

Photocatalysis applied to concrete products

Part 1: Principles and test procedure

Martin Hunger, Götz Hüsken, Jos Brouwers
University of Twente, Enschede/The Netherlands

Summary: This three-part article addresses the photocatalytic properties of concrete containing titanium dioxide (TiO_2). In the first part, the evaluation of the air purifying abilities of the final concrete product is described. A setup for measuring the performance of photocatalytic active concrete products is presented. The test setup uses the UV-A induced degradation of nitric oxide (NO) and is oriented to the draft version of the ISO standard TC 206/SC N [1]. Besides the introduction of the test setup, a uniform measuring procedure is presented to the reader in order to evaluate the performance of photocatalytic active concrete products.

Photokatalytische Betonprodukte – Teil 1: Grundlagen und Testverfahren

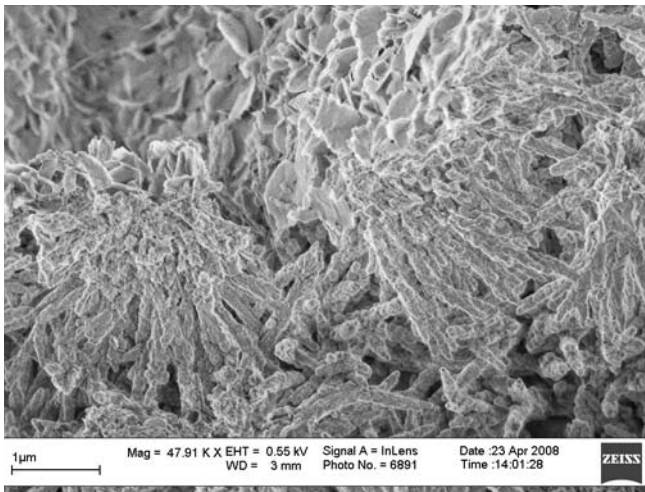
Zusammenfassung: Dieser aus drei Teilen bestehende Artikel erläutert die photokatalytischen Eigenschaften von Beton, welcher Titandioxid (TiO_2) als Photokatalysator enthält. Im ersten Teil des Artikels wird die Beurteilung der luftreinigenden Fähigkeiten von Betonprodukten beschrieben. Ein Versuchsaufbau zur Charakterisierung der Leistungsfähigkeit von photokatalytisch aktiven Betonprodukten wird vorgestellt. Die Grundlage des Versuchsaufbaus bildet der durch UV-A-Strahlung hervorgerufene Abbau von Stickstoffmonoxid (NO), und orientiert sich somit an der Entwurfsversion des ISO-Standards TC 206/SC N [1]. Auf Grundlage des entwickelten Versuchsaufbaus wird ein einheitliches Messverfahren präsentiert, mit dem die Leistungsfähigkeit von photokatalytisch aktiven Betonprodukten bewertet werden kann.

Photocatalyse appliquée aux produits de béton – Partie 1: Principes et méthode d'essai

Résumé: Cet article en trois parties traite des propriétés photocatalytiques du béton à teneur en oxyde de titane (TiO_2). L'appréciation des aptitudes d'épuration de l'air du produit fini en béton est décrite dans la première partie. Il est présenté un appareillage de mesure de la performance des produits de béton actifs du point de vue photocatalytique. Le fonctionnement de cet appareillage de mesure est basé sur la dégradation de l'oxyde d'azote (NO) induite par rayonnement UV-A et s'oriente sur la version projet de norme ISO TC 206/SC N [1]. En dehors de la présentation de l'appareillage de mesure, il est indiqué au lecteur une méthode de mesure unique permettant d'apprécier la performance des produits de béton actifs du point de vue photocatalytique.

La fotocatalisis aplicada a los productos del hormigón – Parte 1: Principios y procedimiento de ensayo

Resumen: El presente artículo consta de tres partes en las que se describen las características fotocatalíticas del hormigón con contenido en dióxido de titanio (TiO_2). En la primera parte se evalúan las propiedades purificadoras del aire del producto final de hormigón. Se presenta un conjunto de aparatos para la medición de la capacidad de productos de hormigón fotocatalíticos activos. El equipo de medida aplica la degradación del óxido nítrico (NO) inducido por UV-A y se basa en la versión preliminar del estándar ISO TC 206/SC N(1). Se ofrece al lector una introducción al método de medida, así como una explicación de un procedimiento uniforme de medida para evaluar el rendimiento de productos de hormigón fotocatalíticos activos.

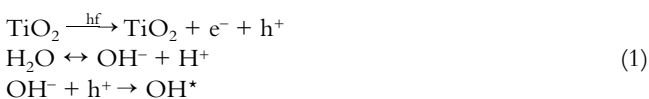


1 TiO_2 covered CSH-phases and phases of calcium aluminate hydrate in the background
 TiO_2 -bedeckte CSH-Phasen mit Kalziumaluminathydratphasen im Hintergrund

1 Introduction

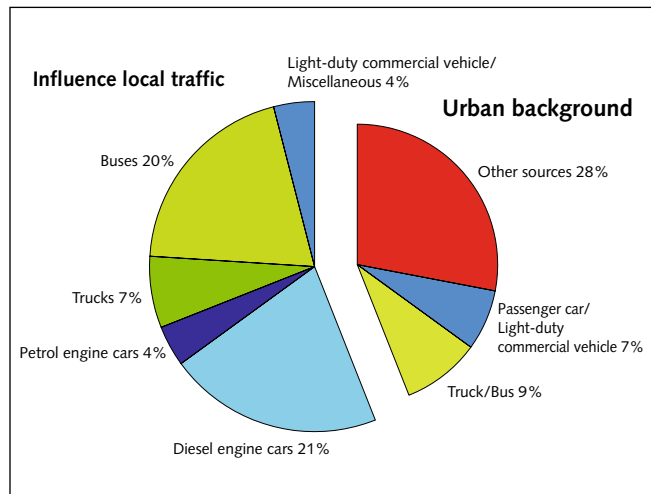
The beneficial effects of the photocatalytic properties of titanium dioxide (TiO_2) (Fig. 1) in its anatase modification have been applied to various materials since the middle of the 1990s. In the beginning, more attention was paid to the "self cleaning" effect of the TiO_2 treated surfaces than to the "decomposing" effect on organic and inorganic compounds. Nevertheless, the decomposing effect will become more important in the near future as air pollution caused by road traffic and industry is one of the major problems in metropolitan and urban areas. In particular, the emission of nitric oxide (NO) and nitrogen dioxide (NO_2) is a critical point (Fig. 2) as the limit values for nitrogen dioxide and oxides of nitrogen are reduced by 20 % with the coming into force of the council directive 1999/30/EC [3]. In this respect, the photochemical conversion of nitrogen oxides (NO_x) to low-dosed nitrates due to heterogeneous photocatalytic oxidation (PCO) is a beneficial contribution to the overall reduction of NO_x [4].

