



Fotokatalytisk betong 11645  
En betong som är självrengörande  
och samtidigt bryter ned luftföroreningar

## **Fotokatalytisk Betong**

**En betong som är självrengörande och  
samtidigt bryter ned luftföroreningar**

2009-06-22  
Örjan Petersson  
Strängbetong AB

Åsa Nilsson  
Cementa AB

Mårten Jantz  
CBI

Hans Hedlund  
Skanska Sverige AB/Teknik

## INNEHÅLLSFÖRTECKNING

|   |           |
|---|-----------|
| <b>INLEDNING.....</b>   | <b>3</b>  |
| <b>1      BAKGRUND.....</b>   | <b>4</b>  |
| <b>2      STATE OF THE ART .....</b>  | <b>7</b>  |
| <b>3      LABPROVNINGAR .....</b>   | <b>8</b>  |
| <b>4      APPLIKATIONSPROV .....</b>  | <b>10</b> |
| <b>4.1    Inledning.....</b>  | <b>10</b> |
| <b>4.2    Provning .....</b>  | <b>10</b> |
| <b>4.3    Resultat.....</b>   | <b>11</b> |
| <b>4.4    Resultat.....</b>   | <b>13</b> |
| <b>5      FULLSKALEPROVNINGAR.....</b>  | <b>13</b> |
| <b>5.1    Inledning.....</b>  | <b>13</b> |
| <b>5.2    Prov med marksten på Hamngatan i Stockholm .....</b>                | <b>13</b> |
| <b>5.3    Prov på Arlanda flygplats marksten.....</b>                         | <b>15</b> |
| <b>5.4    Andra olika förslag till fullskaleförsök.....</b>                   | <b>15</b> |
| <b>5.5    Prov med självrengörande väggar i Herrljunga .....</b>              | <b>17</b> |
| <b>BILAGA 1    PROV UTFÖRDA AV MILLENNIUM CHEMICALS .....</b>                 | <b>22</b> |
| <b>BILAGA 2. RAPPORT IFRÅN WORKSHOP OCH UTSTÄLLNING I TOKYO<br/>2005.....</b> | <b>28</b> |
| <b>BILAGA 3 Materialprovning Concrete Properties - Basic tests.....</b>       | <b>55</b> |
| <b>BILAGA 4 Self cleaning of specimens in Lund.....</b>                       | <b>85</b> |

## INLEDNING

I detta SBUF projekt har självrengörande material med titandioxid studerats i kombination med olika betongprodukter. Betongens färska och långsiktliga egenskaper såsom arbetbarhet och beständighet har studeras i laboratoriemiljö för betong med titandioxid (TiO<sub>2</sub>). Laboratorieförsök har utförts med olika metoder för applicering av denna nya teknik. Ibland olika intressanta applikationsområden för betong är tunna pågjutningar i tunnlar, husfasader och marksten. Tekniken är ännu så pass ny så att endast mindre laboratoriemässiga applikationer och några halvskaliga försök utförts. Om forskningsprojektet faller väl ut avses att gå vidare med större applikationer i fullskala.

Detta projekt har arbetat tillsammans med EUREKA/VINNOVA projektet ”**Nanocrete – Development of concrete with photo catalytic properties**”. Som koordinator mellan Nanocrete och detta projekt arbetande CBI:s representant i projektets arbetsgrupp

### **Arbetsgrupp:**

Hand Hedlund SKANSKA BTC  
Örjan Petersson, FB Engineering AB  
Peter Svenmar SKANSKA Prefab  
Benny Peterson SKANSKA fabriksbetong  
Åsa Nilsson, Cements AB  
Mårten Janz, CBI (koordinator gentemot Nanocrete projektet)

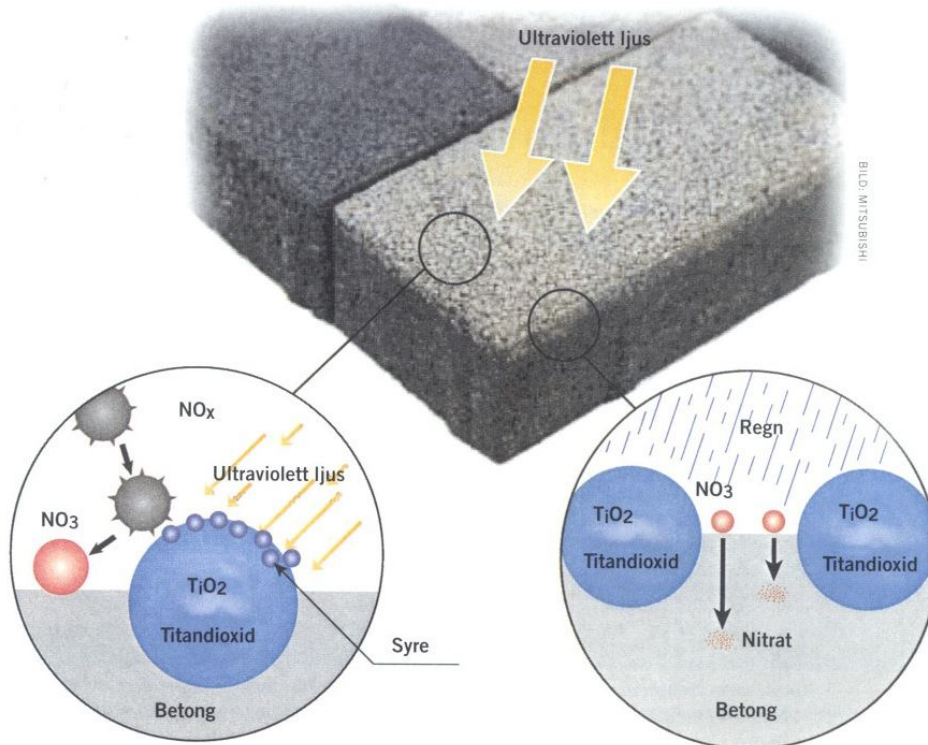
### **Referensgrupp:**

Arbetsgrupp +  
Thomas Johansson SKANSKA BTC  
Patrik Groth NCC  
Michael Åhström Trafikkontoret Stockholm

## BAKGRUND

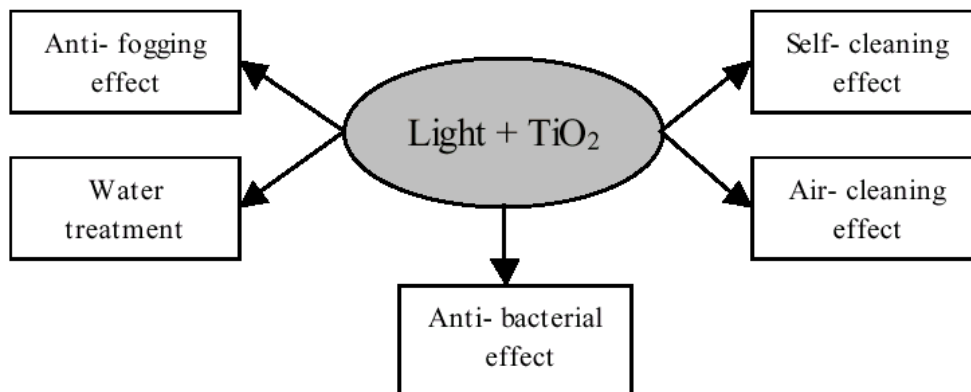
Självrengörande betong låter som en utopi men är idag en möjlighet som studeras på olika håll i världen. Genom att belägga betongens yta eller använda cement med tillsats av speciell titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) kan en yta bli självrengörande. Japan har kommit långt i applikationer och användning även om det är på ett förstadium. I Sverige har mindre projekt för studium av effekter med användning av  $\text{TiO}_2$  utförts Petersson (CBI Nytt 2:03), Kemivärlden nr 5 2004. Det finns även ett avslutat Europa projekt vid namn Picada (Photocatalytic Innovative Coatings Application for Depollution Assessment) som syftar till att ta fram funktionella material för föroreningskontroll just genom inblandning av  $\text{TiO}_2$  i betong. Här ser man två effekter som viktiga: att bryta ned luftföroreningar och att hålla ytor rena. När det gäller andra material finns självrengörande glas ifrån Pilkington sedan några år på marknaden.

Funktionen hos en betongyta som innehåller titandioxid är att när solljuset (UV-ljuset) träffar titandioxidpartiklar gör energin att syre- och vattenmolekyler spjälkas upp i fria radikaler som oxiderar föroreningar tex kväveoxider ( $\text{NO}_x$ ). I en betongmiljö blir resultatet i allmänhet kalciumnitrat som sköljs bort i nästa regn, jmf figur 1.1 ifrån Kemivärlden nr 5 2004.



Figur 1.1 Funktion hos betong med titandioxid (Kemivärlden NR 5 2004)

Genom användning av titandioxid kan man också få en yta att bli super-hydrofil. Om ytan påverkas av UV-ljus kan smuts och andra oorganiska föroreningar brytas ned och sköljas bort av regnvatten. Figur 1.2 visar olika användningsområden för titandioxid. Inom vattenrening har titandioxid använts sedan länge.



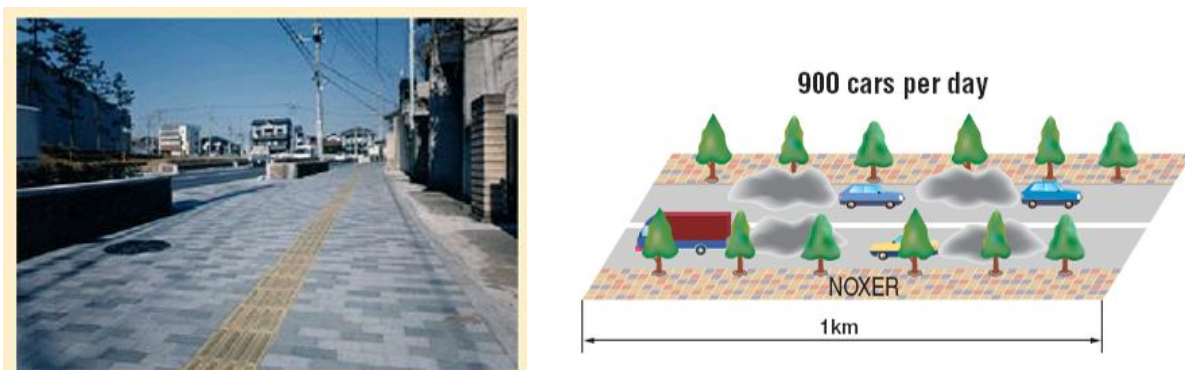
Figur 1.2. Olika användningsområden för katalytisk titandioxid.

Som framgår av figur 2 finns det många användningsområden för produkter med eller belagda med titandioxid. Det går också bra att oxidera bort kväveoxider. Resultatet blir nitrater som sköljs bort i nästa regn. Experiment har gjorts både i Europa och Japan med vägbanor och husfasader i städer där ytor på något sätt innehåller titandioxid. Titandioxid kan då ge en påtalig luftkvalitetshöjande effekt.

Vägtunnlar har ofta dålig luft. Genom det UV-ljus som finns i tunnelbelysningen skulle ett betongskikt innehållande titandioxid kunna förbättra luftkvaliteten genom att bryta ned luftföroreningar.

Titandioxid och UV-ljus har också en anti-bakteriell förmåga, som skulle kunna utnyttjas i sjukhusmiljö genom att förse väggar golv och tak med skikt innehållande titandioxid. Putser med titandioxid kan genom sin antibakteriell förmåga undvika att bli mögliga. Idag finns sådana putser tillgängliga.

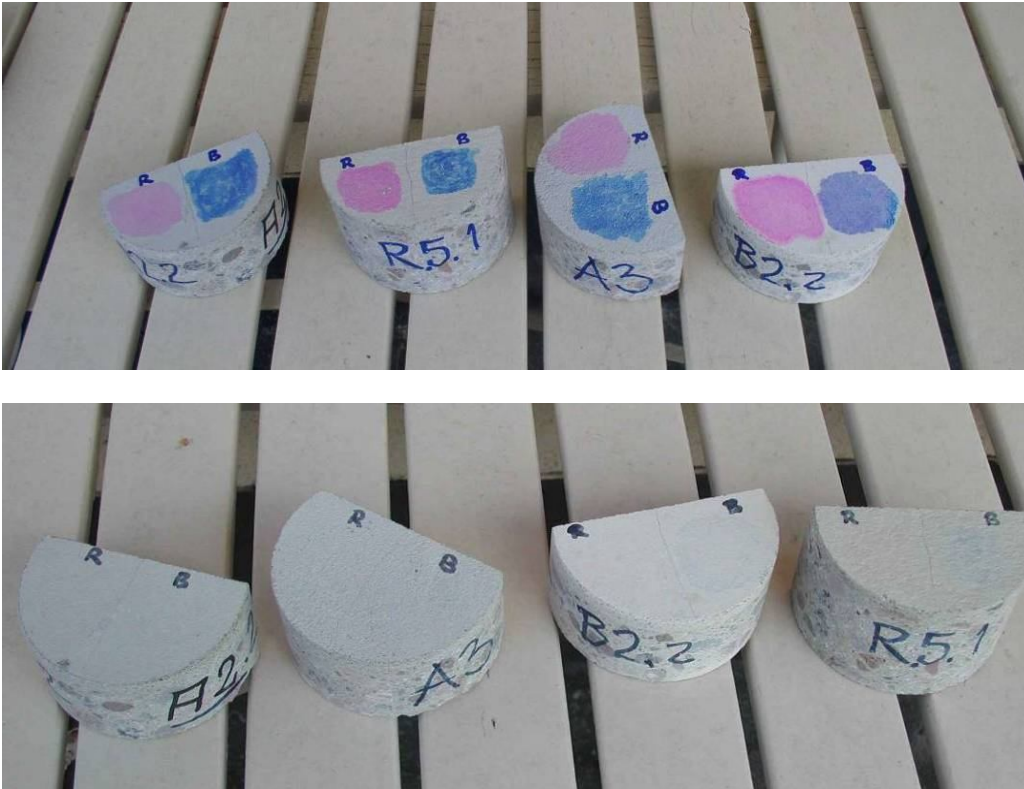
Mycket stora arbeten bedrivs inom detta område i Japan för många olika produkter. Betongstenar belagda med titandioxid används för att förbättra luftkvaliteten, se figur 1.3.



Figur 1.3. Kommersiellt tillgängliga betongblock NOXER för att rena luften (Mitsubishi Material Corp 2002).

Tester i Italien har visat att en beläggning med titandioxid klarar att bryta ned 60% av de föroreningar som trafiken genererar (det finns naturligtvis ett förhållande mellan antalet fordon och den yta som krävs).

