

II-1 NO_x分解建材の試作

1. NO_x分解建材の試作

NO_x分解建材の試作は、チタン触媒原材料、ガラス・タイル及び塗料メーカー等を対象として説明会を開催し、協力依頼を行った。

各企業の技術開発レベルが大きく異なることから、それぞれの企業が限られた期間内で製作可能な材料とし、提供する材料の規格だけ指定した。また、依頼と同時に、それぞれの企業における光触媒技術とNO_x浄化建材への取り組み状況をアンケート方式で把握した。

市場に流通している光活性の強い二酸化チタン（通常、結晶構造がアナターゼタイプで比表面積が大きい非常に微細な粉体（粒径10nm程度）が多い。以下、本報告書においては「酸化チタン」もしくは「TiO₂」と表記する。）を活用している建材が多く、基材への

TiO₂粒子の固定化方法は以下のものに分類された。

- ① 焼結固定法
- ② TiO₂粉末溶射法
- ③ 無機質バインダーによる固定法
- ④ 有機質バインダーによる固定法
- ⑤ 金属チタン表面処理法

なお、試作建材の技術資料（基材、光触媒の品番、触媒層の形成方法、バインダーの混合比など）については、企業秘密に係わることから、本調査では提出を求めなかった。

したがって、形状や素材等の情報から種類分けを行った。なお、提供された試作建材のサイズはW：50mm×L：100mmの長方形（タイルを想定）で、試験用反応容器の形状を考慮して、厚みは5mm以下、5mm、15mmの3段階を指定した。

2. 提供されたNO_x浄化建材

(1) 参画企業のNO_x浄化建材開発状況

提供された試作建材は、一部にはよく似た基材やバインダーを使用していたが、多くは各企業各様であった。各企業における建材の開発状況は表2.1のとおりであった。

調査時点（平成7年11月末）では、参画企業の半数以上（13社）がNO_x浄化建材の⑤試作段階をクリアしており、既に⑥実証段階もしくは⑦商品化の前段階

表2.1 企業におけるNO_x浄化試作建材の提供状況と開発段階

建材の提供 開発の段階	①平成7年 年末には試作 建材の提供が 可能	②平成8年 当初には試作 建材の提供が 可能	③平成8年 夏頃には試作 建材の提供が 可能	④平成8年 年度内に実用 建材の提供が 可能	⑤試作建材 の提供は無理	合計 複数 回答
①情報収集の段階	1	—	—	—	—	1
②方向性の模索段階	—	—	—	—	—	0
③可能性の追求段階	3	1	1	—	—	5
④研究開発に着手段階	4	3	1	—	—	8
⑤浄化建材の試作段階	11	—	2	1	—	14
⑥浄化建材の実証段階	3	—	1	—	—	4
⑦商品化の前段階	3	—	—	—	—	3
⑧その他	1	—	—	—	—	1
合 計（複数回答）	26	4	5	1	0	36

*:アンケート調査結果（回答企業数29）より

の企業は4社であった。一方、試作段階以前の企業も5社あり、既存技術の経験を基にした試作建材を提供していた。

(2) 試作建材の提供状況

アンケート調査では試作建材（テストピース）の提供は、22社と予想されたが、内1社については試験開始日に間に合わなかった。また、試作建材の提供については、最も性能の良い試料1種類と指定したが、性能検査体制が整っていない企業も多かったことから、複数の提供を希望した企業についても、受け入れることとした。

この結果、提供企業21社のうち7社から2,3試料が提出されたので、試作建材の総数は合計31試料となった。

(3) 試作建材の性状

1) 試作建材の種類

試作建材に添付された性状ラベル（社内名、形状、

ベース材の材質、ベース材の厚み、触媒層の厚み、接着方法、触媒の種類、添加物、バインダーの材質、建材の用途など）と表面の質感等から建材を分類し、表2.2に示した。

2) ベース材と光触媒の種類等

ベース材はガラス、アルミ、鉄板、スレート板、タイルなど様々であった。特異なものとしてはチタン材、フライアッシュ無機材料、塩ビ板及びポリカーボネイト板などがあった。

また、全ての試料が、二酸化チタン触媒を光触媒として使用していた。また、一部の試料は、二酸化窒素の吸着効率を良くするために活性炭が添加物として混合されていた。

3) 触媒の固定方法と層厚

触媒の固定方法で最も多かったのは焼き付けや塗料等と混合した塗装・塗布で、触媒層の厚さは0.1 μm の極薄から15mmであった。

表2.2 試作建材の種類と対応建材の番号

建材の種類	略記	提供試料数	対応建材の番号 (企業No- 試料No)	建材名称 (通称等)
ガラス系建材	Gl	3	1-1, 1-2, 12-1	防汚硝子, 焼付透明ガラス
セメント系建材	Cm	4	3-1, 6-2, 15-2, 17-1	セメント成型板, 石膏
セラミック系建材	Cr	3	13-1, 13-2, 21-1	光触媒ホーロー
タイル系建材	Ti	4	7-1, 10-1, 10-2, 20-1	外装タイル, 防菌タイル
無機樹脂系建材	In	3	5-2, 16-1, 18-1	無機系樹脂塗布, 積層板
有機樹脂系建材	Or	4	6-1, 9-1, 14-1, 15-1, 18-2	フッ素樹脂塗布, 樹脂シート
無機系塗料建材	Pa	6	2-1, 4-1, 6-3, 11-1, 22-1, 22-2	無機系焼付塗装, 塗料塗布
金属素材建材	Me	1	5-1	表面酸化処理チタン
その他建材	Ot	2	9-1, 12-2	酸化チタン施工パネル
分類不能	Un	1	8-2	
合計		31		

※:以下建材の種類は略記号で表す。

表2.3 バインダーの材質、固着方法および触媒層の厚み

バインダーの材質	試料数	主な固着方法	触媒層の厚み (mm)	備考
酸化チタンのみ	9	焼付, ディップ焼付, 塗布	0.0001 ~ 0.02	
セメント	4	塗布, 一体成型, 石膏	0.1 ~ 15	
無機質樹脂	8	塗装, 塗布, 焼付, 熱硬化	0.001 ~ 1	
有機質樹脂	4	塗布, 混合シート	0.005 ~ 2	
無機質 (ホーロー)	3	ホーロー処理, ディップ焼付	0.0005 ~ 0.1	
無回答	3	焼付, 固結焼付	0.0005 ~	釉薬等

酸化チタンを焼き付け加工したものは、ゾルゲル法等によるディップコーティングで $0.1\mu\text{m}$ 、塗料と混合して塗布した材料で 0.2mm であった。(表 2.3)

また、アルキルシリケート系無機質の塗料等で塗装、塗布し、焼き付け(熱硬化)したものについては $0.001\sim 1\text{mm}$ と焼き付け加工に比べて若干厚くなっていた。なお、セメントを用いたものの触媒層は、最も厚く $0.1\sim 15\text{mm}$ となっていた。