Due to the optoelectronic properties of TiO_2 as semiconductor, electrons can be transferred from the valence band to the conduction band by photons in the UV-A range. The UV-A absorption creates electron holes which are responsible for the formation of hydroxyl radicals. The formation of hydroxyl radicals results from the presence of water at the surface of the photocatalyst. For this purpose a certain amount of water molecules, supplied by the relative humidity, and electromagnetic radiation are required to start the degradation process. The electromagnetic radiation (E) is expressed by the product of Planck's constant (h) and the frequency (f) [5]:



The hydroxyl radicals formed act as a strong oxidant and can therefore degrade organic and inorganic compounds in further reactions.

As already mentioned above, this reaction is subject to heterogeneous catalysis and is therefore characterized by an adsorption

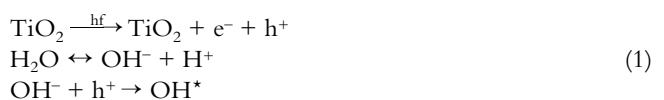


2 NO_2 -concentration and causes, traffic site "Stuttgart-Mitte" [2]
 NO_2 -Konzentrationen und Ursachen am Verkehrsstandort „Stuttgart-Mitte“ [2]

1 Einleitung

Die nutzbringenden Eigenschaften von photokatalytisch aktivem Titandioxid (TiO_2) (Bild 1) in seiner Anatasmodifikation werden seit Mitte der 1990er Jahre in unterschiedlichen Materialien angewandt. Zunächst wurde dem „selbstreinigenden“ Effekt von mit TiO_2 beschichteten Oberflächen mehr Beachtung geschenkt als der „schadstoffreduzierenden“ Wirkung auf organische und anorganische Verbindungen. Dennoch wird in naher Zukunft die schadstoffreduzierende Wirkung an Bedeutung gewinnen, da die durch Straßenverkehr und Industrie verursachte Luftverschmutzung im innerstädtischen Bereich eines der wesentlichen Probleme darstellt. Insbesondere die Emission von Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) stellt hierbei einen besonders kritischen Punkt dar (Bild 2), da die Grenzwerte für Stickstoffdioxid und Stickoxide mit dem Inkrafttreten der Richtlinie 1999/30/EC des Rates [3] um 20 % reduziert werden sollen. In dieser Hinsicht ist die photokatalytische Umwandlung von Stickoxiden (NO_x) in gering konzentrierte Nitratverbindungen auf Grundlage der heterogenen photokatalytischen Oxidation (PCO) ein Beitrag zur Gesamt-reduzierung von NO_x [4].

Aufgrund der optoelektronischen Eigenschaften von TiO_2 als Halbleiter können Elektronen durch Photonen im UV-A-Bereich vom Valenzband ins Leitungsband überführt werden. Die Absorption von UV-A-Strahlung erzeugt Defektelektronen, die im weiteren Verlauf für die Bildung von Hydroxylradikalen verantwortlich sind. Zur Bildung von Hydroxylradikalen kommt es aufgrund der Anlagerung von Wassermolekülen auf der Oberfläche des Photokatalysators. Die Wassermoleküle werden durch die in der Luft enthaltene Feuchtigkeit geliefert. Wohingegen die elektromagnetische Strahlung (E) durch das Produkt der Planck'schen Konstante (h) und der Frequenz (f) ausgedrückt wird [5]:



Die gebildeten Hydroxylradikale wirken als starkes Oxidationsmittel und können daher organische und anorganische Ver-

of the gaseous starting substances on the catalysts surface. After the reaction has proceeded on the catalysts surface, the reaction products have to be desorbed from the catalysts surface in order to remove them from the active sites of the catalyst. Otherwise, reaction products and intermediate products will occupy the active sites of the catalyst, which will result in a deactivation of the catalyst. Under practical conditions, reaction products are flushed from the concrete surface by rain. This flushing process maintains the performance of the product.

2 Measuring principles

Photocatalytic oxidation (PCO) is capable of degrading a broad range of pollutants, both of organic and inorganic nature. Therefore, a number of substances come into question for the assessment of a system's photocatalytic efficiency. Literature shows that the broad field of model pollutants and respective test procedures can be subclassified into three categories, namely

- dyestuffs (e. g. [6] and [7]),
- organic compounds like volatile organic compounds (VOCs) [8] and aromatic compounds, and
- inorganic gases (e. g. [9] and [10]).

Dyes are often degraded under the influence of UV or solar light. The decomposition is assessed by de-coloration measurements (color removal ratio) as well as chromatographic investigations. This widespread application of, for example, methylene blue and rhodamine B originates in the mainly nontoxic and convenient use of dyes. However, the decomposition process of dyes is still subject of discussion as these substances only show a limited resistance to UV light, independent of the existence of a catalyst. Stephan et al. [11] for example refers to a 30 % degradation of methylene blue within a four hour UV exposure in the absence of any catalyst. Since dyes show no absolute resistance to UV induced degradation, they appear not to be an ideal model pollutant.

Furthermore, VOCs are prominent representatives for modeling degradation of polluted air for indoor situations. PCO can decompose VOCs to harmless substances like CO_2 and H_2O . This also includes the removal of odors, which makes PCO especially attractive for treating air in housing venting systems. As this research is focused on photocatalytic concrete, in particular on paving stones, VOCs do not turn out to be representative pollutants for modeling outside situations. Furthermore, many of these model pollutants like for example formaldehyde are toxic and difficult to handle. Moreover, during the degradation, CO_2 is produced as one of the major reaction products. Considering the tendency of concrete to carbonation, part of these reaction products can be already transferred to solid CaCO_3 in the outer pore system. Therewith, part of the reaction product mineralizes and a quantitative assessment is hampered.

From the above facts, it can be concluded that the application of dyes and VOCs is less suitable for the PCO of concrete substrates under outdoor exposition. With regard to acid rain, one of the most serious environmental problems across the world, NO_x seems to be a suitable model pollutant. NO_x and sulphur dioxide do not only pose a threat to human health and the preservation of nature, but they are also causing degradation to many inner city buildings [10]. A large part of the NO_x in the atmosphere has been emitted by car traffic and transport. Therefore, the application of a photocatalytic paving stone 'close to the source' would be a desirable solution.

bindungen in weiteren Reaktionsstufen abbauen. Wie zuvor erwähnt, unterliegen die weiteren Reaktionsstufen der heterogenen Katalyse und sind daher durch eine Adsorption der gasförmigen Ausgangssubstanzen auf der Oberfläche des Katalysators charakterisiert. Nach dem Abbau der Ausgangssubstanzen auf der Oberfläche des Katalysators müssen die Reaktionsprodukte von der Oberfläche des Katalysators desorbiert werden. Durch die Desorption der Reaktionsprodukte von der aktiven Oberfläche des Katalysators steht der Katalysator einer erneuten Anlagerung von Ausgangsstoffen zur Verfügung. Kommt es nicht zur Desorption der Reaktionsprodukte von der aktiven Oberfläche des Katalysators, wird diese permanent durch Reaktionsprodukte besetzt, was zu einer Desaktivierung des Katalysators führt. In der Praxis werden die Reaktionsprodukte durch regelmäßig stattfindende Regenereignisse von der Oberfläche des Katalysators entfernt, was die Leistungsfähigkeit des Produkts aufrechterhält.

