

1-2 光触媒を用いたNO_x低減材料の適用に関する試験調査

研究予算：運営交付金（道路勘定）

研究期間：平 11～平 14

担当チーム：材料地盤研究グループ（新材料）

研究担当者：明嵐政司、守屋 進

【要旨】

自動車交通に伴う大気汚染が深刻となっており、大気汚染など沿道環境対策技術の確立が求められている。このため、本研究は、道路交通から発生するNO_xを低減することが期待されている光触媒を用いた材料のNO_x低減性能の評価手法並びに耐久性を検証することを目的として、光触媒を用いた被覆材料の暴露試験及びNO_x低減性能評価試験方法に関する実験を行い、その耐久性とNO_x低減性能を明らかにした。また、光触媒を用いたNO_x低減材料を高架道路へ適用した際のNO_x低減効果をシミュレーションした。

キーワード：光触媒、NO_x、被覆材料、評価試験、耐久性、シミュレーション

1. はじめに

近年、環境問題をめぐる内外の情勢は大きな変革の時代を迎え、大都市圏における窒素酸化物（以下、NO_xと称す）汚染は深刻な状況にあり、その対策の確立が求められている。

このような状況において、二酸化チタンの光触媒作用を利用した大気中のNO_x濃度低減の可能性が示され、新技術として注目を集めている。しかしながら、そのNO_x低減性能を評価する試験方法が標準化されておらず、光触媒を用いたNO_x低減材料の耐久性についても明確になっていないのが現状である。

本研究では、NO_x低減材料を土木構造物に用いる場合のNO_x低減性能の評価試験方法を作成するとともにその耐久性を明確にすることを目的とする。また、NO_x低減材料を土木構造物に適用した際のNO_x低減効果のシミュレーションを試みた。

2. NO_x低減性能評価試験方法の検討

NO_x低減材料を土木構造物に適用するためには、統一された試験条件における性能評価試験方法を確立する必要がある。各種試料を同一条件で評価する室内試験方法と実際の沿道環境の大気や太陽光条件下での屋外試験方法を確立することを目的とする。

2.1 室内試験

NO_x低減材料の性能を評価する室内試験方法としては、バッチ式と流通式の2種類の方法がある。バッチ式試験法は、ガス検知管の精度が低く、NOとNO₂を同時に計測することができないため、NO_x低減性能評価試験方法として適当でないと判断

した。

2.1 室内流通式NO_x低減性能評価試験

2.1.1 試験装置

図-1及び写真-1に示すように構成した試験装置を用いて、試験片を透明な測定セル内に静置させ、紫外光が透過するガラス板を用いて密封した。その後、遮光用の覆いを取り付け、上面のブラックライトの照射を開始した。次に、測定セル入口からNOガスを送りこみ、測定セル出口からテフロン製チューブを介し三方コックを用いてNO_x測定装置に接続し、余剰ガスをドラフト排気装置に排出する。温度、相対湿度およびNOガス濃度が規定値になった後、その状態で30分間保持し、遮光用の布を取り除きNO_x測定装置でNOとNO₂を経時測定する。

測定セル内部のNOガスは、その気流が層流か乱流かの違いにより、光触媒への接触頻度が変わることが想定される。試験片表面に安定的にNOガスを接触させるためには、測定セル内部の気流が乱流の状態であることが望ましい。そのため、水中に入れたドライアイスから発生する霧を送り込み、測定セル内部の気流の状態を観察した。その結果、測定セル内部の気流は、線状の渦（乱流）になっていることが確認され、NOガスが試験片表面の全面に接触していることが推定された。

2.1.2 試験片

測定前に試験片への汚染物の付着やガス吸着による試験結果の再現性不良を防止するため、次の手順で試験片の前処理を行った。①10.0±1.0W/m²（波長357nm）以上の紫外線を5時間以上照射。②蒸留水に2時間浸漬。③60℃の恒温器で1時間乾燥。