De prov som gjorts i Sverige, Petersson (CBI informerar 2003) visar på en mycket effektiv nedbrytning av organiska färger på betongblock som infärgats och sedan placerats i solljus. Redan efter någon dag är färgen i princip borta, jämför figur 1.4.



Figur 1.4. Prov med olika betong samt olika titandioxid, Petersson (2003) CBI-Informerar.

Ett problem som man arbetar med är att det erforderliga UV-ljuset, dvs titandioxid behöver en viss våglängd för att fungera. Tillverkare av titandioxid experimenterar idag med titandioxid som även fungerar vid våglängder mellan 300-600 nm. Normalt är det bara vid våglängder mindre än 400 nm som titandioxid fungerar. Det synliga ljuset ha våglängder mellan ca 400 till 800 nm.

Den titandioxid som oftast används är av typ Anastase. För att få fram den fotokatalytiska effekten krävs en dyrare process med högre grad av renhet vid processen. Storleken av titandioxiden är i nanoskala. Det finns många tillverkare både i Europa och i Asien.

Syftet med projektet var att ta fram material och teknologi för att producera ytor (vertikala och horisontella) med betong som innehåller fotokatalytisk titandioxid. Projektet skall utveckla teknologin och även kunna mäta dess effekter såsom självrengörande och luftförbättrande. Den påvisbara förbättringen skall vara mätbar och även kunna kvantifieras.

Projektet sk. "added value" är att få en bättre miljö genom självrengörande betong som också kan bryta ned luftföroreningar.

Tänkbara applikationer är:

- Betongfasader
- Markbetongytor
- Parkeringshus
- Tunnlar
- Prefabriserade stommar

- Speciella husprojekt där tex anti-bakteriell förmåga värdesätts
- Kontor
- Industrigolv
- Putser

## 2 STATE OF THE ART

Flera projekt har drivits inom området bl.a ett EU-projekt PICADA se referenslista. I detta projekt har man bl.a visat hur en markstensbeläggning i Milano Italien har kunnat reducera NO<sub>x</sub> i stadsmiljö med 50-60%. För mer resultat hänvisas till PICADA projektets hemsida, se referenslista.

Inom detta projektet har en studieresa till en workshop i Tokyo **år 2005** gjorts på tidigt stadium. Ifrån denna workshop har följande sammanfattning gjorts, rapporten i des helhet finns som bilaga 2.

Intresset för självrengörande (fotokatalytiska) material har ökat kraftigt på senare tid. I Asien pågår en snabb utveckling både inom FoU men också för en kommersialisering av nya produkter.

Denna rapport baseras främst på information ifrån en "Workshop" och efterföljande utställning om fotokatalytiska material som hölls 2005 i Tokyo, Japan.

En yta med speciell typ av titandioxid (oftast av kristalltyp anatase) blir hydrophilic och självrengörande då den utsätts för UV-ljus. Syre och vattenånga i luften omvandlas av titandioxiden under inverkan av solljusets UV-strålning till fria radikaler. Dessa är mycket reaktiva och förenar sig med luftföreningar framförallt kväveoxider NO<sub>x</sub> och organiska partiklar. De ämnen som då bildas är relativt harmlösa och sköljs bort av regn.

Det pågår för närvarande en mycket stark utveckling av nya "dopade" titandioxider som är effektiva även under normalt synligt solljus. Dessa är mycket dyra men är också effektiva eftersom mer energi fås i det synliga området.

Tunnfilmsteknik sk. "coating" kommer mycket starkt för användning på befintliga byggnadsverk. Finns en väldigt stor kommersiell potential i detta område. Tunn fotokatalytisk film finns nu för användning på de flesta material även glas. Applicering kan också göras i rumstemperatur. Flera sk "coatings" har vatten som bas. Enkel applicering kan göras genom sprutning, målning eller att doppa materialet i "coatingen". Ett frågetecken kan vara "coatingens" slitstyrka. En cementbruks yta med titandioxid bör ha större förutsättningar för längre livslängd. För befintliga ytor är naturligtvis en "coating" det mest naturliga och effektiva sättet.

Det var påfallande hur lite både workshop och utställning berörde cementbaserade produkter innehållande titandioxid.

Med fotokatalytiska material som även fungerar under synligt ljus kan tekniken med "coating" vara mycket intressant även för tunnlar.

Olika forskare antyder en mindre minskning av fotokatalytiska effekten efter ca 10 år. Man har appliceringar som är ca 5-7 år som fortfarande är effektiva.

Man kan tänka sig en uppdelning i nya byggnadsverk och gamla befintliga. För de sistnämnda kommer tunnfilmstekniken sk "coating" att dominera. För nya byggnadsverk kan man tänka sig att cementbaserade

bruksskikt med titandioxid har en stor användning. Speciellt produkter där man kan förvänta sig ett visst slitage (marksten, betongbeläggning) bör ett cementbruksskikt med fotokatalytiska egenskaper vara intressant.

För vertikala ytor kan sk tunnfilmsteknik vara intressant för nya ytor även vid produktion, både för självrengörande förmåga men även för luftrening. Den bästa effektiviteten för luftrening kan dock ett cementbaserat system vara där man arbetar med porositeten (vct eller på annat sätt) för det yttre bruksskiktet.

Man kan också tänka sig att ett bruksskikt med titandioxid kan ha längre livslängd än en tunn film sk. coating. Några erfarenheter för detta föreligger dock inte ännu.

### 3 LABPROVNINGAR

Laborativa provningar har utförts för att se om titandioxiden har någon negativ eller positiv påverkan på betongens egenskaper. För fullständiga resultat hänvisas till CBI uppdragsrapport 2007-85

Tabell 3.1. Undersökta variabler i labprovning

| Concrete  | W/C | Cement [kg/m <sup>3</sup> ] |     |     | Aggregate 0-8 kg/m <sup>3</sup> |        | TiO <sub>2</sub> [kg/m <sup>3</sup> ] | Water [kg/m <sup>3</sup> ] | Air entraining agent [%] | Super super-plasticiser [%] | Slump [mm]  | Slump [mm] 1 hour | Air content [%] | Casting date |
|-----------|-----|-----------------------------|-----|-----|---------------------------------|--------|---------------------------------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------|-------------------|-----------------|--------------|
|           |     | Anl.                        | SHP | Vit | Type A                          | Type B |                                       |                            |                          |                             |             |                   |                 |              |
| A1 (ref)  | 0.4 | 500                         |     |     | 1575                            |        | 200                                   | 0.107                      | 1.1                      | 240                         | ej mätt     | 5.4               | 2005-12-15      |              |
| A2        | 0.4 | 500                         |     |     | 1575                            | 10     | 200                                   | 0.107                      | 1.41                     | 205                         | bed. till 0 | 5.1               | 2005-12-16      |              |
| A3        | 0.4 | 500                         |     |     | 1575                            | 30     | 200                                   | 0.107                      | 1.65                     | 240                         | bed. till 0 | 4.4               | 2005-12-20      |              |
| A4        | 0.4 | 500                         |     |     | 1575                            | 60     | 200                                   | 0.107                      | 1.72                     | 70                          | bed. till 0 | 5.1               | 2005-12-13      |              |
| A5        | 0.4 | 500                         |     |     | 1575                            |        | 10                                    | 200                        | 0.107                    | 1.21                        | 200         | bed. till 0       | 4.9             | 2005-12-21   |
| SH1 (ref) | 0.5 |                             | 400 |     | 1660                            |        | 200                                   |                            | 1.1                      | 230                         | 140         | 4.2               | 2006-01-04      |              |
| SH2       | 0.5 |                             | 400 |     | 1660                            | 8      | 200                                   |                            | 1.58                     | 180                         | 90          | 4.5               | 2006-02-08      |              |
| SH3       | 0.5 |                             | 400 |     | 1660                            | 24     | 200                                   |                            | 1.85                     | 80                          | 0           | 5                 | 2006-02-07      |              |
| SH4       | 0.5 |                             | 400 |     | 1660                            |        | 8                                     | 200                        | 1.26                     | 220                         | 95          | 4.6               | 2006-01-09      |              |
| V1 (ref)  | 0.5 |                             |     | 400 | 1660                            |        | 200                                   |                            | 1.38                     | 210                         | 35          | 5.1               | 2006-01-11      |              |
| V2        | 0.5 |                             |     | 400 | 1660                            | 8      | 200                                   |                            | 1.38                     | 230                         | 70          | 4.4               | 2006-02-06      |              |
| V3        | 0.5 |                             |     | 400 | 1660                            | 24     | 200                                   |                            | 1.99                     | 210                         | 0           | 4.9               | 2006-02-01      |              |
| V4        | 0.5 |                             |     | 400 | 1660                            | 48     | 200                                   |                            | 3.29                     | 25/10min.                   | ej mätt     | ej mätt           | 2006-01-31      |              |
| V5        | 0.5 |                             |     | 400 | 1660                            |        | 8                                     | 200                        | 1.63                     | 235                         | 50          | 4.9               | 2006-01-12      |              |
| V6 (ref)  | 0.4 |                             |     | 500 | 1575                            |        | 200                                   |                            | 1.39                     | 250                         | 100         | 3.7               | 2006-01-16      |              |
| V7        | 0.4 |                             |     | 500 | 1575                            | 30     | 200                                   |                            | 1.83                     | 225                         | 0           | 4.4               | 2006-01-25      |              |
| V8 (ref)  | 0.7 |                             |     | 286 | 1757                            |        | 200                                   |                            | 1.51                     | 200                         | 70          | 5.8               | 2006-01-17      |              |
| V9        | 0.7 |                             |     | 286 | 1757                            | 17.16  | 200                                   |                            | 2.52                     | 80                          | 0           | 5                 | 2006-01-30      |              |

Sammanfattningsvis har laboratorieprovningen visat följande:

Generellt kan sägas att ingenting oväntat har hänt när titandioxiden tillsats betongen (TiO<sub>2</sub> används ofta som vit pigment till betong).

Frostresistensen är likvärdig för prov med och utan titandioxid för luftinblandad betong. Det är möjligt att tillverka en god frostbeständig betong med titandioxid.

För motstånd mot kloridinträngning har resultaten visat en något lägre diffusionkoefficient vilket förmodligen beror på fillereffekten, dvs en tätare matris.

Mindre prov för självrengörande förmåga har inte visat någon skillnad mellan prov med och utan TiO<sub>2</sub>. Figur 3.1 visar uppställning av prov.

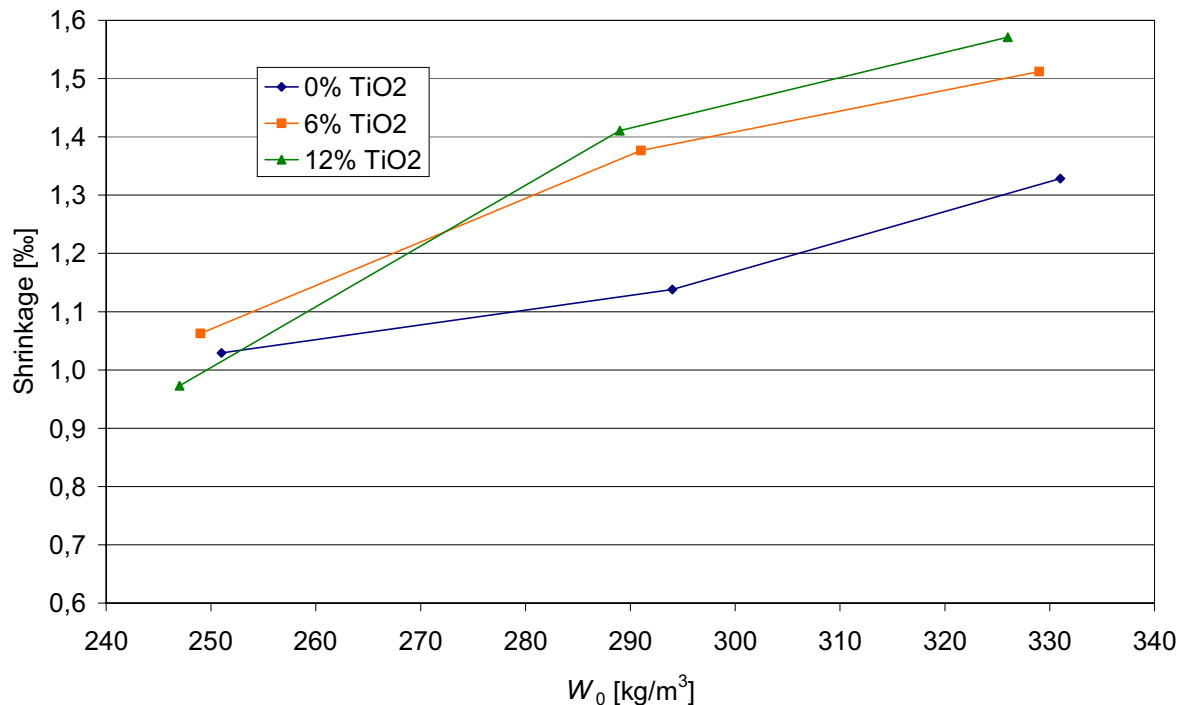




Figur 3.1. Provuppställning av självrengörande förmåga.

Karbonatiseringsdjupet för betong med  $\text{TiO}_2$  är något mindre än för betong utan  $\text{TiO}_2$ , förmodligen beroende på fillereffekten.

Betongens krympning är större än för referensproven. Detta är väntat då krympningen beror på fillerhalten. Storleksökningen är förväntad



Figur 3.2. Krympning för små bruksprov (standard sand).

Betongens reologi påverkas av den fina  $\text{TiO}_2$  materialet på sådant sätt att plastisk viskositet och flytgränsspänning är beroende på doseringen av  $\text{TiO}_2$ . Högre mängd  $\text{TiO}_2$  desto högre blir plastisk viskositet

och flytgränsspänning. Det är möjligt att få samma reologi som för referensproven då med ökande mängd flytmedel. Plastisk viskositet och flytgränsspänning ökar med tiden speciellt för höga doseringar av  $\text{TiO}_2$ .

Hydratationen påverkades signifikant av  $\text{TiO}_2$  i betongen oberoende av cementtyp. Förmodligen är det en fillereffekt som uppnås. För byggcement och anläggningscement ökas värmeutvecklingen och starten för värmeutvecklingen kommer också tidigare. För vit cement påverkas inte värmeutvecklingen, ej hellre tiden för värmeutvecklingens start.

Hållfasthet och porositet påverkades inte speciellt enligt laboratoriestudien.