2 Nachweismethoden

Mithilfe der photokatalytischen Oxidation (PCO) kann ein breiter Bereich von sowohl organischen als auch anorganischen Schadstoffen abgebaut werden. Aus diesem Grund steht eine Reihe von Substanzen für die Beurteilung der photokatalytischen Wirksamkeit eines Systems zur Verfügung. Aus der Literatur ist ersichtlich, dass sich der Bereich von Modellschadstoffen und entsprechenden Prüfverfahren in drei Kategorien unterteilen lässt, nämlich:

- Farbstoffe (z. B. [6] und [7]),
- flüchtige organische Verbindungen (VOCs) [8] sowie aromatische Verbindungen und
- anorganische Gase (z. B. [9] und [10]).

Farbstoffe werden oft unter dem Einfluss von UV- oder Sonnenlicht abgebaut. Der Abbau wird durch die Messungen der Entfärbung sowie durch chromatografische Untersuchungen beurteilt. Die weit verbreitete Anwendung von Methylenblau und Rhodamin B hat ihren Ursprung in der hauptsächlich nicht toxischen Eigenschaft und einfachen Verwendung dieser Farbstoffe. Der Abbauprozess von Farbstoffen wird jedoch kontrovers diskutiert, da diese Substanzen unabhängig vom Vorhandensein eines Katalysators nur eine begrenzte Beständigkeit gegenüber UV-Licht aufweisen. Stephan et al. [11] berichten beispielsweise über einen 30%igen Abbau von Methylenblau während einer vierstündigen UV-Einwirkung in Abwesenheit eines Katalysators. Aufgrund ihrer fehlenden Beständigkeit gegenüber einem UV-induzierten Abbau erscheinen Farbstoffe als nicht geeignete Modellschadstoffe.

Weiterhin gelten flüchtige organische Verbindungen (VOCs) als repräsentativ für die Modellierung des Abbaus von verschmutzter Innenraumluft. Durch die PCO können VOCs zu unschädlichen Substanzen wie CO_2 und H_2O abgebaut werden. Dieser Prozess umfasst auch die Beseitigung von Gerüchen, was die PCO besonders attraktiv für die Behandlung von Luft in Belüftungsanlagen von Gebäuden macht. Da das im weiteren Verlauf beschriebene Forschungsprojekt auf photokatalytisch aktiven Beton ausgerichtet ist, insbesondere auf Pflastersteine, stellen VOCs somit keine repräsentativen Schadstoffe für die Modellierung im Außenbereich dar. Des Weiteren sind viele dieser organischen Modellschadstoffe, wie z. B. Formaldehyd, giftig und labortechnisch schwierig zu handhaben. Darüber hinaus wird während des Abbauprozesses CO_2 als eines der Hauptreaktionsprodukte erzeugt. Berücksichtigt man die Nei-



3 Test setup • Versuchsaufbau

For the reasons mentioned above NO has been selected as model pollutant and a standard measuring procedure was defined which will be explained in the following section. From the relevant literature (e. g. [9] and [10]) it becomes clear that the degradation of NO or more generally of NO_x, also referred to as the DeNO_x-process (denitrogenization), delivers a suitable model to assess the ability of surfaces for air purification. This denitrogenization process can be roughly described as a two-stage reaction on the surface of a photocatalyst:



The free hydroxyl radicals (OH^{*}) originate from the photo-generated water electrolysis on the anatase surface. These two reactions describe the processes on the surface of the sample and therefore define the compounds which have to be measured in order to evaluate degradation ability. With the help of the deployed chemiluminescence NO_x analyzer, the amounts of NO_x and NO can be quantified. Subsequently, the amount of NO₂ can be calculated by difference formation. Hence, a quantitative analysis can be conducted.

The detection of NO_x is based on the reaction of NO with ozone (O₃). As a result of this reaction an excited NO₂-molecule is produced. Due to its excited state, luminescence representing the excitation-energy is emitted in the range from 560–1250 nm. This chemiluminescence is measured by a photodiode with optical filters connected upstream. Ozone required for the oxidation is supplied by an ozone generator using dried ambient air. The percentage of NO₂ contained in NO_x will be reduced to NO in a converter before being conveyed to the measuring chamber. Here, solenoid-controlled valves will feed the measuring chamber in alternating sequence with the sample gas or reduced NO. Evaluation electronics will enable the constant measurement of NO_x and NO in this way.

3 Test setup

As the pre-standard ISO TC 206/SC N [1] serves as a sound basis for the measurements, its recommendations were largely followed for the practical conduction of the experiment and the design of the test setup. In fact, this standard holds for advanced technical fine ceramics but it satisfies the needs for measurements on concrete specimens as well. In **Figure 3**, the developed test setup with the reactor cell under UV-A exposure and the

gung von Beton zur Karbonatisierung, kann ein Teil der Reaktionsprodukte bereits in festes CaCO₃ im Bereich der äußeren Poren überführt werden. Somit mineralisiert ein Teil der Reaktionsprodukte, was eine quantitative Beurteilung erschwert.

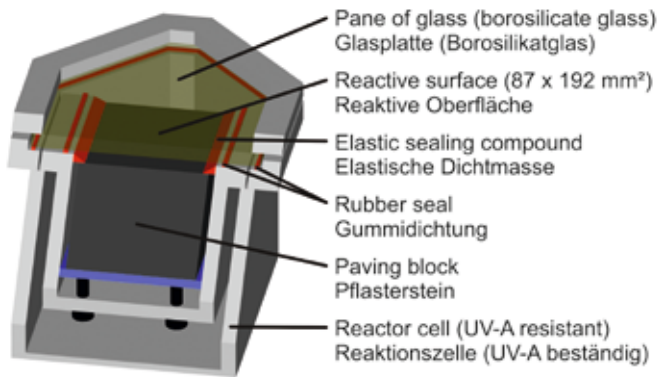
Aufgrund dieser Fakten zeigt sich, dass der Einsatz von Farbstoffen und VOCs für die PCO von Betonflächen im Außenbereich weniger geeignet ist. Unter Berücksichtigung des sauren Regens, eines der schwerwiegendsten Umweltprobleme, scheint NO_x ein geeigneter Modellschadstoff zu sein. NO_x und Schwefeldioxid stellen nicht nur eine Gefahr für die Gesundheit von Mensch und Natur dar, sondern verursachen auch Schäden an vielen innerstädtischen Gebäuden [10]. Ein großer Teil des in die Atmosphäre emittierten NO_x wird durch Kraftfahrzeuge generiert. Aus diesem Grund stellt der Einsatz eines photokatalytisch aktiven Pflastersteins „nahe an der Quelle“ eine praktikable Lösung dar.

