

Photocatalysis applied to concrete products - part 2 : influencing factors and product performance

Citation for published version (APA):

Hunger, M., Hüsken, G., & Brouwers, H. J. H. (2008). Photocatalysis applied to concrete products - part 2 : influencing factors and product performance. *ZKG international*, 61(10), 76-84.

Document status and date:

Published: 01/01/2008

Document Version:

Publisher's PDF, also known as Version of Record (includes final page, issue and volume numbers)

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

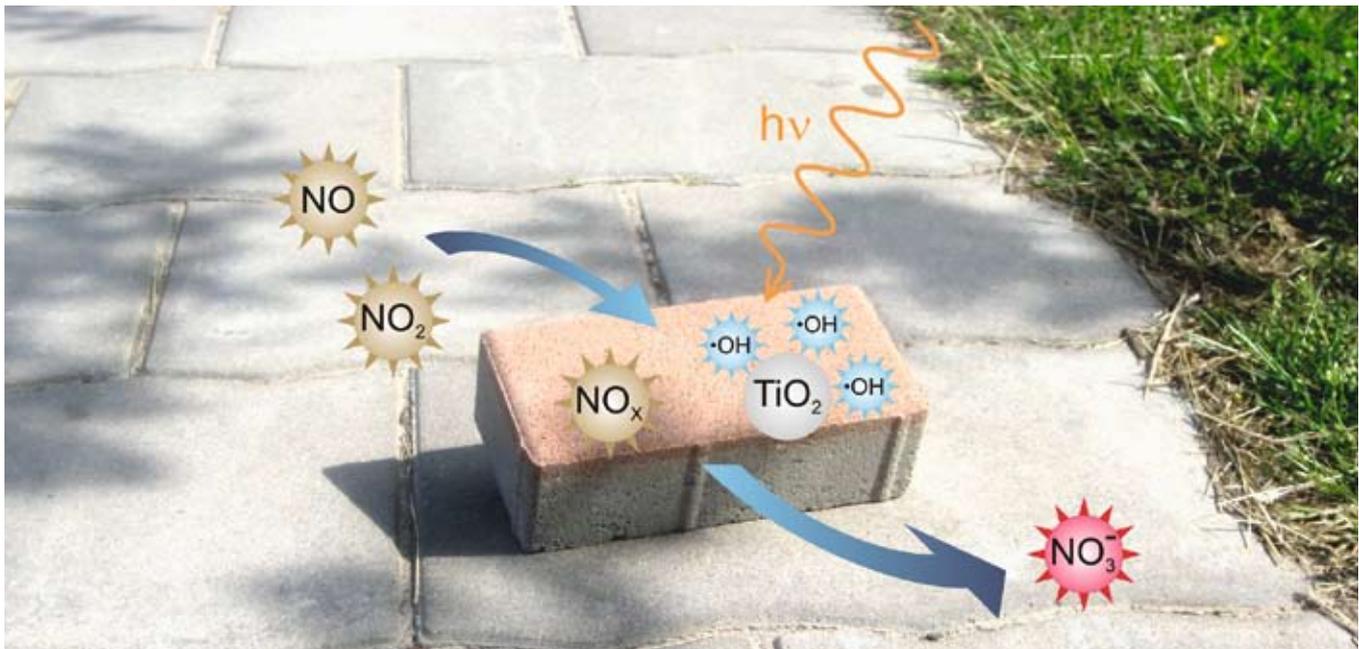
www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.



Photocatalysis applied to concrete products

Part 2: Influencing factors and product performance

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

Summary: The second part of this three-part article series addresses the influence of physicochemical parameters on the degradation performance of concrete products containing photocatalytic active TiO₂. The influence of process conditions like irradiance, relative humidity, pollutant concentration and flow rate on the degradation mechanism is investigated. Furthermore, a short overview on photocatalytic powders (especially TiO₂) and their influence on the degradation of NO are presented. In addition the application of TiO₂ coatings and their microstructural analysis is explained.

Photokatalytische Betonprodukte Teil 2: Einflussgrößen und Leistungspotenzial

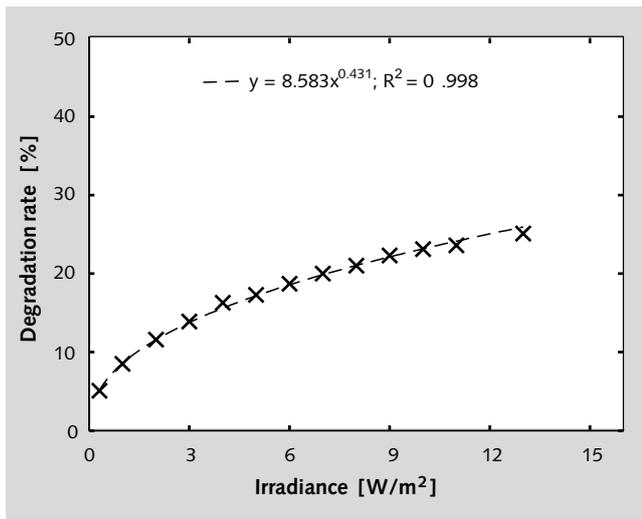
Zusammenfassung: Der zweite Teil dieses dreiteiligen Artikels beinhaltet den Einfluss physikochemischer Größen auf die schadstoffreduzierende Wirkung photokatalytisch aktiver Betonwaren. Hierbei werden der Einfluss prozessbedingter Größen des Versuchsaufbaus wie Bestrahlungsstärke, relative Luftfeuchtigkeit, Schadstoffkonzentration und Durchflussrate in der Reaktorzelle auf den Abbauprozess untersucht. Weiterhin wird ein kurzer Überblick über photokatalytische Materialien (TiO₂ im Speziellen) und deren Einfluss auf den NO-Abbau gegeben. Eine Untersuchung des Mikrogefüges hinsichtlich verschiedener Applikationsmöglichkeiten von TiO₂-Beschichtungen vervollständigt den Beitrag.

Produits de béton photocatalytiques Partie 2: Grandeurs influentes et potentiels de performance

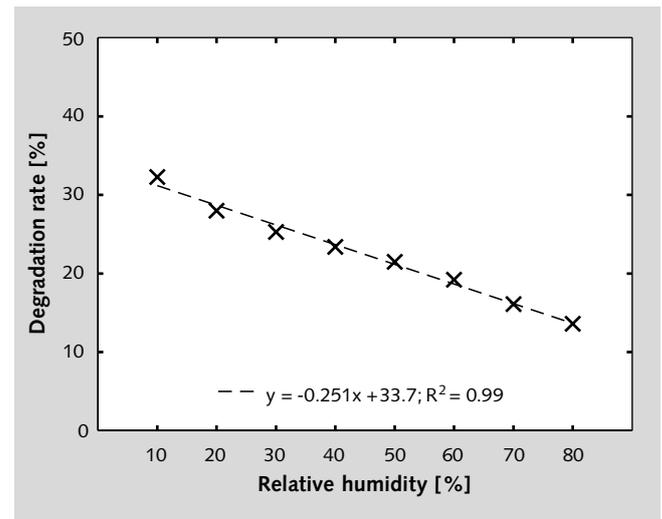
Résumé: La seconde partie de cette publication en trois parties porte sur l'influence des grandeurs physico-chimiques exerçant un effet réducteur sur les substances nocives des produits de béton actifs du point de vue photocatalytique. Pour cela, l'influence des grandeurs inhérentes au processus sur la dégradation dans le cas du montage d'essai, tel qu'intensité d'irradiation, humidité relative de l'air, concentration en substances nocives et débits, est examinée dans la cellule de réacteur. Par ailleurs, il est donné un bref aperçu sur les matières photocatalytiques (notamment le TiO₂) et leur influence sur la dégradation de NO. Un examen de la microstructure concernant différents moyens d'application des enductions de TiO₂ complète l'article.