## 4 APPLIKATIONSPROV

### 4.1 Inledning

Till provningen levererades en cement/  $\text{TiO}_2$ -blandning med förhållandet 1:1. Denna blandning användes i ett betongrecept så att mängden inblandad  $\text{TiO}_2$  höll ca 6,3% av cementvikten, se Tabell 4.1. Detta motsvarar ca 23 kg  $\text{TiO}_2$  per  $\text{m}^3$  betong.

Denna betong jämfördes vid provningen med en motsvarande betong utan  $\text{TiO}_2$ .

Betongen göts som oarmerade plattor med storlek  $37,3 \times 37,3 \times 4,0$  [cm] för att vara hanterbara vid provningen.

På grund av att  $\text{TiO}_2$  levererades färdigt inblandad i byggcement undersöktes endast en appliceringsmetod, inblandning i betongmassan. Betong med  $\text{TiO}_2$  betecknades A och betong utan  $\text{TiO}_2$  betecknades B.

Tabell 4.1 Betongrecept,  $\text{kg}/\text{m}^3$

| Material          | Vikt  |
|-------------------|-------|
| Cement (Bygg)     | 370   |
| $\text{TiO}_2$    | 6,34% |
| vct               | 0,545 |
| Flyttillsatsmedel | 0,50% |
| 0-8               | 970   |
| 11-16             | 825   |

### 4.2 Provning

Provningen utfördes i två delmoment.

Moment ett utfördes genom att spraya färgat vatten på betongplattorna i ett kontrollerat antal duschar från en sprutflaska med sprayfunktion. Plattorna sprayades först med 1 dusch, därefter med ytterligare ca 10 duschar.

Moment två bestod i att en mindre mängd färgat vatten hölls direkt på betongplattan och formade en utbredd droppe som tilläts sugas upp i betongplattan.

Vid bägge delmomenten iaktogs och dokumenterades vattnets form, utflytning och uppsugning i betongplattan. I moment två dokumenteras också betongens uppsugande förmåga över tid.

Vid provningen var betongplattorna horisontellt placerade så att det färgade vattnet skulle ligga kvar på den plats där det applicerades.

### 4.3 Resultat

Vid applicering med sprayflaska, 1 dusch, kunde ingen skillnad iakttas vad gäller dropparnas form eller uppsugning i betongplattorna, se Bild 4.1 och Bild 4.2.

Vid större antal duschar syns det tydligt att recept A suger upp vatten lättare än recept B, se Bild 4.3 och Bild 4.4. I Bild 4.3 ligger gränsen för den uppfuktade ytan längre bort från det vatten som ligger fritt ovanpå betongen, än i Bild 4.4, vilket antyder att detta betongrecept har mer hydrofila egenskaper.



Bild 4.1 Prov A1 – 1 dusch



Bild 4.2 Prov B1 – 1 dusch



Bild 4.3 Prov A1 – 10 dusch



Bild 4.4 Prov B1 – 10 dusch

Då en mängd vatten hålls ut på betongytan görs samma iakttagelse, se Bild 4.5 – Bild 4.10. Recept A suger upp vattnet lättare än recept B.



Bild 4.5 Prov A2 – t = 0 min



Bild 4.6 Prov B2 – t = 0 min



Bild 4.7 Prov A2 – t = 6 min



Bild 4.8 Prov B2 – t = 8 min

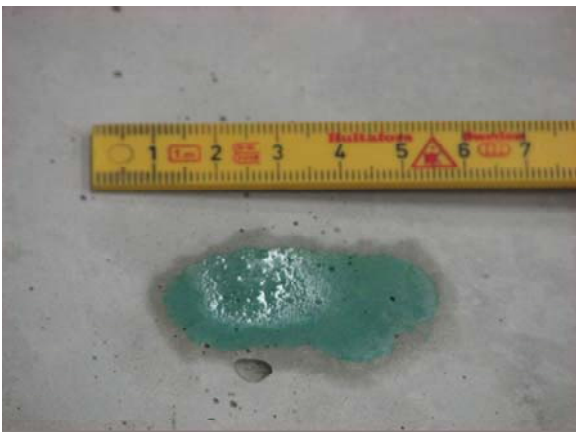


Bild 4.9 Prov A2 – t = 23 min



Bild 4.10 Prov B2 – t = 32 min

När vatten hålls på betong A, med  $\text{TiO}_2$ , rinner vattendropparna iväg, blir tunnare, mer avlånga och sugs upp fortare i betongen. På betong B, utan  $\text{TiO}_2$ , bildar vattnet väl sammanhållna droppar som inte sugs in lika snabbt i betongen.

Redan efter 23 min är vattnet nästan borta på platta A, medan vattendroppen fortfarande är nästan opåverkad efter ytterligare 9 min för platta B.

Betongrecept A, med  $\text{TiO}_2$ , är alltså mer hydrofil än betongen utan  $\text{TiO}_2$ .

Efter avspolning med högtryck verkar betongplatta B ha kvar mer färg än platta A, se Bild 4.11

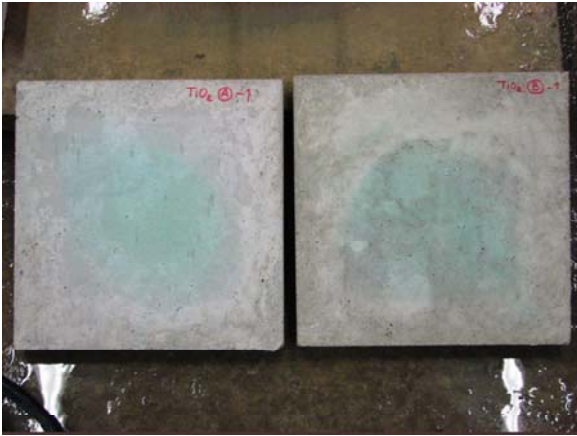


Bild 4.11 Efter högtryckspolning

#### 4.4 Slutsatsert

- Betong med  $\text{TiO}_2$  suger upp vatten snabbare än betong utan  $\text{TiO}_2$ .
- Vattnet ligger kvar längre på ytan på betong utan  $\text{TiO}_2$ .
- Vattnet bildar rundare droppar på betong utan  $\text{TiO}_2$ .
- Vattnet breder ut sig mer och snabbare på betong med  $\text{TiO}_2$ .

## 5 FULLSKALEPROVNINGAR

### 5.1 Inledning

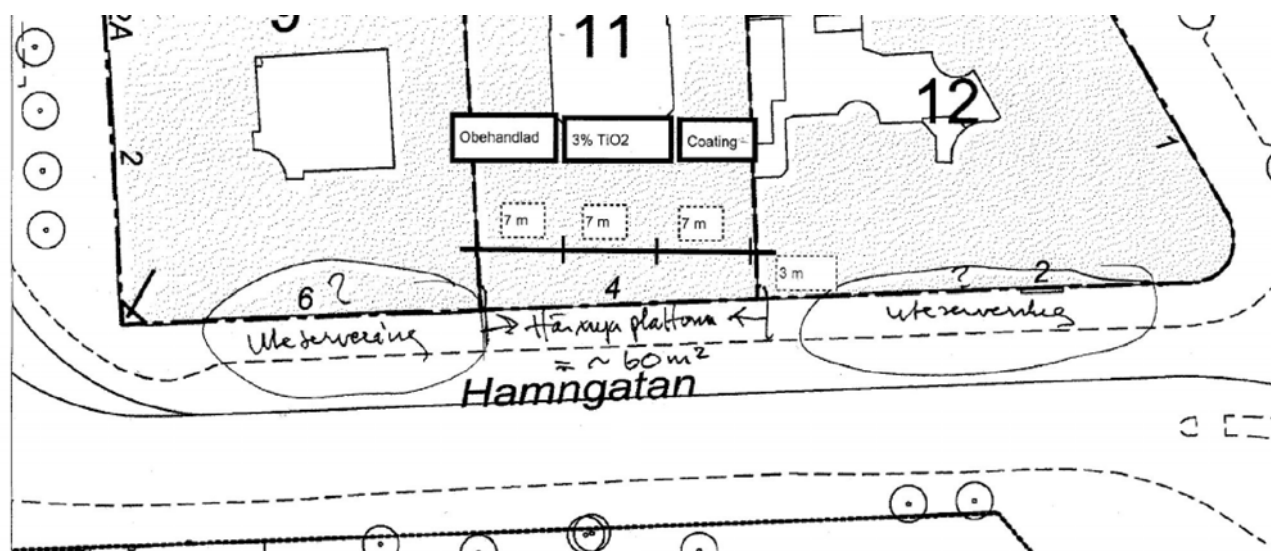
Inom projektet har utförts några halvskaliga försök för att påvisa funktionen med  $\text{TiO}_2$ . Både dess självrengörande förmåga och möjlighet till  $\text{NO}_x$  nedbrytning i praktiken hade tänkts studeras. De olika proven samt utredning för olika försök redovisas i efterföljande kapitel.

### 5.2 Prov med marksten på Hamngatan i Stockholm

Under våren 2006 placerades markstensplattor på Hamngatan i Stockholm. Plattorna tillverkades den 3 november 2005 på dåvarande Skanska Prefab. Brukskiktet innehåller 3%  $\text{TiO}_2$ . Receptet som användes var följande innehöll 250 kg cement. Produktionen gick bra något större mängd flyttillsatsmedel var nödvändigt men i princip inga problem.

Den 7 november samma år tillverkades plattor som sedan fick en coating innehållande  $\text{TiO}_2$ . Coatingen som användes var ifrån Japan med produktnamn PALCCOAT TPX 85. Coatingen sprayades på normal marksten och fick härda inomhus i 20 grader under två dygn innan markstenarna placerades på platsen. Mängden coating var ca 1,6 l per  $\text{m}^2$ . Sprutning gjordes i två lager med torkning mellan de olika lagren.

Plattorna har följts upp under projektets gång. Tre olika typer av plattor placerades enligt figur 5.1. En yta med normala markstensplattor och en yta med 3%  $\text{TiO}_2$  i ytlaget (ca 15 mm) och en yta med marksten där en coating med  $\text{TiO}_2$  applicerats på normala markstenar.



Figur 5.1. Figuren visar var markstenen placerades



Figur 5.2 Foto av markstensbeläggning Hamngatan i Stockholm

Prov som tagits in för bestämning av reaktiviteten efter 2 år visade att marksten med  $\text{TiO}_2$  i ytlagret (i bruket) hade fortfarande aktivitet medan coatingen visade ingen aktivitet. Vad man kan se efter några år är att markstenen med  $\text{TiO}_2$  i bruket är ljusare än övrig beläggning.

### 5.3 Prov på Arlanda flygplats marksten

Prov med marksten gjordes också på Arlanda flygplats. Eftersom man har en egen typ av marksten kunde bara prov med coating utföras. Figur 5.3 visar var försöket gjordes samt foto av ytan. Coating gjordes på äldre delvis oanvänd marksten men som var rengjord.



Figur 5.3. Foton av yta med marksten utanför terminal 5, "avgående" (2005-12-14).

Resultatet efter 3,5 år visade ingen större effekt. Förmodligen borstades coatingen bort relativt tidigt vid rengöring med sopmaskin.

### 5.4 Andra olika förslag till fullskaleförsök

Ett antal olika förslag har bearbetats för att få tillstånd olika fullskaleförsök. Under 2006 diskuterades två olika broar i Linköping. Tanken var att utforma ena kantbalken med självrengörande titandioxid och den andra med vanlig titandioxid. Det första förslaget föll på produktionsmetoden då all gjutning av betong skulle utföras samtidigt. Linköpings kommun var positiva men pga produktionstekniska aspekter föll detta förslag.

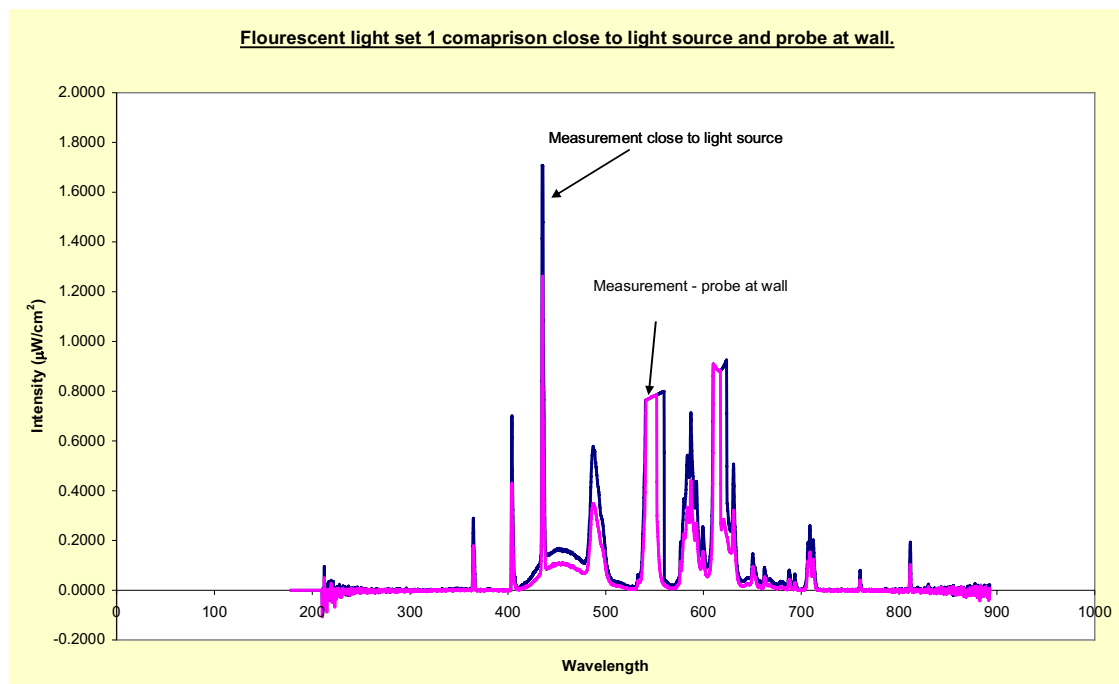
Det andra förslaget gällde en bro utanför Linköping där Vägverket är väghållare. Tyvärr var man inte ifrån Vägverket positiva utan krävde en mängd dokumentation som inte var möjlig att visa vid detta tillfälle. Förslaget föll därför också.

Andra intressanta förslag som har arbetats på under längre tid var två olika vägtunnlar i Stockholm stad. Stockholms stad har varit och är positiva till provning, speciellt i tunnelmiljö. I detta fall är det NO<sub>x</sub> reduktionen som är intressant. Den första tunneln som vi arbetade på var Klaratunneln i Stockholm, se figur 5.4.



