

## 9. NO<sub>x</sub> 除去舗装の耐候性に関する室内試験による検討

### Promotion Examination Concerning Weather Resistance of NO<sub>x</sub> Removal Pavement

技術調査課 峰岸順一、小林一雄

#### 1. まえがき

光触媒を舗装表面に固着しNO<sub>x</sub>を除去する舗装(以下NO<sub>x</sub>除去舗装)については、平成13年度に試験施工を開始し、JISを応用した室内試験法を提案し性能評価を行ってきた<sup>1)</sup>。その結果、供用4年で摩耗や気象条件等の影響でNO<sub>x</sub>除去性能が施工直後の10%程度まで低下することを把握した。また、供用なしの構内暴露供試体でも気象条件のみの影響でNO<sub>x</sub>除去性能が大きく低下することを把握した。

本報告では、NO<sub>x</sub>除去舗装供試体を用いて促進耐候性試験を行い、耐候劣化性状を把握し今後の開発の方向性を検討した結果を報告する。

#### 2. 室内評価試験について

NO<sub>x</sub>除去舗装について室内促進耐候性試験により耐候性の評価を行い、NO<sub>x</sub>除去性能の推移を把握した。NO<sub>x</sub>除去性能の把握には、平成18年度の年報<sup>1)</sup>で提案したJIS R 1701-1を応用した試験法を用いた。

##### (1) NO<sub>x</sub>除去舗装供試体からの試験片の作製

表-1に示すNO<sub>x</sub>除去舗装供試体3種類A、B、C及びブランク舗装供試体BL(NO<sub>x</sub>除去舗装の母体となる低騒音舗装)について、縦8cm×横5cm×高さ2cmの試験片を作製した。試験片の数量はA、B、Cが各12個(計36個)、BLが6個である。また、5年間土木技術センター構内で暴露した供試体Dについて、縦8cm×横5cm×高さ2cmに成形したものを6個作製した。なお供試体Cと供試体Dは同一の種類である。

##### (2) 促進耐候性試験

促進耐候性試験には、サンシャインカーボンアーク灯式耐候性試験機(JIS B 7753:1993)を用いた。

表-1 対象試験供試体

項目	促進耐候性試験+NO <sub>x</sub> 除去性能試験	NO <sub>x</sub> 除去性能試験	NO <sub>x</sub> 除去舗装の種類
A	9個	3個	樹脂系
B	9個	3個	セメント系
C	9個	3個	セメント系
BL(ブランク)	3個	3個	—
D(暴露供試体)	—	6個	セメント系

表-2 試験条件と試験個数

試験時間	大気暴露想定年数	促進耐候性試験個数
300時間	1年	10個
600時間	2年	10個
1200時間	4年	10個

試験時間と試験個数は、表-2に示すとおりである。

##### (3) 供試体の洗浄水の分析

成形した供試体48個をイオン交換水で洗浄して、供試体面からの硝酸イオンの溶出が1ppm(mg/L)以下であることを確認した。確認はコンパクト硝酸イオンメーターによった。なお、供試体Dのうち3個については表面を研磨してから試験を行った。研磨方法は、たわしにより付着した汚れを落とした。最終確認した洗浄液48個について、pH(水素イオン濃度)の測定と硝酸及び亜硝酸イオンの定量分析を行った。

##### (4) NO<sub>x</sub>除去性能試験(室内)

供試体は予め、紫外線ランプの照射による有機物の除去と水洗による前処理を行ったうえで行った。

NO<sub>x</sub>除去性能試験は、供試体の窒素酸化物除去試験及び溶出試験を行った。

各供試体のNO<sub>x</sub>除去量とこれらの舗装の種類(A、B、



写真-1 促進耐候性試験機への供試体の設置状況

C)、照射時間との関連を考察して、耐候性を評価した。

### 3. 促進耐候性試験

NOx除去舗装は、外気にさらされて、光（紫外線）、水（降雨、結露）、自動車の排ガス成分により負荷のかかる状態におかれる。これらの外的な要因の中で光触媒の性能がどのように推移していくかを把握すること、すなわち供用されているNOx除去舗装の耐候性の評価は、性能を総合的に判断することにおいて重要な試験と考えられる。