La fotocatalisis aplicada a los productos del hormigón Parte 2: Factores de influencia y rendimiento del producto

Resumen: La segunda parte de este artículo, que consta de un total de tres, describe la influencia de los parámetros físico-químicos en la resistencia a la degradación de los productos del hormigón con contenido en TiO₂ fotocatalítico activo. Se investiga la influencia de las condiciones de proceso como la irradiación, la humedad relativa, la concentración de elementos dañinos y el avance de la reacción del mecanismo de degradación. Además, se introduce brevemente los materiales fotocatalíticos (en especial el TiO₂) y su influencia en la degradación del NO. Y por último, se describe la aplicación de revestimientos de TiO₂ y su microestructura.



1 Influence of the irradiance on the degradation rate
Einfluss der Bestrahlungsstärke auf die Umsatzrate



2 Influence of the relative humidity on the degradation rate
Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Umsatzrate

1 Influencing factors

The degradation of NO and therewith the performance of the photocatalytic reaction is governed by physicochemical as well as product-related parameters. In the following, a short and descriptive explanation of the influencing factors irradiance, relative humidity, pollutant concentration and flow rate is given. Furthermore, the influence of product-related parameters like the type of TiO₂ as well as content and application technique will be addressed. The remaining process conditions of the below-mentioned measurements are based on the suggestions given in part 1 [1] and kept constant at 50 % relative humidity, 3 l/min flow rate, 1 ppmv pollutant concentration and 10 W/m² irradiance.

1.1 Process conditions of the setup

1.1.1 Irradiance

The degradation process of NO molecules is caused by the photocatalytic activity of TiO₂ in the anatase modification. This photocatalytic behaviour results from the optoelectronic properties of this semiconductor. According to the explanation of the photocatalytic process given in part 1, the UV-A light shows the most suitable range regarding the wavelength (λ) to start the photocatalytic oxidation (PCO). However, not only the wavelength influences the efficiency of the system, but also the light intensity or irradiance (E) has an effect on the degradation rate. According to Herrmann [2], the increase in the photocatalytic activity caused by increased irradiance can be divided into two phases: a) for $E \leq 250$ W/m² the degradation increases proportional to E and b) for $E > 250$ W/m² the photocatalytic activity grows as the square root of E . This linear behaviour in the range of low irradiance ($E < 15$ W/m²) could not be verified by own measurements. **Figure 1** shows the dependence of the NO removal on the irradiance for low values of irradiance based on own measurements on a paving block containing TiO₂. A power function describes the relation between the irradiance and achieved degradation rate for low values of irradiance ($E < 15$ W/m²). According to Blöß [3], the averaged UV-A irradiance of a cloudless summer midday amounts to approximately 35 W/m² for Central Europe. Furthermore, values in the range of 7 to 10 W/m² for the UV-A irradiance on cloudy days have been confirmed by own meas-

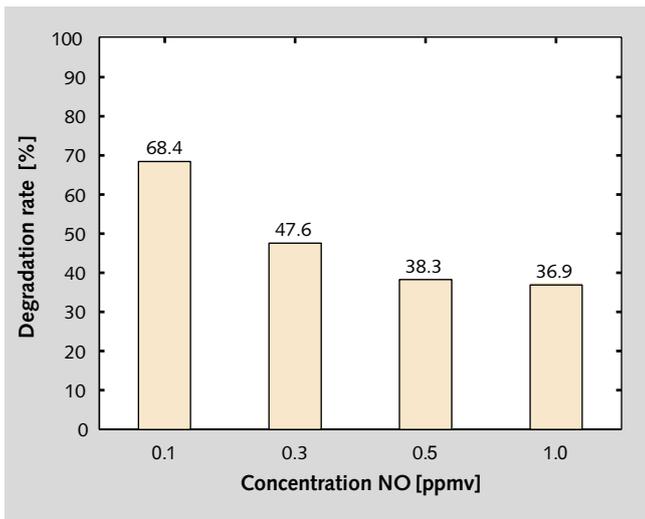
1 Einflussgrößen

Der Abbau von NO und die damit verbundene Leistungsfähigkeit des photocatalytischen Systems sind von den physikochemischen Eigenschaften des Photokatalysators sowie von physikalischen Eigenschaften des Betons abhängig. Im Folgenden wird eine kurze Übersicht zu den Einflussfaktoren Bestrahlungsstärke, relative Luftfeuchtigkeit, Schadstoffkonzentration und Durchflussmenge gegeben. Weiterhin werden der Einfluss verschiedener TiO₂-Präparate sowie deren unterschiedliche Dosierung erläutert. Die übrigen Prozessgrößen der im Nachfolgenden beschriebenen Versuche basieren auf den Vorschlägen aus Teil 1 [1] und werden konstant auf 50 % relativer Luftfeuchtigkeit, 3 l/min Durchflussrate, 1 ppmv Schadstoffkonzentration sowie 10 W/m² Bestrahlungsstärke gehalten.

1.1 Einflussgrößen des Versuchsaufbaus

1.1.1 Bestrahlungsstärke

Der Abbau von NO wird durch die photocatalytische Aktivität von TiO₂ in der Anatasmodifikation hervorgerufen. Das photocatalytische Verhalten wird durch die optoelektronischen Eigenschaften dieses Halbleiters verursacht. Entsprechend der in Teil 1 gegebenen Erläuterung des photocatalytischen Prozesses eignet sich Licht im UV-A Bereich aufgrund seiner Wellenlänge (λ), um die photocatalytische Oxidation (PCO) zu induzieren. Die Effizienz des Gesamtsystems wird jedoch nicht nur durch die Wellenlänge des verwendeten Lichtes beeinflusst, sondern hängt in entscheidendem Maß auch von der Bestrahlungsstärke (E) ab. Die Steigerung der photocatalytischen Aktivität kann entsprechend den Aussagen von Herrmann [2] in zwei Phasen unterteilt werden: a) für $E \leq 250$ W/m² nimmt der Abbau proportional zu und b) für $E > 250$ W/m² steigt die photocatalytische Aktivität im Verhältnis der Quadratwurzel aus E . Das lineare Verhalten konnte im Bereich geringer Bestrahlungsstärke ($E < 15$ W/m²) nicht durch eigene Messungen bestätigt werden. **Bild 1** zeigt die Abhängigkeit des NO-Abbaus bei geringen Beleuchtungsstärken an einem TiO₂-enthaltenden Pflasterstein, basierend auf eigenen Messdaten. Das Verhältnis zwischen Beleuchtungsstärke und erreichbaren Abbauraten kann im Bereich geringer Beleuchtungsstärken ($E < 15$ W/m²) durch eine Potenzfunktion beschrieben werden. Entsprechend den Aussagen von Blöß [3] kann die UV-A Beleuchtungsstärke



3 Influence of the pollutant concentration on the degradation rate
Einfluss der Schadstoffkonzentration auf die Umsatzrate

urements. Based on these values, the theoretical functional capability is ensured even for cloudy weather conditions with low values of UV-A irradiance.

