さ95mmのステンレス製円筒缶にCFRPの切出し片数個と各種分解メディア全量( $\text{TiO}_2$ の場合60g)を詰めて蓋をした。電気管状炉(2分割型)を用いて周囲から均一に円筒缶を加熱できる構造とし、また、円筒缶の軸が水平を保った状態で、毎分12回転で連続回転させながら、所定の温度(350℃~750℃)と時間(0.5h)加熱保持し、その後自然放冷した。リサイクル温度は、円筒缶の中心に穴をあけ、熱電対で缶内の温度を測定した。電気管状炉は、管状炉ヒーターの近くに別の熱電対を配置し、この熱電対温度に基づいて温度制御した。

### 2-2-2 CFRP リサイクルの温度による影響

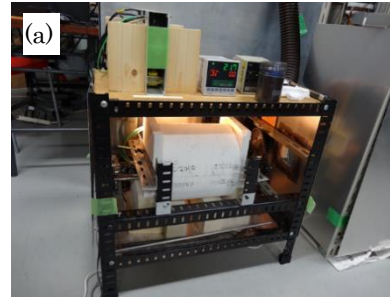
CFRP リサイクル処理における温度の影響を調べる実験については、分解メディアはルチル形  $\text{TiO}_2$  に PTA-85 を用いて  $\text{TiO}_2$  コーティング処理したもの、すなわちアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  のみを用い、保持時間は0.5h一定とした。リサイクル加熱温度を350℃から750℃まで100℃ステップで変化させ、リサイクル処理における分解の程度を調べた。この実験結果より、分解に最適なりサイクル温度(650℃)を求めた。温度と時間の関係を図3に示す。

### 2-2-3 各種メディアによる CFRP リサイクル実験

ルチル型  $\text{TiO}_2$  ボール、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  ボール、 $\text{ZrO}_2$  ボール、Ti 金属ボールそれぞれ2種類、すなわち、球状成形したセラミック焼成品そのままのものと、さらにその各メディア表面にアナターゼ形コーティングしたもの、以上合計8種類の素材を用いて CFRP のリサイクル処理を行った。実験では、以上の他に、効果を確認するため、分解メディアを全く用いず単純に所定温度と時間で加熱分解するサンプル(円筒缶の回転は行っている)も加えた。リサイクル温度は2-2-2節の実験結果より、650℃一定とし、処理時間は0.5hに統一した。750℃で分解すると、Cが酸化する危険が



(b)電気管状炉内を回転するリサイクル円筒缶



(a)本体 白い円筒形状：2分割環状電気炉

図2 CFRP リサイクル試作装置

円筒缶内に、分解メディアと炭素繊維を詰め、毎分12回転させながら電気管状炉で外部より加熱。

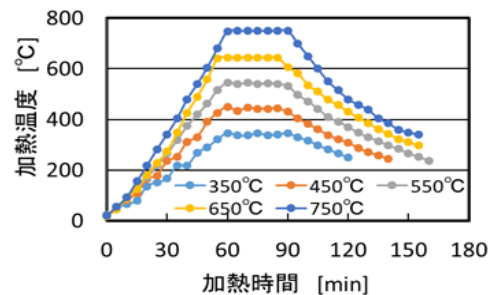


図3 リサイクル処理における加熱温度と時間の関係

表3  $\text{TiO}_2$  アナターゼコーティング処理の分解メディアを用いた CFRP のリサイクル処理

試料名	メディア量 [g]	分解リサイクル処理 温度×時間
$\text{TiO}_2(\text{r})$ -Coat $\text{TiO}_2(\text{a})$ -350	60	350℃×0.5h
$\text{TiO}_2(\text{r})$ -Coat $\text{TiO}_2(\text{a})$ -450	60	450℃×0.5h
$\text{TiO}_2(\text{r})$ -Coat $\text{TiO}_2(\text{a})$ -550	60	550℃×0.5h
$\text{TiO}_2(\text{r})$ -Coat $\text{TiO}_2(\text{a})$ -650	60	650℃×0.5h
$\text{TiO}_2(\text{r})$ -Coat $\text{TiO}_2(\text{a})$ -750	60	750℃×0.5h

表4 各種分解メディアを用いた CFRP の分解 (温度 650℃×時間 0.5h 一定)