NOx除去舗装のNOx除去性能は、光触媒が紫外線により活性化され、NOx除去性能を発現すること、除去された窒素酸化物は硝酸イオンとして、降雨により洗い流されることから、紫外線及び水の噴霧のある促進耐候性試験が屋外暴露での試験の外的要因を満たすものとなる。

促進耐候性試験には①サンシャインカーボンアーク灯式耐候性試験（以下サンシャインウェザーメータとする）、②紫外線カーボンアーク灯式耐候性試験、③キセノンアークランプ式耐候性試験等がある。紫外線カーボンアーク灯耐候性試験では水の噴霧がない試験に対し、サンシャインウェザーメータは紫外線照射と水の噴霧があり、耐候性試験機の中で最も基本的な機種である。

キセノンアーク灯は太陽光の分布状態にきわめて近似した光源である。しかしそのために紫外線の強度はサンシャインカーボンアーク灯に比較すると弱

表-3 促進耐候性試験条件

項目	試験条件
放電電圧範囲	48～52V
放電電圧中心値	50±1V
ガラス製フィルターの使用期限	2000時間を超えないこと
ブラックパネル温度	63±3℃
相対湿度	50±5%RH
降雨サイクル	120分照射中18分
給水圧力	0.1～0.2MPa
水量	2100±100mL/min
水温	10～20℃
放射照度300～700nm	255W/m <sup>2</sup>
放射照度300～400nm	78W/m <sup>2</sup>

い。このため一般的にサンシャインカーボンアーク灯試験に比較して一定の結果を得るためには試験時間を要するとされている。光源の強さを180 W/m<sup>2</sup>に上げればサンシャインカーボンアーク灯と同様な紫外線強度が得られるが、光を強くするため供試体の温度が上昇することが指摘されている。今回の供試体は、アスファルト混合物であるため、溶解する可能性があること等を総合的に判断し、サンシャインウェザーメータを使用することにした。

試験の手順は、次のとおりとした。

①供試体を供試体ホルダに挿入し、供試体及び供試体ホルダを試験装置内で保持する供試体回転ドラムに取り付けた。写真-1に供試体の設置状況を示す。

②装置を表-3の条件で運転し、サンシャインカーボンアーク灯を照射した。

③通算照射時間が300、600、1200時間になったとき供試体を取り出し、表面がぬれているときは水を振り切って1時間置き、肉眼で表面を観察した。

④調査項目は舗装供試体表面の変色、つやの減少、ひびわれ、はがれ等の程度を観察した。

⑤促進耐候性試験の供試体の目視の結果より、舗装の種類(A、B、C)、照射時間との関連を考察した。

試験に当たっては、次の点に注意した。

①試験は、発生するオゾン等を排出するための換気装置を設けて行った。

②噴霧する水は脱イオン水とした。水質は、10～20℃のときpH6.0～8.0とした。

③回転枠に供試体を取り付けていない部分は、供試体ホルダに下地用板を挿入して回転枠に取り付け、試験機内の状態を均一にした。

④供試体の設置、取り外しにあたっては供試体を汚損したり、有害な外力を与えないようにした。

#### 4. 供試体の洗浄水の分析

成形を行った供試体をイオン交換水で洗浄し、供試体からの硝酸イオンの溶出が1ppm以下になるまで洗浄を繰り返した。1ppm以下になったときその溶出洗浄水を試験溶液とした。試験溶液の亜硝酸イオン、硝酸イオンの定量分析をイオンクロマト分析法にて行った。試験方法はJIS R 1701-1の溶出試験の方法に準じた。

JIS R 1701-1での溶出試験では、5×10cmの試験片に対し50mL程度の精製水に1時間の浸せきを2回繰り返すこととなっているが、供試体の大きさが8×5×2cmと体積が大きく、ここでは試験片の洗浄が目的となっているため、150mLの精製水に3回浸せきを行い、3回目の洗浄水について亜硝酸イオン、硝酸イオン濃度及び両イオンの絶対量の測定を行うこととした。

なお、洗浄水中の亜硝酸イオン、硝酸イオン分析は、JIS K 0101「工場用水試験方法 37. 亜硝酸イオン、硝酸イオン(各イオンクロマトグラフ法)」に準拠して行った。