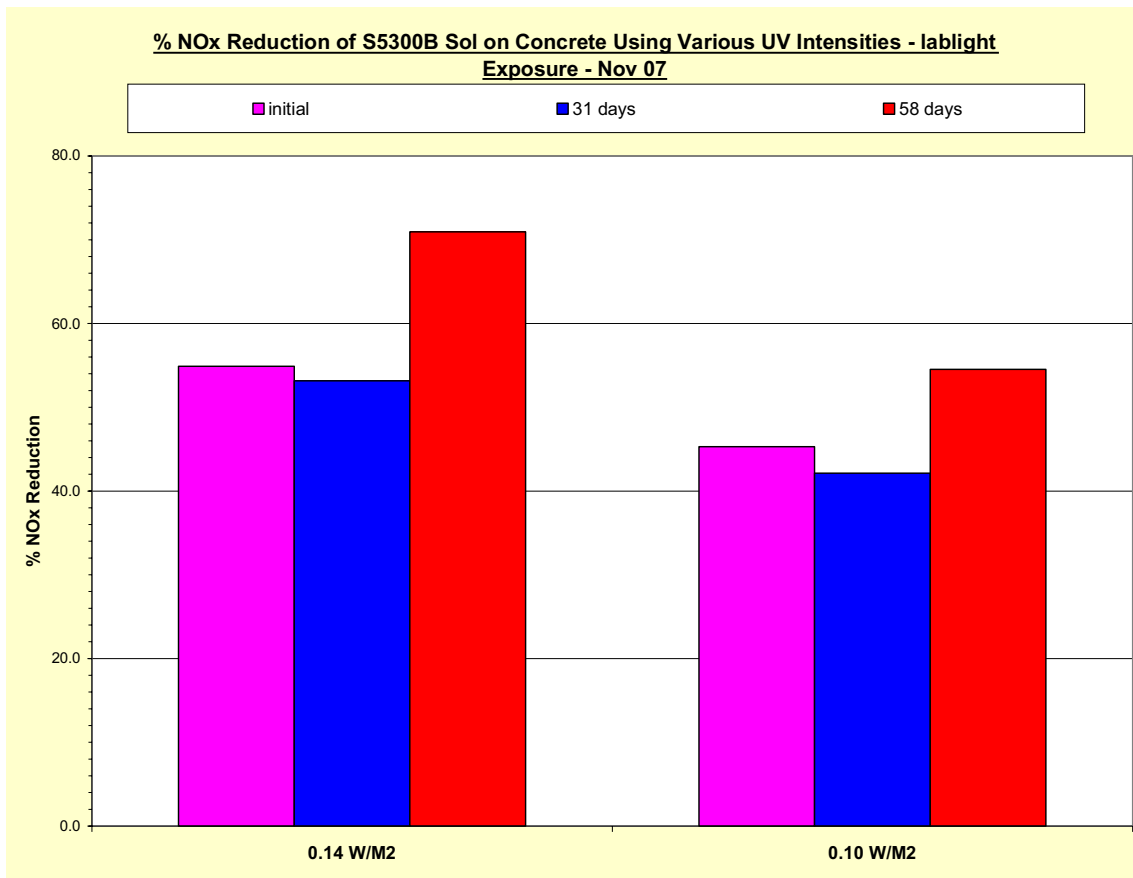
Figur.5.4. Bild ifrån infarten till Klaratunnel.

Omfattande provningar har gjorts för att bestämma belysningens UV-ljus. Representanter ifrån Millennium Chemical ifrån England har bistått med mätningar både på UV-ljus i tunneln samt också i eget laboratorium för bestämning av effekten av NOx reduktion kopplat till aktuellt UV-ljus som uppmätts i tunneln. Resultatet visade att en betydande reduktion av NOx skulle vara möjligt trots den relativt låga mängden UV-ljus. se figur 5.5 och 5.6. Millennium Chemical undersökning finns i sin helhet i Bilaga 1





Figur 5.5. Uppmätt UV-ljus i Klaratunneln.



Figur 5.6. NOx reduktion vid användning av en coating ifrån Millennium Chemicals.

Effekten av NOx reduktionen var i en bra nivå så det beslöts att gå vidare genom att först applicera coatingen på en mindre yta i tunneln. Tyvärr blev inte resultat av appliceringen av coating tillräckligt bra. Ytan var efter flera dagar fortfarande kletig och man kunde också se en färgskillnad gentemot originalfärgen på väggen. Coatingen var därför olämplig för ändamålet. Beslöts därför att inte gå vidare men provet.

Efter detta har andra tunnelalternativ undersökt bl.a Söderleden i Stockholm. Tanken var att här tillverka nya barriärelement med betong innehållande titandioxiden. Renovering av Söderleden har pågått under några år. Tyvärr har renovering uppskjutits till år 2010 så det kan möjligen bli något i framtiden att utföra.

### 5.5 Prov med självrengörande väggar i Herrljunga

I Strängbetongs fabrik i Herrljunga har tillverkats fasader med  $\text{TiO}_2$  för studier av självrengörande förmåga.

Elementen placerades på fabriksområdet den 1 juli 2008 och tiden mellan gjutning och då har elementen lagrats utomhus.



Figur 5.7. Element till vänster: PROV 2780 Element till höger: PROV 2781. Sidan är vänd mot söder



780 Söder, 2008-08-05



781 Söder, 2008-08-05



780 Norr, 2008-08-05



781 Norr, 2008-08-05

Figur 5.8.. Detaljbilder av fasader.

| PROV 2780                                       |         |                                   |                       |           |
|---|---------|-----------------------------------|-----------------------|-----------|
| ÄNDR  RECEPTET                                  |         | 080704 08:54  S                   |                       |           |
| SB-nr :   | Hc-nr : | In:080519/CNSMAG Ån:080519/CNSMAG |                       |           |
| Provnr :  | 2780    | Grunddata:                        |                       |           |
| Fraktion :                                      | 8       | Spackel :                         |                       |           |
| Kommentar: prov med självrengörande titandioxid |         |                                   |                       |           |
| -----   |         |                                   |                       |           |
|   | Art.nr  | Benämning                         | % av Cem Späd Koncent | Vikt/kg   |
| BALLAST   | 1270    | VIT MARMOR DS                     |                       | 423.000   |
|   | 1272    | VIT MARMOR 3-5                    |                       | 987.000   |
|   | 1273    | VIT MARMOR 5-8                    |                       | 353.000   |
| CEMENT  | 3739    | VITCEMENT                         |                       | 410.000   |
| VATTEN  | 1035    | VATTEN                            |                       | 165.000   |
| PIGMENT   |         | Titanblandning                    | 6.000%                | 24.600    |
| SUMMA   |         |                                   |                       | 2,362.600 |

Tabell 2. Recept till prov med självrengörande titandioxid

| PROV 2781                              |         |                                   |                       |           |
|--|---------|-----------------------------------|-----------------------|-----------|
| ÄNDR  RECEPTET                         |         | 080704 08:57  S                   |                       |           |
| SB-nr :                                | Hc-nr : | In:080519/CNSMAG Ån:080519/CNSMAG |                       |           |
| Provnr :                               | 2781    | Grunddata:                        |                       |           |
| Fraktion :                             | 8       | Spackel :                         |                       |           |
| Kommentar: prov med vanlig titandioxid |         |                                   |                       |           |
| -----                                  |         |                                   |                       |           |
|  | Art.nr  | Benämning                         | % av Cem Späd Koncent | Vikt/kg   |
| BALLAST                                | 1270    | VIT MARMOR DS                     |                       | 423.000   |
|  | 1272    | VIT MARMOR 3-5                    |                       | 987.000   |
|  | 1273    | VIT MARMOR 5-8                    |                       | 353.000   |
| CEMENT                                 | 3739    | VITCEMENT                         |                       | 423.000   |
| VATTEN                                 | 1035    | VATTEN                            |                       | 165.000   |
| PIGMENT                                | 3467    | TITANDIOXID                       | 3.000%                | 12.690    |
| SUMMA                                  |         |                                   |                       | 2,363.690 |

Tabell 5.1. Recept för prov med vanlig titandioxid.

## 6 REFERENSER

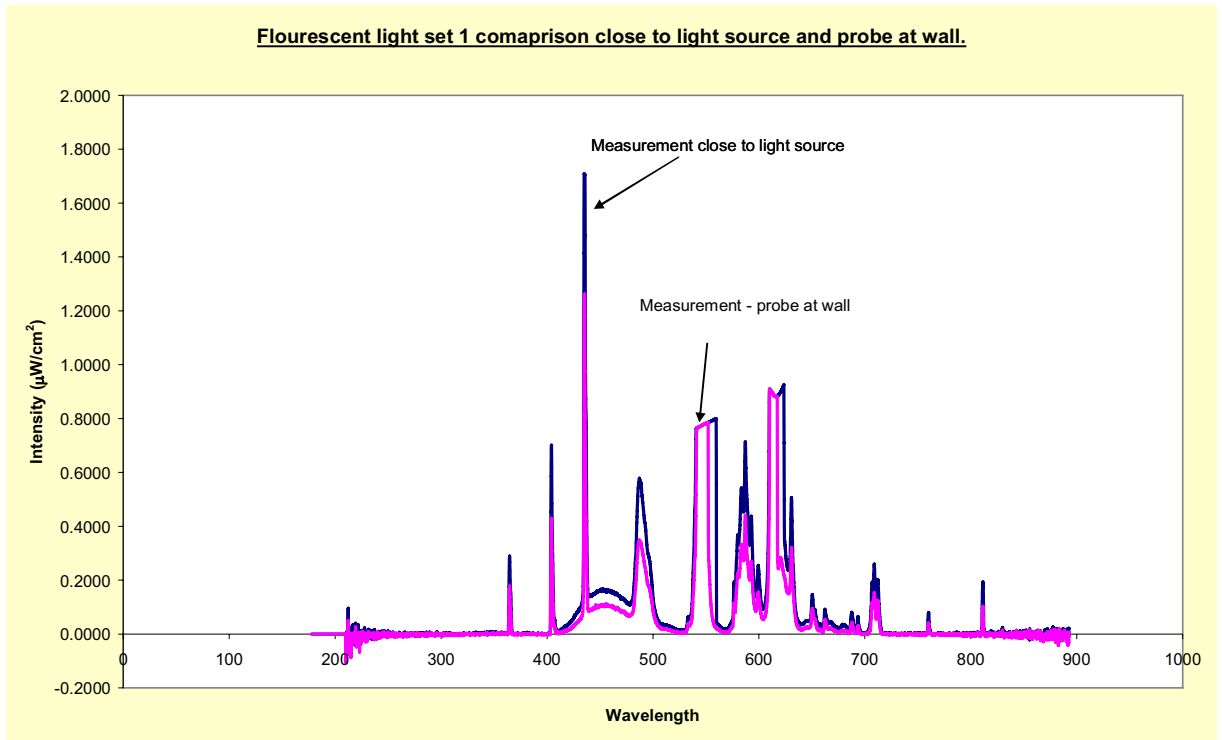
- 1 För en renare stad, Kemivärlden NR 5 2004
- 2 Ö Petersson, Nanoteknologi vad är det (användning av TiO<sub>2</sub>) CBI nytt 2:03
- 3 PICADA, [www.picada-project.com](http://www.picada-project.com)
- 4 A Fujishima, K Hashimoto, T Watanabe, TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Fundamentals and Applications. Tokyo May 2001.
- 5 Mitsubishi Corporation, NOXER, Betongblock med titandioxid reklamblad, 2002.
- 6 Benedix R, Dehn F et al, Application of Titanium Dioxide Photocatalysis
- 7 to Create Self-Cleaning Building Materials, Lacer nr 5 2000
- 8 NewScientist.com Smog-busting paint soaks up noxious gases
- 9 Y Murata mfl, Air purifying blocks based on photocatalysis, JIPEA world congress 2000.
- 10 W Kneidinger, Reinigung und Verschmutzungsschutz mineralischer Oberflächen, Beton Zement 2002.
- 11 F dehn, Reinigung von Betonoberflächen mittels Photokatalyse, Beton Zement , 2002
- 12 Janz Mårten, Nilsson Åsa, Nanoteknik ger betong som renar sig självt, Husbyggaren nr 6 2006
- 13 Janz, M., (2007): “ Concrete properties – basic tests. Sub-report within the project 'Nanocrete' and the SBUF-project 'Fotokatalytisk betong’”. Uppdragsrapport nr 2007-85, Cement och Betong Institutet (CBI), Stockholm.

## BILAGA 1 PROV UTFÖRDA AV MILLENNIUM CHEMICALS

### Stockholm Tunnel, Sweden (Strangbetong).

After a series of various emails and communications regarding the NO<sub>x</sub> reduction of a tunnel in Stockholm a sample of S5300B was sent for small scale testing. They requested this sample as the owners of the tunnel did not want to change the appearance of the existing look. The sample was tested by an independent testing facility in Sweden along the lines of the Japanese method together with a sample from Tayca (TPX85) which has less TiO<sub>2</sub> present. The results showed that the MIC sample was capable of removing 80% NO<sub>x</sub>, this was an encouraging result for them and requested that we had discussions around the possibility of having a trial in the tunnel. As part of this meeting the fluorescent light measurements were recorded during a routine shut down for maintenance purposes. The tunnel is in the centre of Stockholm and has two routes through it, one route is 800m long and the other is 500m long. The system in Sweden is that they have four different types of lighting for tunnels according to the seasons, this is for safety reasons as during the very bright sunny months of summer they need brighter lights so the contrast when entering the tunnel is not so great and the reverse for the winter months. So we were fortunate enough to be able to measure levels 1 and 2 which are the dimmest levels of light for the purpose of this experiment. They are most interested in reducing the NO<sub>x</sub> in the tunnel and self cleaning would also be a benefit as they pressure wash the walls and lights to keep it clean currently maybe four times a year. The walls are made up of paint covered cement, and some other materials that the owner will communicate to us to realise if the products will adhere or not. The tunnel already has a coating of some kind applied to the walls, but exactly what it is yet to be confirmed.