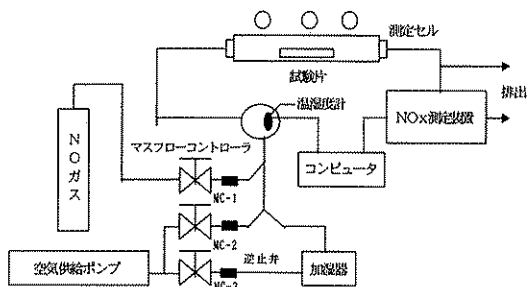


図-1 流通式NOx低減性能評価装置の構成図

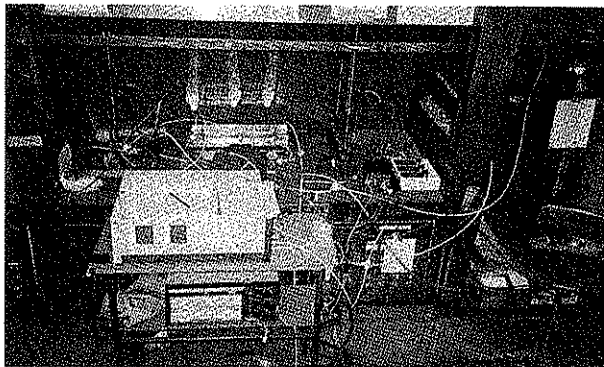


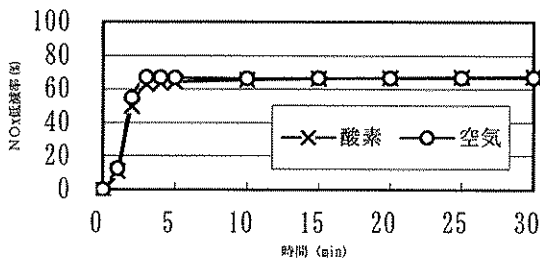
写真-1 流通式NOx低減性能評価装置

2. 1. 3 試験条件の検討

流通式試験方法について試験条件の検討を行った。

(1) 希釈ガスの検討

標準NO_xガスを濃度調整する際の希釈ガスとしてO₂と空気のNO_x低減率へ及ぼす影響を検討した。その結果を図-2に示す。希釈ガスの違いによるNO_x低減率への明確な影響は認められなかったため、希釈ガスは空気を用いることとした。



試験片	: NIII-1	試験片サイズ	: 幅70mm×長さ150mm
NO濃度	: 1.05~1.06ppm	線速度	: 0.2m/s
温度・相対湿度	: 27℃・64~72%	紫外線強度	: 10.0W/m ²

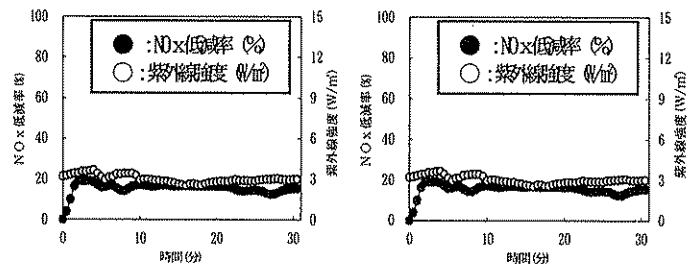
図-2 希釈ガス(酸素・空気)の影響

(2) 流速の検討

実環境の風速は、微風の0.4~0.9m/s程度から5.0m/s以上と様々であるが、比較的1.0m/s前後が多く観測されている。したがって、測定セル内部のNO_xガス線速度は、1.0m/sとし試験を行うこととした。

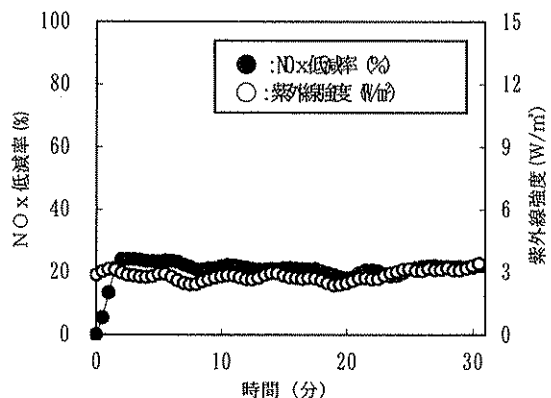
(3) 光源の検討

光源として太陽光とブラックライトを用いた場合のNO_x低減率を比較検討した。その結果を図-3に示す。太陽光は晴れとくもりで紫外線強度に違いはあるが、太陽光、ブラックライトともにNO_x低減率は紫外線強度と相関性があることが確認された。室内試験では、ブラックライトを光源として使用することとした。



試験片	: NIII-1	試験片サイズ	: 幅70mm×長さ150mm
NO濃度	: 1.00ppm	線速度	: 1.0m/s
温度・相対湿度	: 20℃・40.0%		

図-3(1) 紫外線強度とNO_x低減率の関係(光源:太陽光)



試験片	: NIII-1	試験片サイズ	: 幅70mm×長さ150mm
NO濃度	: 1.00ppm	線速度	: 1.0m/s
温度・相対湿度	: 20℃・40.0%		

図-3(2) 紫外線強度とNO_x低減率の関係(光源:ブラックライト)