1.1.2 Relative humidity

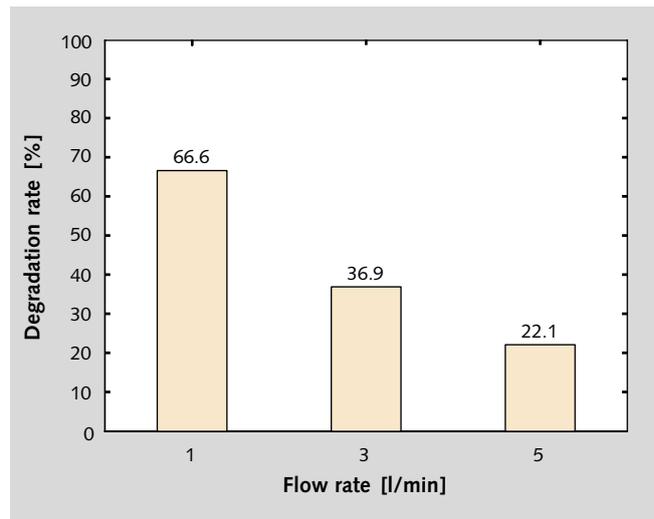
The influence of the relative humidity depends to a large extent on the type of material used. According to Beeldens [4], the hydrophilic effect at the surface increases over the oxidizing effect when high values of relative humidity are applied. The water molecules are adsorbed at the surface and therefore prevent the pollutants from adsorbing to the surface and reacting with the TiO_2 . **Figure 2** gives an overview of the achieved degradation rates depending on the relative humidity. It is evident from **Figure 2** that with increasing relative humidity the total efficiency of the system regarding the degradation of NO decreases linearly.

1.1.3 Pollutant concentration

The influence of the pollutant concentration on the NO degradation plays an important role when paving blocks are compared with each other. **Figure 3** shows the influence of varying NO inlet concentrations on the achievable degradation rates for a paving block containing TiO_2 . It is obvious from **Figure 3** that increasing inlet concentrations result in lower degradation rates whereas lower pollutant concentrations are performance enhancing. Furthermore, changes of the pollutant concentration in the lower range result in remarkable higher changes of the degradation rate than changes in the range of higher concentrations. Therefore, also a limit value for the degradation rate exists which will not fall short.

1.1.4 Flow rate

The flow rate or the connected residence time of the pollutant on the active surface of the concrete product can vary under practical conditions extensively as the wind speed as well as the wind direction is changing by time. Under laboratory conditions, various flow rates can be realized which result in different simulations of environmental conditions and therefore in unequal conditions for comparative tests. **Figure 4** shows the results for varying flow rates on the NO degradation. High flow rates reduce the residence time of the model pollutant on the active



4 Influence of the flow rate on the degradation rate
Einfluss der Durchflussrate auf die Umsatzrate

an einem wolkenfreien Sommertag gegen Mittag mit 35 W/m^2 für Mitteleuropa angenommen werden. Des Weiteren können Werte im Bereich von 7 bis 10 W/m^2 an bedeckten Tagen durch eigene Messungen bestätigt werden. Folglich ist die theoretische Wirkungsweise auch bei Bewölkung mit geringen Bestrahlungsstärken sichergestellt.

1.1.2 Relative Luftfeuchtigkeit

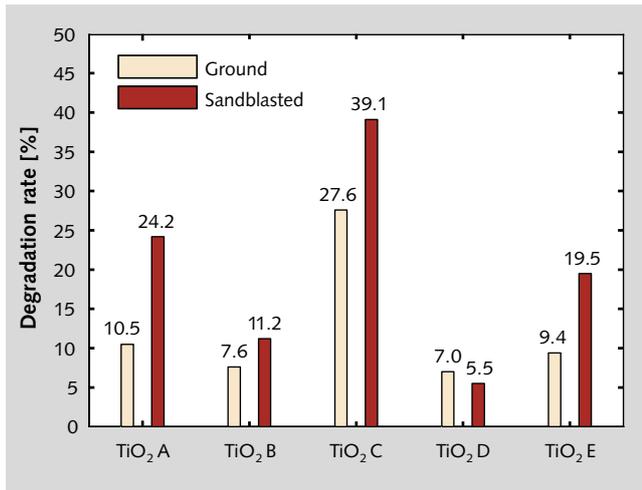
Der Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit ist stark vom verwendeten Probenmaterial abhängig. Laut Beeldens [4] überwiegt der hydrophile Charakter der Oberfläche dem oxidierenden Effekt, wenn hohe relative Luftfeuchtigkeiten vorherrschen. Dabei werden die Wassermoleküle vorzugsweise an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert und verhindern so eine Anlagerung des Schadstoffs und damit eine weitere Abbaureaktion. **Bild 2** gibt einen Überblick über die erreichten Abbauraten in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit. Aus **Bild 2** ist weiterhin ersichtlich, dass mit zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit die Effizienz des Systems im Hinblick auf den Abbau von NO linear abnimmt.

1.1.3 Schadstoffkonzentration

Für den Vergleich der Effizienz verschiedener Pflastersteine untereinander ist der Einfluss der Schadstoffkonzentration von entscheidender Bedeutung. **Bild 3** zeigt den Einfluss von veränderten NO-Eingangskonzentrationen auf die erreichbaren Abbauraten eines photokatalytischen Pflastersteins. Aus **Bild 3** wird deutlich, dass erhöhte Eingangskonzentrationen zu geringeren Abbauraten führen, wobei geringe Schadstoffkonzentrationen die Effizienz des Systems erhöhen. Weiterhin ist ersichtlich, dass Änderungen der Schadstoffkonzentration im Bereich geringer Konzentration größere Veränderungen nach sich ziehen als Änderungen im Bereich hoher Konzentration. Daher ist anzunehmen, dass für die Abhängigkeit der Abbauraten von der Schadstoffkonzentration ebenfalls ein Grenzwert existiert, der nicht unterschritten wird.

1.1.4 Durchflussrate

Die Durchflussrate oder die damit verbundene Verweilzeit des Schadstoffs auf der aktiven Oberfläche des Betons ist in der Praxis beträchtlichen Änderungen unterworfen, da sich sowohl



5 Degradation rates of the analyzed powders
Umsatzraten der verwendeten photokatalytischen Materialien

surface, and hence the degradation rate is subsequently reduced, whereas lower flow rates enhance the degradation rate by a longer residence time of the model pollutant within the system.

1.2 Product related parameters

Not only changes of the physicochemical parameters of the test setup will influence the degradation of NO, but also product-related parameters are of great influence. Here, the type of TiO₂ as well as its content in the final product is relevant for the degradation process. Also the application method and a homogeneous distribution of the fine powder determine the efficiency of the final product. Therefore, five different types of TiO₂ were selected for mortar tests (Table 1). The selected powders cover four standard TiO₂ in the anatase modification (TiO₂ A-D) as well as one carbon-doped TiO₂ (TiO₂ E) of which the particle size distribution (PSD) is comparable to the PSD of the non-doped powder acting in the UV-A range (TiO₂ D). Test mortars containing 3 %, 5 % and 10 % TiO₂ are produced. The mix design of the composed mortars is given in Table 2. The TiO₂ content is based on the binder mass of the reference mortar which will be the same for all tested powder. Besides varying powder contents, the application technique of the powder was changed during the experiments. Applying the TiO₂ as dry powder or water based suspension was suitable for the experiments in the lab. The dry powder was added combined with the binder whereas the suspension was added with