顆粒分解メディアの種類	試料名		メディア量 [g]
	球状顆粒熱処理 (コーティング処理なし)	$\text{TiO}_2(\text{a})$ コーティング処理	
$\text{TiO}_2(\text{r})$	$\text{TiO}_2(\text{r})$ -650	$\text{TiO}_2(\text{r})$ -Coat $\text{TiO}_2(\text{a})$ -650	60
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -650	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Coat $\text{TiO}_2(\text{a})$ -650	90
$\text{ZrO}_2$ (3YZ)	$\text{ZrO}_2$ -650	$\text{ZrO}_2$ -Coat $\text{TiO}_2(\text{a})$ -650	180
Ti	Ti-650	Ti-Coat $\text{TiO}_2(\text{a})$ -650	100
None	None-650	None-650	-



あるためである。

表 3 および表 4 に、2-1 および 2-2 節についての実験条件の一覧を示す。

### 3. 実験結果と考察

#### 3-1 CFRP リサイクルの温度による影響

表 5 に、ルチル型の  $\text{TiO}_2$  粉末を球状化処理後、PTA-85 コーティングにより、アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  を表面にコーティングした分解メディアを用いて、350～750℃で 0.5h 間 CFRP リサイクル処理(分解処理)した結果を示す。表中には、光学顕微鏡像および SEM 観察像を示す。長く細い形状の繊維以外の部分(白い部分など)は、繊維を保持しているマトリックス樹脂(エポキシ樹脂)部分で、熱分解されずに、残った部分である。350℃の処理では、カーボン繊維がまだ観察されず、樹脂で全体的に覆われた状態で、分解不十分な状態である。450～750℃の処理では、炭素繊維の一本一本が明確に確認でき、樹脂分も残ってはいないが、高温処理になるほど樹脂量は減っている。650～750℃近辺が、炭素繊維が最も鮮明で、樹脂量も最も少なかった。一般に、炭素の酸化温度は、大気中では 500～600℃との報告<sup>7)</sup>がある。750℃では、炭素繊維の酸化が問題となると思われるので、本実験の中では、650℃が最も適切な分解温度と判断した。


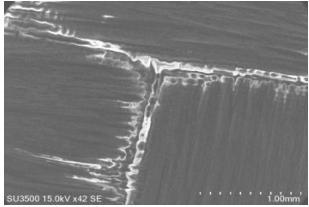
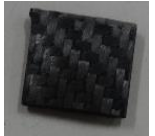
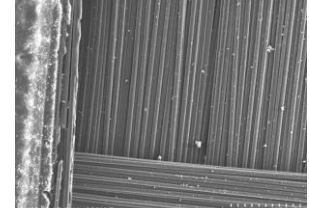

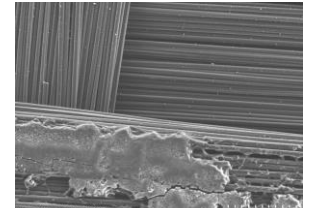

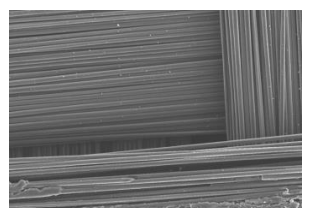
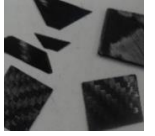
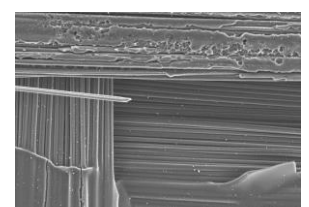
#### 3-2 CFRP リサイクルの各種分解メディアによる影響

表 6 に、リサイクル分解処理を 650℃×0.5h 一定とし、分解メディアの種類を変化させて、分解処理を行った結果の一覧を示す。

全体的に見通すと、いずれも炭素繊維の原形がしっかり確認でき、繊維の損傷もほとんど見受けられない。改良を加えれば、本方法での炭素繊維のリサイクルも技術的には可能と思われる。ただ、650℃においても樹脂分がわずかに残り、このわずかな部分の除去方法が課題となる。特に  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、Ti 系は、コーティング処理したものを含めて、残量している樹脂量が多かった。 $\text{TiO}_2$  系と分解メディアを用いず回転しながら空气中で加熱したもの(試料 None-650)は、炭素繊維の形状もしっかり残り、残留樹脂量も少なかった。分解メディアを用いなくても良好な結果であったことは意外な結果であり、加熱するだけでも十分な効果が得られることを示していると思われる。