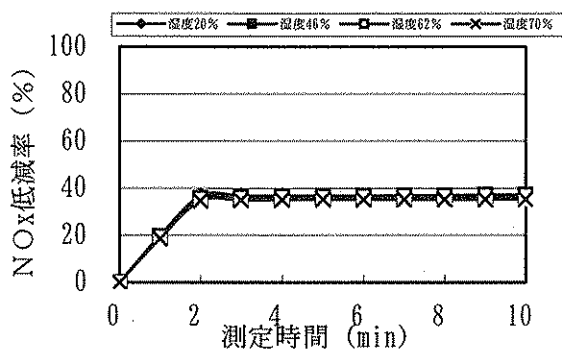
(4) 測定時間の検討

測定時間の経過とともに、NO_x低減率は徐々に低下するので、大きな変化が認められない30分とすることとした。

(5) 湿度の検討

NO_x低減率へ及ぼす相対湿度の影響について検討した。その結果を図-4に示す。相対湿度20~

70%の範囲ではNO_x低減性能への明確な影響は認められなかった。したがって、相対湿度は、40~60%とした。

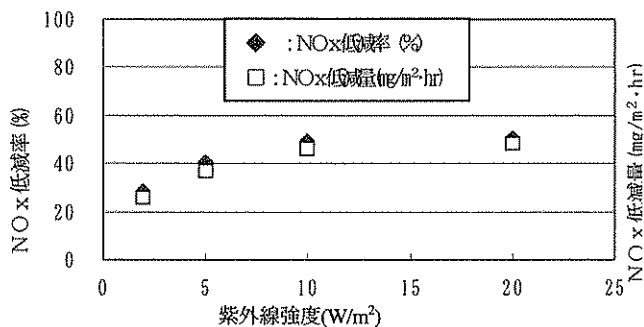


試験片	: NIII-1	試験片サイズ	: 幅70mm×長さ150mm
NO濃度	: 1.00ppm	線速度	: 1.0m/s
湿度・相対湿度	: 27.3~27.5℃	紫外線強度	: 10.0W/m ²

図-4 湿度の影響

(6) 紫外線強度の検討

紫外線強度のNO_x低減率へ及ぼす影響について検討した。その結果を図-5に示す。紫外線強度が大きくなるに従い、NO_x低減率は向上する傾向を示したが、10.0W/m²以上でNO_x低減率はほぼ平衡になることが確認された。したがって、紫外線強度は、10.0±1.0W/m² (ブラックライトを使用) に設定することとした。



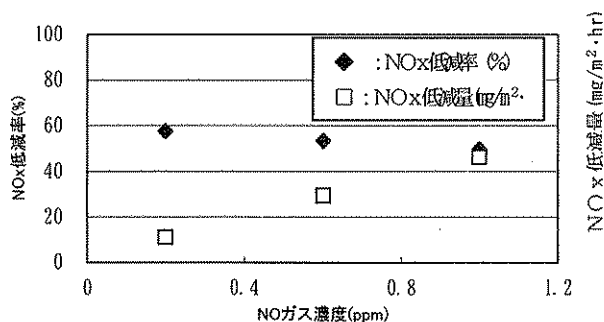
試験片	: NIII-1	試験片サイズ	: 幅70mm×長さ150mm
NO濃度	: 1.00ppm	線速度	: 1.0m/s
湿度・相対湿度	: 25.0℃・50.0%		

図-5 紫外線強度の影響

⑧ NOガス濃度の検討

NOガス濃度の違いによるNO_x低減率へ及ぼす影響について検討した。その結果を図-6に示す。NOガス濃度が高くなるに従いNO_x低減量は大きくなる傾向が見られたが、NO_x低減率はあまり変化しないことが確認されたのでNOガス濃度は、1.0ppmに設定することとした。

以上の試験条件検討結果に基づきNO_x低減材料の性能評価試験方法(案)を作成した。



試験片	: NIII-1	試験片サイズ	: 幅70mm×長さ150mm
線速度	: 1.0m/s	湿度・相対湿度	: 25.0℃・50.0%
紫外線強度	: 10.0W/m ²		

図-6 NOガス濃度の影響

2. 1. 4 沿道における流通試験

室内での流通式NO_x低減材料の性能評価試験が、実環境と整合していることを確認することを目的に実環境の沿道空気を取り込んでNO_x低減効果を測定した。

試験装置を図-7及び写真-2に示す。沿道空気を送風機でバッファータンクへ取り込み、測定セル内の流速が線速度1.0m/sとなるよう調整した。測定セルは南面45度に設置し、NO_x測定装置を使用して、測定セルの入口側と出口側のNO、NO₂、NO_x濃度を測定した。紫外線強度は測定セル内と同じになるよう照度測定用セル内で紫外線強度計で測定した。測定ガスの温度、相対湿度は、バッファータンク内で温湿度計により測定した。

沿道空気を測定した結果、太陽光照射と同時に測定セル出口側のNO_x濃度が急激に減少し、NO_x低減材料の効果が確認できた。室内試験におけるNO_x平均低減率より、実環境試験の方がNO_x低減率は高かった。これは、紫外線強度が5W/m²以上であったためと考えられる。