Tab. 1: Properties of deployed TiO₂
Eigenschaften der verwendeten TiO₂

	TiO ₂ A	TiO ₂ B	TiO ₂ C	TiO ₂ D	TiO ₂ E*
Specific density [g/cm ³] Reindichte [g/cm ³]	3.9*	3.94	3.9	3.9*	3.9*
Characteristic particle sizes [μm]/Charakteristische Teilchengröße [μm]					
d _{0,1}	0.65#	1.193	0.641#	0.593#	0.574#
d _{0,5}	1.245#	2.72	2.104#	2.014#	2.075#
d _{0,9}	2.487#	6.535	7.123#	4.349#	4.92#
Surface area (computed)/Oberfläche (berechnet)					
Specific surface [cm ² /g] Spezifische Oberfläche [cm ² /g]	15 847#	7 916	11 910#	13 139#	13 113#
Specific surface [m ² /cm ³] Spezifische Oberfläche [m ² /cm ³]	6 181#	3 115	4 645#	5 195#	5 114#

* carbon-doped TiO₂/kohlenstoffdotiertes TiO₂

* taken from data sheet/aus Datenblatt entnommen

based on measured agglomerates/basierend auf gemessenen Agglomeraten

die Windgeschwindigkeit als auch die Windrichtung zeitlich verändern. Unter Laborbedingungen können verschiedene Durchflussraten in der Reaktorzelle realisiert werden, welche in unterschiedlichen Simulationen der Umweltbedingungen und nicht vergleichbaren Randbedingungen des Versuchs resultieren. Bild 4 zeigt die Ergebnisse für den NO-Abbau bei unterschiedlichen Durchflussraten. Hohe Durchflussraten reduzieren die Verweilzeit des Modellschadstoffs auf der aktiven Oberfläche, was zu geringeren Abbauraten führt. Geringe Durchflussraten erhöhen hingegen die Abbauraten durch eine längere Verweilzeit des Modellschadstoffs innerhalb des Systems.

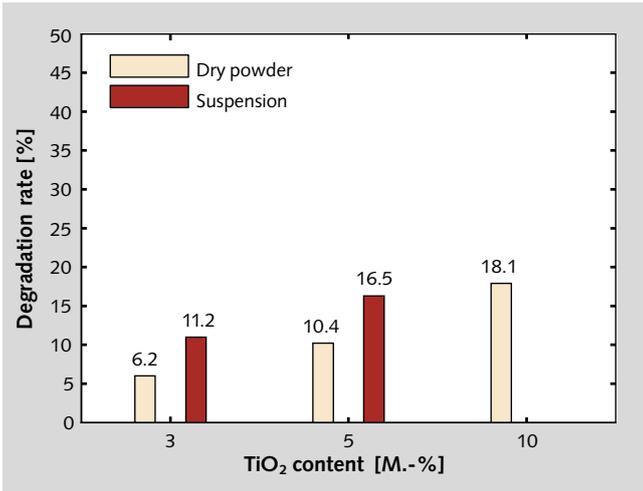
1.2 Produktbezogene Eigenschaften

Nicht nur Änderungen der physikochemischen Randbedingungen des Versuchsaufbaus beeinflussen den Abbau von NO, sondern auch produktbezogene Kenngrößen sind von entscheidender Bedeutung. Hierbei haben die Art sowie der Anteil von TiO₂ im Endprodukt große Relevanz für den Abbauprozess. Ebenso bestimmen die Anwendungsmethode und eine homogene Verteilung des feinen TiO₂ die Effizienz des Endprodukts. Daher wurden fünf verschiedene TiO₂-Präparate für Mörteluntersuchungen ausgewählt (Tabelle 1). Die ausgesuchten TiO₂ umfassen vier Standard-TiO₂ in der Anatase-modifikation (TiO₂ A-D) sowie ein kohlenstoffdotiertes TiO₂ (TiO₂ E), dessen Korngrößenverteilung (PSD) der PSD des nicht dotierten TiO₂ für den Einsatz im UV-A Bereich (TiO₂ D) entspricht. Versuchsmörtel mit einem Gehalt von 3 %, 5 % und 10 % TiO₂ wurden hergestellt und getestet. Die Mischungszusammensetzung der Mörtel ist aus Tabelle 2 ersichtlich. Der Gehalt an TiO₂ basiert auf der Masse des eingesetzten Bindemittels, welche für alle Mörtel einheitlich gehalten wurde. Neben verschiedenen TiO₂-Konzentrationen wurde auch die Anwendung des TiO₂ innerhalb der Versuche variiert. Es stellte sich dabei heraus, dass die Anwendung des TiO₂ in Pulverform oder als Suspension auf Wasserbasis für die Durchführung der Versuche geeignet ist. Das trockene Pulver wurde dem Zement beigemischt, wohingegen die Suspension dem Anmachwasser zugegeben wurde. Weiterhin wurde der Einfluss unterschiedlicher Oberflächenstrukturen durch eine Nachbearbeitung der Ober- und Unterseite der Proben berücksichtigt. Die Unterseite der erhärteten Platten wurde sandgestrahlt, um diese Seite aufzurauen und einen die TiO₂-Partikel bedeckenden Zementschleier zu entfernen. Die Oberseite der Proben wurde durch Anschleifen geebnet. Anschließend wurden die nachbearbeiteten Platten entsprechend dem in Teil 1 erläuterten Versuchsablauf getestet.

In Bild 5 sind die Ergebnisse aller Proben, die mit einer 3%-igen TiO₂-Suspension hergestellt wurden, dargestellt. Die experimentellen Daten belegen eindeutig die Abhängigkeit zwischen Abbauraten und Feinheit des TiO₂ (Bild 5 und Tabelle 1). Dies entspricht den Erwartungen aufgrund einer erhöhten spezifischen Oberfläche, die beispielsweise im Fall des TiO₂ C um 30 % höher ist als für das Produkt TiO₂ B. Weiterhin kann

Tab. 2: Mortar composition
Mörtelzusammensetzung

	Reference mortar Referenzmörtel	3 % TiO ₂	5 % TiO ₂	10 % TiO ₂
	[dm ³ /m ³]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/m ³]
CEM I 52.5N	195.8	600.0	600.0	600.0
Sand 0-2	490.6	1300.0	1300.0	1300.0
TiO ₂	-	18.0	30.0	60.0
Water/Wasser	250.0	250.0	250.0	250.0



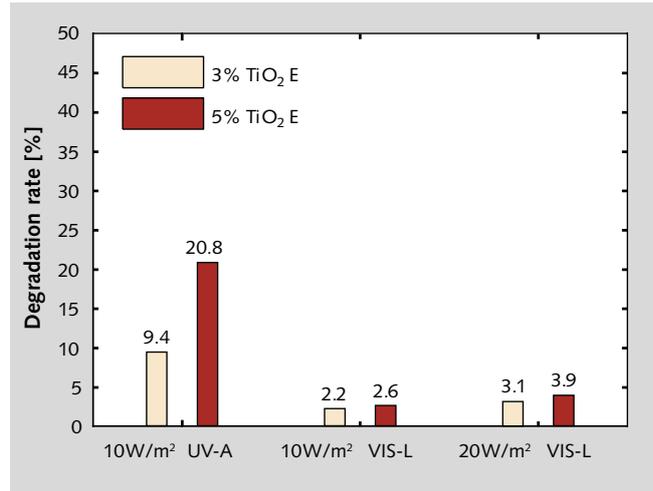
6 Influence of varying powder contents on the degradation rate for TiO₂ B
Einfluss unterschiedlicher Photokatalysatorkonzentrationen auf die Abbaurate von TiO₂ B

the mixing water. Furthermore, the influence of different surface conditions is considered by different treatment of the bottom and top side of the produced slabs. The bottom side of the hardened slabs was sandblasted in order to remove a covering cement layer from the TiO₂ particles and to roughen this side. The top side of the slabs was ground in order to equalize this surface. The produced and pretreated concrete slabs are tested according to the procedure described in part 1.