#### 5. NO<sub>x</sub>除去性能試験

NO<sub>x</sub>除去性能については、NO<sub>x</sub>除去性能試験を行った後水洗による再生効率についても測定した。

##### (1) NO<sub>x</sub>除去性能試験

NO<sub>x</sub>除去性能は、平成18年度の年報<sup>1)</sup>で提案したJIS R 1701-1を応用した試験法を用いた。

「供試体の前処理」(紫外線ランプで5時間以上照射→水洗→室温で風乾)については、JISのとおりとした。試験結果については、以下の項目について整理した。

①NO<sub>x</sub>吸着量：光照射無しの暗条件で、吸着作用に基づくNO<sub>x</sub>の除去量

②NO除去量：光触媒作用に基づくNOの除去量

③NO<sub>2</sub>生成量：光触媒作用によって副次的に生成するNO<sub>2</sub>の量

④NO<sub>x</sub>脱着量：5時間の光照射後、光照射無しの暗条件でゼロガスをNOガスと同一条件で流すときに、

脱着するNO<sub>x</sub>量

⑤NO<sub>x</sub>除去量：光触媒作用による正味のNO<sub>x</sub>除去量

⑤=①+②-③-④

試験工程は以下のとおりとした。

①NO<sub>x</sub>計のゼロ・スパン校正：約30分

②NO希釈ガス(1ppm)の通気：約30分

③NO希釈ガス(1ppm)の反応装置へ通気(光照射OFF)：30分間

④NO希釈ガス(1ppm)の反応装置へ通気(光照射ON)：5時間

⑤NO希釈ガス(1ppm)の反応装置へ通気(光照射OFF)：30分間

1試験当たり約7時間であった。

なお、この試験装置の精度管理には光触媒入りのシート(光触媒標準シート)を用いて定期的に試験を行い装置の精度の確認を行った。

##### (2) 水洗による再生効率

上記NO<sub>x</sub>除去性能試験後の供試体は、JIS R 1701-1:2004に準拠して溶出試験を行った。なお、JIS試験では5×10cmの試験片に対し50mL程度の精製水に1時間の浸せきを2回繰り返すこととなっているが、供試体の大きさが8×5×2cmと体積が大きいため、ここでは、150~200mLの精製水に2回浸せきを行い、亜硝酸イオン、硝酸イオン濃度をイオンクロマトグラフ法により測定し、イオン絶対量の算出を行った。

#### 6. 試験結果

##### (1) 切り出し供試体の大きさ

30×30×5cmの供試体から切り出した供試体の大きさを以下に示す。測定は促進耐候性試験後にNO<sub>x</sub>除去試験の前処理を行う前に行った。各供試体の大きさは、幅48.4~50.6mm、長さ79.0~80.7mmの範囲であった。厚さについては、18.2~21.8mmの範囲であった。NO<sub>x</sub>除去試験時においてはNOガスが接触する空気層の厚さを5mmにすることが重要であることから調整板を用いて空気層の厚さを一定としたため、厚さのばらつきに関して問題は生じないと考えた。