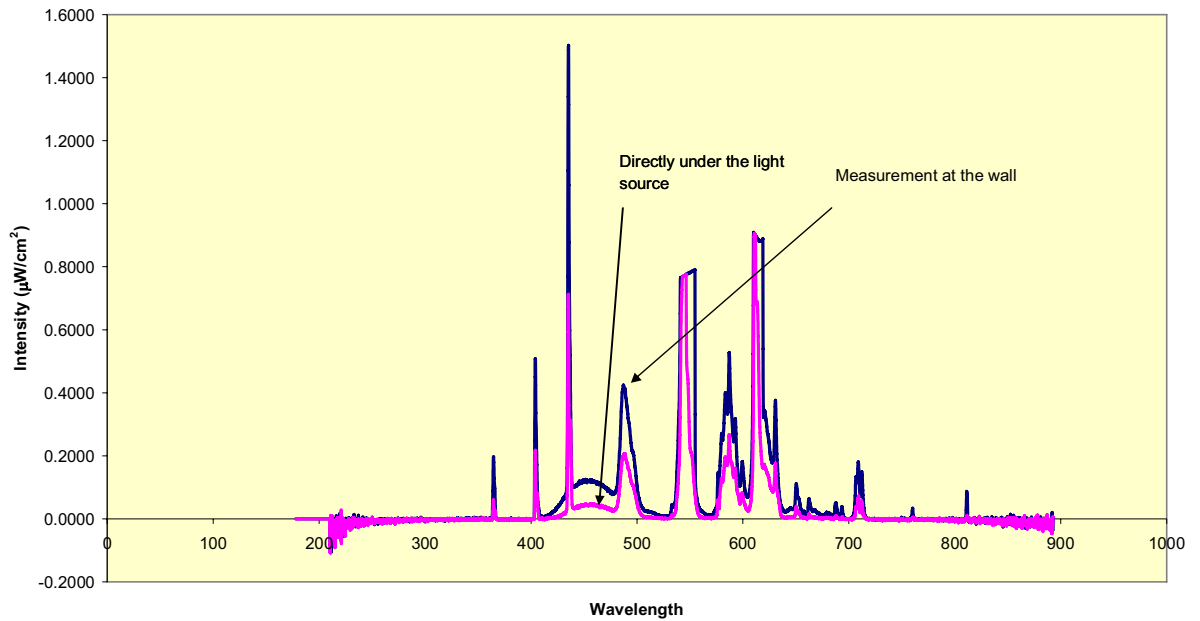
The graph below shows the amount of energy from the fluorescent tubes (set 1) just inside the tunnel entrance near the light source compared with the probe at the wall. There was no natural light involved with the measurements as they were taken after 9.30pm. The amount of light across the range between 300 and 900 is 348  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  ( $3.48\text{w}/\text{m}^2$ ) near to the light source and 212  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  ( $2.12\text{ W}/\text{m}^2$ ) when the probe was placed at the surface of the wall. The area between 350 and 400nm works out to be 2.77mw/cm<sup>2</sup> ( $0.0277\text{ W}/\text{m}^2$ ) for near to the light source and 1.3  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  ( $0.013\text{ W}/\text{m}^2$ ) for at the wall surface.



As we moved further into the tunnel (50m) we see the light decrease under the light source, this is due to the fact that the amount of light bulbs is less; at the wall  $251.9 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  ( $2.51 \text{ W}/\text{m}^2$ ) and directly under the light source a value of  $117.08 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  ( $1.17 \text{ W}/\text{m}^2$ ) over the range of 300-900nm. Between the ranges 350-400nm we see the amount of light the wall received was  $1.5386 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  ( $0.015 \text{ W}/\text{m}^2$ ) and directly under the light source  $0.09374 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ .

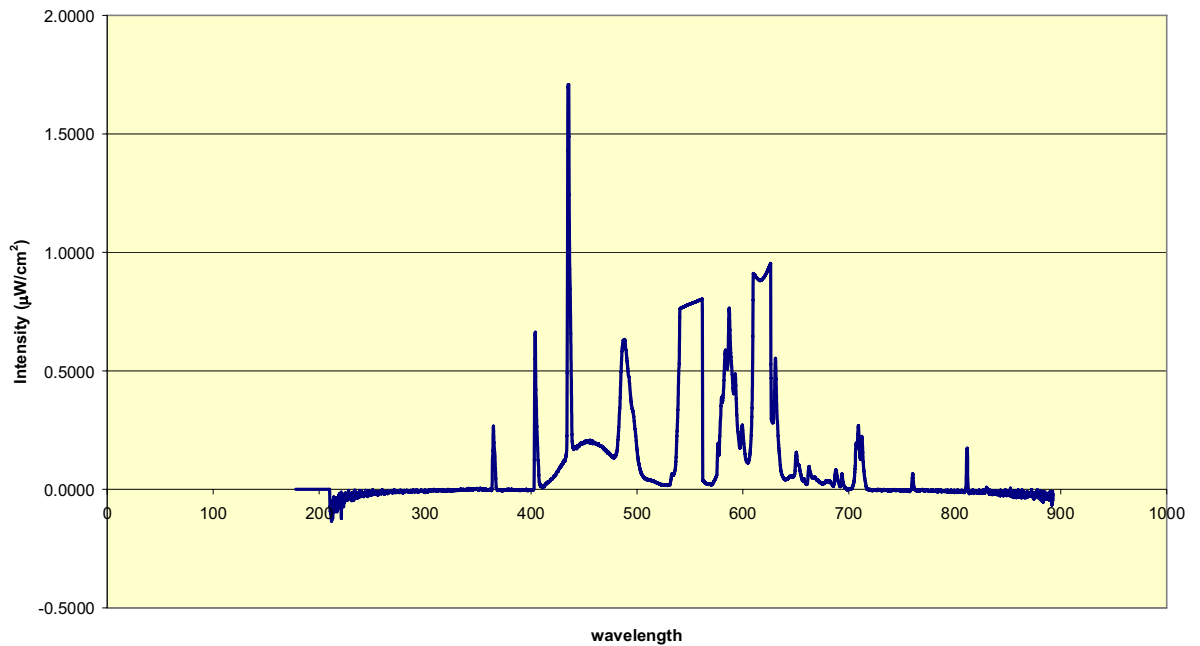
On the other side of the tunnel the lights are positioned right at the edge of the pavement, farther away from the wall so therefore when measurements were taken we recorded no light in the area. Once you move further down the tunnel on that particular side the distance from the light to the wall decreases and therefore light is present.

**Comparison of fluorescent light (set 1) 50m inside tunnel directly under the light source and also at the wall**



When we briefly look at the next set of lights (set 2) 40m inside the tunnel (this is where they began) over the range of 300-900nm we see the amount of light is  $383 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  ( $3.83 \text{W}/\text{m}^2$ ) but for the range of interest to us (350-400nm) the value is  $0.02 \text{W}/\text{m}^2$ . This figure is a slight increase on what we saw for the fluorescent lights (set1).

**40m inside tunnel fluorescent lights set 2**



Work carried out on the various coating options.

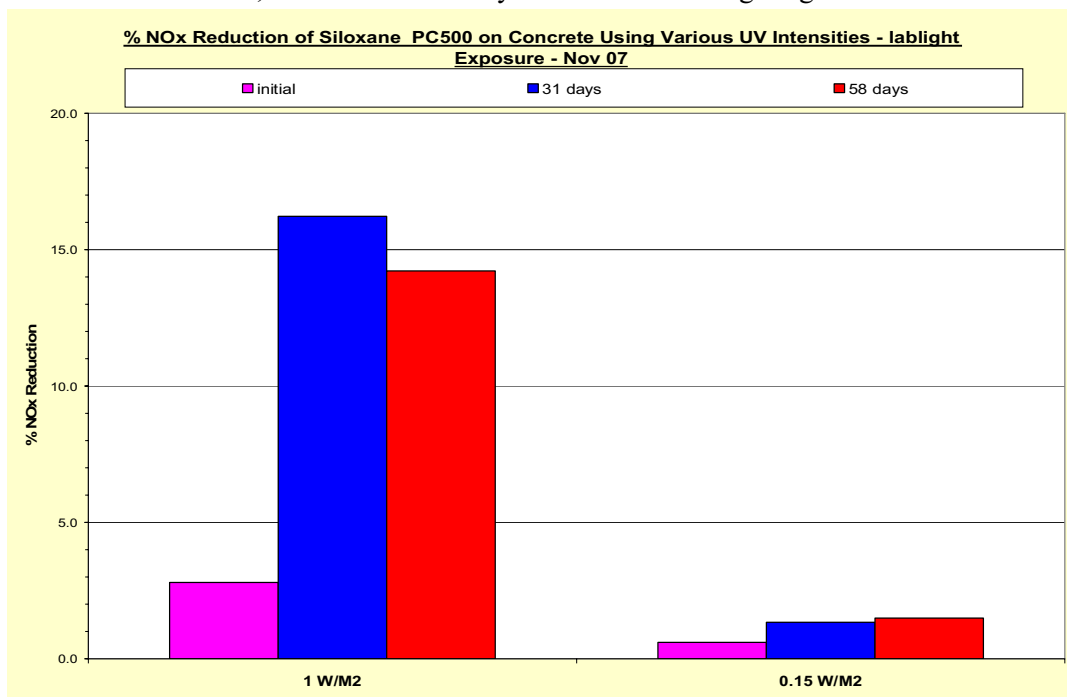


In order to determine how efficiently the samples may perform under the lighting conditions we then evaluated the paint and sol options for NOx reduction as close to the light sources measured as possible. In certain cases it was not possible to get our lighting equipment down as low as the figures measured in the tunnel. The parameters for the gas in the test were as follows; 0.6L/min and the level being 225ppb, which is higher than the measurements from the tunnel of 140-150ppb (information received after experiment began). The samples have been exposed for 58 days in a normal daylight environment with no rain fall so we could as near as possible simulate the conditions in the tunnel.

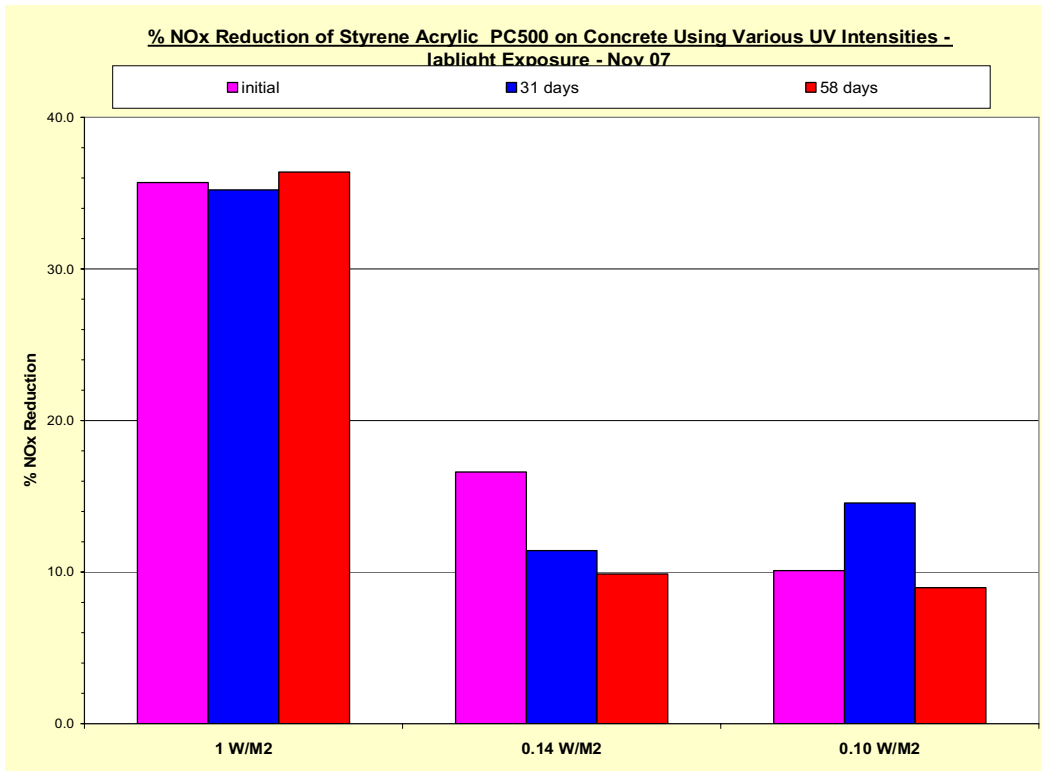
The results are as follows;

The paints under investigation were siloxane and styrene acrylic; as one would give excellent durability but not such good NOx reduction and the other would provide good NOx reduction and good durability. The third option was the sol as this would give very good NOx reduction with the least durability but would not change the appearance of the existing walls.

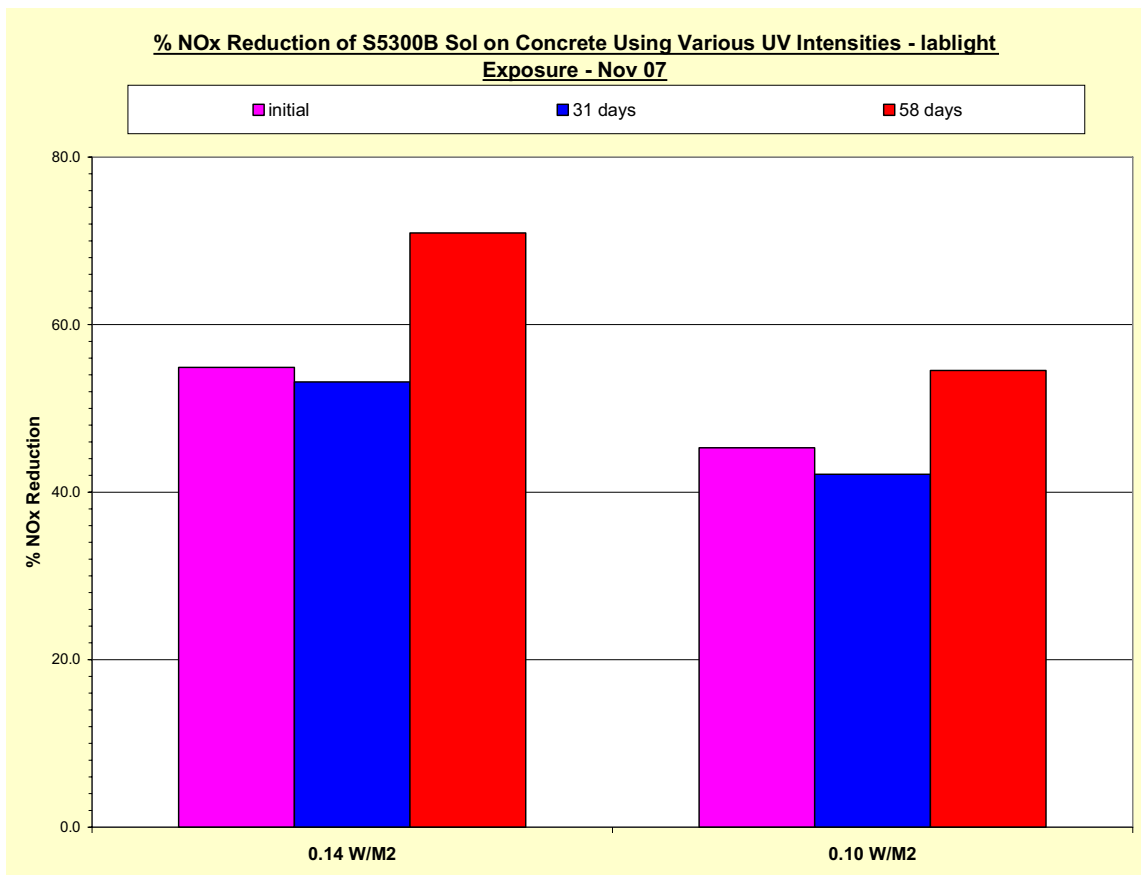
The siloxane paint is more efficient after having being exposed for 31 days under the lighting conditions of 1 W/M<sup>2</sup>, there is little activity under 0.15W/M<sup>2</sup> lighting.