In **Figure 5** the results for all samples containing the 3 % suspension of TiO₂ are shown. The experimental data show a clear dependence on the fineness of the powder (Fig. 5 and Table 1). This is in line with the expectations caused by the higher specific surface area of e.g. TiO₂ C, which is about 30 % higher than the surface area of TiO₂ B. Furthermore, the effectiveness of the degradation of NO could be increased for the doped TiO₂ E as this modified powder uses UV-A radiation as well as bigger parts of the visible light. In **Figure 6** the results of the sandblasted surface for TiO₂ B are shown for varying powder contents and application methods. The test results clearly show that with increasing powder content the degradation rate also increases. Furthermore, it is obvious from Figure 6 that higher conversion rates can be obtained when the powder is applied as suspension. The advantage of a better distribution of the powder can be shown by the higher conversion rates of the slabs containing 3 % and 5 % TiO₂ as suspension. Here, applying the powder as suspension added to the mixing water allows a better and more homogeneous distribution of the powder. The degradation of NO in dependence on the light source for a doped TiO₂ powder is shown in **Figure 7**. In comparison with Figure 5, the doped TiO₂ E shows a better performance as the non-doped TiO₂ D. Although the contribution in the visible light spectrum (measuring range of the VIS-L sensor 500–640 nm) is marginal, the UV-A radiation is used more efficiently in the higher UV-A range ($\lambda < 380$ nm) and the lower visible light range ($\lambda < 500$ nm) as the relative photo catalytic activity is enhanced in this range [3] and increases the overall performance of the TiO₂ E.

2 Catalyst morphology in the microstructure

Titanium dioxide is expected to be inert to the hydration reactions of concrete. Therefore, no morphological change is ex-



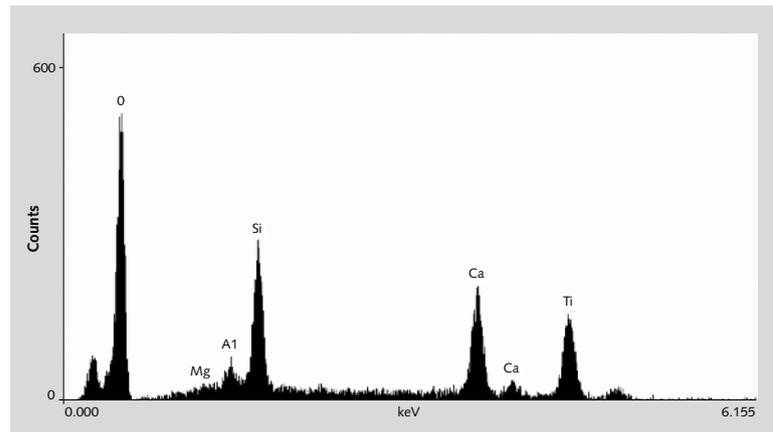
7 Performance of doped photocatalyst in dependence on the light source
Effizienz dotierter Photokatalysatoren in Abhängigkeit der Bestrahlungsquelle

te die Effizienz des NO-Abbaus durch die Verwendung eines dotierten TiO₂ erhöht werden. Dieses modifizierte TiO₂ nutzt sowohl UV-A-Strahlung als auch größere Teile des sichtbaren Lichts. **Bild 6** zeigt die Ergebnisse für die sandgestrahlte Oberfläche der Proben mit TiO₂ B für verschiedene Konzentrationen und Anwendungsarten. Es wird deutlich, dass mit steigender TiO₂-Konzentration die NO-Abbauraten ebenfalls zunimmt. Ebenso zeigt sich, dass höhere Umsatzraten durch die Verwendung einer Suspension erreicht werden können. Der Vorteil einer besseren und homogeneren Verteilung des TiO₂ wird anhand der höheren Umsatzraten der Proben mit einer Konzentration von 3 % bzw. 5 % TiO₂ eindeutig bestätigt. Hierbei ermöglicht die Verwendung des pulverförmigen TiO₂ als Suspension eine homogenere Verteilung der Partikel innerhalb der Matrix. Der NO-Abbau in Abhängigkeit von der verwendeten Lichtquelle ist in **Bild 7** für ein dotiertes TiO₂ dargestellt. Im Vergleich mit Bild 5 zeigt das dotierte TiO₂ E eine höhere Effizienz als das nicht dotierte TiO₂ D. Obwohl der Beitrag im Bereich des sichtbaren Lichts (Messbereich des VIS-L-Sensors 500–640 nm) als eher gering einzustufen ist, wird die UV-A-Strahlung im Übergangsbereich zum sichtbaren Licht ($\lambda < 380$ nm) und im Farbbereich Violett-Blau ($\lambda < 500$ nm) effizienter genutzt. Dies führt zu einer Erhöhung der photokatalytischen Aktivität in diesem Bereich sowie zu einer Erhöhung der Leistungsfähigkeit des Gesamtsystems [3].

2 Habitus des Photokatalysators im Mikrogefüge

Es wird davon ausgegangen, dass TiO₂ inert ist und sich somit nicht an den Reaktionen im Beton während der Hydratation beteiligt. Aus diesem Grund wird keine Änderung der Gestalt des TiO₂ im Betongefüge erwartet. Ziel der mikroskopischen Untersuchungen war erstens, TiO₂ im Mikrogefüge der untersuchten Mörtelproben zu identifizieren, bei denen TiO₂ während des Mischvorgangs zugegeben wurde, sowie zweitens, die Gestalt der mittels Sprühen auf ebene Mörtelproben aufgetragenen TiO₂-Beschichtungen zu untersuchen. Bei Letzterem ist es von besonderem Interesse, inwieweit TiO₂ vom Gefüge aufgenommen wird, wenn die Beschichtung frisch in frisch hergestellt wird. Daraus abgeleitete Erkenntnisse sollten Hinweise zur effizienteren Nutzung von TiO₂ im Hinblick auf dessen reaktive Oberfläche geben. Im Rahmen der mikroskopischen

pected when analyzing samples containing TiO_2 . Aim of the microscopical analysis was to identify first TiO_2 in the matrix of mortar samples, where it was mixed in bulk, and second, to observe the morphology of sprayed TiO_2 coatings on plain mortar samples. Here, it is of special interest how far TiO_2 is absorbed by the matrix when being sprayed on fresh mortar substrates. This should give an indication of the most efficient use of photocatalysts regarding the available reactive surface. For this analysis a Zeiss 1550 HR SEM was applied. The samples have been scanned in the uncoated state with low acceleration voltage. For the samples containing the photocatalyst dispersed in the whole matrix, TiO_2 was detected with integral energy dispersive X-ray spectroscopy scans (**Figure 8**). However, the detection of single primary or secondary particles did not succeed in this case. It is assumed that an evidence of anatase can be obtained by using backscattered electron images taking advantage of the higher average atomic number of TiO_2 compared to the other hydration products. Due to the missing coating of the samples and the low acceleration voltage, the use of backscattered images was not possible for this investigation.