4) 建材の用途と社内試験

企業が用途先として想定しているものは、複数回答であるが、本調査の開発目標である外装材が最も多く(17試料)、次いで、内装材(10試料)となっていた。その他の用途としては、防音壁、舗装用ブロックなどが上げられていた。

社内試験を実施しているものは、 NO_x 除去試験が7試料、その他の試験が5試料であった。

II-2 NO_x 分解性能の基礎調査

1. NO_x 分解性能試験

(1) 調査場所

1) 調査場所の位置

NO_x 浄化建材の性能試験は、大阪府東大阪市荒本北の府道大阪中央環状線中央分離帯の府有地にある大阪府の「土壌による大気浄化システム」実験場内で行った。(図 2.1)

現地の道路状況は、大阪中央環状線(片側5車線の計10車線)と中央分離帯上に高架の近畿自動車道(6車線)が南北に併走しており、実験場のすぐ北側は片側3車線の東西道路と交わるトラックターミナル入口の交差点となっている。

現地付近における平日の12時間(7~19時)の交通量は、大阪中央環状線が小型車60,121台、大型車18,516台の計78,637台、近畿自動車道が小型車41,303台、大型車13,896台の計55,199台となっていた。(平成6年度 道路交通センサス)

2) 調査場所周辺の大気汚染状況

実験場所に最も近い大気汚染常時測定局(自動車排出ガス測定局)である東大阪市公害監視センター局における過去10年間の大気汚染物質濃度の推移は表 2.4 に示すとおり、二酸化硫黄、一酸化窒素、非メタン炭化水素及び浮遊粒子状物質は、近年ほぼ横這い、一酸化炭素濃度は低下傾向を示していたが、二酸化窒素濃度は上昇傾向にあり、平成5年度、6年度と2年連続して環境基準を超えている。

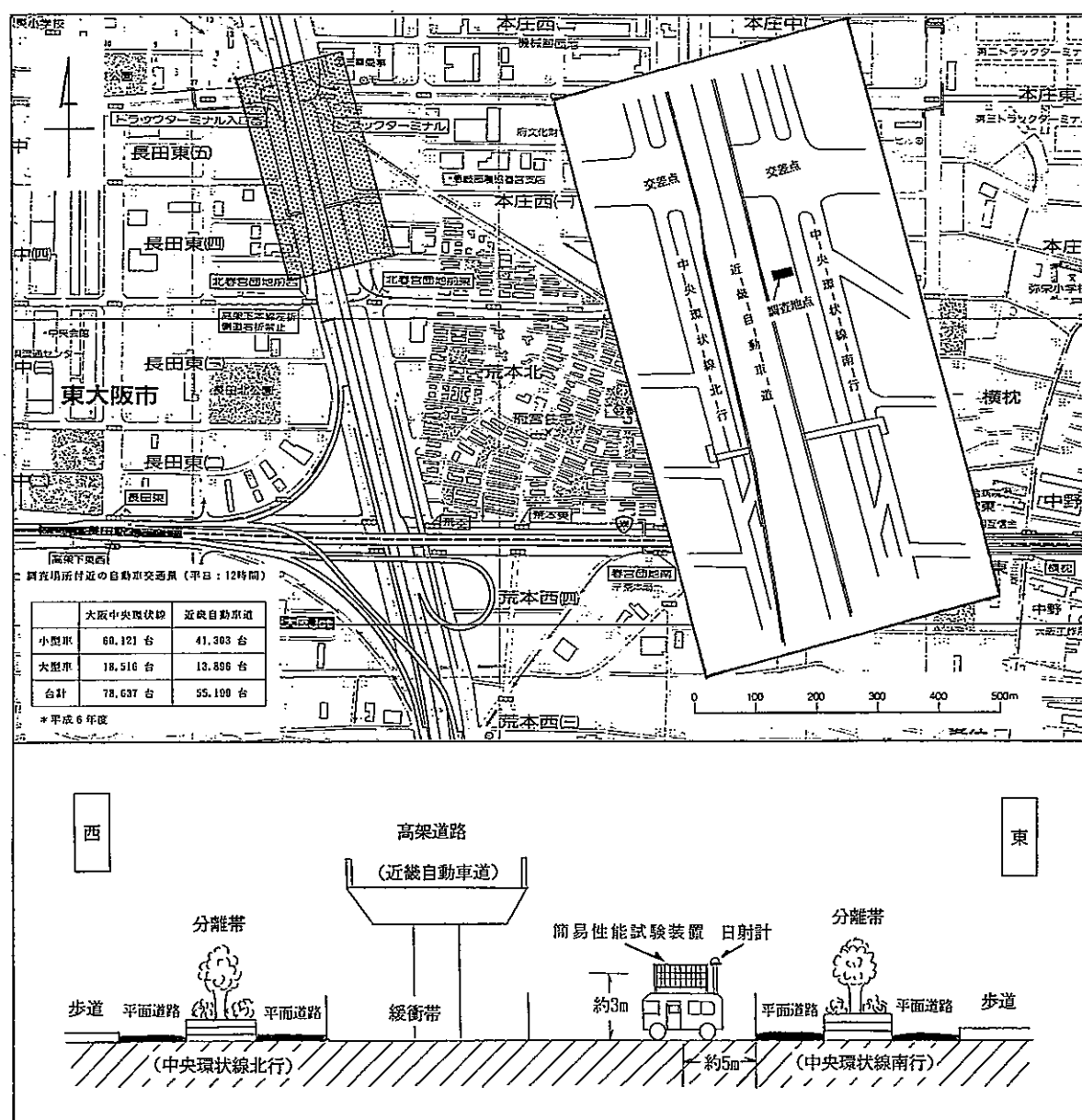


図 2.1 実験場所の位置

(2) 建材の曝露試験

提供を受けた試作建材が、当初予定していた試料数を大幅に上回ったことから、短期曝露実験により、建材から水で溶出される硝酸イオン等の量（以下「脱離量」という）を調査し、この結果に基づいて後の通気試験に用いる試作建材の選定を行うこととした。

なお、全ての試作建材については長期曝露を行い、短期曝露と同様、脱離量の把握を行った。

1) 曝露試験装置

提供を受けた試作建材をすべて同時に道路沿道大気中に曝露するため、図 2.2 に示すような装置を組み立てた。試作建材は裏側にフックをつけ、5 cm 角のネット上にフックを曲げて固定した。

