

Ⅲ-1 NO_x分解建材の作製

NO_x分解建材の実用化にあたっては、沿道に設置できるような建築材料を開発、これを道路沿道に試験的に施工し、NO_x分解能力、耐候性や堅牢性について検討しておくことが不可欠である。

そこで、基礎調査の結果を踏まえ、この調査に参画した企業6社の協力を得て試験施工が可能なNO_x分解建材を作製した。

1. 建材作製の依頼企業の選定

大阪府NO_x高濃度汚染対策推進検討委員会光触媒部会において、基礎調査に参画した企業のうち、以下に示す基本方針に基づき建材の作製依頼企業（6社）を選定した。

＜企業選定の基本方針＞

- ①光触媒そのものの改良が可能な企業
- ②複数の企業との共同開発・研究が可能な企業
- ③基礎調査の試作建材で良好な結果が得られており、今後の改良が見込める企業
- ④セメント系建材、塗料系建材以外の建材の開発にも取り組んでいる企業

⑤本事業に積極的な協力が得られ、府下に折衝窓口（事業所や研究所等）がある企業

2. 選定した建材

(1) 施工建材

光触媒メーカー等の企業6社の協力を得て試作、試験施工を行った建材（施工建材）は、表3.1に示す6種であり、内訳はセメント系建材2、塗料系建材3、ガラス1であった。

触媒層厚は、ガラスのDが0.001mmと最も薄く、セメントに混合し一体成形したFが5～6mmで最も厚くなっていた。また、バインダーには光触媒に対する耐久性を考慮、全て無機質の材料を使用していた。

(2) 改良建材

施工建材の課題や改良点を踏まえ、企業の協力を得て表3.2に示す6種の改良されたNO_x分解建材のテストピースを試作した。主要な改良点は、NO_x分解性能の向上及び触媒活性の持久性の改善を目標とし、二酸化チタン光触媒の改良、触媒層の多孔質化及び吸着剤の添加等であった。

(3) 触媒改良建材

光触媒メーカーの協力を得て、大気中のNO_xをN₂へ還元することを目的とした改良型光触媒を開発し、これを用いたNO_x分解建材（触媒改良建材）のテストピースを試作した。

その概要を表3.3に示した。

表3.1 施工建材の概要

建材番号	建材の種類	ベース材	固着方法	触媒層厚	バインダー	主な用途先
A	セメント吹き付け材	スレート板 (5mm)	スプレー吹き付け	0.2 mm	セメント	外壁装飾
B	無機系塗料	スレート板 (5mm)	塗布	0.1 mm	無機質塗料	内外装用塗料
C	無機系塗料	アルミ板 (3mm)	吹付塗装焼き付け	0.02 mm	シリカ系塗料	各種建材表面への塗布
D	コーティングガラス	ガラス板 (5mm)	ローカット焼き付け	0.001mm	なし	ビル及び住宅用ガラス
E	無機系塗料	ALC板 (37mm)	塗装	0.1 mm	シリカ系樹脂	各種建材表面への塗布
F	道路用舗装材	インターロッキング (60mm)	セメント混合一体成形	5～6 mm	セメント	道路歩道等の舗装

表 3.2 改良建材の概要

建材番号	固着方法	触媒層厚	バインダー	主な改良点
A 1	アブリケーター	0.2mm	セメント	NOx 浄化性能の長期安定化 (光触媒 TiO_2 の改良)
B 1	塗装	0.1mm	アルシレート系無機樹脂	NOx 浄化性能の向上 (塗膜の多孔質化)
C 1	塗装焼き付け	0.005mm	無機珪酸	NOx 浄化性能の向上 (壁の剥離・破損の抑制) 塗布作業性の向上 (塗料組成の改良)
D 1	スプレー塗布焼き付け	0.0015mm	シリコン樹脂有機添加剤	NOx 浄化性能の向上 (塗膜の多孔質化・ TiO_2 光触媒の高純度化)
E 1	塗装焼き付け	0.03mm	シリカ系樹脂	NOx 浄化性能の向上 (光触媒の変更 (結晶子径の最適化))
F 1	セメント混合一体成形	15mm	セメント	NOx 浄化性能の向上・持続性の改善 (セメントの改良・特殊薬剤の添加・光触媒及び触媒添加方法の改良)