表 7 に、アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  コーティングした  $\text{TiO}_2$  分解メディアを用いた 350℃の実験( $\text{TiO}_2(\text{r})$ -Coat $\text{TiO}_2(\text{a})$ -350)の詳細分析結果(SEM 像、組成の面分析、ライン元素分析結果)を示す。C と O の面分析結果像から、C と O は SEM 像と対比すると、共に表

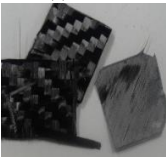
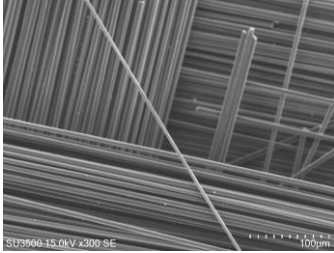

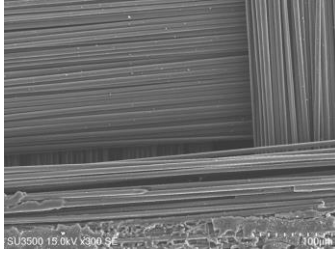
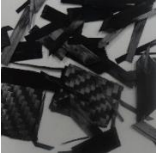
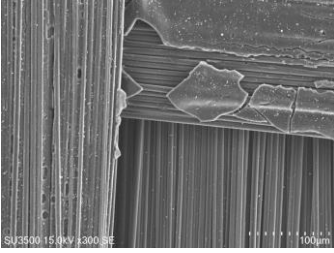
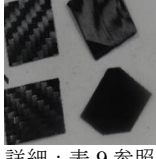


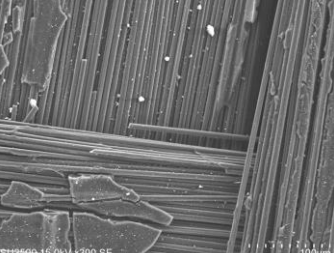

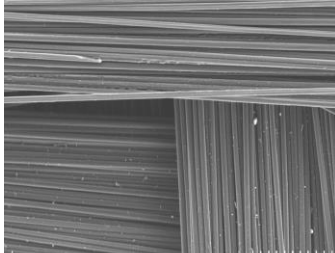
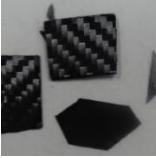
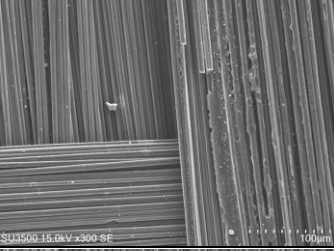

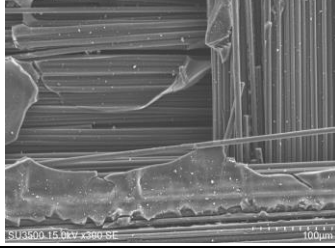

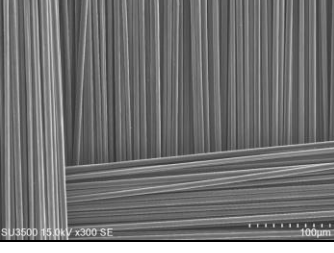

表 5  $\text{TiO}_2$  アナターゼコーティング処理の分解メディアを用いた CFRP のリサイクル処理における温度による変化  
(分解メディア：アナターゼ型  $\text{TiO}_2$ 、各 60 g)

試料名 及び リサイクル熱処理 光学顕微鏡写真像	リサイクル処理後 の SEM 観察像
$\text{TiO}_2(\text{r})$ - Coat $\text{TiO}_2(\text{a})$ -350  350℃×0.5h 	 詳細：表 7 参照
$\text{TiO}_2(\text{r})$ - Coat $\text{TiO}_2(\text{a})$ -450  450℃×0.5h 	
$\text{TiO}_2(\text{r})$ - Coat $\text{TiO}_2(\text{a})$ -550  550℃×0.5h 	
$\text{TiO}_2(\text{r})$ - Coat $\text{TiO}_2(\text{a})$ -650 650℃×0.5h 	 詳細：表 8 参照
$\text{TiO}_2(\text{r})$ - Coat $\text{TiO}_2(\text{a})$ -750  750℃×0.5h 	