紫外線透過性フッ素樹脂フィルムは、十分な通気性、防雨性、受光性を保つように試作建材から約 10 cm の空隙を持たせることとした。

表 2.4 出来島小学校局における大気汚染物質濃度（年平均値）の推移

年度	二酸化硫黄 (ppm)	一酸化窒素 (ppm)	二酸化窒素 (ppm)	一酸化炭素 (ppm)	総有機炭素 (ppmC)	微粒子 (ppmC)	溶剤蒸気 (mg/m ³)
平成元	0.022	0.137	0.053 (0.082)	2.0	0.79	2.66	0.078
2	0.021	0.129	0.052 (0.079)	2.0	0.75	2.62	0.078
3	0.012	0.078	0.045 (0.077)	1.5	0.67	2.55	0.060
4	0.014	0.090	0.048 (0.079)	1.5	0.63	2.50	0.059
5	0.011	0.079	0.042 (0.077)	1.4	0.59	2.46	0.054
6	0.010	0.073	0.043 (0.072)	1.2	0.55	2.41	0.056
7	0.010	0.079	0.047 (0.072)	1.3	0.58	2.47	0.057
8	0.009	0.073	0.048 (0.075)	1.1	0.58	2.46	0.058
9	0.007	0.065	0.046 (0.073)	1.0	0.43	2.26	0.054
10	0.006	0.055	0.044 (0.073)	1.0	0.42	2.26	0.052

注) 二酸化窒素の()内は日平均値の年間98%値を示す。

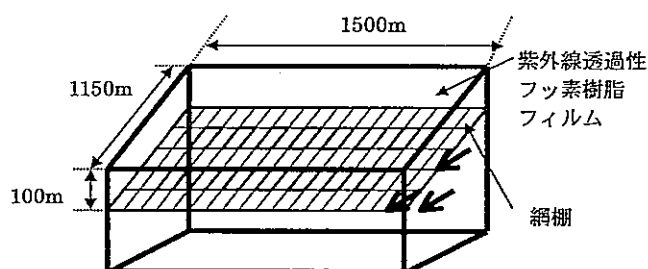


図 2.2 曝露試験装置（模式図）

2) 曝露試験期間

曝露期間の設定については、試作建材を用いて、一般環境中で予備調査を行い、道路の交通量等を考慮し2日間とした。

曝露試験の期間はそれぞれ以下に示すとおりである。

- ・短期曝露 平成8年1月11日(木)～1月19日(金)の2日間
- ・長期曝露 平成8年1月25日(木)～2月16日の23日間

3) 曝露試験方法

それぞれの試作建材は、曝露試験用として2枚、空試験用として1枚を使用した。

①試作建材の洗浄

曝露試験時における試作建材の前洗浄、空試験、洗浄の操作フローを図2.3に示した。

洗浄操作は、降雨を想定して、スポイドを用いて触媒塗布面の上端から蒸留水で洗浄した。

なお、曝露試験は、蒸留水を用いて湿らせ、降雨直後の状態を想定して実施し、試作建材は、試

作建材1枚ずつをキムワイプに包んだ後、遮光性密閉袋に入れて運搬し、冷暗所に保管した。

②NO_x脱離量の測定

NO_xの脱離量は、図2.3に示す洗浄操作を行って得られた洗浄液をイオンクロマトグラフ分析により亜硝酸、硝酸イオンを定量、1日の1m²当たりの二酸化窒素量 (mg-NO₂/m²・d) として算出した。なお、表2.5にイオンクロマトグラフの分析条件を示した。

③通気試験に用いる試作建材の選定

2回の短期曝露において、脱離量の多いものが、総合的にNO_x除去能力と降雨による触媒活性の回復能力の両方を兼ね備えているものとし、さらに、建材の種類および用途を考慮して通気試験に用いる試作建材を選定した。

(3) 曝露試験結果

1) ブランク値および洗浄方法の検討

①ブランク値の検討

試作建材に含まれる硝酸イオンは、その性能を判断する上で重要なファクターとなることから、

表 2.5 イオンクロマトグラフ分析条件

分 析 装 置		分 析 条 件	
メーカ	ダイオネックス社	分離カラム	ダイオネックス
機種	QIC-2		AS4A 4x250mm
検出器の方式	サリダー方式導電率	溶 離 液	1.8mmol Na_2CO_3
クロマトバック	島津 C-R3A		1.7mmol Na_2HCO_3
測定レンジ	レンジ 30	再 生 液	0.025N H_2SO_4
		流 速	15ml/10min