##### (2) 促進耐候性試験後の試験片の外観

促進耐候性試験後の試験片について目視にて形状の変化、光触媒塗装表面のひび割れ、はがれ、変色

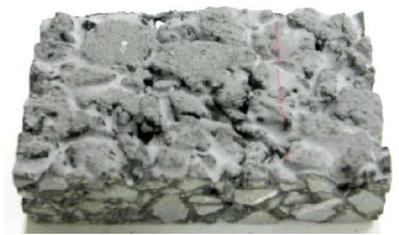
供試体A  
0時間



供試体B  
0時間



供試体C  
0時間



300時間



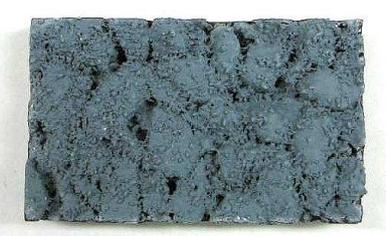
300時間



300時間



600時間



600時間



600時間



1200時間



1200時間

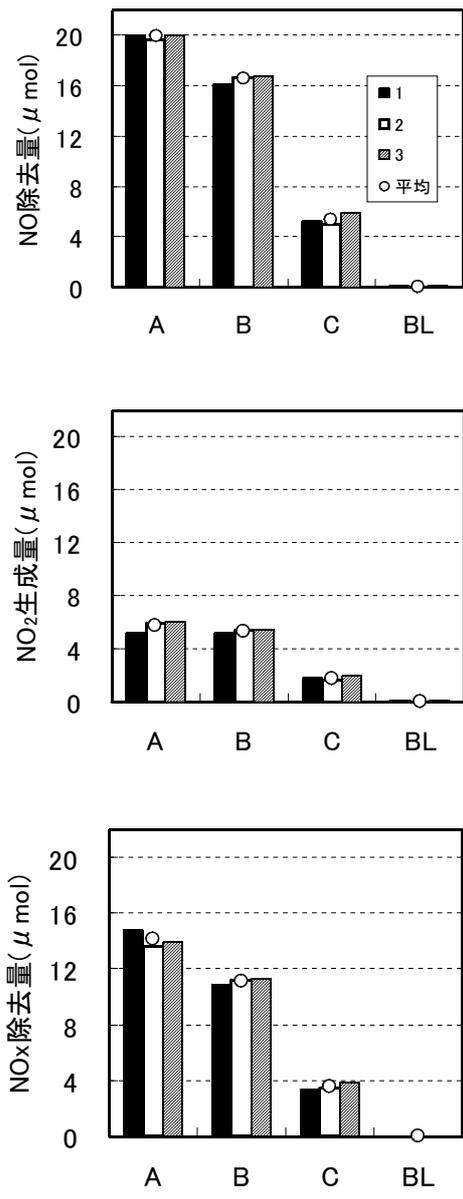


1200時間



写真-2 促進耐候性試験後の表面の状況

にてをた進性後面況写2すりる脂供は進



ついで調査を行った。促進耐候試験の表の状は、真一に示とおである。樹系の試体A、促進耐候性試験の時間とともに

初期の暗いグレー色が明るくなり若干の変色が認められた。セメント系の供試体Bは、時間とともに白みを帯び、はがれが少し見られた。セメント系の供試体Cは、耐候性時間が増すにつれて、表面の層のはがれと変色が認められた。

樹脂系とセメント系の差は、セメント系で耐候性試験時間が増すと表面の層（光触媒層）のはがれがみられたことであった。

### (3) NOx除去試験前の洗浄液中の亜硝酸及び硝酸イオン濃度

切り出し成形後の供試体(50×80×20mm)のNOx除去試験前に行った洗浄での最終洗浄液の亜硝酸イオン、硝酸イオンの濃度の結果は、すべての供試体において、1ppm以下であった。

### (4) 各供試体のNOx除去試験結果

#### 1) 各供試体の初期値（促進耐候性試験前供試体のNOx除去性能）

NOx除去性能結果を図-1に示す。供試体A～CのNOx除去量は3.60～14.11 μmol、NO2生成量は1.77～

図-1 促進耐候性試験前供試体のNOx除去性能

5.77 μmolであった。促進耐候性試験では、この値を初期能力とし、NOx除去性能の経時的な変化を検討した。

#### 2) 促進耐候性試験後のNOx除去性能

促進耐候性試験後のNOx除去試験結果を図-2に示す。供試体A及びBは促進耐候性試験時間とともにNOx除去量の低下が認められた。耐候性試験300時間

後に、A、供試体～5μmolのNOx除去量である。AとB供試体は促進耐候性試験後300時間でNOx除去量が小さくなった。供試体Cについては初期性能が4μmolと小さいせいか1200時間までに大きな性能の低下は認められなかった。

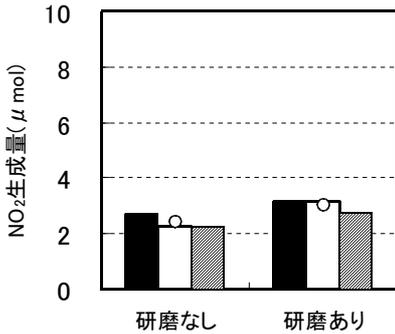
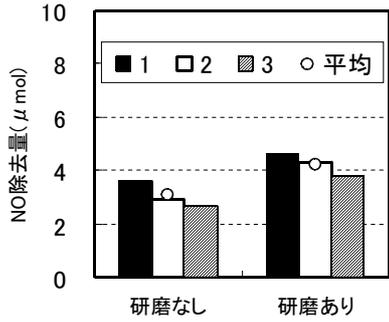