面残留樹脂部分の C と O の像であり、全的に樹脂で覆われていることが分かる。ライン分析の結果から、大部分は C 元素であるが、樹脂中には、O、Ti 成分などが残留していることを示している(マトリックスのエポキシ樹脂には O 元素が成分として含まれている)。

表 8 に、 $\text{TiO}_2$  メディアを用いた 650℃の実験( $\text{TiO}_2(\text{r})$ -Coat $\text{TiO}_2(\text{a})$ -650)の詳細分析結果を示す。

表 6 各種分解メディアを用いた CFRP の分解(温度 650℃×時間 0.5h 一定)

分解メディア	球状顆粒焼成品(コーティング処理なし) (表面, 素材そのもの)	球状焼成後 TiO <sub>2</sub> コーティング処理 (表面アナターゼ型 TiO <sub>2</sub> )
TiO <sub>2</sub> ルチル 型ボール 60g	TiO <sub>2</sub> (r)-650  	TiO <sub>2</sub> (r)- CoatTiO <sub>2</sub> (a)-650  詳細: 表 8 参照 
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ボール 90g	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -650  	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - CoatTiO <sub>2</sub> (a)-650  詳細: 表 9 参照 
ZrO <sub>2</sub> ボール 180g	ZrO <sub>2</sub> -650  詳細: 表 10 参照 	ZrO <sub>2</sub> - CoatTiO <sub>2</sub> (a)-650  
Ti ボール 100g	Ti-650  	Ti- CoatTiO <sub>2</sub> (a)-650  詳細: 表 11 参照 
メディアなし 0g	None-650  	

SEM 像から, 樹脂がなく炭素繊維がはっきり見える部分と樹脂で表面が覆われている部分が混在しているが, 面分析の結果より炭素繊維の部分には高濃度の C が観察され, O 元素は観察されていない. O 元素は, 樹脂で覆われた部分のみである. ライン分析結果を見ると, 繊維が露出している部分では C が安定して観察されているが, 樹脂の部分では, 上下の濃度変化が激しい. 表面の凹凸が激しいためと思われる. Ti は, 樹脂部分で観察されるが, 炭素繊維部分では観察されない.

表 9 に, アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> コーティングした Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 650℃の実験(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoatTiO<sub>2</sub>(a)-650)の詳細分析結果を示す. 面分析の結果を見ると, 表面には樹脂がかなり残った状態であり, 樹脂部分には多くの C, O, Al 成分が含まれていることが分かる. 炭素繊維の部分では, C が多く, O, Ti 元素量は少ない.

表 10 に, ZrO<sub>2</sub> 分解メディアを用いた 650℃の実験(ZrO<sub>2</sub>-650)の詳細分析結果を示す. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合と同じく, 樹脂部分には C, O が含まれている. Zr については, 樹脂部分にも残っていない. 表面に粉粒の形状の