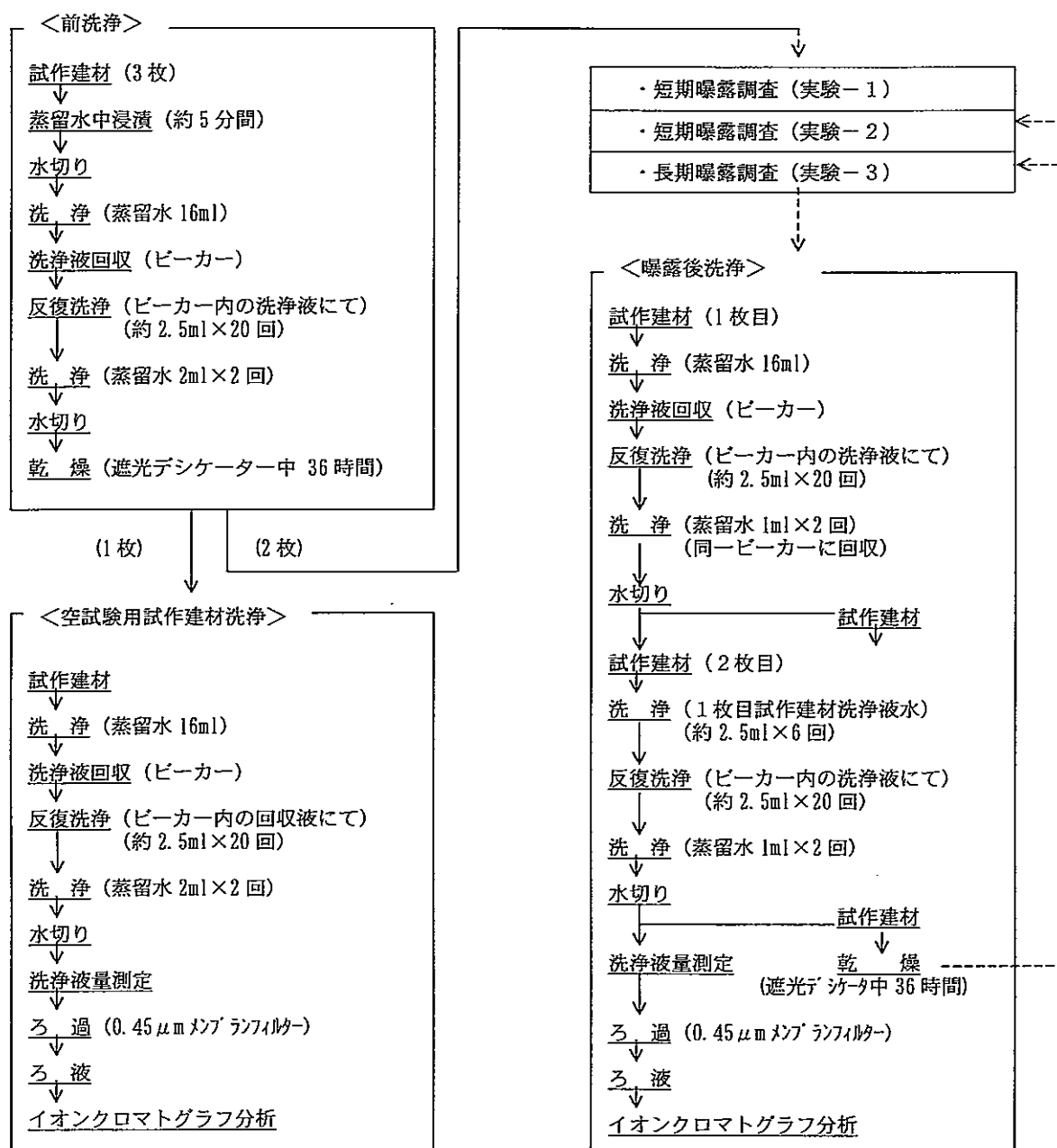


図 2.3 洗浄操作フロー

事前に洗浄操作で流出される量を把握し表 2.6 に示した。

なお、洗浄に用いた蒸留水 (20ml) は、ほとんどの建材で 95% 以上回収されたが、一部の試料では洗浄時の吸水率が 60% となっていた。

2) 洗浄方法の検討

試作建材から洗浄により溶出される NO_x 量について、洗浄方法を変えて脱離量を測定した。

使用した建材と洗浄方法は以下のとおりである。

(ア) 通気試験と同じ洗浄方法の繰り返し; [8-1], [10-2], [14-1]

(イ) 蒸留水に 24 時間、浸漬洗浄 (2 回繰り返し); [1-1], [3-1], [18-1], [21-1], [22-1]

① 繰り返し洗浄による脱離量の変化

表 2.7、図 2.4 に示すとおり、有機系樹脂 (テフロン) 系の試験建材 [14-1] は洗い流すだけでは十分に硝酸イオンが溶離されないことが明

らかとなった。

しかしながら、塗料系 [8-1] やタイル系 [10-2] の材料については 1 回の洗浄操作で 99% 以上が回収されていることが明らかとなった。

② 浸漬洗浄による脱離量の変化

表 2.8 に示すように、浸漬洗浄を行った 5 種の試作建材の内、ガラス [1-1], セラミックス [21-1] は、流水による初めの洗浄で総溶出量の 97% 以上が脱離されており、無機系樹脂 [18-1] は 87% が脱離されていた。

しかしながら、セメント [3-1], 塗料 [22-1] については、浸漬洗浄による脱離量は流水による初めの洗浄量の 1~2 倍量となっていた。

以上、有機系樹脂 [14-1] は、分解された NO_x は建材から溶出されにくく、洗浄方法によって脱離量 (浄化能) の判定に大きく影響を及ぼすことが明らかとなったが、他の建材ではおおむね今回の洗浄方法で問題はないものと考えられた。

表 2.6 試作建材のブランク値

検体 No.	区分	建材としての形状	洗浄水回収液量 (ml)		ブランク値 (mg/m^2)	
			曝露試験	通気試験	曝露試験	通気試験
1-1	Gl	焼き付け曇りガラス板	19.5	20	0.42	0.37
1-2	Gl	焼き付け透明ガラス板	19.5	-	0.19	-
2-1	Pa	無機系塗料塗装 (アルミ板)	19	-	0.13	-
3-1	Cm	セメント塗布 (スレート板)	19	19.5	0.25	0.36
4-1	Pa	無機系塗料焼付塗装 (ガラス)	20	-	0.22	-
5-1	Me	表面酸化処理チタン鋼板	20	-	0.10	-
5-2	In	無機系樹脂コーティング (チタン板)	20	-	0.18	-
6-1	Or	活性炭添加フッ素樹脂塗布 (スレート板)	20	19.5	0.07	0.22
6-2	Cm	活性炭添加セメント塗布 (スレート板)	20	18.5	3.44	3.89
6-3	Pa	活性炭添加無機系塗料塗布 (スレート板)	19.5	-	72.9	-
7-1	Ti	触媒溶液塗布発泡無機質材 (タイル)	15.5	-	2.51	-
8-1	Un	触媒 (?) 塗布 (アルミ板)	20	19.8	1.19	0.42
9-1	Ot	無機系固結材焼付無機成型材	19.5	-	0.13	-
10-1	Ti	銅添加焼成タイル	20	-	1.03	-
10-2	Ti	銅添加焼成抗菌タイル	19.5	20	0.20	0.13
11-1	Pa	無機系塗料塗装 (フレキシブルボード)	19	19	0.20	0.31
12-1	Gl	焼き付け透明ガラス板	20	19.5	0.07	0.18
12-2	Ot	焼き付け透明ステンレス板	20	-	0.30	-
13-1	Cr	金属添加ホーロー処理 (鉄板)	20	-	0.11	-
13-2	Cr	ホーロー処理 (鉄板)	20	-	0.11	-
14-1	Or	有機系樹脂シート (塩ビ板接着)	20	19	1.07	0.59
15-1	Or	有機系樹脂熱圧着 (スレート板)	20	-	0.58	-
15-2	Cm	石膏塗り (スレート板)	18	-	0.28	-
16-1	In	無機系塗料塗装 (積層板)	20	20	7.06	2.11
17-1	Cm	セメント成型板	18.5	18	0.26	0.18
18-1	In	活性炭添加無機系樹脂塗布 (スレート板)	19	19.5	1.30	0.24
18-2	Or	有機系樹脂塗布 (ポリカーボネイト)	20	-	0.20	-
20-1	Ti	焼成処理タイル	20	-	0.49	-
21-1	Cr	ホーロー処理 (鉄ホーロー板)	20	19.5	0.31	0.30
22-1	Pa	無機系塗料焼付塗装 (アルミ板)	20	19.8	0.35	0.06
22-2	Pa	無機系塗料焼付塗装 (アルミ板)	19.5	-	0.24	-

注) 区分: Cm: セメント, Cr: セラミックス (ホーロー), Gl: ガラス, In: 無機系樹脂, Me: 金属, Or: 有機系樹脂, Ot: その他, Pa: 塗料, Ti: タイル, Un: 不明

※: 洗浄水量は 20ml。ただし、[7-1] は 40ml。

表 2.7 繰り返し洗浄による脱離量

(単位: mg/m^2)

試料No. 回数	8-1 (塗料)	10-2 (タイル)	14-1 (有機系樹脂)
1	52.93 (99.5)	0.49 (100)	0.69 (—)
2	0.68 (0.5)	0.07 (—)	35.05 (18.7)
3	— (—)	— (—)	35.01 (18.7)
4	— (—)	— (—)	27.57 (14.4)
5	— (—)	— (—)	25.75 (13.3)
6	— (—)	— (—)	22.35 (11.2)
7	— (—)	— (—)	17.21 (8.4)
8	— (—)	— (—)	12.95 (6.0)
9	— (—)	— (—)	9.96 (4.2)
10	— (—)	— (—)	7.57 (2.9)
11	— (—)	— (—)	6.07 (2.0)
12	— (—)	— (—)	3.96 (0.8)
13	— (—)	— (—)	3.16 (0.3)
14	— (—)	— (—)	2.51 (—)
総溶出量*1	52.77 (— %)	0.30 (— %)	173.7 (— %)