図-2 促進耐候性試験後のNOx除去試験結果

おい、B、C体は4μmolの除去量であった。この供試体は促進耐候性試験開始時間除去急激さくた。体Cについて初期性能

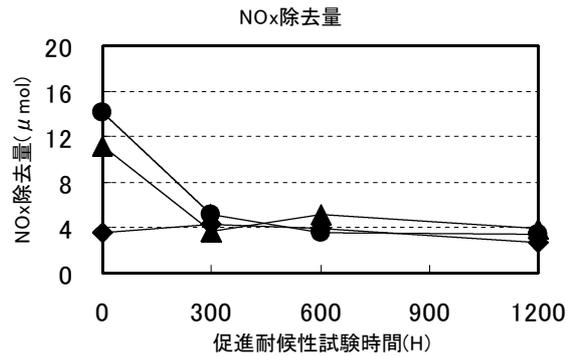
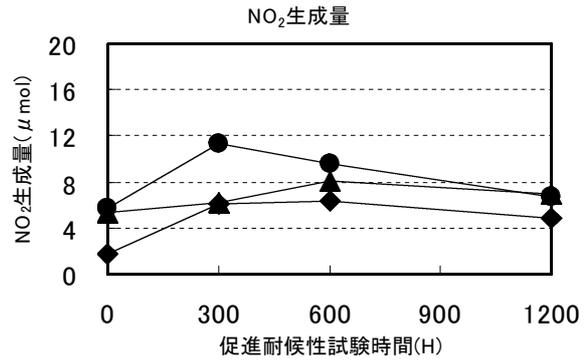
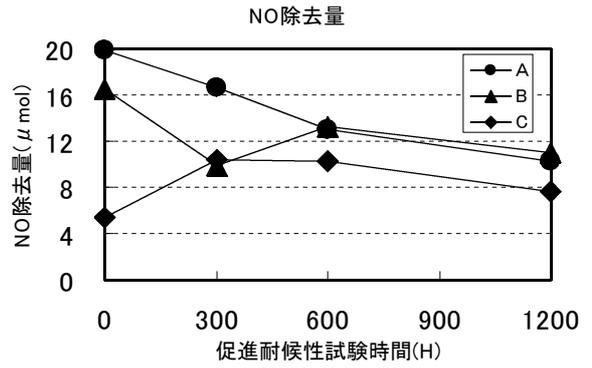


図-3 促進耐候性試験後の初期能力に対する割合

3供試体とも減少の傾向は異なるが、300時間以降のNOx除去量では非常に近い性能の結果となってい

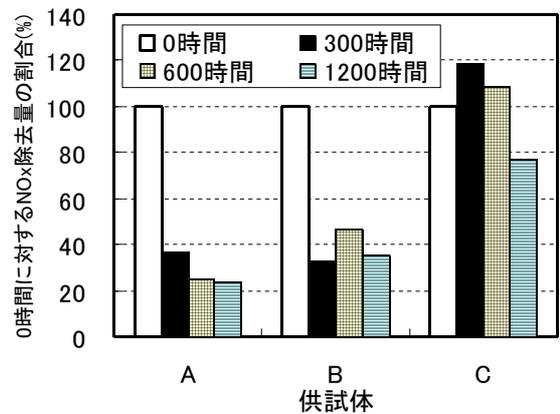
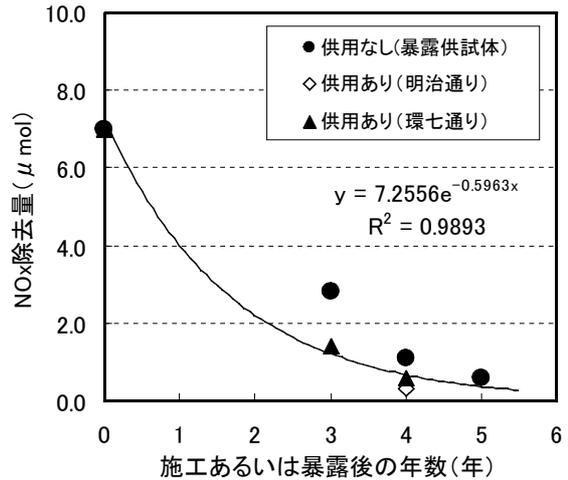