Aus den vorgenannten Gründen wurde NO als Modellschadstoff für die weiteren Untersuchungen ausgewählt und ein Standardmessverfahren definiert, das im folgenden Abschnitt näher erläutert wird. Aus der entsprechenden Fachliteratur wird ersichtlich, dass der Abbau von NO, bzw. allgemeiner von NO_x, auch als DeNO_x-Prozess (Beseitigung von Stickoxiden) bezeichnet, ein geeignetes Modell zur Bewertung der Funktionsfähigkeit von Oberflächen zur Luftreinigung darstellt. Dieser Abbauprozess kann überschlägig als eine Zweistufenreaktion auf der Oberfläche des Photokatalysators beschrieben werden:



Die freien Hydroxylradikale entstehen während der durch Photonenabsorption hervorgerufenen Wasserzerlegung auf der Anatasoberfläche. Gleichung (2) und (3) beschreiben die auf der Probenoberfläche ablaufenden Reaktionen und definieren somit die messtechnisch zu erfassenden Verbindungen. Mithilfe des auf Chemolumineszenz basierenden NO_x-Analytators können die Mengen von NO_x und NO quantifiziert werden. Sind diese beiden Mengen bekannt, kann durch Differenzbildung die Menge an NO₂ berechnet werden und infolgedessen kann eine quantitative Analyse durchgeführt werden.

Der Nachweis von NO_x beruht auf der Reaktion von NO mit Ozon (O₃). Als Ergebnis dieser Reaktion wird ein angeregtes



4 Schematic diagram of the reactor cell
Schematische Darstellung der Reaktorzelle

NO_x analyzer (left) and the gas mixing and supply unit (right) is shown. It consists of:

- a reactor cell housing the sample
- a suitable light source
- a NO_x analyzer and
- an appropriate gas supply.

3.1 Reactor cell

The core of the experimental setup is the gas reactor allowing a planar sample of the size of 100 x 200 mm to be embedded. The schematic representation of the gas reactor is given in **Figure 4**. Non-absorbing material is used for the reactor cell in order to prevent absorption of the applied gas. Furthermore, a material is chosen which can withstand UV-A light of high radiation intensity. On top the reactor is tightly closed with a glass plate made from borosilicate glass, allowing the UV-A radiation to pass through with almost no resistance. Within the reactor the planar surface of the specimen is fixed parallel to the covering glass pane, leaving a slit of 3 mm in height (H) for the gas to pass through. The active sample area used for degradation was, deviating from the pre-standard, enlarged from 49.5 mm ± 0.5 mm in width and 99.5 mm ± 0.5 mm in length to B = 100 mm and L = 200 mm (with similar tolerance), which better complies with standard paving block dimensions. By means of profiles and seals, the sample gas only passes the reactor through the slit between the sample surface in longitudinal direction and the glass cover (**Fig. 5**). All structural parts inside the box are designed to enable laminar flow of the gas.

3.2 Light sources

As the market for TiO₂ offers a number of varying doped and undoped powders, the spectrum of the light source has to be adjusted according to the cut-off wavelength of the applied powder. Therefore, the test setup allows a quick replacement of the light source. Two light sources with different peaks in their spectrum are available. These are i) a UV-A light source (**Fig. 6a**) for tests on undoped powders in the anatase modification and ii) a light source using standard fluorescent lamps (**Fig. 6b**) for doped powders having a broader spectrum into the visible light spectrum. The UV-A light source emits a highly concentrated UV-A radiation in the range of 300–400 nm with maximum intensity at about 345 nm while the standard fluorescent lamps emit light in the range of 420–650 nm with three prominent peaks at 460, 560 and 600 nm.

A warming of the reactor by the light source is not expected due to the spatial separation of the light source and the reactor,



5 Reactor cell with embedded paving block
Reaktorzelle mit eingebautem Pflasterstein

NO₂-Molekül produziert. Aufgrund seines angeregten Zustands wird Lumineszenz, die die Anregungsenergie repräsentiert, im Bereich von 560–1250 nm emittiert. Diese Chemolumineszenz wird mithilfe einer Fotodiode mit vorgeschalteten optischen Filtern gemessen. Das für die Oxidation benötigte Ozon wird durch einen Ozongenerator erzeugt, der mit getrockneter Umgebungsluft arbeitet. Der im Messgas enthaltene prozentuale Anteil an NO₂ wird in einem Reaktor zu NO reduziert, bevor das Messgas zur Messkammer gefördert wird. Über Magnetventile wird die Messkammer abwechselnd mit dem Probegas und dem reduzierten NO beschickt.

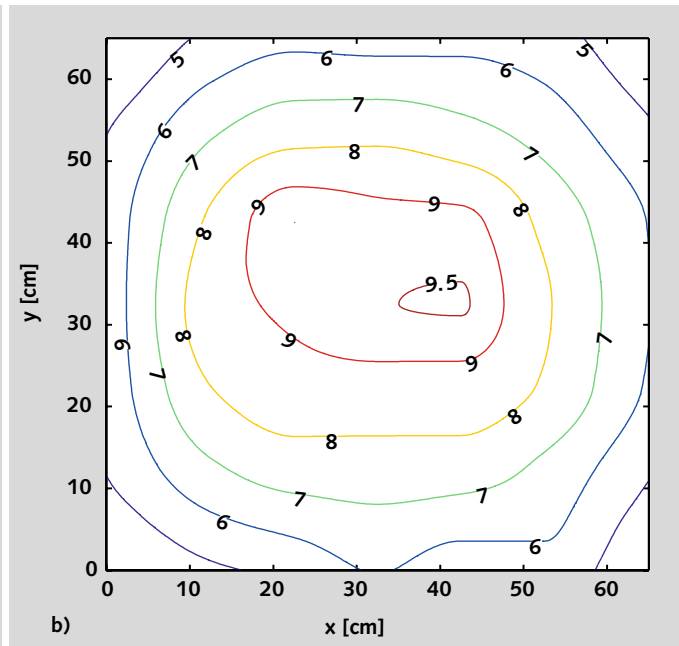
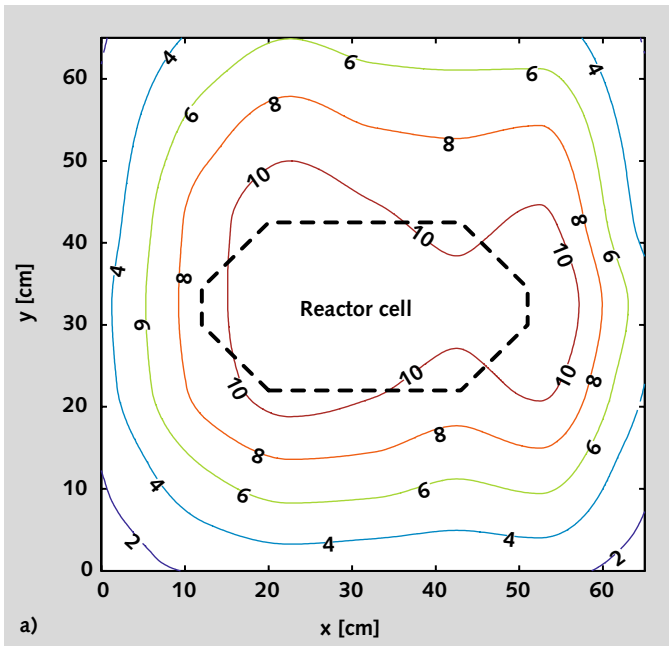
3 Versuchsaufbau