8 Energy dispersive X-ray spectroscopy of a paving stone top-layer with TiO_2 mixed in bulk (accelerating voltage: 10 keV, live time: 140 sec)

Energiedispersive Röntgenspektroskopie der Deckschicht eines Pflastersteines mit eingemischtem TiO_2 (Beschleunigungsspannung: 10 keV, Messdauer: 140 s)

Analyse wurde ein Zeiss 1550 HR-SEM Elektronenmikroskop verwendet. Die Proben wurden in unbeschichtetem Zustand mit geringen Beschleunigungsspannungen untersucht. Bei Proben, die photokatalytisches Material homogen verteilt im Gefüge enthalten, wurde TiO_2 mittels energiedispersiver Röntgenstrahlenanalyse (EDX) festgestellt (**Bild 8**). Das Auffinden einzelner Primär- und Sekundärpartikel war jedoch nicht möglich. Es wird angenommen, dass ein einfacher Nachweis

mittels der Detektion von Rückstreuerelektronen durchgeführt werden kann, da hierbei die deutlich höhere Ordnungszahl des Titans das TiO_2 im Vergleich zu den Hydratationsprodukten heller erscheinen lässt. Aufgrund der fehlenden Probenpräparation und der zu niedrigen Beschleunigungsspannungen konnte eine solche Darstellungsweise jedoch nicht verwendet werden.

Im Gegensatz zu den Proben, die TiO_2 homogen im Gefüge verteilt enthalten, konnten bei den mit TiO_2 beschichteten Proben deutlichere Beobachtungen gemacht werden. Hierbei wurden Beschichtungen mit Filmdicken von mehr als $1 \mu\text{m}$ Dicke gemessen. Die Schichtdicke variiert dabei in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit der Mörtelsubstrate. In **Bild 9** ist hierzu beispielhaft die Oberfläche einer Beschichtung dargestellt, die in der unteren Bildhälfte in eine Bruchfläche übergeht. In dieser Darstellung sind Primärpartikel mit Korngrößen von 30 bis 50 nm zu erkennen. Basierend auf der Tatsache, dass die Beschichtung für diese Probe frisch in frisch aufgebracht wurde, wird angenommen, dass Teile der Suspension von den oberen Mörtelschichten aufgenommen wurden. Diese Annahme wird durch den Nachweis von TiO_2 -Partikeln in oberflächennahen Hohlräumen und Poren gestützt. Dieser Sachverhalt ist in **Bild 10** dargestellt. Ebenso können hier TiO_2 -beschichtete nadelförmige Hydratphasen festgestellt werden. Diese weisen große Ähnlichkeit mit Aragonitphasen auf. Deren Anwesenheit kann aber ausgeschlossen werden, da keine Calciumcarbonatquelle vorhanden ist. Weiterhin kann bei diesen Proben auch keine deutliche Grenzschicht zwischen Beschichtung und Mörtelsubstrat festgestellt werden, was für eine strukturelle Einbindung des TiO_2 spricht.

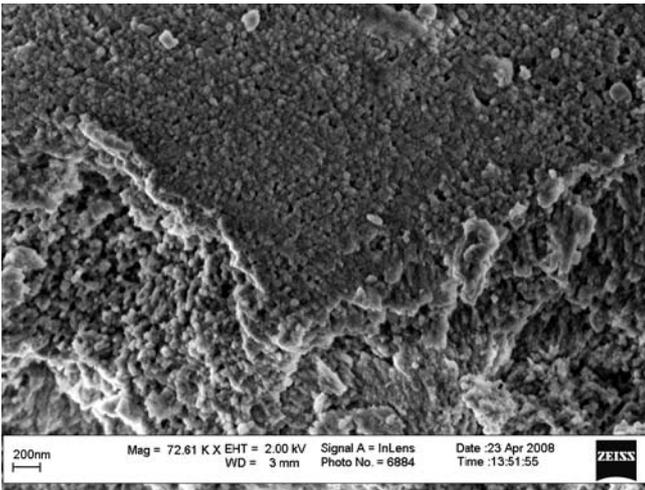
In contrast to the bulk mixed samples, the coated samples result in more distinct results. Here a homogeneous TiO_2 film of partly more than $1 \mu\text{m}$ thickness was observed. The layer thickness varies due to the surface roughness of the mortar specimens. **Figure 9** shows the surface of a coating with a fracture surface in the lower part of the image. From this picture primary anatase particles in the size range from 30 to 50 nm can be observed. Given that the present coating was sprayed on the fresh surface of a before produced mortar substrate of stiff consistency, it is assumed that part of the dispersion will be absorbed by the outer mortar layers. This assumption is proven by the fact that internal voids are filled with TiO_2 particles, and the presence of anatase coated hydration products as shown in **Figure 10**. They have morphological similarity with aragonite phases. Their presence, however, can be excluded as no calcium carbonate source is available. Furthermore, no distinct interface between the mortar and anatase phase is observable which again supports the theory of structural embedding of TiO_2 particles.

3 Coating of cementitious substrates

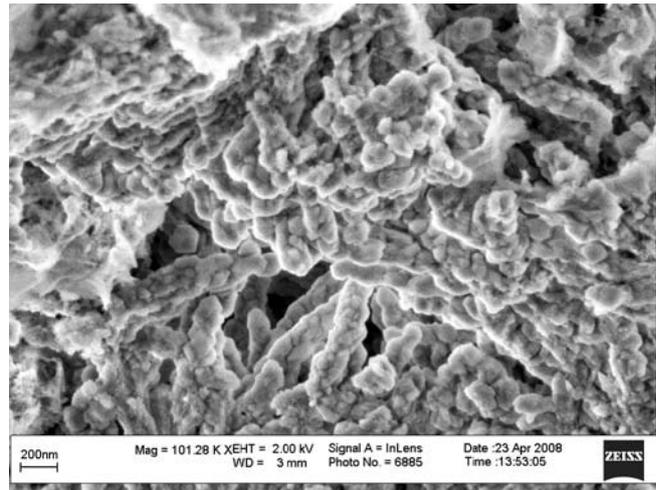
In the previous paragraphs concrete products were discussed, which contain a photocatalyst homogeneously dispersed in a functional layer. This describes a proven method of attaching the catalyst to the matrix. However, it is an inefficient system since most of the cost intensive powder is hidden in the matrix, is not exposed to light, and hence will not contribute to a degradation process. Higher efficiencies can be obtained while applying thin coatings on concrete substrates. In this case, it is expected that all the material added to the substrate will contribute to the degradation process. A great amount of literature

3 Beschichtung zementgebundener Trägermaterialien

In den vorherigen Abschnitten wurden Betonwaren diskutiert, deren funktionale Deckschichten einen homogen verteilten Photokatalysator enthalten. Dies stellt eine gängige Methode des Einbringens eines Katalysators in die Mörtelmatrix dar. Dennoch ist dieses Verfahren als ineffizient anzusehen, da ein Großteil des TiO_2 innerhalb der Matrix gebunden ist und somit nicht einer Bestrahlung ausgesetzt wird. Insofern ist ein Beitrag dieses TiO_2 am Abbauprozess nicht gegeben. Eine größere Effizienz des eingesetzten TiO_2 kann durch die Verwendung dünner Beschichtungen erreicht werden. In diesem Fall ist davon auszugehen, dass das gesamte photokatalytische Material



9 A coating of titanium dioxide on a mortar substrate (SEM; magnification: 72.6 k)
Mit Titandioxid beschichtete Mörtelprobe (REM, Vergrößerung: 72,6 k)



10 Needle shaped hydration products covered by a layer of titanium dioxide particles (SEM, magnification: 101.3 k)
Nadelförmige Hydratphasen mit einem Überzug von TiO_2 -Partikeln (REM Vergrößerung: 101,3 k)

has been published on photo catalytic coatings on construction materials. In most of these cases a catalyst is mixed with a suitable binder like cementitious binders, siloxanes or aqueous solutions of sodium silicates. A number of problems are involved with the selection of a suitable binder. Firstly, if no change in the appearance of the substrate is allowed, the binder needs to be transparent or at least translucent to a high degree. Secondly, the binder should not cover the reactive surface of the catalyst and furthermore not seal the surface of the substrate, especially when being applied on porous media like concrete or natural stone. Thirdly, the binder needs to resist the decomposing action of the catalyst. Therefore, it is recommended to use inorganic binders. Due to the above constraints the selection of a suitable binder is difficult. Based on these considerations it appears to be of interest to check the general application of binder free-systems. TiO_2 particles are very fine powder systems, often having primary particle sizes in the nano-range. Therefore, they will provide high adhesive forces to the substrate. Nevertheless, coating systems on concrete elements need to withstand harsh environmental impacts, even if they are not exposed to direct mechanical loads like abrasion due to wheel loads.