表 7  $\text{TiO}_2(\text{r})\text{-CoatTiO}_2(\text{a})\text{-350}$  試料の詳細分析

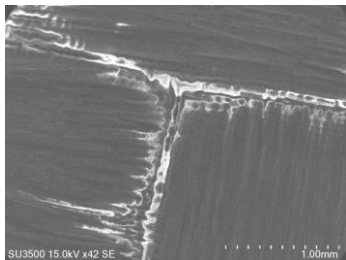
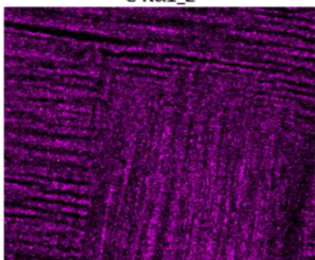
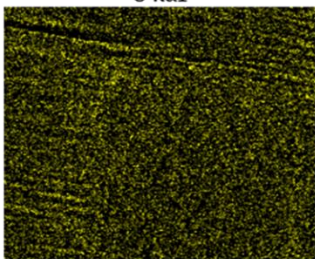
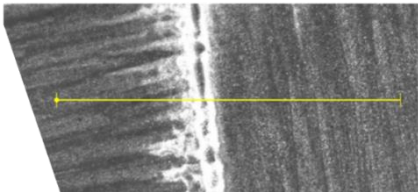
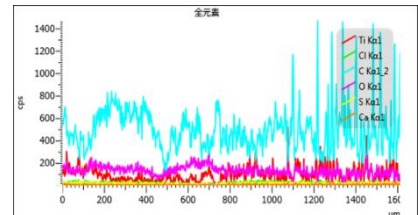
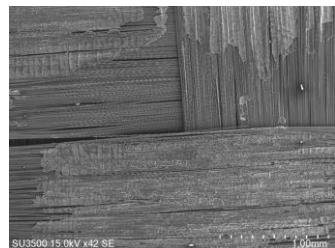
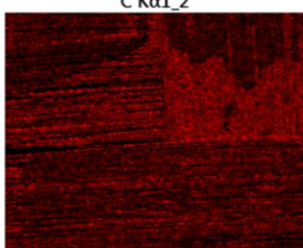
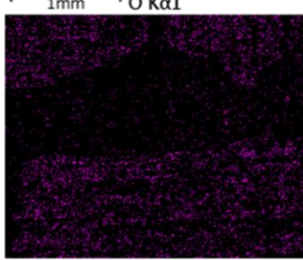
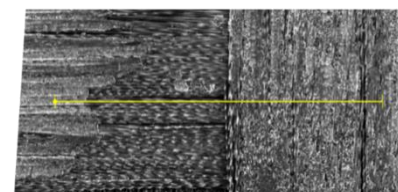
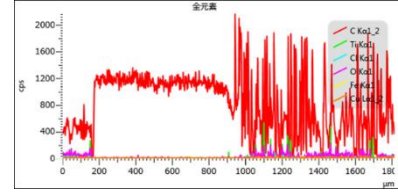
SEM 像	元素の面分布図	元素のライン分析
	<p>C Kα1_2</p>  <p>O Kα1</p> 	  <p>C : 水色, O : ピンク, Ti : 赤, Cl : 緑, S : 黄 Ca : 橙</p>

表 8  $\text{TiO}_2(\text{r})\text{-CoatTiO}_2(\text{a})\text{-650}$  試料の詳細分析

SEM 像	元素(C, O)の面分布図	元素のライン分析
	<p>C Kα1_2</p>  <p>O Kα1</p> 	  <p>C : 赤, O : ピンク, Ti : 緑,</p>

$\text{ZrO}_2$  メディアが残っている。

表 11 に金属 Ti 分解メディアを用いた  $650^\circ\text{C}$  の実験 ( $\text{Ti-CoatTiO}_2(\text{a})\text{-650}$ ) の詳細分析結果を示す。この場合は  $\text{ZrO}_2$  と同様に、樹脂上で O 元素が多くみられ、Ti は、樹脂の上にも、炭素繊維の上にもほとんど残っていない。ライン分析の結果をみても、同様のことが示されている。

### 3-3 CFRP リサイクルの元素分析結果

図 4 に、 $350\sim 750^\circ\text{C}$  でアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  コーティ

ングした  $\text{TiO}_2$  分解メディアを用いてリサイクル実験をした場合、リサイクル温度と C 元素濃度、O 元素濃度の関係を示す。リサイクル温度上昇に伴い、炭素濃度は 68.7 から 94.3at.% に上昇し、一方、O 元素濃度は 25.5 から 5.2at.% まで低下することが分かった。 $650\sim 750^\circ\text{C}$  では、91.5~94.3at.% の炭素濃度であるから、大部分の樹脂成分を除くことができる温度と言える。さらに性能を向上させるためには、 $\text{TiO}_2$  よりももう一段分解促進できる分解メディアを開発すること、

表 9  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoatTiO}_2(\text{a})\text{-650}$  の詳細分析

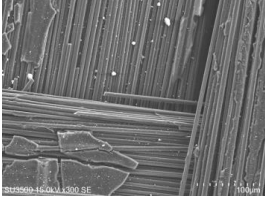
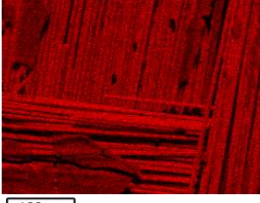
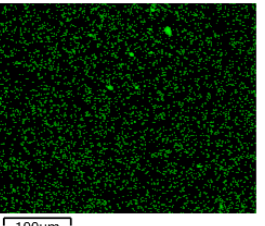
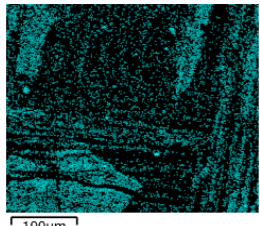
SEM 像	元素(C, O)の面分布図
	