Für die praktische Durchführung der Messungen sowie die Konzeption des Versuchsaufbaus dient der Entwurf des ISO-Standards TC 206/SC N [1] als Grundlage. Der eigentliche Verwendungsbereich dieser Norm bezieht sich auf den Bereich technischer Feinkeramiken. Die in der Norm beschriebenen Anforderungen an die Versuchsdurchführung lassen sich auch auf die Messung von Betonprodukten übertragen. In **Bild 3** sind der entwickelte Versuchsaufbau mit Reaktorzelle bei UV-A-Exposition sowie der NO_x-Analysator (links) und die Gasmischeinheit (rechts) dargestellt. Die Versuchsanlage besteht im Wesentlichen aus:

- einer Reaktorzelle zur Aufnahme der Probe,
- einer geeigneten Lichtquelle,
- einem NO_x-Analysator sowie
- einer Gasmischeinheit.

3.1 Reaktorzelle

Die Reaktorzelle bildet den Kern des Versuchsaufbaus und ermöglicht die Aufnahme einer ebenen Probe der Dimension 100 x 200 mm. **Bild 4** zeigt eine schematische Darstellung der Reaktorzelle. Für die Herstellung der Reaktorzelle wurde nicht absorbierendes Material verwendet, um eine Absorption des Prüfgases zu verhindern. Des Weiteren kommt ein Material zum Einsatz, das UV-A-Licht mit hoher Strahlungsintensität widersteht. Die Oberseite der Reaktorzelle ist luftdicht mit einer Glasplatte aus Borosilikat abgeschlossen, die die einwirkende UV-A-Strahlung ohne größere Absorptionsverluste passieren lässt. Innerhalb des Reaktors wird die Oberfläche des Probekörpers parallel zur abdeckenden Glasscheibe mit einem Spalt von 3 mm Höhe (H) für den Durchgang des Gases befestigt. Die aktive Probenoberfläche wurde abweichend von der Vornorm von 49,5 mm ± 0,5 mm auf 100 mm Breite und von 99,5 mm ± 0,5 mm auf 200 mm Länge vergrößert (mit ähnlichen Toleranzwerten). Diese Abmessungen entsprechen



6 Light distribution (W/m²) of different light sources • Lichtverteilung (W/m²) verschiedener Lichtquellen

and a cooling of the lamps by means of fans. All fluorescent lamps can be adjusted in their radiation intensity. With the help of a calibrated UV-A radiometer the radiation intensity is adjusted to 10 W/m² at the sample surface. A lead time of about 15 minutes has to be considered for the fluorescent lamps until a stable UV-A radiation is reached.

3.3 Testing gas supply and gas types

For the execution of the experiment two different types of gas, filled in standard gas cylinders, are required. Firstly, for the pollution of the samples surface, NO is deployed. The gas used is composed of 50 ppmv NO which is stabilized in nitrogen (N₂). As the concentration of gas, finally applied to the sample, will be adjusted to 1 ppmv, only small quantities of this gas are required. As transport fluid synthetic air, composed of 20.5 vol.-% of oxygen (O₂) and 79.5 vol.-% of nitrogen, is deployed.

Since the gas cylinders are under high pressure, the gas needs to pass a pressure reducing valve before entering the system. Here pressure is first reduced to 0.3 bar. Before the two gas flows are merged, the model contaminant has to pass a high precision valve in order to adjust a pollution of 1 ppmv NO to the sample. The NO concentration can be monitored with the NO_x analyzer, connected to the measuring outlet of the gas supply. Furthermore, the synthetic air will be conveyed through a gas-washing bottle, filled with demineralized water, in order to keep the relative humidity of the supplied gas constant at 50 %. Using a split gas flow, with one line passing a valve before the gas-washing bottle, the desired humidity can be adjusted. Behind these two stages both gas flows, polluted and transport fluid, are mixed. With the help of a flow controller a volume flow of Q = 3 l/min is adjusted, which corresponds to a flow velocity v of 0.17 m/s along the sample surface considering the dimensions of this cross section. The Reynolds number of the flow reads:

$$Re = \frac{v_{air} D_h \rho_{air}}{\eta_{air}} = \frac{2v_{air} h \rho_{air}}{\eta_{air}} = \frac{2Q}{Bv_{air}} \quad (4)$$

den Standardmaßen von Pflastersteinen. Mithilfe von Profilen und Dichtungen wird das Probengas durch die Reaktorzone geleitet, wobei das Gas den Reaktor nur durch den Spalt zwischen Probenoberfläche und Glasabdeckung in Längsrichtung durchströmt (Bild 5). Alle Bauteile innerhalb der Reaktorzone sind so konstruiert, dass sich eine laminare Strömung des Gases einstellt.

3.2 Lichtquellen

Der Markt für TiO₂ bietet eine Reihe unterschiedlicher Produkte an. Da diese Produkte entweder in dotierter oder nicht dotierter Form vorliegen, empfiehlt es sich, das Spektrum der Lichtquelle entsprechend der kritischen Wellenlänge des eingesetzten TiO₂ einzustellen. Aus diesem Grund wurde beim Entwurf des Versuchsaufbaus ein einfach zu realisierender Austausch der Lichtquelle berücksichtigt. Der Versuchsaufbau ermöglicht die Verwendung unterschiedlicher Lichtquellen. Gegenwärtig sind zwei Lichtquellen mit unterschiedlichen Maximalwerten in ihrem Spektrum verfügbar. Hierbei handelt es sich um a) eine UV-A-Lichtquelle (Bild 6a) für Versuche mit nicht dotierten TiO₂ in der Anatasmodifikation und b) eine Lichtquelle mit herkömmlichen Leuchtstofflampen (Bild 6b) für dotiertes TiO₂, das über ein breites Spektrum innerhalb des sichtbaren Lichts verfügt. Die UV-A-Lichtquelle emittiert UV-A-Strahlung im Bereich von 300 bis 400 nm mit einer maximalen Intensität bei ca. 345 nm, während die herkömmlichen Leuchtstofflampen Licht im Bereich von 420 bis 650 nm mit drei deutlichen Maximalwerten bei 460, 560 und 600 nm emittieren.