表 3.3 触媒改良建材の概要

建材番号	固着方法	触媒層厚	バインダー	主な改良点
A 2-1	アブリケーター	0.2 mm	セメント	
A 2-2	アブリケーター	0.2 mm	セメント	NOx 浄化性能の向上・塗布作業性の向上 (吸着剤の添加・光触媒活性の改良)
A 2-3	アブリケーター	0.2 mm	セメント	NOx 浄化性能の向上・塗布作業性の向上 (吸着剤の添加・光触媒活性の改良)
E 2-1	スプレー塗装焼き付け	0.05mm	シリカ系樹脂	チタニア・シリカ系光触媒
E 2-2	スプレー塗装焼き付け	0.05mm	シリカ系樹脂	チタニア・シリカ系光触媒
E 2-3	スプレー塗装焼き付け	0.05mm	シリカ系樹脂	チタニア・シリカ系光触媒

Ⅲ-2 性能試験

1. 調査場所

(1) 調査場所の位置

性能試験等の調査は、大阪市西淀川区出来島の大阪市立出来島小学校と、その国道43号に沿って設置されている遮音壁で行った。

施工建材は出来島小学校の国道43号沿いの遮音壁側

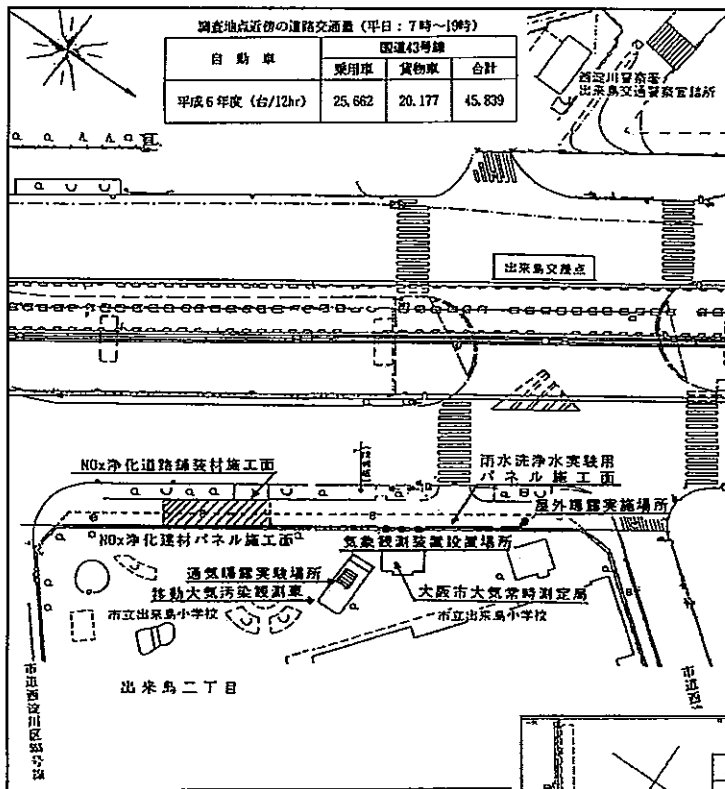


図3.1 ① 調査場所の位置
(平成8年~9年度)

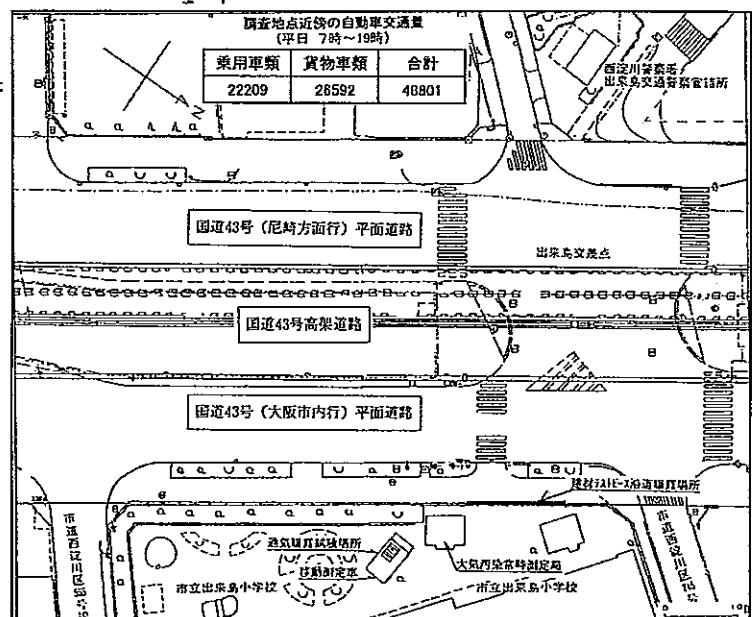


図3.1 ② 調査場所の位置
(平成10年度)