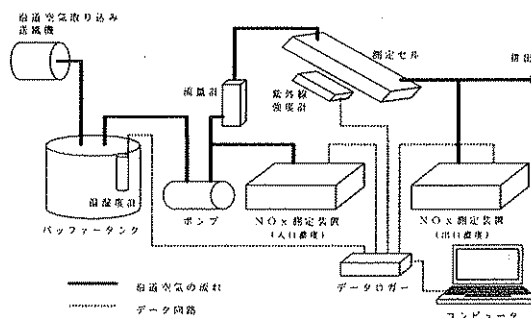


図-7 試験装置の構成図

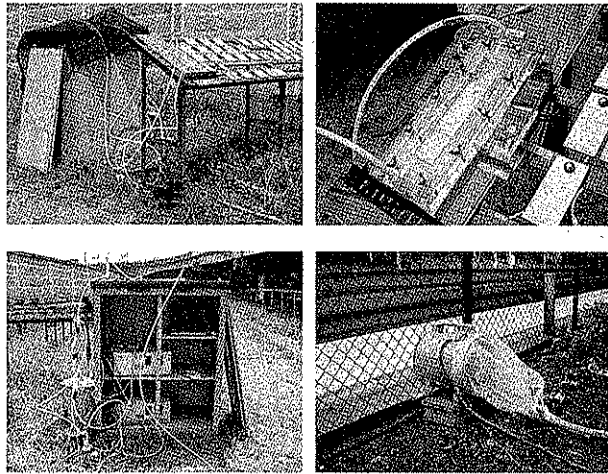


写真-2 測定状況

日没前から日の出後までNO_x低減率を測定した結果を図-8と図-9に示す。紫外線強度が低下するとともにNO_x低減率が急激に低下するが、紫外線強度の上昇により、再びNO_x濃度が減少することが確認された。

以上の検討結果に基づき、実環境におけるNO_x低減材料の性能評価試験方法(案)を作成した。

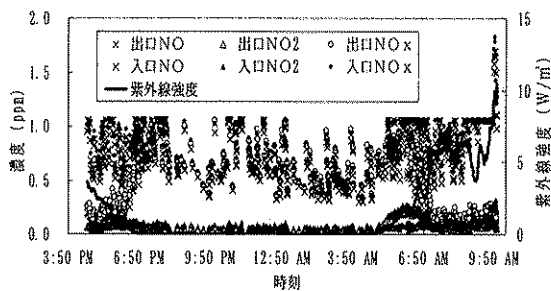


図-8 昼夜運転におけるNO_x濃度と紫外線強度

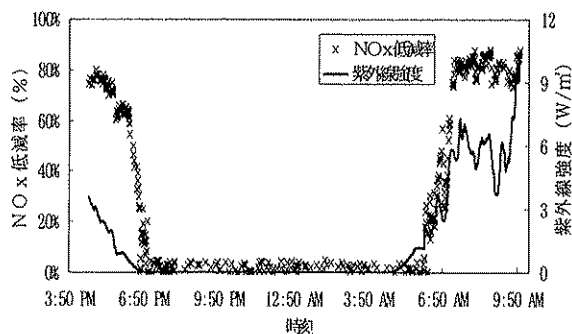


図-9 昼夜運転におけるNO_x低減率

3. 暴露試験

3.1 第1次暴露試験

光触媒を用いた被覆材料の耐久性およびNO_x低減性能を評価するため、東京都品川区八潮の大井中

央陸橋脇の国道357号と首都高速道路湾岸線に挟まれた東京暴露場で図-10に示す94種類の供試材料の暴露試験を6ヶ月間実施した。国道357号の24時間合計交通量が約186,000台であり、NOの期間平均値は0.146ppm、NO₂の期間平均値は0.046ppmであった。

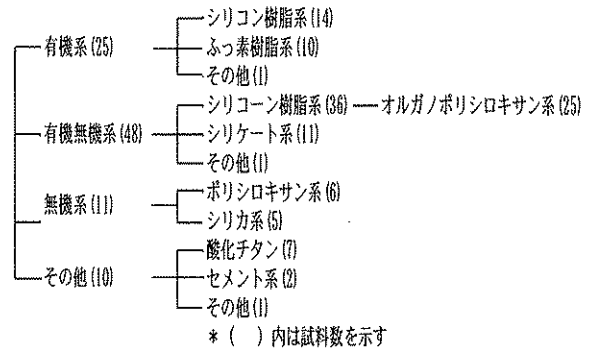


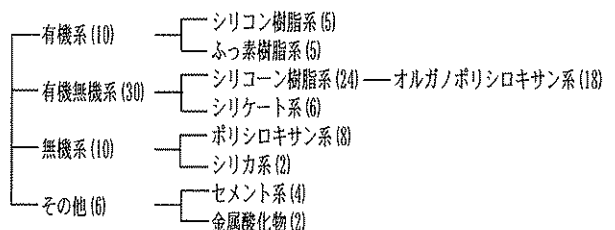
図-10 供試材料の分類(樹脂系別)

光触媒を用いたNO_x低減材料を塗布した試験片を南面に向けて45度の角度で暴露し、供試材料の外観状態、白亜化度、色差、光沢および透過率(透明板のみ)の経時変化を1ヶ月、3ヶ月および6ヶ月経過時に測定した。