図-4 暴露供試体のNOx除去性能試験結果

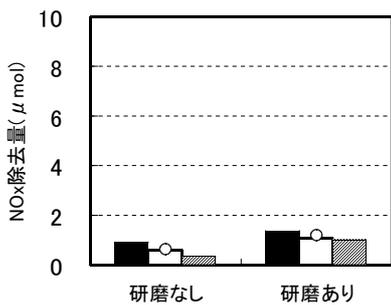


た。

また図-3に示すように1200時間の耐候性試験後のNOx除去能力はAが初期に比較して約24%、Bが約36%、Cが77%であった。

3) 試験供試体の研磨の有無によるNOx除去量の違い

供D (暴露5年、なし)のNOx除去結果は図-4に示す。



試体暴露5年のNOx試験結果を

図-5に示す。暴露5年後のNOx除去量は0.63 μmolであった。研磨ありとなしを比較すると、研磨を行うとなしに比較して約2倍NOx除去量が高くなった。しかし、その値は1 μmol程度と低く、大きなNOx除去量の回復は見込めないと考えられる。

4) 暴露供試体DのNOx除去量の経時的な変化

図-5 暴露供試体の経年変化

表-4 再生効率

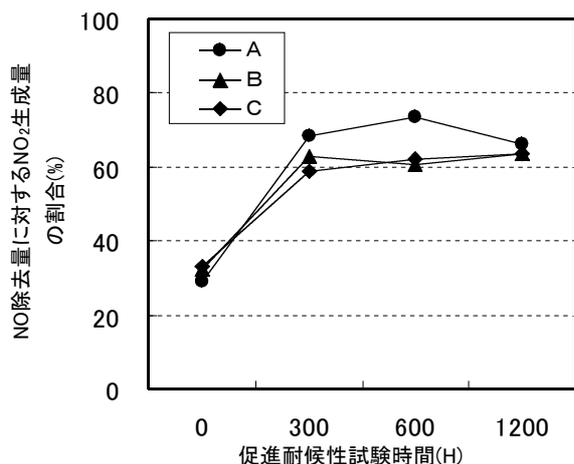
供試体名	促進耐候性試験時間	再生効率 (%)
A	0	81
	300	109
	600	108
	1200	92
B	0	119
	300	107
	600	110
C	0	99
	300	96
	600	101
	1200	92
BL	0	-
	300	54
	600	129
	1200	150

センタ内暴露供の経年的変化を図-5を参照。初期能力7.0 μmolに対して暴露5年には0.6 μmolであった。NOx除去性能は初期に対してほぼ1/10になった。また初期からの能力の低下はほぼ直線性を示し、大気暴露と経過年数の間には相関が認められた。参考として、供用ありの明治通り、環七通りのデータも示したが、同様な傾向が見られた。

5) 各供試供試体の再生効率

NOx除去試験後の溶出液中のイオン濃度及びイオン量を測定した。各供試体の再生効率は、表-4に示すとおりである。再生効率の算出は、溶出液濃度から硝酸溶出量及び再生効率(%)を次式で算出した。

図-6 NOx除去量に対するNO2生成量の割合



硝酸溶出量 ( $\mu\text{mol}$ ) = 溶出液中の全硝酸濃度 (mg/L)  $\times$  溶出液量 (L) / 62

再生効率 (%) = 硝酸溶出量 ( $\mu\text{mol}$ ) / NO<sub>x</sub>除去量 ( $\mu\text{mol}$ )

溶出液量：150mL～200mL、NO<sub>x</sub>除去量がマイナス値またはゼロの場合は再生効率の算出は不可とした。

各供試体の平均再生効率は80～120%であり、生成した硝酸イオンは水洗洗浄により回収出来ることが確認できた。

#### 6) 促進耐候性試験におけるNO<sub>2</sub>の発生

NO<sub>x</sub>除去試験におけるNO<sub>2</sub>の生成量は初期のNO<sub>2</sub>生成量と比較して大きくなっていった。促進耐候性試験後の供試体のNO除去量に対するNO<sub>2</sub>生成割合を図-6に示す。促進耐候性試験前のNO<sub>2</sub>生成割合は、A、B、CともにNO除去量の約30%であった。その後、促進耐候性試験の時間数が進むにしたがいNO<sub>2</sub>生成量は増大し、300～1200時間で60～70%の生成量になった。