面に設置し、気象観測機器を遮音壁上に、移動観測車を出来島小学校内に設置し、調査を行った。(図3.1①～②及び図3.2①～②)

現地の道路状況は、小学校の南西側に沿って国道43号が東西方向に伸びており、小学校付近では片側3車線の平面道路とその中央分離帯上に設置された片側2車線の高架道路の二重構造となっている。



現地付近の国道43号の平日12時間交通量は、乗用車22,209台、貨物車26,592台の計48,801台となっている。(平成9年度 道路交通センサス)

(2) 調査場所周辺の大気汚染状況

調査場所である大阪市立出来島小学校には大気汚染常時測定局(自動車排出ガス測定局)が設置されているが、過去10年間の大気汚染物質濃度の推移は表3.4に示すとおりであった。

図3.2① 建材施工現場の状況(平成8年～9年度)



図3.2② 建材施工現場の状況(平成10年度)

表3.4 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)	オゾン酸様 (ppmC)	鉛酸様 (ppmC)	浮遊微粉 (mg/m ³)
昭和63	0.020	0.115	0.054 (0.083)	1.8	0.70	2.59	0.073
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

注) 二酸化窒素の()内は日平均値の年間98%値を示す。

二酸化硫黄及び一酸化炭素は近年低下傾向を示しており、一酸化窒素、非メタン炭化水素、全炭化水素、浮遊粒子状物質及び二酸化窒素の年平均値は、平成3年度以降ほぼ横這いで推移していたが平成9年度と10年度には一酸化窒素、非メタン炭化水素が大きく低下していた。

また、二酸化窒素については過去10年間とも環境基準を達成していない。

2. 建材の設置方法

(1) 施工建材

作製した6種の施工建材については、A～Eの5種は既設の遮音壁を利用して施工することとし、インターロッキング材であるFについては既設の道路舗装材を撤去して施工した。

A～E建材の5種は、既設の遮音壁を利用して建てた仮設壁上に建材をステンレス製ネジ、ボルトやアルミ製の鏡枠を用いて取り付けした。

施工面積は、5種それぞれについて1.8m×1.8mの大きさを2面ずつ計10面、総面積32.4m²とした。

F建材については、歩道上の既設道路舗装材を撤去した後に既設の道路舗装材と同様の方法で施工するとともに、仮設壁にも接着剤を用いて張りつけた。施工面積は、歩道上には幅3.7m、長さ13.9mの51.4m²とし、仮設壁には0.9m×1.8mの大きさを1面の1.6m²とした。

また、仮設壁に施工した建材が人の手に触れないよう、仮設壁前をネット状の工事用仮囲いを設置した。

なお、施工建材は平成8年12月～平成10年3月末まで設置し、平成10年4月以降は、インターロッキング材とA～Eの建材の5面については撤去した。

3. 気象観測

気象観測は、風向、風速、気温、湿度、日射量及び降水量の6項目について、仮設壁に観測用の支柱を固定し遮音壁の影響を受けない程度の高さにセンサー部を取り付け、大気汚染観測局内に記録部を設置し、調査期間中連続で行った。観測に用いた機器の型式及び検出方式等は、表3.5に示すとおりである。

平成8年度及び9年度における気象観測データは、風向・風速については毎正時前10分間の平均値、気温及び湿度については毎正時値、日射量は毎正時30分前から毎正時30分後までの1時間積算値、降水量は毎正時1時間前から毎正時までの1時間積算値をそれぞれ1時間値として集計した。