6ヶ月間の暴露試験の結果、被覆材料の外観は、シリコン樹脂系およびシリカ系以外の樹脂系を用いた材料の中には全面クラックを生じたものがあった。また、オルガノポリシロキサン系およびシリケート系の中で点錆を生じたものがあった。シリケート系およびシリカ系の材料には、白亜化の程度が大きい材料が目立った。また、外観に異状が認められなかった材料の明度差ΔL*は、全て比較用ふっ素樹脂塗料より小さい値を示した。

3.2 第2次暴露試験

第1次暴露試験結果を受けて、NO_x低減性能と材料の耐久性向上を目指して改良された試料の暴露試験を1年間実施した。56種類の供試材料を図-11に示す。



* ()内は試料数を示す

図-11 供試材料の分類(樹脂系別)

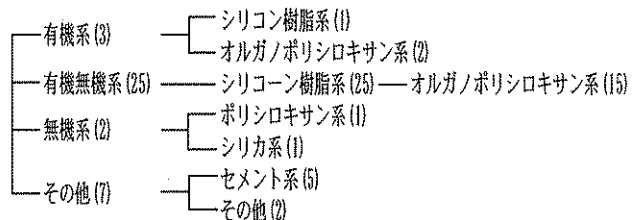
暴露1年後に白亜化が著しいものは10種類(常温乾燥形のポリシロキサン系が5種類、焼付け形のポ

リシロキサン系が1種類、常温乾燥形のシリケート樹脂系が1種類、常温乾燥形のシリコン樹脂系が1種類、常温乾燥形のふっ素樹脂系が2種類)であった。また、全面にクラックが生じたものが15種類(常温乾燥形のポリシロキサン系が1種類、焼付け形のオルガノポリシロキサン系が2種類、常温乾燥形のオルガノポリシロキサン系が2種類、セメント系が3種類、常温乾燥形のシリコン樹脂系が4種類、焼付け形のシリコン樹脂系が1種類、常温乾燥形のシリケート系が2種類)であった。さび汁がにじみ出ているものや浮きやはく離したのもあった。光沢保持率がふっ素樹脂(常温乾燥形55.0%、焼付け形64.3%)より低いものが25種類あった。色差がふっ素樹脂(常温乾燥形24.91、焼付け形8.77)より大きいものが常温乾燥形で1種類、焼付け形で3種類であった。暴露前の基盤目試験で付着性が良好にもかかわらず、暴露1年後にクラック等が生じたのが9種類、逆に初期の付着性が不良でも暴露12ヶ月後に塗膜はく離のなかったものが2種類であった。

暴露前、NO_x低減率が良好ものは7種類(焼付け形のシリコン樹脂系が1種類、常温乾燥形のシリケート系が1種類、セメント系が4種類、その他1種類)であった。1年暴露後、NO_x低減率が良好なものは12種類(焼付け形のポリシロキサン系が1種類、常温乾燥形のオルガノポリシロキサン系が5種類、焼付け形のオルガノポリシロキサン系が1種類、セメント系が4種類、常温乾燥形のシリケート系が1種類)であり、暴露後NO_x低減性能の向上が見られた。このうちNOの酸化が良好でNO₂濃度も低いものは7種類あったが、塗膜耐久性が良好なものは見られなかった。1年暴露した試験片を回収して、水洗浄した後にNO_x低減率が大きいものは19種類(常温乾燥形のポリシロキサン系が2種類、焼付け形のポリシロキサン系が3種類、常温乾燥形のオルガノポリシロキサン系が6種類、焼付け形のオルガノポリシロキサン系が1種類、セメント系が4種類、常温乾燥のシリコン樹脂系が1種類、焼付け形のシリコン樹脂系が1種類、常温乾燥のシリケート系が1種類)であった。NOの酸化が良好でNO₂濃度も低いものは15種類あったが、塗膜耐久性が良好なものはなかった。ただし、暴露回収直後に比べて水洗浄した場合NO_x低減性能が回復した。暴露1年でNO_x低減性能と塗膜耐久性を両立している材料はなかった。

3.3 第3次暴露試験

第1次、第2次暴露試験結果を受けて、さらにNO_x低減性能と塗膜耐久性の両立を目指して改良された材料の耐久性について18ヶ月間暴露試験を行った。37種類の供試材料を図-12に示す。



* ()内は試料数を示す

図-12 第3次暴露試験供試材料の分類(樹脂系別)

18ヶ月暴露試験の結果、外観は、微細クラックを生じた供試材料が6種類(シリコン樹脂系:3種類(その内オルガノポリシロキサン系:1種類)、ポリシロキサン系:1種類、セメント系:2種類)、微細クラックおよび黄変した供試材料が1種類(シリコン樹脂系)、微細クラックおよび剥離した供試材料が2種類(シリコン樹脂系:2種類)であった。供試材料37種類中34種類が、程度の差はあれ白亜化を生じている。また、白亜化を生じている供試材料は、経時的に白亜化の程度が大きくなる傾向はみられるが、暴露直後から白亜化を生じている。