The styrene acrylic paint is fair more active under the three lighting conditions, with the best results seen at the highest intensity of 1W/M<sup>2</sup> and very little loss over the 58 days exposure is noted. When we move to the lesser intensities of 0.14W/M<sup>2</sup> and 0.10 W/M<sup>2</sup> then we see the Nox reduction potential reduce as well.



The third option was the sol option; this would be active, not change the appearance of the existing walls but would require application more often (12-18 months depending on the amount of washing to the walls).



Even on the very low levels of light the sample works very efficiently, the only thing we can not be sure about is the longevity of the product under an environment such as a tunnel.

The testing will continue.

**BILAGA 2. RAPPORT IFRÅN WORKSHOP OCH UTSTÄLLNING I TOKYO 2005**

## FOTOKATALYTISKA MATERIAL

### Rapport ifrån Workshop och utställning i Tokyo 2005

Linköping 2005-12-05  
Örjan Petersson

Dokumentnr: 250358-09-RAP-01

| <b>INNEHÅLLSFÖRTECKNING</b>                                 |                                | <b>Sid</b> |
|---|--------------------------------|------------|
| <b>SAMMANFATTNING</b>                                       |                                | <b>3</b>   |
| <b>1.</b>   | <b>ALLMÄNT</b>                 | <b>4</b>   |
| <b>2.</b>   | <b>FOTOKATALYTISK FUNKTION</b> | <b>4</b>   |
| <b>3.</b>   | <b>WORKSHOP</b>                | <b>6</b>   |
| <b>4.</b>   | <b>UTSTÄLLNING</b>             | <b>15</b>  |
| <b>5.</b>   | <b>STUDIEBESÖK</b>             | <b>21</b>  |
| <b>6.</b>   | <b>KOSTNADER</b>               | <b>22</b>  |
| <b>7.</b>   | <b>DISKUSSION</b>              | <b>23</b>  |
| <b>BILAGA 1 PHOTOCATALYSIS ON NANO-SIZED SEMICONDUCTORS</b> |                                | <b>25</b>  |

## SAMMANFATTNING

Intresset för självrengörande (fotokatalytiska) material har ökat kraftigt på senare tid. I Asien pågår en snabb utveckling både inom FoU men också för en kommersialisering av nya produkter.

Denna rapport baseras främst på information ifrån en "Workshop" och efterföljande utställning om fotokatalytiska material som hölls 2005 i Tokyo, Japan.

En yta med speciell typ av titandioxid (oftast av kristalltyp anatase) blir hydrophil och självrengörande då den utsätts för UV-ljus. Syre och vattenånga i luften omvandlas av titandioxiden under inverkan av solljusets UV-strålning till fria radikaler. Dessa är mycket reaktiva och förenar sig med luftföreningar framförallt kväveoxider NO<sub>x</sub> och organiska partiklar. De ämnen som då bildas är relativt harmlösa och sköljs bort av regn.

Det pågår för närvarande en mycket stark utveckling av nya "dopade" titandioxider som är effektiva även under normalt synligt solljus. Dessa är mycket dyra men är också effektiva eftersom mer energi fås i det synliga området.

Tunnteknik sk. "coating" kommer mycket starkt för användning på befintliga byggnadsverk. Finns en väldigt stor kommersiell potential i detta område. Tunn fotokatalytisk film finns nu för användning på de flesta material även glas. Applicering kan också göras i rumstemperatur. Flera sk "coatings" har vatten som bas. Enkel applicering kan göras genom sprutning, målning eller att doppa materialet i "coatingen". Ett frågetecken kan vara "coatingens" slitstyrka. En cementbruks yta med titandioxid bör ha större förutsättningar för längre livslängd. För befintliga ytor är naturligtvis en "coating" det mest naturliga och effektiva sättet.

Det var påfallande hur lite både workshop och utställning berörde cementbaserade produkter innehållande titandioxid.

Med fotokatalytiska material som även fungerar under synligt ljus kan tekniken med "coating" vara mycket intressant även för tunnlar.

Olika forskare antyder en mindre minskning av fotokatalytiska effekten efter ca 10 år. Man har appliceringar som är ca 5-7 år som fortfarande är effektiva.

Man kan tänka sig en uppdelning i nya byggnadsverk och gamla befintliga. För de sistnämnda kommer tunntekniken sk "coating" att dominera. För nya byggnadsverk kan man tänka sig att cementbaserade bruksskikt med titandioxid har en stor användning. Speciellt produkter där man kan förvänta sig ett visst slitage (marksten, betongbeläggning) bör ett cementbruksskikt med fotokatalytiska egenskaper vara intressant.

För vertikala ytor kan sk tunnteknik vara intressant för nya ytor även vid produktion, både för självrengörande förmåga men även för luftrening. Den bästa effektiviteten för luftrening kan dock ett cementbaserat system vara där man arbetar med porositeten (vct eller på annat sätt) för det yttre bruksskiktet.

Man kan också tänka sig att ett bruksskikt med titandioxid kan ha längre livslängd än en tunn film sk. coating. Några erfarenheter för detta föreligger dock inte ännu.

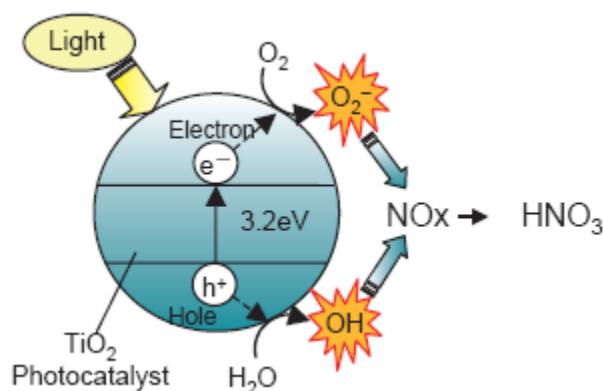
## 1. ALLMÄNT

Intresset för självrengörande (fotokatalytiska) material har ökat kraftigt på senare tid. I Asien pågår en snabb utveckling både inom FoU och kommersialisering av nya produkter.

Denna rapport baseras främst på information ifrån "Workshop On the Utilization and Commercialization of Photocatalytic Systems, Coatings for Clean Surfaces, and Water and Air Purification Methods<sup>1</sup>" (September 11 - 13, 2005 Tokyo, Japan) och den efterföljande utställningen "the Global Market for Photocatalysis", (Tokyo International Exhibition Center September 14-16, 2005).

## 2. FOTOKATALYTISK FUNKTION

En yta med speciell titandioxid (Oftast av kristalltyp anatase) blir hydrophilic och självrengörande då den utsätts för UV-ljus. Syre och vattenånga i luften omvandlas av titandioxiden under inverkan av solljusets UV-strålning till fria radikaler. Dessa är mycket reaktiva och förenar sig med luftföroreningar framförallt kväveoxider NO<sub>x</sub> och organiska partiklar<sup>2</sup>, se figur 1. De ämnen som då bildas är relativt harmlösa och sköljs bort av regn. Kontaktvinkels för vatten blir också vid aktivering av UV-ljus lika med eller nära noll dvs en hydrophilic yta.



Figur 1. Nedbrytning av NO<sub>x</sub> genom aktivering av TiO<sub>2</sub> genom UV-ljus.

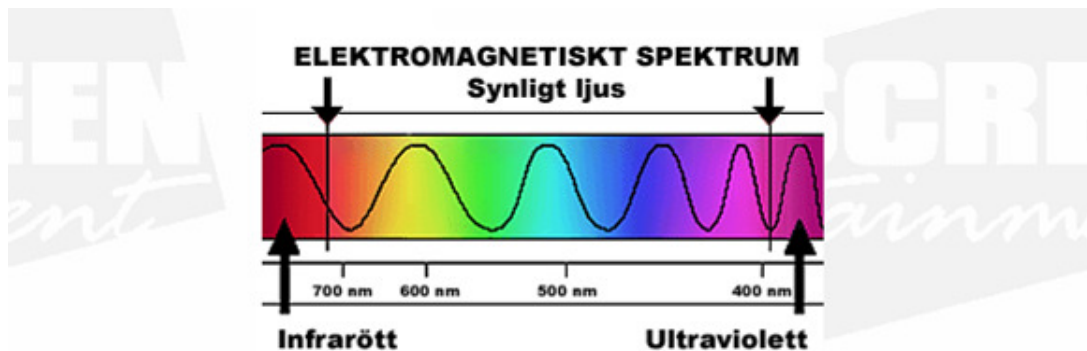
Titandioxiden aktiveras av UV-ljus. Synligt ljus, oftast det samma som ljus, är det utsnitt elektromagnetisk strålning som kan uppfattas av människans ögon. Det sträcker sig ungefär från 770 nm till 390 nm. Allra känsligast är människoögat för gulgrönt ljus runt 565 nm (gäller "starkt ljus"). Hämtat ifrån<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Abstract ifrån Workshop On the Utilization and Commercialization of Photocatalytic Systems, Coatings for Clean Surfaces, and Water and Air Purification Methods<sup>1</sup>" (September 11 - 13, 2005 Tokyo, Japan)

<sup>2</sup> National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan <http://www.aist.go.jp>

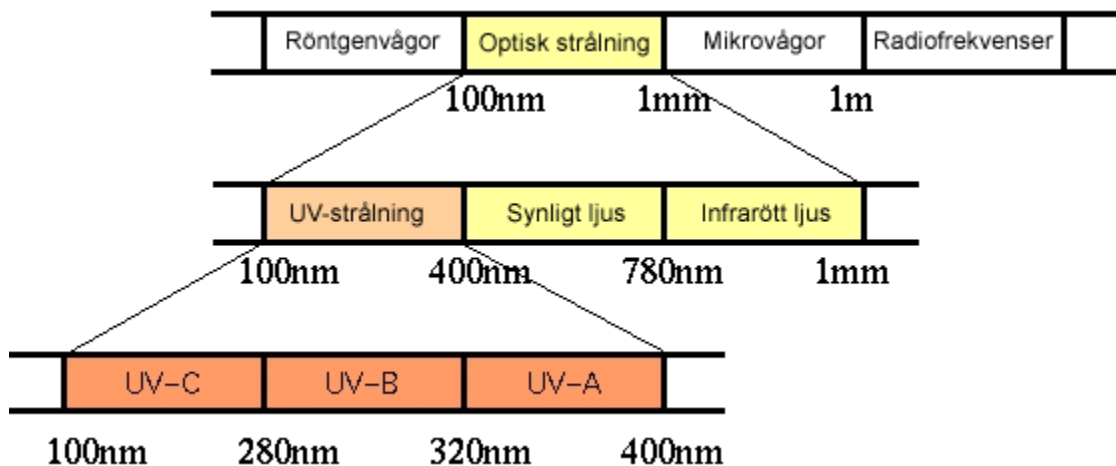
<sup>3</sup> Internet <http://Susning.nu>





Figur 2. Våglängder för synligt ljus

Förutom synligt ljus innehåller solens strålning bl.a. osynliga infraröda värmestrålar och ultravioletta strålar, dvs. UV-strålar. Den ultravioletta strålningen är elektromagnetisk strålning som finns mellan det synliga ljuset och röntgenstrålningen.

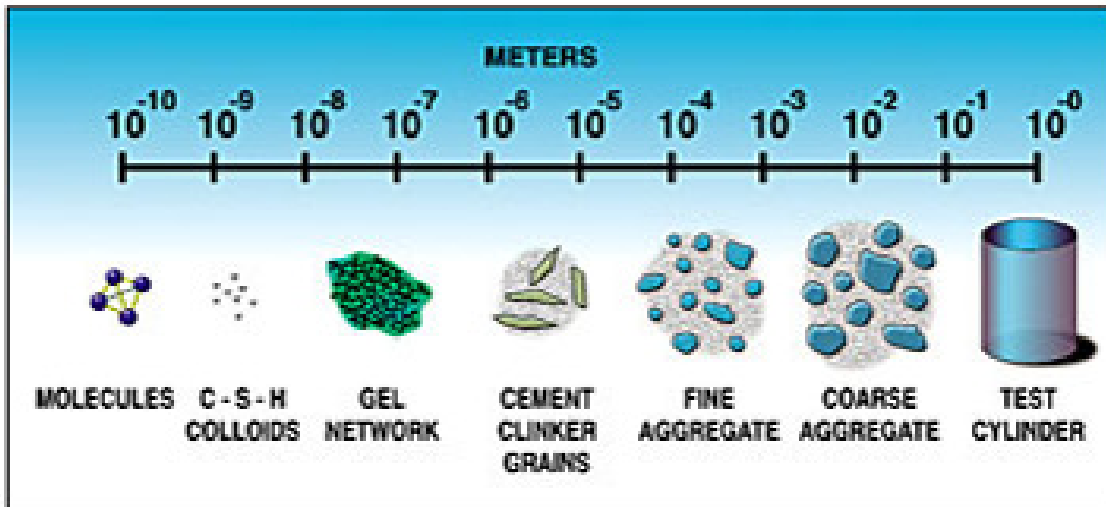


Figur 3. Olika våglängder och strålning<sup>4</sup>.

I schemat ovan syns vilka typer av elektromagnetisk strålning det finns och hur den optiska strålningen delas in i UV-strålning, synligt ljus och infrarött ljus. Schemat visar också indelningen av UV-strålning i UV-A, UV-B och UV-C samt de olika strålningstypernas våglängdsområden. UV-C-strålningen från solen filtreras bort i atmosfärens ozonskikt.

Titandioxidens storlek är i nanoskala, ifrån 3- 4 nm till 200 nm, se jämförande skala i figur 4.