	

表 10  $\text{ZrO}_2\text{-650}$  の詳細分析


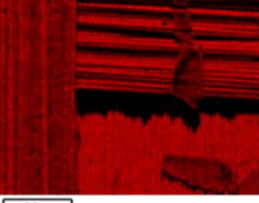
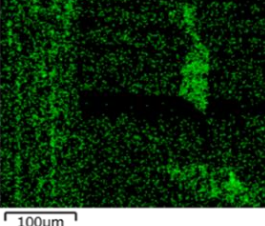
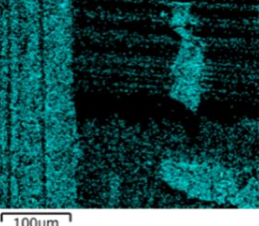
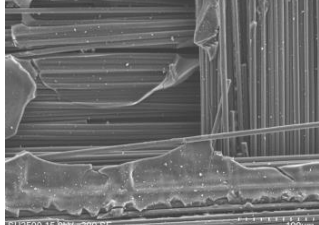
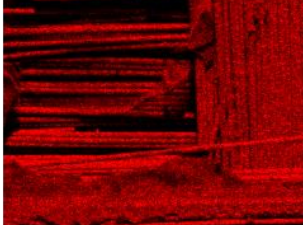
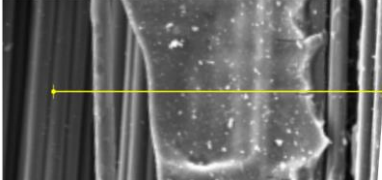
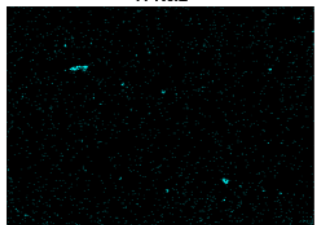
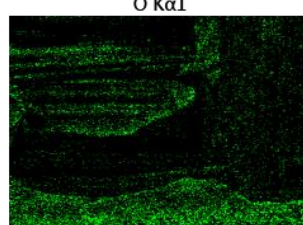
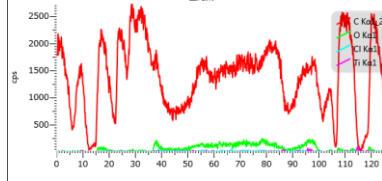
SEM 像	元素(C, O)の面分布図
	
	

表 11  $\text{Ti-CoatTiO}_2(\text{a})\text{-650}$  の詳細分析

SEM 像	元素(C, O)の面分布図	元素のライン分析
		
		

C : 赤, O : 緑, Ti : ピンク

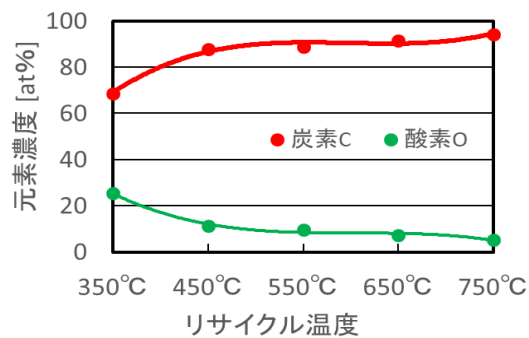


図 4 アナターゼ型  $\text{TiO}_2(\text{a})$  コーティングした  $\text{TiO}_2$  分解メディアを用いたリサイクル温度に対する CFRP の C および O 元素含有量の変化

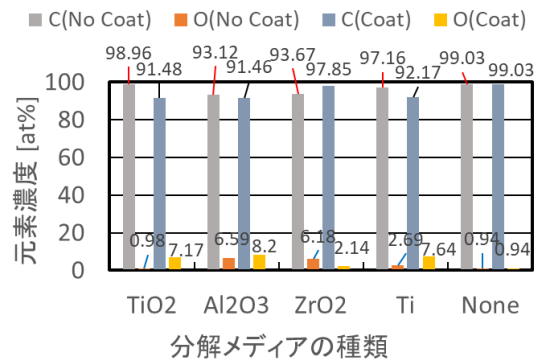


図 5 CFRP リサイクルの C および O 元素濃度に及ぼす分解メディアの影響(650°C×0.5h)