NO_x低減の初期性能は、30種類の供試材料のNO_x低減率が20%以上(NO_x除去量換算で約20mg/m²・h以上)の値を示した。暴露12ヶ月後のNO_x低減率が20%以上の値を示した供試材料は、4種類(シリコン樹脂系:4種類(その内オルガノポリシロキサン系:1種類)であり、その内、初期に比べて暴露12ヶ月後のNO_x低減率が向上した供試材料が2種類(シリコン樹脂系:2種類(その内オルガノポリシロキサン系:1種類)であった。暴露12ヶ月後のNO_x低減率が20%以上の4種類の供試材料は、初期の外観と比べて変状はみられなかった。

以上の結果より、暴露12ヶ月後において、初期からのNO_x低減率が20%以上を維持し、外観変状のない供試材料としては、有機無機複合系の供試材料に光触媒材料を配合することが有効であることが確認できた。

未暴露試験片と洗浄後の12ヶ月暴露試験片の断面に対して、SEM観察及びEPMA分析を行い、

暴露前後のNO_x低減材料の断面を面分析した。K、Caのアルカリ分の減少原因として、NO_xやSO_xが分解生成した硝酸や硫酸、あるいは酸性雨などの酸性分によって、溶解流出したのではないかと推測される。Sは、SO_x等を吸着分解していることに由来し、S_iやT_iは図-13に示すように、暴露による光触媒層の膜厚減少に起因すると考えられる。P_b、Pともに暴露前後では光触媒層中の増減は観察されなかった。

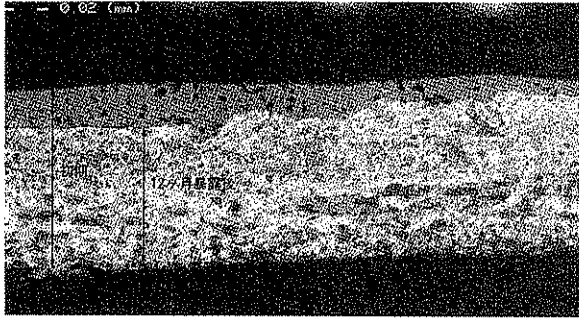


図-13 合成断面カラーマッピング (T_i) (倍率300×)
(GⅢ-1 未暴露及び12ヶ月暴露後)

4. 道路構造物への適応性検討

NO_x低減材料を実環境の道路構造物(遮音板等)に用いた効果を推定した。大気流体流れの3次元シミュレーション手法により、仮想した道路環境における大気汚染物質の物質輸送を再現した。

(1) シミュレーション構造物の設定

道路環境は、渋滞時の高架道路を想定する次の5ケースとした。共通条件を表-1に、各ケースの条件を表-2に示す。シミュレーションの概略を図-14~17に示す。

表-1 各ケース共通の条件

項目	条件
車線幅	片側7m(上下線14m)
車速	20 km/hr
風速	2 m/s(高さ10m)
風向	90度(車道に対し直角)
道路形状	高架橋
道路高さ	5 m
遮音壁さ	4 m
中央分離帯高さ	1 m
大型車混入率	30%
バックグラウンド濃度	0.00ppm

表-2 各ケースの設定条件

項目	NO _x 低減材料の塗付場所	NO _x 低減量 (mg/m ² ・hr)
ケース①	道路両側の遮音壁全面/中央分離帯	50
ケース②	道路両側の遮音壁全面/中央分離帯	30
ケース③	道路両側の遮音壁全面/中央分離帯	100
ケース④	道路両側の遮音壁半分(高さ1/2)/中央分離帯	50
ケース⑤	無し	---