3.1 Experimental work

In order to investigate the effect of different application types on the degradation rate, aqueous suspensions of one anatase type are produced. In this case 2.5 % and 5 % (m/m) dispersions are used. These suspensions are produced following a fixed procedure of alternating high-speed stirring and sonication steps. From each suspension an amount of 5 g was sprayed on a mortar substrate. This is done with a reference mortar in an already hardened state (after 28 days), and with freshly produced mortar samples (fresh in fresh). For every single system two samples are produced. The following analysis is based on the average of two samples.

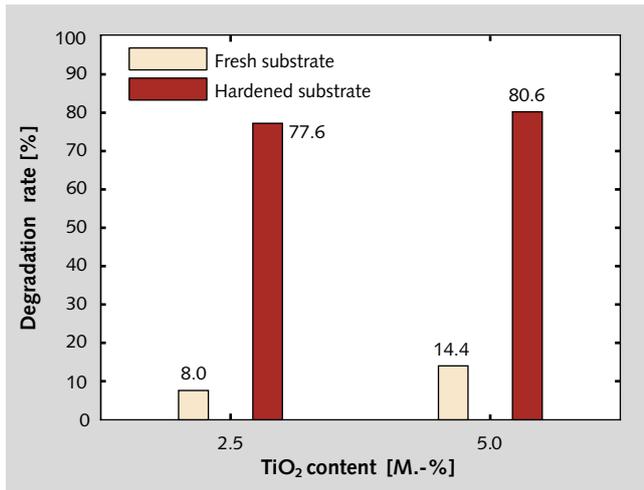
3.2 Analysis of photo catalytic coatings

The degradation rates of the different coating systems are determined following the measurement procedure introduced in part 1. The adjustable parameters are kept constant at 50 % relative humidity, 3 l/min volumetric flow rate, 1 ppmv pollutant concentration and 10 W/m^2 of UV-A irradiance. From the

der Oberflächenbeschichtung einen Beitrag zum Abbauprozess liefert. In der Literatur sind zahlreiche Veröffentlichungen zu photokatalytischen Beschichtungen von Baustoffen zu finden. Meist werden hierbei katalytische Materialien mit geeigneten Bindemitteln wie Zement, Siloxanen oder wässrigen Natriumsilikatlösungen gemischt. Bei der Auswahl der Bindemittel sind jedoch einige Punkte zu beachten. So muss zum Beispiel der verwendete Bindemitteltyp transparent oder zumindest hochgradig lichtdurchlässig sein, wenn eine visuelle Veränderung des zu beschichtenden Bauteils unerwünscht ist. Weiterhin darf ein solches Bindersystem weder die reaktive Oberfläche des Katalysators bedecken, noch die Oberfläche des Substrates abdichten, insbesondere wenn es sich dabei um poröse Materialien wie Beton oder Naturstein handelt. Letztlich muss das Bindemittel auch gegen die zersetzende Wirkung des Photokatalysators resistent sein. Das bedeutet, dass anorganischen Bindemitteln der Vorzug zu geben ist. Aufgrund dieser Einschränkungen gestaltet sich die Auswahl eines geeigneten Bindemittelsystems schwierig. Daher erscheint es sinnvoll, die Anwendung bindemittelfreier Systeme zu untersuchen. TiO_2 -Partikel stellen sehr feine Partikelsysteme dar, oft mit Teilchengrößen im Nanobereich. Bedingt durch die geringe Teilchengröße weist das TiO_2 eine hohe Adhäsionswirkung zum Substrat auf. Dennoch müssen Betonbeschichtungssysteme den rauen Einflüssen der Umwelt standhalten, auch wenn keine direkten mechanischen Einwirkungen durch Radlasten zu erwarten sind.

3.1 Experimentelle Durchführung

Um den Einfluss unterschiedlicher TiO_2 -Applikationsarten auf die Umsatzraten zu untersuchen, wurden wässrige Suspensionen eines TiO_2 -Präparates hergestellt. Es handelt sich hierbei um eine 2,5 %- und eine 5 %-(M/M-)Suspension. Diese Suspensionen wurden nach einem definierten Herstellungsprozess mit abwechselnder Hochgeschwindigkeitsmischung und Ultraschallbehandlung hergestellt. Von jeder Suspension wurden 5 g mittels einer Sprühpistole auf jeweils eine Referenzmörtelprobe aufgebracht. Dabei wurden bereits ausgehärtete Mörtel (nach 28 Tagen) sowie frisch hergestellte Mörtel („frisch in frisch“) verwendet. Für jedes System wurden zwei Proben angefertigt, wobei sich die nachfolgende Analyse jeweils auf die Mittelwerte bezieht.



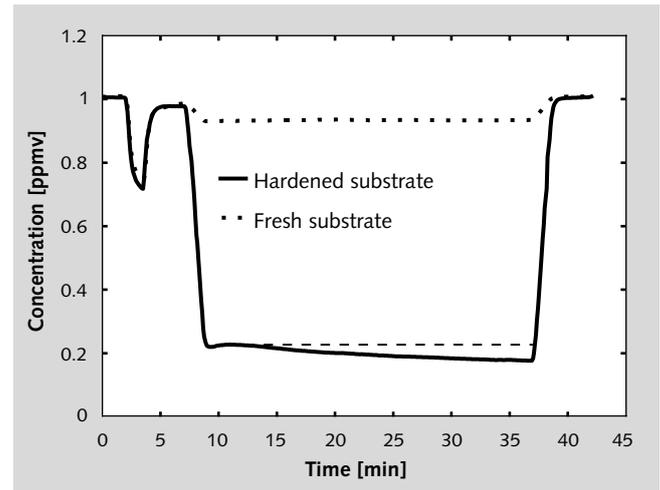
11 Different coating systems and catalyst concentrations regarding the NO degradation rate

Vergleich verschiedener Beschichtungssysteme und Katalysatorkonzentrationen im Hinblick auf die NO-Abbauraten

results presented in **Figure 11** it becomes clear that the anatase dosage of the suspension used hardly influences the performance of the system. Both concentrations, 2.5 % and 5 %, show degradation rates of about 80 %. This observance suggests that for both systems a complete coverage of the surface with TiO₂ particles is obtained, i. e. the effective reactive surface is about the same. Hence, an “optimum” catalyst concentration would in this case be below the applied dosage. An optimum dosage is considered to result in a homogeneous layer of catalyst with a thickness of one particle. The above-stated assumption of multilayered coatings is confirmed by Figure 9. Here a homogeneous TiO₂ layer of at least 30 particles thickness is shown for the case of a coated sample.