円筒缶内に空気やガスを送り込んで分解効率を高めること、などの工夫が必要と思われる。

図5に、CFRP リサイクルの C および O 元素濃度に及ぼす分解メディアの影響を示す。具体的には、650℃で 0.5h 間、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Ti および分解メディアなし(None)の場合に対し、さらにそれぞれにつきアナターゼ TiO<sub>2</sub> コーティング処理を行わない場合と行った場合の両方について、元素濃度を調べたものである。即ち、各分解メディアに対し 4 つの元素分析結果を行い、前半分の 2 つは、焼成後のメディアをそのまま用いてリサイクル処理した C および O 元素濃度、後半分の 2 つは、さらにアナターゼコーティングを行ったメディアを用いてリサイクル処理した C および O 元素濃度を示す。

いずれの場合も、C 元素濃度は 91.4at.% 以上、O 元素濃度は 8.2at.% 以下になったが、特に良好であったのは、None(分解メディアなしの None-650)の場合と TiO<sub>2</sub> のコーティングなし(即ちルチル型 TiO<sub>2</sub>)の場合であり、共に C 元素濃度約 99%、O 元素濃度約 1% 程度であった。リサイクル原理や文献などから、アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> コーティングした分解メディアが最も良好な結果が得られると予想していたが、本方法での実験では、異なる結果となった。

#### 4. 総 括

CFRP から、リサイクル処理によりカーボンファイバを回収する実験を行った。円筒缶に CFRP 小片と分解メディアを入れ、650℃で 0.5h 間、毎分 12 回転で回転保持し、分解を促進させた。分解メディアは、球状成形後焼結した TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Ti および分解メディアなし(None)を用いた。分解メディアは、これらの球状焼結品、および、これらの各メディアにアナターゼ TiO<sub>2</sub> 型コーティングを行ったものも用いた。リサイクル結果は、SEM 観察、元素分析、ライン元素分析で評価した。

その結果、良好であったのは、ルチル型 TiO<sub>2</sub> の場合(即ち TiO<sub>2</sub> のアナターゼ型コーティングを行っていない場合、本文中の実験記号 TiO<sub>2</sub>(r)-650)と None(分解メディアなし、本文中の実験記号 None-650)の場合であり、共に C 元素濃度約 99%、O 元素濃度約 1% であった。回収した炭素繊維も形状が崩れず、良好であった。

#### 参 考 文 献

- 1) 加茂徹：炭素繊維強化プラスチック(CFRP)のリサイクルの現状と課題。廃棄物資源循環学会誌, Vol.29, No.2, pp.133-141(2018.2)
- 2) Chun Pei, Pi-yu Chen, Si-Cheng Kong, Junlin Wu, Ji-Hua Zhu, Feng Xing: "Recyclable separation and recovery of carbon fibers from CFRP composites: Optimization and mechanism", Separation and Purification Technology, Vol.278, No.119591(2021.12)
- 3) Takuma Hanaoka, Hiroki Ikematsu, Suguru Takahashi, Natsuki Ito, Noriaki Ijuin, Hiroyuki Kawada, Yoshihiko Arao, Masatoshi Kubouchi: "Recovery of carbon fiber from prepreg using nitric acid and evaluation of recycled CFRP", Composites Part B, Vol.231, No.109560(2022.2)
- 4) 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡部俊也:「光触媒のしくみ」, pp.64-84, 日本実業出版社(2000.10)
- 5) 化学大辞典編集委員会編:「化学大辞典 1」, pp.391-392, 共立出版(2001.9)
- 6) 堀口勝三, 森山実, 多田晃, 松峯拓郎: SiC-CFRP-制振金属複合材料の作製と機械的特性評価. 長野工業高等専門学校紀要, 第 56 号, 1-2(2022.6)
- 7) 望月千尋, 木村雄二: 焼成温度の異なる炭素繊維を用いた C/C 複合材料の酸化劣化特性ならびに強度特性の評価. 材料, Vol.49, No.8, pp.892-898 (2000.8)