Eine Erwärmung der Reaktorzone durch die Lichtquelle wird aufgrund der räumlichen Trennung von Lichtquelle und Reaktorzone sowie durch Kühlung der Lampen durch Lüfter verhindert. Die Strahlungsintensität der Leuchtstofflampen ist regulierbar und wird mithilfe eines geeichten UV-A-Radiometers auf 10 W/m² an der Probenoberfläche eingestellt. Für die Leuchtstofflampen muss eine Anlaufzeit von ca. 15 Minuten bis zum Erreichen einer stabilen UV-A-Strahlung berücksichtigt werden.

D_h is the hydraulic diameter of the channel considered, defined as four times the cross-sectional area divided by the perimeter, for the slit considered here, $D_h = 2H$. Substituting $Q = 3 \text{ l/min}$, $B = 100 \text{ mm}$ and $v_{\text{air}} = 1.54 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (1 bar, 20°C) yields $Re \approx 65$. This low Reynolds number implies that the flow is laminar. A fully developed parabolic velocity profile will be developed at $L_d = 0.05 Re \cdot 2H$, so here $L_d \approx 20 \text{ mm}$, i. e. only at the first 10 % of the slit length there are entrance effects, during the remaining 90 % there is a fully developed laminar flow profile.

The gas, mixed and humidified in this way, enters the reactor and is conveyed along the illuminated sample surface. At the opposite site of the reactor the gas leaves the chamber and is transported to a flue or outside with the help of an exhaust air duct. The NO_x analyzer sources the reacted test gas from this exhaust line. An adequate dimensioning of the hose line and, possibly, the installation of non-return valves prevents suction of leak air from outside via the hose line to the analyzer.

3.4 Analyzer

For the gas analysis a chemiluminescent NO_x analyzer as described in ISO 7996 was deployed. The analyzer is measuring the NO_x and NO concentration in steps of 5 sec while the corresponding NO_2 concentration is computed by the difference of the previous two. During the measurement the analyzer is constantly sampling gas with a rate of 0.8 l/min. The detection limit of the deployed analyzer is about 0.5 ppbv.

4 Measurement and evaluation

4.1 Measuring procedure

For the sake of repeat accuracy, a defined measuring procedure has been established which is illustrated in Figure 7. According to this procedure, a bridged and non-bridged flow can be distinguished which refers to a switch valve which directly conveys the mixed pollutant gas to the analyzer without flowing through the reactor cell. This allows for a much shorter period of adjustment of the volumetric flow, pollutant concentration and humidity. When a stable pollutant concentration has been achieved the bridge will be opened and the gas will flow along the reactive surface of the photocatalytic concrete. Now the pollutant concentration will decrease since adsorption of NO will take place at the sample surface. At a certain moment the surface will be saturated and the NO concentration returns to the primary inlet concentration. Area and amplitude of this adsorption curve has been shown to be strongly influenced by the surface texture of the sample. In most cases a period of five minutes is adequate to obtain the primary inlet concentration again. At this moment the sample is exposed to UV-A light or to any other type of irradiation in the case of doped TiO_2 . This leads to an immediate decrease in the NO concentration. This active degradation is conducted for 30 minutes. At the end the light source will be switched off and the NO concentration ideally returns to the original inlet concentration. Here also a period of five minutes turned out to be sufficient.

4.2 Evaluation

With the measuring procedure explained above all samples have been measured. The further interpretation of measurement data was conducted following a three stage analysis. For this purpose the course of conversion (NO) was assessed for a time range

3.3 Gasmischeinheit und Prüfgase

Für die Durchführung der Messung werden zwei verschiedene Gase benötigt. Als Modellschadstoff wird NO eingesetzt. Das verwendete Gasgemisch besteht aus 50 ppmv NO , das in Stickstoff (N_2) stabilisiert ist. Die für die Messung verwendete Konzentration beträgt 1 ppmv, so dass nur geringe Mengen des Gases benötigt werden. Synthetische Luft, die aus 20,5 Vol.-% Sauerstoff (O_2) und 79,5 Vol.-% Stickstoff besteht, wird als Transportmedium verwendet.

Der Systemdruck der Gasflaschen wird mittels eines Druckminderventils vor dem Eintritt in die Gasmischeinheit auf 0,3 bar reduziert. Die Konzentration von 1 ppmv NO wird durch ein Präzisionsventil eingestellt, welches sich im NO -Teil der Gasmischeinheit vor der Zusammenführung beider Gasströme befindet. Die Konzentration von NO wird mit einem NO_x -Analysator überwacht, der an den Messausgang der Gasmischeinheit angeschlossen ist. Die synthetische Luft wird durch eine mit destilliertem Wasser gefüllte Gaswaschflasche geleitet, um die relative Luftfeuchtigkeit des zugeführten Gases konstant bei 50 % zu halten. Hierzu wird das Transportmedium in zwei Teile, einen trockenen und einen angefeuchteten Teil, aufgeteilt. Der trockene Teil des Transportmediums wird über ein weiteres Regelventil geleitet, um die gewünschte Luftfeuchtigkeit einzustellen. Nach der Vorbehandlung werden beide Gasströme, der Modellschadstoff und das Transportmedium, miteinander vermischt. Mithilfe eines regelbaren Durchflussmessers wird ein Volumenstrom von $Q = 3 \text{ l/min}$ eingestellt. Dies entspricht einer Fließgeschwindigkeit v von 0,17 m/s an der Probenoberfläche unter Berücksichtigung der Querschnittsabmessungen. Die Reynolds-Zahl der Strömung errechnet sich wie folgt:

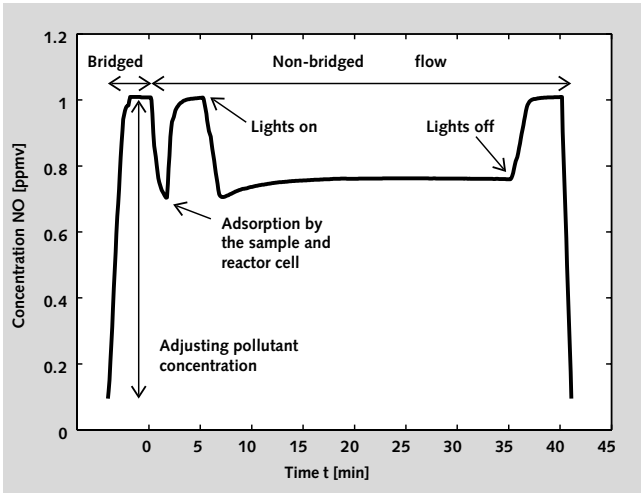
$$Re = \frac{v_{\text{air}} D_h \rho_{\text{air}}}{\eta_{\text{air}}} = \frac{2v_{\text{air}} h \rho_{\text{air}}}{\eta_{\text{air}}} = \frac{2Q}{Bv_{\text{air}}} \quad (4)$$

D_h ist der hydraulische Durchmesser des betrachteten Querschnitts, der als viermal die Querschnittsfläche geteilt durch den Umfang definiert wird. Für den hier betrachteten Spalt beträgt $D_h = 2H$. Nimmt man für $Q = 3 \text{ l/min}$, $B = 100 \text{ mm}$ und $v_{\text{air}} = 1.54 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (1 bar, 20°C) an, ergibt sich $Re \approx 65$. Diese niedrige Reynolds-Zahl zeigt, dass es sich im vorliegenden Fall um eine laminare Strömung handelt. Ein voll entwickeltes Geschwindigkeitsprofil stellt sich bei $L_d = 0,05 Re \cdot 2H$ ein, d. h. in diesem Fall bei $L_d \approx 20 \text{ mm}$. Dies bedeutet, dass nur innerhalb der ersten 10 % des Spaltes mit Eintrittseffekten zu rechnen ist, während es sich bei den verbleibenden 90 % um ein vollentwickeltes Geschwindigkeitsprofil einer laminaren Strömung handelt.