On the other hand, the application of the same suspension on a fresh substrate resulted in a distinct loss of degradation ability. The reason for this decrease is assumed to be caused by the absorption of the suspension from the surface by the setting mortar substrate. This again is confirmed by the fact that TiO₂ was found in the near-surface voids and cavities of those samples as given in Figure 10. Here TiO₂ covered hydration phases can be observed. This evidence of structurally embedded photocatalyst leads to the expectation of a higher resistance of these systems compared to coatings sprayed on already hardened substrates. The tested samples are meanwhile subject of an accelerated aging process and are going to be tested at a later date again.

Besides a notable drop in the performance the fresh systems also show a difference depending on the deployed catalyst concentration. In the present case the system using a 2.5 % suspension shows a degradation rate of 8.0 % whereas the 5 % system achieves a degradation rate of 14.4 %. Both, the degradation rates and original catalyst concentrations, show a factor of about 2. Therefore, a linear dependency of the degradation rate and catalyst dosage seems to apply. Another interesting observation refers to the progress of degradation during the course of the 30 minutes test procedure. Whereas previous experiments always showed steady or slightly decreasing conversion rates, all samples on hardened substrate resulted in increasing conversion rates during the present experiments. An example is



12 Increasing degradation rate of coating systems sprayed on hardened substrates

Zunehmende Umsatzraten von Beschichtungssystemen, bei denen erhärtete Substrate verwendet wurden

3.2 Analyse photokatalytischer Beschichtungen

Die Abbauraten der verschiedenen Beschichtungssysteme wurden nach dem in Teil 1 beschriebenen Schema berechnet. Die variablen Parameter wurden auf konstant 50 % relative Luftfeuchtigkeit, 3 l/min Durchflussrate, 1 ppmv Schadstoffkonzentration sowie 10 W/m² Bestrahlungsstärke eingestellt. Aus den in **Bild 11** dargestellten Ergebnissen wird deutlich, dass die auf bereits erhärteten Proben verwendeten unterschiedlichen Anataskonzentrationen kaum die Leistung der photokatalytischen Reaktion beeinflussen. Proben beider Dosierungen, sowohl 2,5 % als auch 5 %, zeigen Umsatzraten von ungefähr 80 %. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass die Probenoberfläche vollständig mit TiO₂-Partikeln bedeckt ist, die reaktive Oberfläche also in etwa gleich ist. Daraus folgt, dass eine „optimale“ Photokatalysatorkonzentration deutlich unter der hier verwendeten liegt. Unter optimaler Photokatalysatorkonzentration ist in diesem Fall die vollständige Bedeckung der Probenoberfläche mit einer Monoschicht von TiO₂-Partikeln zu verstehen. Die Annahme einer multischichtdicken Beschichtung wird durch Bild 9 bestätigt. Hier ist eine homogene Lage von TiO₂-Partikeln mit einer Mächtigkeit von mindestens 30 Primärpartikeln zu erkennen.

Auf der anderen Seite zeigt die Anwendung der „frisch in frisch“-Technik deutlich verringerte Umsatzraten. Der Grund dafür wird darin vermutet, dass während des Abbinde- und Aushärtevorganges große Mengen der TiO₂-Suspension vom Mörtelgefüge absorbiert werden und somit nicht mehr für die Reaktion zur Verfügung stehen. Diese Annahme wiederum wird durch die Anwesenheit von TiO₂ in oberflächennahen Poren und Hohlräumen gestützt, was in Bild 10 dargestellt ist. Dort können TiO₂-überzogene CSH-Phasen festgestellt werden. Dieser Nachweis strukturell fest eingebundener photokatalytisch aktiver Partikel führt zu der Annahme einer höheren Dauerhaftigkeit der „frisch in frisch“-Systeme gegenüber den erst im erhärteten Zustand beschichteten Proben. Zu diesem Zweck werden die verwendeten Proben gegenwärtig einer beschleunigten Alterung unterzogen, um später konkrete Aussagen zur Dauerhaftigkeit der Systeme in Bezug zum Beschichtungsverfahren machen zu können.

given in **Figure 12**. This observation is new and to the authors' knowledge not referred to in literature before. An attempt to explain this behaviour is linked to the multilayered structure of the coating. The layer thickness of the hardened systems is much bigger compared to the fresh substrates since most of the materials remains on the surface. It is conceivable that during the course of experiment more NO is absorbed by deeper layers of the dense catalyst coating. Due to the dense structure of this layer, the diffusion of NO and NO₂ takes more time with increasing depth. This could lead to an additional absorption effect, independent from the first prominent absorption peak. Furthermore, due to the high refractive index of the TiO₂ UV-A radiation can possibly get access to a few layers underneath the top particle layer. That means deeper layers can maybe contribute to some extent to the degradation process.

Acknowledgment

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

Literaturverzeichnis/Literature

- [1] Hunger, M.; Hüskens, G.; Brouwers, J.: Photocatalysis: Photocatalysis applied to concrete products - Part 2: Influencing factors and product performance, ZKG INTERNATIONAL 61 (2008), No. 8 pp. 77-85.
- [2] 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.
- [3] Blöß, S. P.; Elfenthal, L.: Doped titanium dioxide as a photocatalyst for UV and visible light, 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. 31-38.
- [4] Beeldens, A.: Air purification by road materials: results of the test project in Antwerp, 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. 187-194.

Neben dem deutlichen Abfall der Leistungsfähigkeit der „frisch in frisch“-Systeme zeigen hier auch die verschiedenen TiO₂-Dosierungen Unterschiede auf. Im vorliegenden Fall erreicht die 2,5%-ige Suspension eine Umsatzrate von 8,0 % während die 5%-ige Suspension eine Umsatzrate von 14,4 % erzielt. Beide Verhältnisse, Umsatzraten sowie TiO₂-Konzentrationen, weisen ungefähr einen Faktor 2 auf, sodass von einer linearen Abhängigkeit beider Größen auszugehen ist. Eine andere interessante Beobachtung betrifft den Verlauf des NO-Abbaus innerhalb des 30-minütigen Tests. Während bei früheren Experimenten die Umsatzraten im Verlauf der Versuchsdurchführung allmählich abnahmen oder zumindest konstant blieben, zeigen alle Proben, die im erhärteten Zustand beschichtet wurden, konstant ansteigende Umsatzraten. Hierfür ist in **Bild 12** ein Beispiel gegeben. Diese Beobachtung ist neu und nach Kenntnis der Verfasser noch nicht in der Literatur erwähnt. Ein Erklärungsversuch dieses Phänomens bezieht sich auf die Multilagenstruktur der Beschichtung. Die Schichtdicke ist bei den erhärteten Systemen deutlich dicker als bei den frisch in frisch hergestellten Proben. Dadurch verbleibt mehr Material auf der Oberfläche. Es wird angenommen, dass sich während der Durchführung des Versuchs NO auch an TiO₂-Oberflächen tieferer Lagen anlagern kann. Aufgrund der dichten Struktur der Beschichtung nimmt die Dauer der Diffusion von NO und NO₂ in tiefere Lagen mit dem Abstand zur Oberfläche zu. Dies kann zu einem zusätzlichen Adsorptionsprozess, unabhängig von der ersten deutlich erkennbaren Adsorptionskurve, führen. Weiterhin könnte aufgrund des hohen Brechungsindex von TiO₂ UV-A Strahlung auch in tiefere Lagen der Beschichtung gelangen. Somit könnten die TiO₂-Partikellagen, welche direkt der Oberfläche nachfolgen, auch zu einem geringen Teil zum Abbau von NO beitragen.

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.