注) *1: 総溶出量はブランク補正後のデータ

(ブランク値: [14-1]: 2.58, [8-1]: 0.42, [10-2]: 0.13 mg/m^2)

※: () 内は総溶出量に対する脱離量(ブランク補正後)の割合(%)

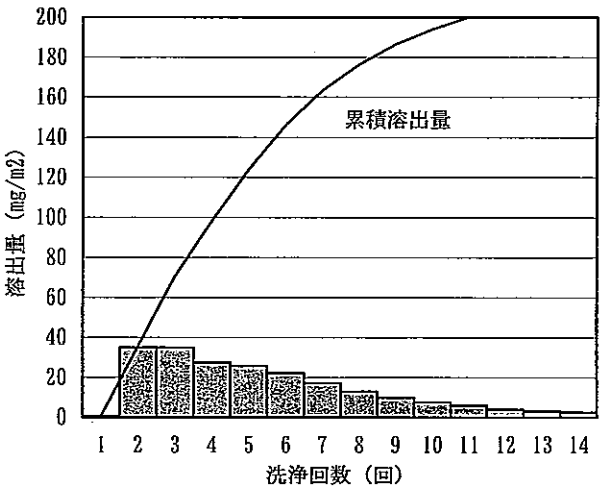


図 2.4 有機系樹脂建材 [14-1] の洗浄回数と溶出量

表 2.8 浸漬洗浄による NO_x 溶出量

(単位: mg/m^2)

項目 建材No.	洗浄溶出量*1	浸漬溶出量		総溶出量*2
		1回目	2回目	
1-1 (ガラス)	10.37 (97.7)	0.18 (—)	0.06 (—)	10.24
3-1 (セメント)	1.97 (25.8)	3.37 (48.2)	1.98 (26.0)	6.24
18-1 (無機系樹脂)	27.43 (87.5)	2.91 (8.6)	1.47 (4.0)	31.09
21-1 (セラミックス)	13.18 (98.5)	0.49 (1.5)	0.31 (0.0)	13.08
22-1 (塗料)	1.01 (51.6)	0.77 (38.6)	0.24 (9.8)	1.84

注) *1: 通気試験時の脱離量

*2: 総溶出量はブランク補正後のデータ

(ブランク値: [1-1]: 0.37, [3-1]: 0.36, [18-1]: 0.24, [21-1]: 0.30, [22-1]: 0.06 mg/m^2)

() 内は総溶出量に対する溶出量(ブランク補正後)の割合(%)

3) 曝露試験結果

試作された NO_x 浄化建材各 2 枚を同じ条件下の道路沿道直近の大気中で、短期曝露調査として約 2 日間×2 回及び長期曝露調査として約 3 週間×1 回、計 3 回行った曝露試験結果について述べる。

①曝露試験期間中の気象条件等

調査期間中の道路沿道での気象条件は、表 2.9 に示す通りである。

気温は -0.9°C から 20.3°C まで 20°C 以上の差があり、湿度は 20% 台から降雨時の 99% の範囲にあった。また、後期の短期曝露実験時は、前期の短期曝露実験及び長期曝露実験時に比べ、日射量は半分程度と少なく、降雨と曇天が多い気象条件になっ

ていた。

また、曝露調査期間中の NO_x 濃度は $0.061 \sim 1.100 \text{ppm}$ と大幅に変動しており、その約 8 割が一酸化窒素で、二酸化窒素濃度の平均値は 0.060ppm 程度であった。

②試作建材による NO_x 分解量

試作建材 31 試料の NO_x 分解量を NO_x 脱離量 (1 日 1m^2 当たり) で整理し、表 2.10 に示す。

短期曝露における NO_x 脱離量は、 $0 \sim 29.9 \text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ の範囲にあり、脱離量が $1.0 \text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 以下の材料では、短期間では浄化性能が把握できなかった。

また、降雨を想定して蒸留水で濡らした状態か

表 2.9 曝露試験期間中の道路沿道の気象条件項目

項目 実験No	曝露期間	曝露時間 (時間)	区分	気温 (℃)	湿度 (%)	日射量 (mW/cm ² ・ d)	窒素酸化物濃度 (ppm)		
							NO	NO ₂	NO _x
実験-1	1/11 16:30 ～	66.07 ～	最小	2.1	25	225.9	0.066	0.040	0.109
	1/14 9:00 ～	66.48 ～	最大	12.3	77	303.9	0.743	0.110	0.845
			平均	6.5	55	264.9	0.285	0.066	0.350
実験-2	1/16 13:30 ～	68.32 ～	最小	3.0	47	59.4	0.047	0.040	0.088
	1/19 9:20 ～	69.62 ～	最大	13.5	89	213.4	0.572	0.092	0.664
			平均	6.9	67	136.4	0.279	0.064	0.343
実験-3	1/25 19:45 ～	552.50 ～	最小	-0.9	27	130.0	0.027	0.014	0.061
	2/16 19:20 ～	552.87 ～	最大	20.3	99	380.0	0.961	0.184	1.100
			平均	4.9	57	260.1	0.234	0.064	0.298

注) 日射量以外の測定値は土壌浄化実験施設における測定値。
窒素酸化物濃度は道路端の測定値。

表 2.10 曝露試験結果 (NO_x脱離量)