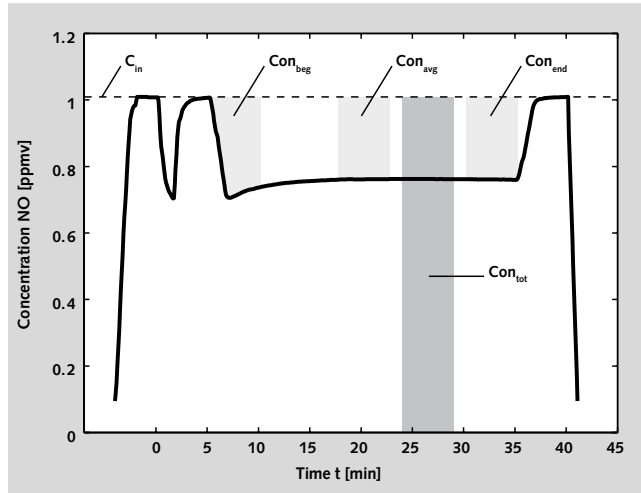
Das auf diese Weise vermischte und befeuchtete Gas wird in die Reaktorzelle geleitet, wo es anschließend über die bestrahlte Probenoberfläche geführt wird. Auf der gegenüberliegenden Seite der Reaktorzelle verlässt das Gas die Reaktionskammer und wird mithilfe eines Abluftkanals zu einem Abzugsrohr oder ins Freie transportiert. Der NO_x -Analysator entnimmt dieser Abgasleitung das zu messende Prüfgas. Eine entsprechend dimensionierte Schlauchleitung und der Einbau von Rückschlagklappen verhindern das Ansaugen von Falschluff.

3.4 Messgerät

Für die Gasanalyse wird ein NO_x -Chemolumineszenz-Analysator, wie in ISO 7996 beschrieben, eingesetzt. Der NO_x -Analysator misst die Konzentration von NO_x und NO in Schritten



7 Chronological sequence of a standard measurement
Chronologischer Ablauf einer Standardmessung



8 Basic scheme of the data analysis
Grundschema der Versuchsauswertung

of five minutes equally distributed in the total measurement period. **Figure 8** illustrates this procedure for the degradation of NO with an arbitrary sample. The degradation rate (Deg_{beg}) [%] in the assessed time range is calculated by means of the ratio between actual conversion (Con_{beg}) and the total possible conversion of NO (Con_{tot}) as follows:

$$Deg_{beg} = \frac{Con_{beg}}{Con_{tot}} \cdot 100 \quad (5)$$

The actual conversion for each five-minute-period used in Equation (5) was determined by integration of the associated, descriptive function in the limits of time by using the trapezoid rule:

$$Con_{beg} = \sum_{i=1}^n \frac{t_{i+1} - t_i}{2} (C_i + C_{i+1}) \quad \forall t_i \in [t_{beg}, t_{beg} + 5 \text{ min}] \quad (6)$$

This approach can be assumed to be sufficiently precise, given that the interval $[t_i, t_{i+1}]$ only lasts for 5 sec. Here, the first time interval for the beginning conversion (Con_{beg}) starts at 5 minutes, when the sample within the reactor was first exposed to UV-A radiation and lasted for 5 minutes. This way the slope of the starting conversion up to the maximum degradation rate is included and therefore characterizing this first numerical value. In other words, the progress of the degradation development up to maximum conversion is included and evaluated. The second time frame (Con_{avg}) represents the conversion after half of the total time of UV-A exposure, i. e. the chronological middle of measurement ± 2.5 minutes. For the last time interval (Con_{end}), the last 5 minutes before switching off the UV-A source are considered. The delayed decrease of conversion after the obvious inflection point is explained by the inertia of the whole system. As a matter of principle, no conversion can take place after removing the UV-A source. Already formed hydroxyl radicals can still start an oxidation of NO_x but only until they are consumed. For this reason the terminal degradation of NO_x without UV-A exposure is not further assessed.

Acknowledgments

The authors wish to express their sincere thanks to the European Commission (I-Stone Project, Proposal No. 515762-2)

von 5 Sekunden, während die entsprechende NO_2 -Konzentration durch die Differenz der vorangegangenen zwei Messwerte berechnet wird. Während der Messung entnimmt der NO_x -Analytator konstant Gasproben mit einer Menge von 0,8 l/min. Die Nachweisgrenze des eingesetzten NO_x -Analytators liegt bei ca. 0,5 ppbv.

4 Messung und Auswertung

4.1 Versuchsablauf

Um eine hohe Wiederholgenauigkeit der Messungen zu erzielen, wurde ein definierter Versuchsablauf formuliert, der in **Bild 7** wiedergegeben ist. Auf dessen Basis kann ein gebrückter und ein ungebrückter Messgasfluss unterschieden werden. Dies bezieht sich auf die Anordnung eines Sperrventils, welches es erlaubt, bei Bedarf die Reaktorzone zu umgehen und das fertig gemischte Messgas direkt dem NO_x -Analytator zuzuführen. Dadurch verkürzt sich der für das Erreichen einer stabilen Schadstoffkonzentration sowie stabilen Luftfeuchtigkeit notwendige Zeitraum erheblich. Nach Erreichen dieses Zustands kann mittels eines weiteren Sperrventils der Messgasstrom durch die Reaktorzone entlang der aktiven Oberfläche geleitet werden. Aufgrund der Adsorption von NO auf der Probenoberfläche sinkt nun die Schadstoffkonzentration auf einen Minimalwert. Nach Erreichen einer NO-gesättigten Oberfläche steigt die Schadstoffkonzentration erneut an und kehrt wieder zum Ausgangswert zurück. Fläche und Amplitude dieser Adsorptionskurve sind dabei stark von der Oberflächenrauigkeit der Probe abhängig. In den meisten Fällen ist eine Dauer von fünf Minuten ausreichend, um die Eingangskonzentration wieder zu erreichen. Zu diesem Zeitpunkt wird die Probe der UV-A-Strahlung oder anderer Bestrahlung im Falle dotierter Titan-dioxidpräparate ausgesetzt. Daraufhin tritt sofort der Abbau von NO ein, was für 30 Minuten fortgesetzt wird. Am Ende dieser Messperiode wird die Bestrahlungsquelle ausgeschaltet und die NO-Konzentration kehrt zu ihrem ursprünglichen Anfangswert zurück. Für das Wiedererreichen des Ausgangswertes haben sich ebenfalls fünf Minuten als ausreichend erwiesen.