なお、通気曝露試験期間中における日射量は、後述するNO_x濃度の測定と同時に5分間の平均値も算出した。

また、平成10年度における気象観測データは、風向・風速及び日射量については5分毎の平均値、気温及び湿度については5分毎の瞬時値を後述する通気曝露試験におけるNO_x濃度の測定と同時に算出した。

表3.5 使用測定機器等一覧

調査年度	観測項目	型式名	メーカー名	検出方式	測定範囲等
平成8年度 平成9年度	風 向	A-733	横河ウエザック	シンクロ電機式	0～540° (16方位)
	風 速	A-733	横河ウエザック	光パルス式	0～20m/s
	気 温	E-733	横河ウエザック	白金測温抵抗体式	-50～50℃
	湿 度	E-771	横河ウエザック	塩化リチウム塗布式	0～100 %
	日 射 量	H-201	横河ウエザック	熱電堆式	0～2kW/m ²
	降 水 量	B-011	横河ウエザック	転倒板式	一転倒 0.5mm
平成10年度	風 向	MY-110PC	光進電気工業(株)	シンクロ電機式	0～540° (16方位)
	風 速	MY-110PC	光進電気工業(株)	光パルス式	0～20m/s
	気 温	TR-72	(株)ティアンドデイ	熱電対式	-40～110℃
	湿 度	TR-72	(株)ティアンドデイ	静電容量式	0～100 %
	日 射 量	H-201	横河ウエザック	熱電堆式	0～2kW/m ²

4. 通気曝露試験

(1) 通気曝露試験装置

施工建材、改良建材及び触媒改良建材のテストピース（W：50mm×L：100mm×D：5 or15mm）10枚を1列に並べて固定できる大きさの採光窓を設けた反応容器（W：60mm×L：1200mm×D：20mm）を6台作製、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7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台等から構成される試験装置（図3.3）を開発し、本調査に使用した。

なお、道大気を直接反応容器内に通気すると、NO_x濃度の変動が激しく、試料導入経路の違いによる測定

誤差の原因となるので、ガス分配管の前段に約0.8m³の緩衝室を設けることとした。

装置に用いた機器等の一覧を表3.6に示した。

(2) 通気曝露試験方法

反応容器に建材のテストピース各々10枚を採光窓（パイレックスガラス）との隙間が5mmになるよう並べて固定し、反応容器内の流速が約1m/sになるように道路沿道大気をポンプで吸引した。

反応容器入口のNO_x濃度を常時測定するとともに、容器出口6ヶ所のNO_x濃度を5分毎に順番にバルブを切替えて（1時間に各建材につき2回の測定）測定し、パソコンを用いて入口及び出口の5分間平均値を演算した。