No	区分	建材としての 形状	触媒厚 mm	触媒の 固着方法	NO _x 脱離量(mg/m ² ・d)と順位					
					実験-1	順位	実験-2	順位	実験-3	順位
1-1	G1	焼き付け曇りガラス板	0.0001	焼き付け	1.97	15	4.99	6	2.17	10
1-2	G1	焼き付け透明ガラス板	0.0001	焼き付け	3.06	11	2.26	9	1.07	14
2-1	Pa	無機系塗料塗装アルミ板	<1	塗装	0.14	22	0.24	21	0.88	16
3-1	Cm	セメント塗スレート板	0.25	—	9.12	5	1.18	15	1.46	11
4-1	Pa	無機系塗料焼き付け塗装ガラス板	0.01	焼き付け	-0.01	30	0.07	26	0.16	27
5-1	Me	表面酸化処理チタン薄板	0.0002	—	0.07	27	0.17	23	0.19	25
5-2	In	無機系樹脂コートチタン薄板	0.015	—	0.13	24	0.17	22	0.27	23
6-1	Or	活性炭添加フッ素樹脂スレート	0.1	塗布	3.36	10	4.45	7	2.50	8
6-2	Cm	活性炭添加セメント塗スレート	0.1	塗布	16.8	2	5.09	5	2.73	7
6-3	Pa	活性炭添加無機系塗料スレート	0.1	塗布	-13.6*	31	-2.29*	31	-0.63*	31
7-1	Ti	結露防止塗布を施した無機質材	<0.01	塗布	0.72	18	1.04	16	0.80	17
8-1	Un	触媒塗布アルミ板	0.02	—	29.9	1	14.3	1	9.07	1
9-1	Ot	無機系樹脂材料付無機成形材	—	固結焼付け	0.15	23	0.07	28	0.14	28
10-1	Ti	耐添加炭成タイル	0.001	焼成	0.09	20	-0.01	30	0.22	24
10-2	Ti	耐添加炭成防汚タイル	0.001	焼成	0.28	19	0.30	20	0.30	22
11-1	Pa	無機系塗料塗装ギード	1	—	5.87	6	7.41	3	8.07	2
12-1	G1	焼き付け透明ガラス板	0.001	焼き付け	4.54	8	2.22	10	1.43	12
12-2	Ot	焼き付け透明ステンレス板	0.001	焼き付け	2.75	12	1.70	13	1.12	13
13-1	Cr	金属添加ホーロー処理鋼板	0.10	ホーロー処理	0.11	25	0.07	26	0.12	30
13-2	Cr	ホーロー処理鋼板	0.10	ホーロー処理	0.12	26	0.08	25	0.12	29
14-1	Or	有機系樹脂シート接着塩ビ板	1.0	—	1.20	16	0.91	17	0.48	20
15-1	Or	有機系樹脂圧着スレート板	2	熱圧着	2.53	14	1.77	12	0.88	15
15-2	Cm	石膏塗りスレート板	2	—	3.64	9	1.27	14	2.40	9
16-1	In	無機系塗料塗装鋼板	0.001	塗布	16.1	3	7.89	2	3.36	5
17-1	Cm	セメント成形板	15	一体成形	4.77	7	0.87	18	0.63	18
18-1	In	活性炭添加無機系樹脂スレート	0.1	塗布	10.2	4	3.00	8	3.39	4
18-2	Or	有機系樹脂塗布カーボナイト板	0.005	塗布	0.03	29	0.02	29	0.41	21
20-1	Ti	炭成処理タイル	0.0005	焼き付け	0.06	28	0.09	24	0.16	26
21-1	Cr	ホーロー処理鋼板	0.0005	フィッパ焼付け	2.64	13	0.85	19	0.51	19
22-1	Pa	無機系塗料塗装アルミ板	0.01	熱硬化	1.13	17	6.61	4	5.63	3
22-2	Pa	無機系塗料塗装アルミ板	0.01	熱硬化	0.17	21	2.05	11	3.05	6
曝露時間		時間(日)	—	—	65時間(2日)	68時間(2日)	約23日間			

注) No: は通気試験を行った検体

区分: Cm:セメント, Cr:セラミックス, G1:ガラス, In:無機系樹脂, Me:金属, Or:有機系樹脂, Pa:塗料, Ti:タイル,
Un:不明, Ot:その他

*: 試作建材作成時に硝酸塩が残留していたためブランク値が高くマイナス値となった

ら開始した短期曝露試験では、全ての建材で相対的に脱離量が減少しており、特に、[3-1]、[6-2]、[17-1]などのセメント系の建材は大幅に減少していた。

長期曝露における脱離量は $0\sim 9.19\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ の範囲にあり、短期曝露の60%近くに低下、触媒表面に蓄積された硝酸イオンが光触媒の活性を低下させているものと推定された。しかしながら、[11-1]、[22-1]、[22-2]などの塗料や無機系樹脂を応用した材料では、脱離量はあまり減少しておらず、逆に増加しているものもあった。

なお、種類によっては、 NO_x 分解能力が長時間持続する材料もあり、さらに長期間曝露を行うことによって触媒活性の持続性能を確認する必要がある。

③素材による NO_x 分解性能の比較

《ガラス系》 脱離量は $2.0\sim 5.0\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ の範囲にあり、長期曝露でも大きく減少しなかった。しかし、同様の表面形状を持つホーロー処理やタイルの脱離量はガラスに比べて少なかった。これは、触媒層が薄いために NO_x 分解能力が小さいものと考えられ、改良が必要である。

《セメント系》 試作建材の脱離量は $0.9\sim 16.8\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ の範囲で、活性炭を添加した[6-2]は前期の短期曝露実験では良好な脱離量を示した。しかしながら、長期曝露においては $2.7\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ が最大であった。

《塗料系》 塗料は全てが無機系塗料であり、その脱離量は $0.1\sim 7.4\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ の範囲にあった。吹付塗布と思われる[11-1]は表面が綿壁様で凹凸が大きく、触媒粒子が剥離し易いものの、長期曝露でも脱離量が高い値であった。

また、[22-1]、[22-2]は後期の短期曝露実験で脱離量が増加し、長期曝露でも脱離量は変わらなかった。

《無機系樹脂》 脱離量は 10.2 及び $16.1\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ と上位を占めるものがある一方で、 NO_x 分解効果の認められない材料もあった。

しかし、[16-1]、[18-1]の脱離量は前期の短期曝露実験では上位に位置したが、洗浄と曝露を繰り返すと脱離量が大きく減少していた。

《有機樹脂系(テフロン)》 有機系樹脂の脱離

量は $0\sim 4.5\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ で、活性炭入りのものを除いてあまり高くなかったが、これは、建材表面の疎水性が強いため、本調査の洗浄方法では硝酸イオンが溶出されなかったためである。《その他》 その他の試作建材の中で高い効果が見られたものは、製造方法について報告されなかった[8-1]であった。これは全試作建材の中で最も高い脱離量 $29.9\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ を示し、長期曝露では脱離量が約 $1/3$ に減少したものの曝露調査を通じて最も高い NO_x 分解性能を有するものと考えられた。

④素材による SO_x 分解量の比較

光触媒は NO_x と同様に SO_x も酸化して硫酸イオンとして除去することが知られている。

沿道で曝露した試作建材の SO_x 脱離量(SO_2 換算値)を表2.11に示す。

本調査で提供された建材には硫酸塩が基材に含まれているものも多く、ブランク値が高く、測定値にばらつきがあるため、脱離量がマイナスを示す材料もあった。このような材料を除き、 SO_x と NO_x 脱離量の関係について検討した。

近年、自動車排出ガス測定局での二酸化硫黄濃度は、 NO_x に比べて $1/10$ 程度の濃度になっている。しかし、一部のブランク値が高い建材を除き、 SO_x 脱離量は NO_x 脱離量より相対的に多く、短期