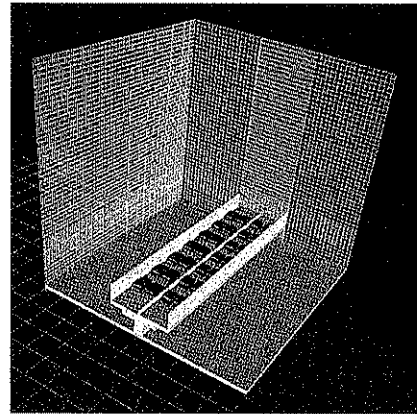


図-14 シミュレーション構造物立体図

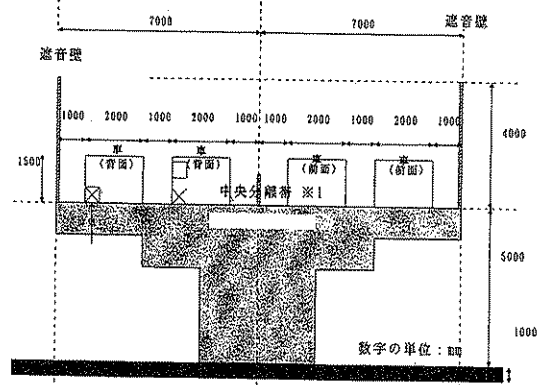


図-15 シミュレーション構造物断面図

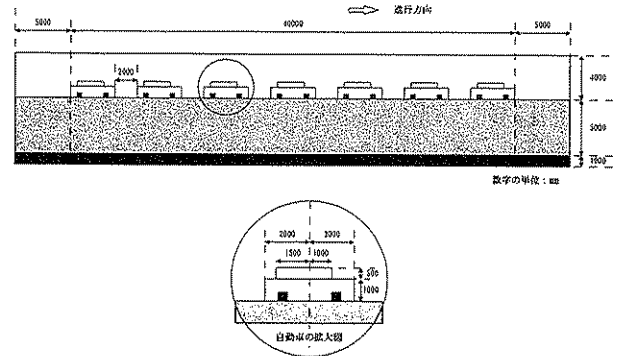


図-16 シミュレーション構造物側面図

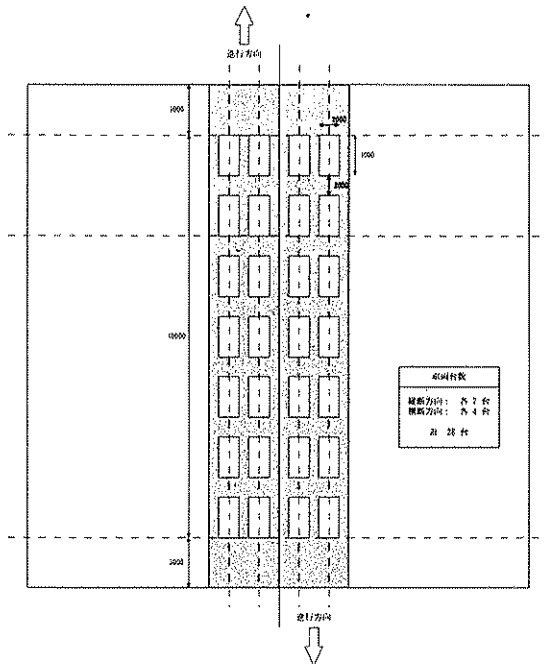


図-17 シミュレーション構造物上面図

(2) シミュレーション境界条件

予測領域の最外側の各面に境界条件を与えた。図-18に示すように境界条件にはそれぞれの面に既知の値を設定した。 X_0 位置のYZ断面には風速 2.0m/s を与えた。地面にあたる Z_0 位置のXY断面は風速成分、圧力、拡散物質、その他の出入りがないものとした。その他の面は風の流出が予想されるが流出風が未知であるため圧力を規定した。

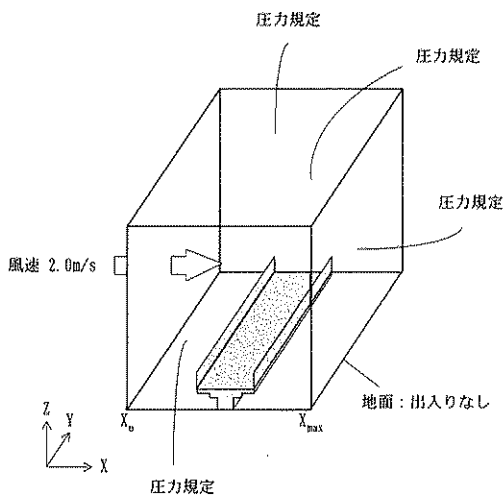


図-18 教会条件の設定状況

(3) シミュレーション排出条件

自動車背部に排気管にみたてた排出面を設定し排出条件を与えた。排出条件は排気ガス排出速度と NO_x 排出速度を設定した。排気ガス排出速度は、排気ガス排出量と排気管の断面積より求めた。排気ガス排出量は小型車の平均排気ガス排出量とした。

排気管の断面積は排気管の内径を 0.06m として求めた。小型車の排気ガス排出量は $1.33\text{m}^3/\text{km}/\text{台}$ 、排気管の断面積は 0.00283m^2 、排気ガス排出速度は 2.61m/s とした。

NO_x 排出速度は、自動車走行時の NO_x 排出係数より求めた。車速 20km/h 時の NO_x 排出係数は、大型車が $2.08\text{g}/\text{km}/\text{台}$ 、小型車が $0.118\text{g}/\text{km}/\text{台}$ 、 NO_x 排出速度は大型車が $0.01156\text{g}/\text{s}$ 、小型車が $0.00066\text{g}/\text{s}$ を、平均 NO_x 排出速度は $2.05\text{m}^3/\text{s}$ とした。

(4) シミュレーション予測式

予測領域内において温度及び空気の密度は一定とした。予測に使用した非圧縮3次元Navier-Stokes方程式、乱流モデル($k-\epsilon$ モデル)および拡散物質の輸送方程式を用い予測計算のタイムステップ($=\partial t$)は 0.1 秒とした。拡散物質の拡散係数は、窒素酸化物総量規制マニュアル(公害研究センター, 2000年)に記される無風時の水平方向の拡散パラメータ(大気安定度は中立状態Dとした)より求めた。無風時の水平方向の拡散パラメータを $0.470\text{m}^2/\text{s}$ 、拡散係数を $0.694\text{m}^2/\text{s}$ とした。なお拡散係数は等方性とした。