測定結果の集計は、毎正時30分前から毎正時30分後までの5分間平均値より、以下に示す方法で1時間値を算出し、入口と出口のNO_x濃度の差より除去率を

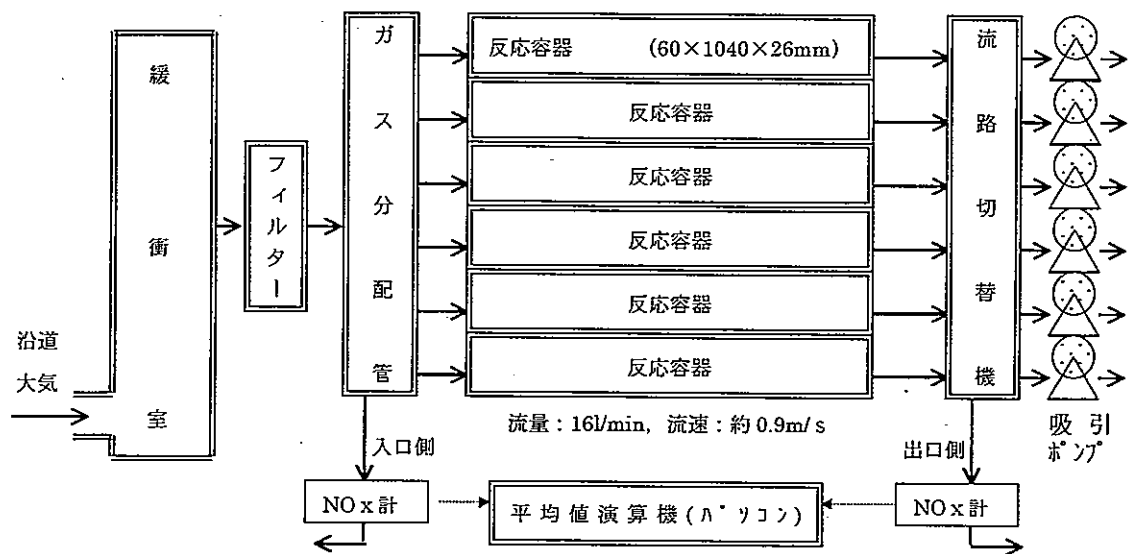


図3.3 NO_x通気曝露試験装置の概要

表3.6 NO_x通気曝露試験装置の概要

調査年度	機器名	メーカー	型式名	測定範囲等
平成8年度	NO _x 計	MONITOR LABS. INC	ML 9841B	測定レンジ：0～2ppm
	10点サンプラー	日本サーモエレクトロン	SP-10S（特注品）	吸引流量：0～6l/min
	大気吸引ポンプ	日本カノマックス㈱	AL-300	吸引流量：0～30l/min
	パソコン	ティアック	PS9000 シーズ 300	
平成9年度	NO _x 計	MONITOR LABS. INC	ML 9841B	測定レンジ：0～2ppm
平成10年度	10点サンプラー	日本サーモエレクトロン	SP-10S（特注品）	吸引流量：0～6l/min
	大気吸引ポンプ	日本カノマックス㈱	AL-300	吸引流量：0～30l/min
	パソコン	東芝㈱		

求め、濃度の差と吸引大気量より建材表面の光触媒と接触反応して除去NO_x量（以下、除去量という）を算出した。

・ 1 時間値の算出方法

$$IN(AVE) = (IN(A1) + IN(B1) + \dots + IN(F2)) / 12$$

$$OUT(A-AVE) = IN(AVE) \times (OUT(A1) / IN(A1) + OUT(A2) / IN(A2)) / 2$$

$$NO_x \text{除去率}(A) = (IN(AVE) - OUT(A-AVE)) / IN(AVE)$$

IN(AVE) : 入口濃度の 1 時間値,

IN(A1) : A 建材測定時（1 回目）の入口濃度（5 分間平均値）,

IN(F2) : F 建材測定時（2 回目）の入口濃度（5 分間平均値）,

OUT(A-AVE) : A 建材出口濃度の 1 時間値,

OUT(A1) : A 建材測定時（1 回目）の出口濃度（5 分間平均値）,

NO_x除去率(A) : A 建材の NO_x除去率

(3) 通気曝露試験に用いるテストピースの沿道での曝露

試験用のテストピースは、試験期間中（洗浄、乾燥等実験室での保管期間を含む）を除いては、調査場所の沿道大気に曝露し、沿道における NO_x分解能力の持続性を調査した。

テストピースは、仮設壁面に取り付けたステンレス製の台に、降雨に曝される状態で、固定して曝露した。

また、一部のものについては通気試験後に洗浄し、再度通気試験を行い洗浄による NO_x分解能力の回復状況についても調査を行った（表 3.7）。

1) 施工建材

A, B, E 建材については平成 8 年度から平成 10

年度にかけて、C, D, F 建材については平成 8 年度から平成 9 年度にかけて通気試験を行い、長期にわたる NO_x分解能力の持続性について検討を行うこととした。

A, B, E 建材は、夏期 3 回、秋期 1 回、冬期 3 回の合計 7 回、C, D, F 建材は、夏期 2 回、秋期 1 回、冬期 2 回の合計 7 回の通気試験を実施し、試験中以外は沿道で曝露した。

試験は、曝露したテストピース各 11 枚を開始時に回収し、その内 10 枚を反応容器内に入れ、1 週間の通気曝露を行い、NO_xの除去率・除去量及び浄化係数を算出して分解能力の持続性について検討した。

2) 改良建材

平成 9 年度に試作した改良建材についても、施工建材と同様、平成 9 年度から平成 10 年度にかけて通気試験を行い、長期にわたる NO_x分解能力の持続性について検討を行うこととした。