B、Cはセメント系の光触媒舗装材でありNO除去量に対するNO<sub>2</sub>生成量の割合は、ほぼ一致していた。

光触媒のNO除去に関する機構は、NO→NO<sub>2</sub><sup>-</sup>→NO<sub>3</sub><sup>-</sup>に酸化するが、この反応工程において何らかの原因によりNO<sub>2</sub><sup>-</sup>→NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の反応が進まずにNO<sub>2</sub>のガスが生成したと考えられる。

### 7. まとめ

サンシャインウェザーメータを用いて促進耐候性試験を行った結果をまとめると以下に示すとおりである。

①促進耐候性試験時間とNO<sub>x</sub>除去量の推移は供試体で異なった。しかし促進耐候性時間300時間後で

NO<sub>x</sub>除去量は4～5  $\mu\text{mol}$ となり、初期性能が高い供試体では、NO<sub>x</sub>除去性能の低下が認められた。その後1200時間までNO<sub>x</sub>除去量は緩やかに低下し、あるいはほぼ横ばいで推移する傾向であった。NO<sub>x</sub>除去舗装材の性能が紫外線と降雨により低下することが確認できた。

②促進耐候性試験後の供試体では、NO<sub>2</sub>の生成が認められ、耐候性時間が進むにつれてNO<sub>2</sub>生成量の増加が認められた。また、NO除去量に占めるNO<sub>2</sub>の生成割合は、初期性能試験では約30%程度であるが、耐候性試験後にはその割合は60～70%に増加した。

③光触媒舗装の耐候性は、サンシャインウェザーメータによる促進耐候性試験から把握出来ることがわかった。

④促進耐候性試験においてNO<sub>x</sub>除去性能が、耐候性時間300時間で大きく低下が認められた舗装材があった。3種の舗装材の中で2種にその傾向があり、舗装材の性能劣化の判断を行う場合、促進耐候性時間300時間が目安と考えられる。試験300時間である程度耐候性が把握できると考えられる。

⑤本調査では、促進耐候性と大気暴露試験との関係をほぼ確認できた。しかしNO<sub>x</sub>除去性能の劣化の原因については不明である。

⑥光触媒のNO除去に関する機構は、NO→NO<sub>2</sub><sup>-</sup>→NO<sub>3</sub><sup>-</sup>に酸化する。さらに生成した硝酸イオンは、降雨により洗い流され、性能が回復すると考えられている。

本調査では、NO<sub>x</sub>除去試験後に再生効率の試験を行い、硝酸イオンがNO<sub>x</sub>除去量に相当する分検出していることを確認した。このことよりNO→NO<sub>2</sub><sup>-</sup>→NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の反応が行われていることを確認した。しかし、促進耐候性試験に伴いNO除去量の低下、NO<sub>2</sub>生成量の増加が認められた。NO除去量が低下する原因としては、舗装材表面の変質あるいは酸化チタンの構造変化等が考えられる。NO<sub>2</sub>のガス生成は、反応工程において何らかの原因によりNO<sub>2</sub><sup>-</sup>→NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の酸化反応が進まず中間体であるNO<sub>2</sub>が生成することが考えられる。

### 8. あとがき

これからの課題として提案しているNO<sub>x</sub>除去性能

試験は、汚染ガスをNOガスとして評価を行っている。  
しかし現道での大気は、自動車からの排出ガスであり、NOx除去性能の本来の効果を把握するためには、実際の排出ガスの除去効果での検証が必要である。

さらに、現道への導入を進めるためには、耐候性劣化の原因を究明し、経年での性能が一定である製品の開発が必要であると考えられる。

## 参 考 文 献

- 1) 峰岸順一、小林一雄：NOx除去舗装の性能評価法と機能の持続性、東京都土木技術センター年報、p29-38、2006.9