(5) シミュレーション定常判定

モデルに時間変化しない適切な条件を与えつけたときの判定点の位置は図-19に示すモデル内の中心で高さ 2.0m の定点で行った。収束適否の判定条件は1ステップ前($=0.1$ 秒前)との NO_x 濃度差が 0.01% 以下で、計算開始より 6000 ステップ以上($=10$ 分以上)経過していることとした。

各ケースにおけるモデル内の NO_x 総量とケース⑤に対する各ケースの NO_x 総量の低減率を求めた結果を図-20に示す。ケース①はケース⑤より NO_x 総量が 0.281g 少なくなった。これはケース⑤の NO_x 総量の 5.1% 減に相当する値で、ケース①、⑤についてその他の設定条件が等しいことから全て NO_x 低減材料の効果であるといえる。ケース②、③の NO_x 低減効果は、ケース⑤に比べてそれぞれ約 3.1% 減、 10% 減であり、 NO_x 低減材料の性能にほぼ比例する結果となった。ケース④の NO_x 低減効果は(ケース①に比べて) 3.2% 減であり、反応面積の減少(反応総面積: 約 50% 減)以上の効果の得られることが予測された。

以上の結果より、 NO_x 低減材料を塗装することにより、 NO_x 低減効果は道路構造物から距離が離れても維持されることが確認され、最も NO_x 低減効果の高いケース③の場合は、ケース⑤に比べ約

11%低い値を維持した。

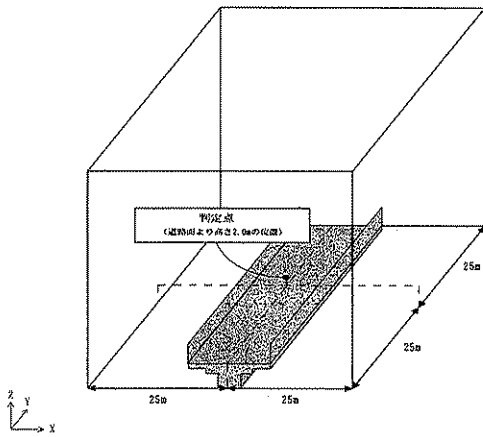


図-19 判定点の位置

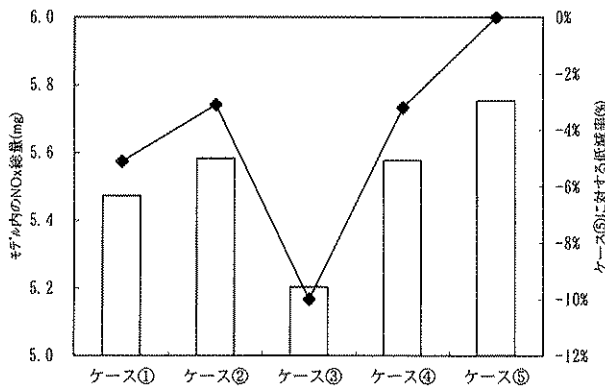


図-20 判定点におけるNOx総量と低減率

5. まとめ

光触媒を用いた材料のNO_x低減性能の評価手法並びに耐久性を検証することを目的として、光触媒を用いた被覆材料の耐久性とNO_x低減性能を明らかにするため、暴露試験及びNO_x低減性能評価試験方法に関する実験並びに光触媒を用いたNO_x低減材料を高架道路へ適用した際のNO_x低減効果をシミュレーションした結果、以下のことが明らかとなった。

①光触媒を用いた被覆材料の東京暴露場（品川区大井南）での長期暴露試験の結果、NO_x低減性能が維持されたものは、有機無機複合系の被覆材料であった。

性能が大幅に低下したのものには触媒毒（主にS）が付着したためと考えられる。

②光触媒を用いたNO_x低減材料の性能評価試験方法（案）と、沿道における光触媒を用いたNO_x低減材料の性能評価試験方法（案）を作成した。

③光触媒を用いたNO_x低減材料を高架道路へ適用した際のNO_x低減効果をシミュレーションした結

果、遮音壁や高欄に塗布した場合、十分な光量があり、触媒毒を洗い流す適度な降雨が当たればNO_xの除去は期待できるが、環境濃度を顕著に低下させるまでには至らないことが明らかとなった。

参考文献

- 1) 守屋他：光触媒を用いた被覆材料のNO_x低減効果評価方法の検討、第25回鉄構塗装技術討論会発表予稿集、p111～116、平成14年10月
- 2) 明嵐、守屋：光触媒を用いたNO_x低減材料の適用に関する試験調査報告書、土木研究所資料第3853号、平成14年2月
- 3) 明嵐、守屋：光触媒を用いたNO_x低減材料の適用に関する試験調査報告書Ⅱ、土木研究所資料第3886号、平成15年3月