4.2 Auswertung

Basierend auf dem oben erläuterten Versuchsablauf sind alle Proben getestet wurden. Die weitere Auswertung der Messdaten erfolgt im Rahmen einer dreistufigen Analyse. Zu diesem

and the following sponsors of the research group: Bouwdienst Rijkswaterstaat, Rokramix, Betoncentrale Twenthe, Betonmortelcentrale Flevoland, Graniet-Import Benelux, Kijlstra Beton, Struyk Verwo Groep, Hülskens, Insulinde, Dusseldorp Groep, Eerland Recycling, Enci, Provincie Overijssel, Rijkswaterstaat Directie Zeeland, A&G Maasvlakte, BTE and Alvon Bouw-systemen (chronological order of joining).

Literaturverzeichnis/Literature

- [1] ISO TC 206/SC N: Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Test method for air purification performance of photocatalytic materials – Part 1: Removal of nitric oxide, draft version, 2004.
- [2] Lahl, U.; Lambrecht, U.: High NO₂ Levels: Ongoing Need for Action on Diesel Emissions, Verband der Automobilindustrie, Technical Congress 2008.
- [3] The Council of the European Union, Council Directive 1999/30/EC – Relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air, 1999.
- [4] Matsuda, S.; Hatano, H.; Tsutsumi, A.: Ultrafine particle fluidization and its application to photocatalytic NO_x treatment, Chemical Engineering Journal 82 (2001), No. 1–3, pp. 183–188.
- [5] Herrmann, J. M.; Péruchon L.; Puzenat, E.; Guillard, C.: Photocatalysis: From fundamentals to self-cleaning glass application, Proceedings International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials 8–9 October 2007, Florence, Italy, Eds. P. Baglioni and L. Cassar, RILEM Publications, Bagneux, France, pp. 41–48.
- [6] Rajeshwar, K.; Chenthamarakshan, C. R.; Goeringer, S.; Djukic, M.: Titania-based heterogeneous photocatalysis. Materials, mechanistic issues, and implications for environmental remediation, Pure and Applied Chemistry 73 (2001), No. 12, pp. 1849–1860.
- [7] Liu, C.-C.; Hsieh, Y.-H.; Lai, P.-F.; Li, C.H.; Kao, C.-L.: Photodegradation treatment of azo dye wastewater by UV/TiO₂ process, Dyes and Pigments 68 (2006), No. 2–3, pp. 191–195.
- [8] Zhao, J.; Yang, X. D.: Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review, Building and Environment 38 (2003), No. 5, pp. 645–654.
- [9] Wang, H. Q.; Wu, Z. B.; Zhao, W. R.; Guan, B. H.: Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides using TiO₂ loading on woven glass fabric, Chemosphere 66 (2007), No. 1, pp. 185–190.
- [10] Dalton, J. S.; Janes, P. A.; Jones, N. G.; Nicholson, J. A.; Hallam, K. R.; Allen, G. C.: Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach, Environmental Pollution 120 (2002), No. 2, pp. 415–422.
- [11] Stephan, D.; Wilhelm, P.; Schmidt, M.: Photocatalytic degradation of Rhodamine B on building materials influence of substrate and environment, Proceedings International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials 8–9 October 2007, Florence, Italy, Eds. P. Baglioni and L. Cassar, RILEM Publications, Bagneux, France, pp. 299–306.

Zweck wird der gemittelte Verlauf des NO-Abbaus in einem Zeitraum von jeweils fünf Minuten beurteilt. In **Bild 8** ist dieses Schema beispielhaft für eine Probe dargestellt. Die Abbaurate (Deg_{beg}) [%] im betrachteten Zeitraum berechnet sich mithilfe des Verhältnisses des zugehörigen Abbaus (Con_{beg}) zum gesamt möglichen Abbau (Con_{tot}) nach folgender Formel:

$$\text{Deg}_{\text{beg}} = \frac{\text{Con}_{\text{beg}}}{\text{Con}_{\text{tot}}} \cdot 100 \quad (5)$$

Der jeweilige Abbau innerhalb eines fünfminütigen Zeitraumes, wie in Gleichung (5) angegeben, berechnet sich anhand der entsprechenden umhüllenden Funktion durch Anwendung der Trapezregel:

$$\text{Con}_{\text{beg}} = \sum_{i=1}^n \frac{t_{i+1} - t_i}{2} (C_i + C_{i+1}) \quad \forall t_i \in [t_{\text{beg}}, t_{\text{beg}} + 5 \text{ min}] \quad (6)$$

Dieser Ansatz liefert ausreichend genaue Werte, da das Zeitintervall $[t_i, t_{i+1}]$ nur fünf Sekunden beträgt. Das erste der insgesamt drei Bewertungsintervalle für die aktuelle Umwandlung (Con_{beg}) beginnt nach fünf Minuten, zu dem Zeitpunkt wird die Probe erstmalig der Bestrahlung ausgesetzt. Auf diese Weise ist der Anstieg des beginnenden NO-Abbaus mit in die Bewertung eingeschlossen. Dies bedeutet, dass die Geschwindigkeitszunahme der Abbaureaktion bis hin zur maximalen Abbaurate mit in die Auswertung einfließt. Der zweite Bewertungszeitraum (Con_{avg}) gibt die Abbaurate zum Zeitpunkt der halben UV-A-Exposition, d. h. der chronologischen Mitte des Experiments $\pm 2,5$ Minuten, wieder. Für das letzte Zeitintervall (Con_{end}) werden die letzten fünf Minuten vor dem Ausschalten der UV-A-Quelle herangezogen. Die verzögerte Abnahme der Abbaurate nach einem deutlichen Knickpunkt im NO-Graphen kann mit der Trägheit des Systems begründet werden. Prinzipiell kann nach dem Entfernen der UV-A-Quelle keine Abbaureaktion mehr stattfinden. Bereits gebildete Hydroxylradikale können jedoch noch eine Oxidation von NO_x-Verbindungen forcieren. Aus diesem Grund wird der abschließende NO_x-Abbau nicht weiter bewertet.

Danksagung

Die Autoren möchten der Europäischen Kommission (Projekt I-Stone, Vorschlag Nr. 515762-2) und folgenden Sponsoren der Forschungsgruppe: Bouwdienst Rijkswaterstaat, Rokramix, Betoncentrale Twenthe, Betonmortelcentrale Flevoland, Graniet-Import Benelux, Kijlstra Beton, Struyk Verwo Groep, Hülskens, Insulinde, Dusseldorp Groep, Eerland Recycling, Enci, Provincie Overijssel, Rijkswaterstaat Directie Zeeland, A&G Maasvlakte, BTE und Alvon Bouwssystemen (in chronologischer Reihenfolge ihres Beitritts) ihren aufrichtigen Dank aussprechen.