通気試験は、春期 1 回、夏期 1 回、秋期 2 回及び冬期に 1 回の 5 回実施し、調査期間以外はテストピースを沿道に設置し、大気中に曝露しておいた。

試験は、曝露しておいた A1～F1 の 6 種のテストピース各 11 枚を試験開始時に回収、その内 10 枚を反応容器内に入れて 1 週間の通気曝露を行い、NO_xの除去率・除去量及び浄化係数を算出して NO_x分解能力の持続性について検討した。

3) 触媒改良建材

大気中の NO_xを N₂へ還元することを目的とした改良型光触媒を用いた建材についても施工建材・改良建材と同様、A2-1～A2-3 については平成 9 年度に、E2-1～E2-3 については平成 9 年度から平成 10 年度にかけて通気曝露試験を行い、長期にわたる NO_x浄化能力の持続性について検討を

表 3.7 テストピースの沿道曝露期間

年度	平成 8 年度					平成 9 年度												平成 10 年度											
月	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
施工建材		←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→						←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→
改良建材												←→	←→	←→	←→	←→	←→						←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→
触媒改良建材												←→	←→	←→	←→	←→	←→						←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→

注) ←→ は沿道曝露期間を示す。

←→ は試験期間を示す。

行った。

試験方法については、施工建材や改良建材と同じ方法で実施した。

5. 建材によるNO_x分解性能の評価方法に関する検討

(1) 建材の分解性能評価手法について

道路沿道での通気曝露試験では、建材のNO_x浄化能力は降雨や日射量（紫外線量）等の気象条件に影響されることから、NO_xの除去率や除去量を指標として建材のNO_x浄化能力を比較・評価することは困難であり、一定の条件で比較・評価できる指標が必要である。

そこで、通気曝露試験において、通気量を一定とし、

一定量（20mW/cm²）以上の日射量があれば、図3.4①に示すように建材の単位面積あたりのNO_x浄化量はNOから生成されるNO²を考慮して補正した入口NO_x濃度に比例し、その回帰式の傾きは建材毎に異なり浄化能力の指標となることが明らかになった。

そこで、本調査においては、回帰式の傾き（NO_x濃度1ppm時の浄化量を示す）を建材の浄化係数として、通気曝露試験による建材のNO_x浄化能力を評価することとした。

なお、浄化係数の算出にあたっては、異なる条件下で測定されたデータを平均化し1時間の除去量を推計した1時間値ではなく、5分間平均値を利用することとした。

また、午前7時～9時については、材料によっては、夜間に吸着したNO₂の脱離によると考えられる濃度上昇がみられるため、日射量が20mW/cm²以上の場合であっても浄化係数算出の対象から除外した。