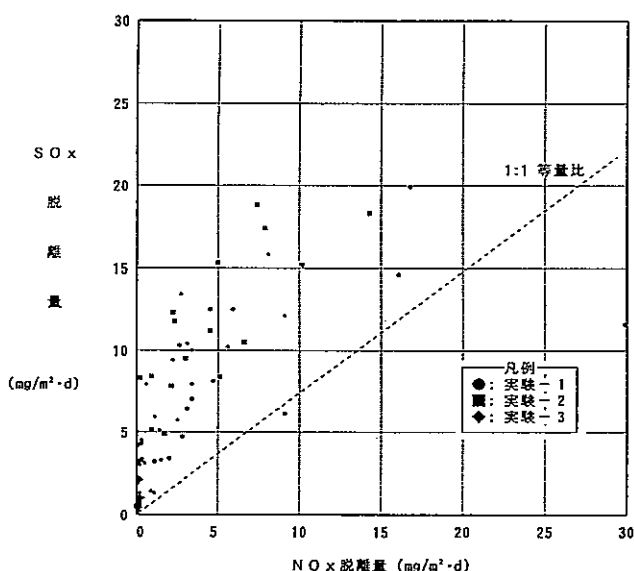


図2.5 NO_x 脱離量と SO_x 脱離量の関係

曝露実験では $0.1 \sim 19.99 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{d}$ となっており、上位7位までが $10 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{d}$ を超えていた。特に、硫酸塩が基材から溶出されないガラス、セラミックス及びタイル系建材では SO_x 脱離量が大きかった。

図2.5に NO_x 脱離量と SO_x 脱離量の関係を示した。破線は1:1の化学等量線で、ほとんどすべての試作建材が SO_x 脱離量の多い方に分布し、

NO_x 脱離量の約2～3倍程度の脱離量となっていた。

これは、光触媒表面における反応と吸着能、洗浄性について SO_x の方が優れているためと考えられ、曝露量を加味すると浄化能力が相当高いものと推定された。この反応性の違いについては実験室レベルでの検証が必要である。

表2.11 曝露試験結果 (SO_x 脱離量)

No	区分	建材としての 形状	SO_x 脱離量($\text{mg/m}^2 \cdot \text{d}$)と順位						備考
			実験-1	順位	実験-2	順位	実験-3	順位	
1-1	G1	焼き付け曇りガラス板	3.41	15	15.3	4	9.37	7	
1-2	G1	焼き付け透明ガラス板	6.39	10	11.8	6	5.86	10	
2-1	Pa	無機塗料塗装アルミ板	0.18	25	0.48	23	1.37	20	
3-1	Cm	セメント塗スレート板	6.13	11	—	—	3.33	14	フタ値が高い
4-1	Pa	無機塗料焼き付け塗装ガラス板	0.50	22	0.97	19	1.26	22	
5-1	Me	表面酸化処理チタン薄板	0.39	23	0.65	21	1.07	23	
5-2	In	有機系樹脂コートチタン薄板	4.19	14	8.33	12	4.47	13	
6-1	Or	活性炭添加フッ素樹脂スレート	7.04	9	11.2	7	5.74	11	
6-2	Cm	活性炭添加セメント塗スレート	19.9	1	8.43	10	13.40	2	フタ値が若干高い
6-3	Pa	活性炭添加無機塗料スレート	—	—	—	—	—	—	硫酸塩を含む
7-1	Ti	結晶シリコン含有珪藻土質珪藻土質	—	—	—	—	—	—	硫酸塩を含む
8-1	Un	結晶シリコンアルミ板	11.6	6	18.3	2	12.1	3	
9-1	Ot	有機系樹脂結晶シリコン珪藻土質	—	—	—	—	2.16	17	フタ値が高い
10-1	Ti	結晶シリコン珪藻土質珪藻土質	3.18	16	2.59	17	3.02	16	
10-2	Ti	結晶シリコン珪藻土質珪藻土質	4.25	13	3.28	16	2.05	18	
11-1	Pa	無機塗料塗装珪藻土質	12.5	4	18.8	1	15.8	1	
12-1	G1	焼き付け透明ガラス板	12.5	5	12.3	5	5.08	12	
12-2	Ot	焼き付け透明珪藻土質	4.67	12	4.92	15	1.28	21	
13-1	Cr	金属珪藻土質珪藻土質	2.00	18	2.20	18	1.86	19	
13-2	Cr	珪藻土質珪藻土質	0.53	20	0.78	20	0.87	25	
14-1	Or	有機系樹脂コート珪藻土質	—	—	—	—	—	—	フタ値が若干高い
15-1	Or	有機系樹脂珪藻土質スレート	—	—	—	—	—	—	フタ値が高い
15-2	Cm	珪藻土質スレート	—	—	—	—	—	—	硫酸塩を含む
16-1	In	無機塗料塗装珪藻土質	14.6	3	17.4	3	10.0	6	
17-1	Cm	セメント珪藻土質	8.13	8	5.05	14	7.94	8	フタ値が若干高い
18-1	In	活性炭添加無機系樹脂スレート	15.2	2	9.47	9	7.91	9	フタ値が高い
18-2	Or	有機系樹脂珪藻土質カーボネイト板	0.53	21	0.50	22	0.98	24	
20-1	Ti	結晶シリコン珪藻土質	0.29	24	0.44	24	0.84	26	
21-1	Cr	珪藻土質珪藻土質	10.3	7	8.38	11	3.11	15	
22-1	Pa	無機塗料塗装珪藻土質	3.17	17	10.5	8	10.2	4	
22-2	Pa	無機塗料塗装珪藻土質	0.93	19	7.78	13	10.4	5	
曝露時間 時間(日)			65時間(2日)		68時間(2日)		約23日間		

注)区分: Cm:セメント, Cr:セラミックス, G1:ガラス, In:無機系樹脂, Me:金属, Or:有機系樹脂, Pa:塗料, Ti:タイル, Un:不明, Ot:その他