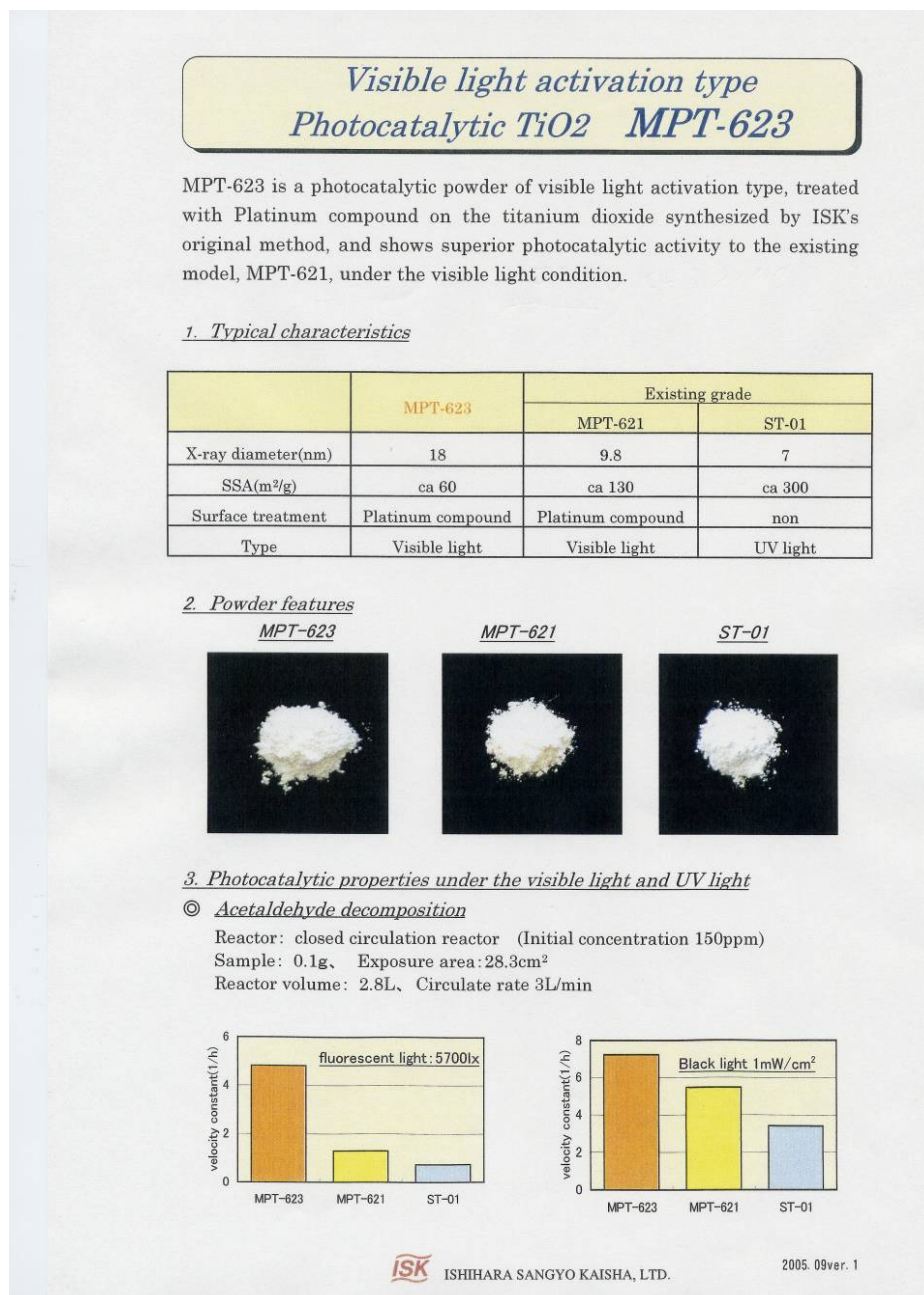
<sup>4</sup> Internet MI/GEO



Figur 4. Jämförande skala för några material,  $1 \text{ nm} = 1 \cdot 10^{-9}$  meter,  $1 \mu\text{m} = 1 \cdot 10^{-6}$  meter.

### 3. WORKSHOP

Det pågår en stark utveckling av förbättrade egenskaper med "dopade" titandioxidpartiklar. H Kisch ifrån Tyskland redogjorde för dopade  $\text{TiO}_2$  med reaktivitet även i det synliga området dvs med våglängd  $\lambda > 455 \text{ nm}$ . De legeringar som han provade var också aktiva i diffust dagsljus inomhus: Ingen av de icke modifierade titandioxiderna som provades parallellt hade denna egenskap. Han jämförde med Degussas P25 och fann att de nya legeringarna var mera aktiva. Modifiering gjordes med "*chloroplatinate, nitrogen and ncarbon*". Legeringarna är svagt gula och pH är ungefär 7. Produkter finns nu tillgängliga kommersiellt i Japan I figur 5 finns en bild av en produktbroschyr. Olika legeringar används beroende på användningsområde.



Figur 5. Exempel på kommersiell produkt som är aktiv under normalt synligt solljus.

En annan studie av B Ohtani (2005) undersökte korrelationen av fotokatalytiska aktiviteter med titandioxidens egenskaper. Han arbetade på "Catalysis Research Center of Japan". Studien försökte kontrollera hur defekter hos titandioxiden påverkade funktionen. Ohtani skriver också att man inte vetenskapligt har kunna förklara varför anatase är bättre än rutile och även varför mindre partiklar fungerar bättre än större.

D Kerner ifrån Degussa berättade om deras produkt P25. Partiklarna är i storleksordningen 30 nm alltså i nanoskala. Visserligen hålls partiklarna ihop i kemiska kluster som i sin tur hålls samman i större "skal" genom van der Waals krafter. P25 består av 80% anatase och 20% rutile. Ytan är ca 50 m<sup>2</sup>/g. P25 används ofta som en standard för jämförelser med andra TiO<sub>2</sub> partiklar vid olika undersökningar. Att den består av både anatase och rutile gör att den använder ett större spektrum av ljuset för dess funktion. Anatase går ner till 385 nm (3,29 eV) och rutils 420 nm (3,05 eV). P25 är sammansatt av ett nanocluster med små

rutile kristaller ihopvävda med anatasekristaller. Rutile är verksam vid normal synligt ljus, P25 är en mycket aktiv produkt.

En ny produkt som har tagits fram är P25 i vattenlösning, för enkel applikation. Och även en ny typ av P25 som består av mikrogranulats. Finns också nu en P90 med ännu större yta.

M Sanbayashi ifrån Showa Denk K.K. berättade att titaniumdioxid har tre kristallfaser, rutile, anatase och brookite. Man har utvecklat en process för brookite som också ger goda fotokatalytiska egenskaper. Den fungerar bra som tunn film då den har goda vidhäftnings-egenskaper och är transparent.

B Goer ifrån Pilkington berättade om EU projektet STREP. Projektet syftar till bättre förståelse av tunnfilmsteknik (mekanismstudier) samt framtagning av standards för självrengörande glas. Idag finns ingen EU-standard för självrengörande egenskaper hos glas.

På glas läggs först ett skyddslager och sedan ett lager med titandioxid.

Man tittar på ett Japanskt förslag till standard, men förväntar sig också ett DIN förslag som skall bli färdigt i år (Metylenblått). Även mätning av hur funktionen av självrengörande egenskaper förändras med tiden kan studeras.

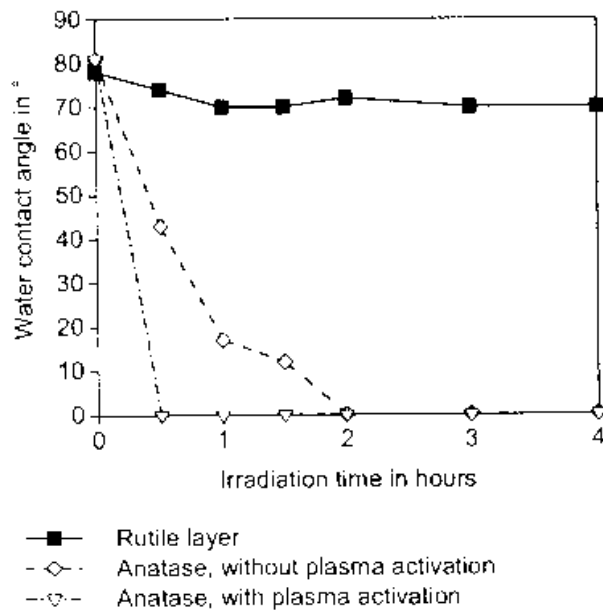
Marknad för fönster och fasader av glas är i Europa ca 18 000 miljoner Euro per år. Självrengörande glas har idag ca 0,2% av marknaden.

T Anazaki (Nippon Sheet Glass) berättade också om deras teknik för framställning av självrengörande glas. Man använder förstoftning (*sputtering*) som teknik för beläggning av ett homogent lager med titandioxid (av anatase). Han beskrev också hur man kan belägga ett tunt lager med titandioxid även vid rumstemperatur. En standard (JIS) för mätning av "smuts" finns som används för kontroll av glasets funktion.

Mindre än 10 graders kontaktvinkel för vatten anses som hydrophilic. I mörker blir kontaktvinkeln ca 70 grader. Kan ta upp till 30-120 minuter i UV ljus innan vinkeln förändras (minskas) och materialet blir hydrophilic.

Man har nu ca 5 års fälttester och tror på minst 10 års funktion.

Pulse Magnetron Sputtering (PMS) används för framställning av tunn film med fotokatalytisk förmåga berättade P Frach ifrån Dresden i Tyskland. Provning av både rutile och anatase visade att för rutile minskade inte kontaktvinkel under 70 grader jämfört med anatase. Figur 6 visar ett resultat av undersökningen.

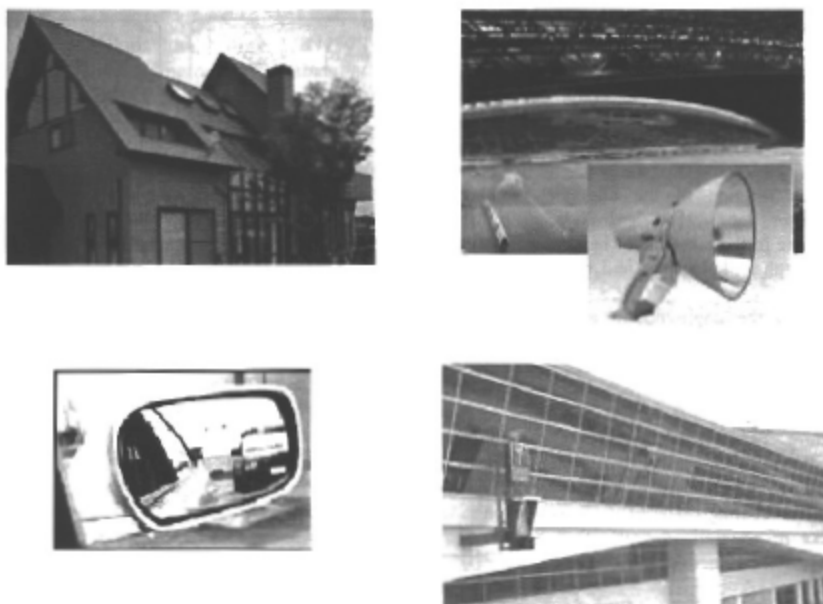


Decrease of water contact angle for  
layers deposited by evaporation with  
and without plasma activation

Figur 6. Förändring av kontaktvinkeln för olika prov med rutile och anatase

Deras forskning visade att en tunn film ned till 50nm kunde tillverkas med utmärkt fotokatalytisk förmåga. Beläggningen kan appliceras både på plast- och keramiska material.

Matsushita Electric Works Ltd utvecklar olika system för beläggning med  $\text{TiO}_2$ . H Kisimoto berättade om deras beläggningsprodukter (tunn film) som är silikonbaserade. Byggnaders fasader är ett användningsområde, fibercementinklädnader och bilars backspeglar är andra områden som kan beläggas med tunn film med fotokatalytiska egenskaper. Även befintligt fasadglas i byggnader kan beläggas med deras "coating". Coatingen är vattenbaserad. Man har redan behandlat ca 300 000  $\text{m}^2$  av olika byggnader och ca 1.000.000 "claddings panels".



Figur 7. Olika användningsområden för tunn beläggning (coating)

Nu arbetar man på produkter (indoors) som också fungerar under normalt synligt solljus, speciellt för rening av inomhusluft.

Man har en metod för att mäta effekten genom att studera nedbrytning av formaldehyd, se figur 8, förslag till japansk standard.

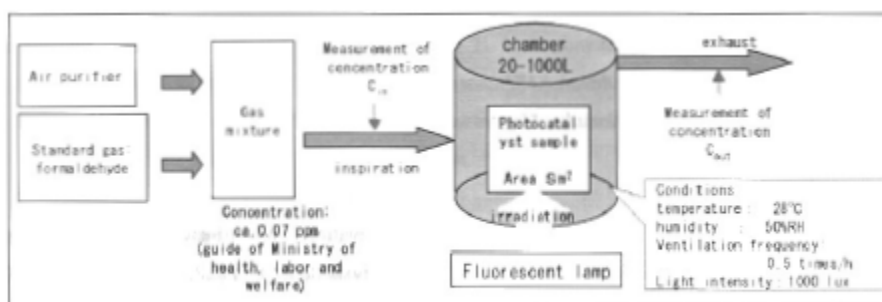
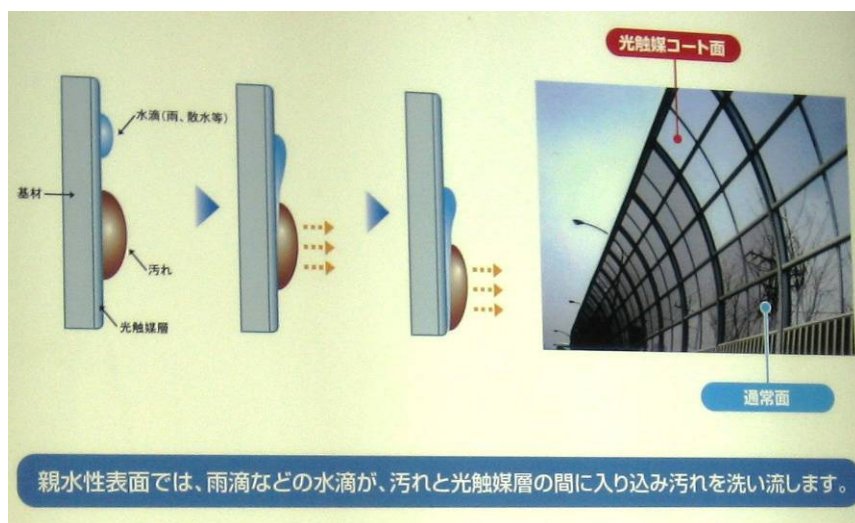


Fig. 5. Photographs and imaginary illustration of the equipments for the test of photocatalytic decomposition of formaldehyde.