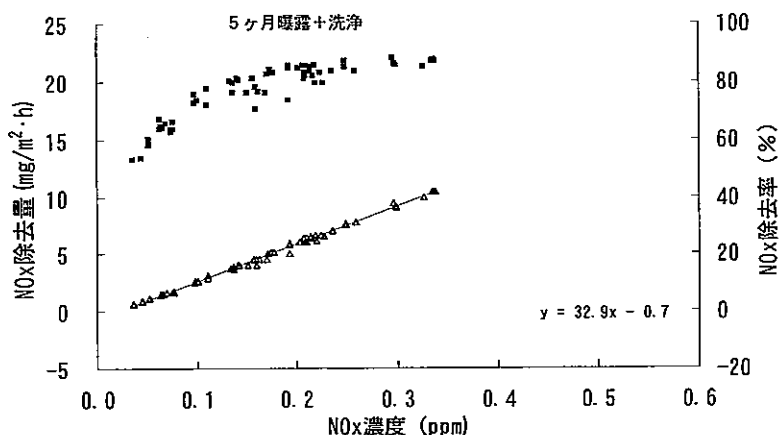


図3.4① 入口NO_x濃度（補正後）とNO_x除去率及び除去量の関係（建材面積0.05m²）

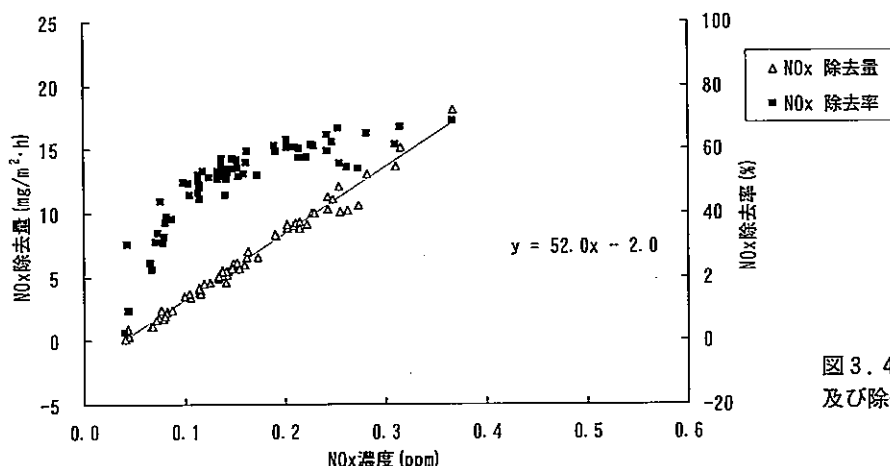


図3.4② 入口NO_x濃度とNO_x除去率及び除去量の関係（建材面積0.025m²）

表 3.8 浄化係数の評価試験

	本調査の試験方法	比較試験
曝露大気濃度 (NO _x)	0.01～0.600ppm	0.01～0.600ppm
通気量 (m ³ /h)	1	1
建材面積 (m ²)	0.05	0.025
接触大気層の厚さ (mm)	5	5
接触時間 (秒)	約 1	約 1

(2) 浄化係数による評価

現状の試験条件における、性能の高い建材のNO_x除去率は概ね80%程度であり、沿道大気と比較すると反応容器から出てくる大気はかなり低濃度となっており、高濃度の大気に直接曝露した場合には浄化係数は高くなることが考えられる。

そこで、曝露する建材面積を半分 (0.025m²) にして通気試験を行い、浄化係数の変化について調査した。

大気中のNO_x濃度と建材のNO_x除去率の関係を図 3.4 ②に、試験条件を表 3.8 に示した。

この結果、建材によるNO_x除去率は概ね60%に低下したものの、浄化係数は約1.6倍に増加した。

このことから、現在調査中の建材は、浄化係数による評価が、現実に施工した場合 (拡散等によりNO_xが十分に建材表面に供給される) に比べて過小評価になっているものと考えられる。

(3) 今後の課題

現状の通気曝露試験では、建材の浄化係数が過小評価されている建材もあると考えられることから、正確な浄化係数を算定する場合には、通気面積を変化させ、外挿によって浄化係数を算出する必要がある。

しかしながら、本調査の通気試験方法は、建材の性能を安全サイドで評価していることになることから、通気試験は全て建材の面積を0.05m²として調査することとした。

6. 通気曝露試験結果

(1) 施工建材

施工建材の通気試験結果を表 3.9 に、NO_x濃度と除去率及び除去量の関係を図 3.5 ①～⑥に示した。

A建材の浄化係数は、22.7～34.5の範囲で、15ヶ月後までは大きな変化もみられず、ほぼ初期の浄化性能を維持していたが、19ヶ月後では浄化係数が大きく低下していた。

また、B建材の浄化係数は4.0～30.1の範囲で、15ヶ月後以降で浄化係数が低下していく傾向が認められ、E建材は長期間道路沿道で曝露することにより浄化係数が徐々に低下していた。

次に、C建材の浄化係数は16.6～26.3の範囲にあり、A及びB建材に比べると係数は小さいものの比較的变化は少なかったが、5ヶ月曝露後の試験では除去率・除去量が負の値となる場合があり、図 3.5 ③に示すとおりNO_x濃度が低いとほとんど除去されていない。また、ガラスの表面に加工したD建材の浄化係数は6種の施工建材中で最も小さかった。

F建材では長期間道路沿道で曝露することにより浄化係数が大きく低下しており、NO_x濃度が高い時期に除去率が低下していた。

NO_x除去率や除去量は、試験時の天候に大きく影響されることから各建材の性能劣化の度合いをみることはできない。しかし、浄化係数では同一の条件下で試験を行っている建材間の比較は可能であり、浄化係数の高いA建材及びB建材が他の4種の建材に比べて優れた分解性能を維持しているものと考えられる。

なお、19ヶ月の長期曝露により浄化係数が大きく低