表 2.12 試作建材の曝露変化、付着水量と洗浄液

検体 No.	区分	建材としての形状	外観の変化	表面状態の変化	付着水量 ml/100cm ²	洗浄水の状態
1-1	Gl	焼き付け曇りガラス板	—	—	0.5	—
1-2	Gl	焼き付け透明ガラス板	—	—	0	—
2-1	Pa	無機系塗料塗装 (アルミ板)	微灰色に変色	—	0	—
3-1	Cm	セメント塗布 (スレート板)	—	—	3.0	白色沈殿少
4-1	Pa	無機系塗料焼付塗装 (ガラス)	—	—	0	—
5-1	Me	表面酸化処理チタン鋼板	—	—	0.5	—
5-2	In	無機系樹脂コーティング (チタン板)	—	—	0.5	—
6-1	Or	活性炭添加フッ素樹脂塗布 (スレート板)	—	触媒層一部剥離	1.5	触媒浮き微濁
6-2	Cm	活性炭添加セメント塗布 (スレート板)	—	—	3.5	触媒浮き微濁
6-3	Pa	活性炭添加無機系塗料塗布 (スレート板)	細かなひび割れ	触媒層一部剥離	3.5	—
7-1	Ti	触媒溶液塗布発泡無機質材 (タイル)	—	—	45	灰色沈殿多
8-1	Un	触媒 (Ti) 塗布 (アルミ板)	—	—	0.5	—
9-1	Ot	無機系樹脂結材焼付無機成型材	ひび割れ	部分的剥離	15	白色沈殿少
10-1	Ti	銅板加硫成タイル	—	—	0.5	—
10-2	Ti	銅板加硫成抗菌タイル	—	—	0	—
11-1	Pa	無機系塗料塗装 (フレキシブルボード)	—	触媒層一部剥離	1.5	微濁・白膜浮
12-1	Gl	焼き付け透明ガラス板	—	—	0.5	—
12-2	Ot	焼き付け透明ステンレス板	—	—	0.5	—
13-1	Cr	金属添加ホーロー処理 (鉄板)	—	汚れが残る	0.5	—
13-2	Cr	ホーロー処理 (鉄板)	—	汚れが残る	0.5	—
14-1	Or	有機系樹脂シート (塩ビ板接着)	変色	—	4.5	—
15-1	Or	有機系樹脂貼着者 (スレート板)	ひび割れ	触媒層一部変形	10	—
15-2	Cm	石膏塗布 (スレート板)	剥離	—	9.0	白色沈殿多
16-1	In	無機系塗料塗装 (銅板)	退色	光沢がなくなる	0.5	—
17-1	Cm	セメント成型板	—	—	3.5	白濁極微
18-1	In	活性炭添加無機系樹脂塗布 (スレート板)	—	少し黒ずむ	2.5	微灰色
18-2	Or	有機系樹脂塗布 (ポリカーボネイト)	—	汚れが残る	0.5	—
20-1	Ti	焼成処理タイル	—	—	0	—
21-1	Cr	ホーロー処理 (鉄ホーロー板)	—	—	1.0	—
22-1	Pa	無機系塗料焼付塗装 (アルミ板)	—	—	0.5	—
22-2	Pa	無機系塗料焼付塗装 (アルミ板)	—	—	0.5	—

注) 区分: Cm:セメント, Cr:セラミックス(ホーロー), Gl:ガラス, In:無機系樹脂, Me:金属, Or:有機系樹脂

Ot:その他, Pa:塗料, Ti:タイル, Un:不明

全曝露時間: 28 日と 12 時間 25 分間

■: 建材として改善すべき問題点

⑤試作建材の建築用材料としての問題点

曝露試験において目視で観察された試作建材の形状の変化や洗浄水の状態など、建材としての基本的機能に係る事項を表 2.12 に示した。

変色や退色したもの、ひび割れ・剥離、触媒層の一部または部分的剥離及び一部変形したもの、汚れ、黒ずみが落ちないもの、1mm 程度の雨を全て吸収するもの、さらに、雨水に触媒等の粒子が流れ出るものなど、建材として具備すべき条件 (JIS 試験) 以前の問題が幾つか観察された。

試作建材の外観が変色・退色、ひび割れまたは剥離した試作建材は、塗料が 3 試料、有機系樹脂が 2 試料、無機質材が 1 試料、石膏が 1 試料であった。表面状態が大きく変化したのは、有機系樹脂

が 3 試料、塗料が 2 試料、セラミックスが 2 試料などであった。

付着水量が表面積に比べ多いものは、無機質材 2 試料、有機系樹脂 1 試料などで、洗浄水に触媒等が剥離して懸濁するものは、セメント系で 3 試料、無機質材 2 試料などであった。

これらの 3 項目以上に該当する試作建材は、[6-3]、[9-1]、[15-1]、[15-2] の 4 試料、いずれかの項目に該当し、今後改善を要する試作建材は約半分の 16 試料あり、NO_x 分解性能を優先して試作した結果と推測された。

⑥通気試験用試作建材の選定

短期曝露実験の NO_x 脱離量の結果と建築用材料としての商品化の可能性などを考慮し、セメン

ト系建材3試料, セラミックス系建材1試料, ガラス系建材2試料, 無機系樹脂建材2試料, 有機系樹脂2試料, 塗料2試料, タイル1試料, 不明1試料(表2.10の□の下線の14試料)について, 通気試験法によってより詳細な NO_x 分解に係る性能試験を行うこととした。

2. 通気試験

曝露試験によって選定した試作建材について, 沿道大気を密閉した実験装置内に通気し, 建材表面の光触媒と反応して除去される NO_x 量(以下, 除去量という。)を通気量と反応容器の出入口の窒素酸化物濃度を NO_x 計によって測定することにより算出した。

なお, 本調査では, NO_x の除去量のほか除去率, 通気試験後の NO_x 脱離量等についても評価した。

(1) 通気試験装置

提供された試作建材(W:50mm×L:100mm×D:5 or 15mm)10枚を1列に並べて固定できる大きさの採光窓(紫外線透過シート)を設けた反応容器(図2.6, W:60mm×L:1200mm×D:20mm)を2台作製し, 反応容器の入口及び出口の NO_x 濃度測定用 NO_x 計2台, 道路沿道大気吸引用ポンプ2台, 自動バルブ切替器, 平均値の演算及びバルブ切替器の制御用パソコン1台と組み合わせて図2.7に示すような試験装置を考案して通気試験に使用した。機器等の一覧は表2.13に示すとおりである。



図2.6 通気試験反応容器(現場写真)

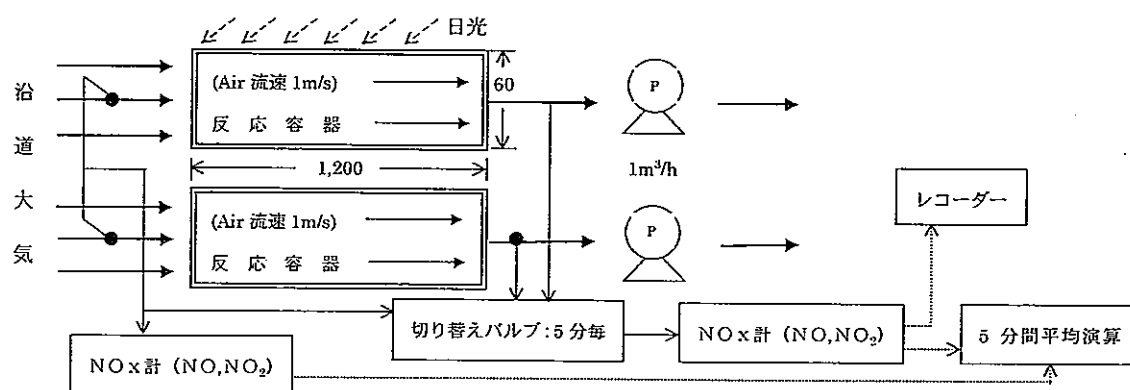


図2.7 通気試験装置(模式図)