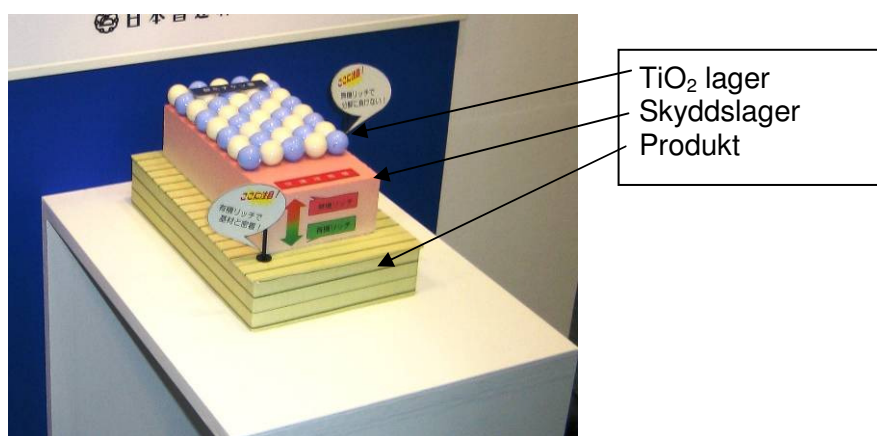
Figur 8. Provning av luftrening genom nedbrytning av formaldehyd.

I föredraget visades hur vatten kunde ta bort olja på en yta. Vattnet "kröp" in under oljan på den hydrofila ytan, jmf figur 9.



Figur 9. En oljedroppe tas bort genom att vatten tränger innanför oljedroppen och avlägsnar densamma. Ytan har behandlats och är hydrophilic.

Ytan för en tunn beläggning får en hårdhet av ca 3H (jämför med en pennas hårdhet). För beläggning på färg behövs oftast en skyddsbeläggning innan skiktet med  $\text{TiO}_2$  läggs på.



Figur 10. Figuren visar att en skyddsbeläggning kan behövas innan  $\text{TiO}_2$  lagret läggs på.

Deras produkter sägs vara lämpliga för betong och "fibrer cement claddings".

Efter 10 års användning kan man se "en mindre minskning" av den fotokatalytiska effekten.

F Peterka ifrån Prag berättade om ett nytt EU projekt "PHONASUM" som har till syfte att ta fram:

- Nya fotokatalytiska material som fungerar även i vanligt synligt solljus.
- Ta fram tunn beläggning "coating system" för vanliga material såsom glas, keramik, metaller etc.
- Ta fram standards för mätning av de olika effekterna

- Arbeta med industrin för att främja användning av nya fotokatalytiska material

Flera tillverkare av fotokatalytiska applikationer tex Pilkington, Saint Gobain har svårigheter att presentera sina produkter till kunder då de saknas sätt att verifiera produkternas fotokatalytiska funktion.

Ett intressant föredrag hölls av R Ota ifrån Ogino Toryo Co Ltd som handlade om "teknik för att på platsen belägga fotokatalytiskt beläggning på glasväggar". Han beskrev hur intressent ökat för självrengörande glas beroende på ökande underhållskostnader för tvättning samt också svårigheter att arbeta på höga byggnader.

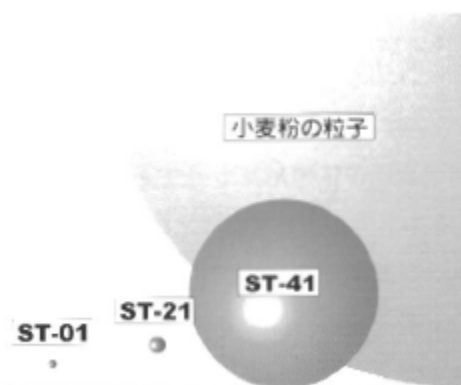
Viktigt var att först rengöra glaset ordentligt plus polering med ett för glas lämpligt material. Beläggningen med  $\text{TiO}_2$  läggs sedan på. Den produkt som användes var alkoholbaserad (finns andra produkter som är vattenbaserade idag, bättre!). På glas har man belagt Sapporo Dome (5 års sedan- ej tvättad), Sony Tower Building i Osaka (4 år utan tvättning, normal 2 ggr i veckan). Exempel på användning var förutom glas även marmor och aluminium. Produkten applicerades tex med en färgspruta med lågt tryck ca 0,38 kg/cm<sup>2</sup> (pga alkoholen?). Lagertjocklek är ca 0,2  $\mu\text{m}$ . Man pratade också en hel del om skyddslager innan lagret med  $\text{TiO}_2$ .



Figur 11. Metoder för applicering av tunn beläggning

Deras marknadsbedömning för Japan var 55 billions Yen (ca 4 miljarder kronor), fördelade på fasader (48%), vattenrening (28%), inomhus (12%) och vägar (3%).

Figur 12 ger en storleksuppfattning av deras titandioxid produkter.



Figur 12. Bilden visar storleken av deras titandioxidpartiklar (ST – 41 är 200nm).



Figur 13 visar några data för deras produkter. Observera att på den asiatiska marknaden finns många olika tillverkare av titandioxidprodukter.

### Basic Properties of ISK Photocatalytic Products

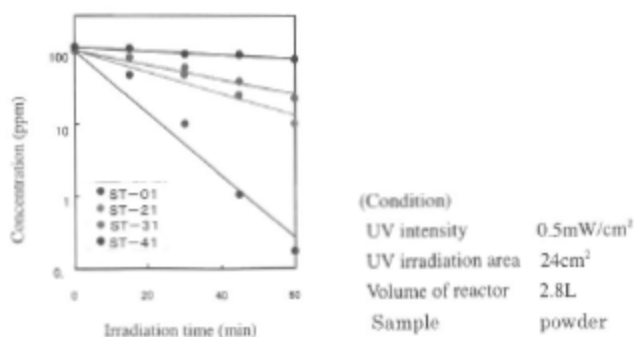
#### Photocatalytic Powders

| Grade  | X-ray diameter (nm) | Specific surface area (m <sup>2</sup> /g) | Feature                  |
|--------|---------------------|---|--------------------------|
| ST-01  | 7                   | 300                                       | high activity            |
| ST-21  | 20                  | 50  | high dispersibility      |
| ST-30L | 7                   | 250                                       | high adsorptive activity |
| ST-31  | 7                   | 250                                       | high adsorptive activity |
| ST-41  | 200                 | 10  | Pigment size             |

#### Photocatalytic hydrosols

| Grade   | TiO <sub>2</sub> Concentration (wt %) | Particle size (nm) | pH  | stabilizer        |
|---------|---------------------------------------|--------------------|-----|-------------------|
| STS-01  | 30                                    | 30                 | 1.5 | nitric acid       |
| STS-02  | 30                                    | 30                 | 1.5 | hydrochloric acid |
| STS-21  | 40                                    | 50                 | 8.5 | dispersant        |
| STS-100 | 20                                    | 10                 | 1.5 | nitric acid       |

#### Photocatalytic Degradation of Acetaldehyde in Gas Phase



Figur 13. Exempel på ett produktsortiment av fotokatalytisk titandioxid.

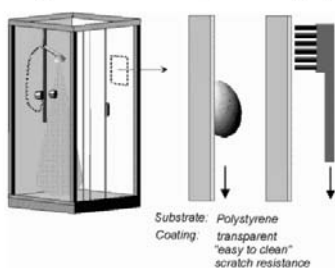
K Takeuchi ifrån AIST Japan redogjorde för en metod att mäta nedbrytningen av föroreningar. Metoden är förslagen som ISO standard. Man planerar också en "round Robin Test" i kommittén ISO/TC 206. Figur 14 visar en sammanställning över den föreslagna metoden.

| Testing conditions     | Testing gas               |  |           |
|------------------------|---------------------------|--|-----------|
|                        | NO (JIS R 1701-1)         | CH <sub>3</sub> CHO                      | Toluene   |
| Reactor                | flow cell (plexiglas)     | ←  | ←         |
| Concentration          | 1.0 ppmv                  | 5.0 ppmv                                 | 1.0 ppmv  |
| Flow rate              | 3.0 L/min                 | 1.0 L/min                                | 0.5 L/min |
| Temperature & Humidity | 25 °C / 50% RH            | ←  | ←         |
| UV-A irradiance        | 1.0 mW/cm <sup>2</sup>    | ←  | ←         |
| Testing period         | 5 h                       | 3 h                                      | >3 h      |
| Analysis               | Chemiluminescent analyzer | GC-FID, DNPH-LC, IR-photoacoustic, etc.  | GC-FID    |
|                        |                           | CO <sub>2</sub> : NDIR or methanizer-FID |           |

Figur 14. Föreslagen testmetod för mätning av nedbrytning av luftföroreningar

M Mennig ifrån Saarbrücken berättade om fotokatalytiska beläggningar på textilier och plast. Coatingen - ytbeläggningen är transparent med självrengörande förmåga. På textil och plast behövs ett skyddslager först innan titandioxiden (coatingen) kan appliceras. Man har nu utväxlat ett system där man belägger ytan med bara en ytbeläggning och under torkningen dras titandioxid till ytan över den bildade undre skyddsbeläggningen, produkten heter "NANOMER-coatings". För att få "coatingen" transparent behöver partiklarna vara i storleksordningen 4-6 nm. Coatingen kan enkelt beläggas ytan genom tex att spraya på den eller att doppa ned textilen. Figur 15 visar ett exempel på en applikation av den nya produkten.

#### Easy-to-Clean Coatings for Polystyrene Shower Cabins



Easy-to-clean and abrasion resistant coating for polystyrene shower cabins

#### Objective

- Permanent fluorine containing NANOMER coatings with low surface free energy prepared by sol-gel route

#### Properties

- Surface free energy comparable to fluorine polymers (18 - 20 mJ/m<sup>2</sup>)
- Reduced wettability for oil, water, soap
- Transparent
- High scratch and abrasion resistance

#### Applications

- Shower cabins in public and private bathrooms
- Coating of other transparent polymers for various applications possible

#### Advantages

- Enhanced scratch resistance of polystyrene shower walls
- Reduced tendency of soiling and soil/grease adhesion, minimization of cleaning efforts (with regard to time and water consumption)
- Improved hygiene
- Integration of coating step in production is possible

Figur 15. Användning av NANOMER - coating

#### 4. UTSTÄLLNING

Utställningen som omfattande ca 100 utställare gav en bra överblick på olika produkter och deras användningsområden. Färdiga produkter för självrengörande ytbeläggning på olika material fanns, även i mindre förpackningar för hushållsanvändning, se figur 16.



Figur 16. "Enkla produkter" för hushållsanvändning

Flera utställare visade produkter för luftrening som är det största området för närvarande, se figur 17. Mycket av den snabba utvecklingen har gjorts inom luftreningstekniken mycket beroende på "SARS".



Figur 175. Produkter för luftrening, observera med inbyggda UV-lampor

Olika utställare visade upp sina fotokatalytiska material. Det fanns produkter både för UV-ljus men även produkter som fungerade under vanligt synligt solljus. De sistnämnda är naturligtvis dyrare än för de som är baserade på normal titaniumdioxid.



Upp till 530 nm av solljuset  
ger 50% utnyttjande.  
Vanlig  $\text{TiO}_2$  ca 5%

Figur 18. Exempel på produkt som kan fungera även under vanligt solljus. Aktivitetsgrad betydligt större än för normal  $\text{TiO}_2$ .

Figur 19 visar en annan produkt som använder det synliga ljuset för aktivering. I figuren framgår också verkningssätt och förändring som gjorts för att vara verksam i synligt ljus.

## Technology

Photocatalysts, including  $\text{TiO}_2$ , have semiconductor properties. A semiconductor is a material, that will generally conduct electricity in one direction only. It can supply an electric current when it receives energy of a particular value. The energy needed to activate  $\text{TiO}_2$  is about 3.2 eV (3.0 eV for rutile), corresponding to a wavelength of 390 nm (UV). Otherwise our Products have oxygen vacancy which causes the reduction of band gap. In a word, it reduces activate energy to 2.77eV (up to 2.02eV). We can use visible-light, as well as UV, to make oxidation resolution of organic compound possible.

## Application

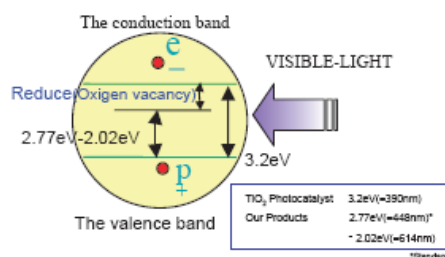


Figure 1 Energy level of titanium dioxide

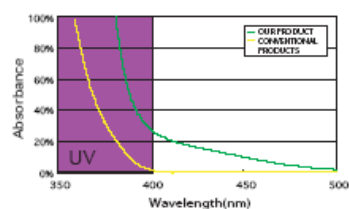


Figure 2 Absorbance Data

Figur 19. Exempel på produkt som arbetar inom det synliga ljuset.

Flera utställare visade på produkter för applicering på befintliga ytor med tunn beläggning sk. coating. Figur 20 visar exempel på produkter och figur 21 färdiga coatings.



Figur 20. Produkter för tunn beläggning – tunn film sk. coating



Figur 21. Visar användning av coating på olika material.



Figur 22. Användning av "coating" på marksten.

Det fanns även exempel på coating som användes på asfalt i syfte att minska luftföroreningar NOx, se figur 23.



Figur 23. Coating på asfalt sk. photo-road.

Figur 24 visar en typ av titandioxid som är "dopad" med silver och kan då även fungerar under normal synligt solljus.

Figur 24. En produkt där  $\text{TiO}_2$  är dopad med silver för att fungera under normal solljus.

Under utställningen var det också några föredrag på engelska av inbjudna föreläsare

från Italcementi var Luigi Cassar och pratade om deras EU-projekt "PIKADA" och Italicements produkter. De riktade sig mot nedbrytning av  $\text{NO}_x$  och andra luftföroreningar (framtid  $\text{CO}_2$ ?).

Han berättade om de objekt som utförts med deras cement med  $\text{TiO}_2$ . Med 2%  $\text{TiO}_2$  i betongen kunde efter 5 år inte ses någon skillnad i färgen jämfört med utgångsläget. Man hade också inom EU-projektet byggt upp husliknande element för att studera effekten med och utan  $\text{TiO}_2$ , tex solinriktning, klimat etc. Man kunde här också simulera effekterna.

En beläggningsyta av 5000  $\text{m}^2$  har också lagts i Carluso i Italien.

Allmänt så betonade han mest den luftrengörande inverkan som produkterna hade. Han betonade också att med betongens vct kan man variera effekten då betongen blir mer porös med högt vct, dvs större effekt.

Italcement har två produkter med  $\text{TiO}_2$  en med vitcement och en med vanligt cement motsvarande byggcement.

Italienska staten rekommenderade år 2004 denna typ av material såsom tex marksten med  $\text{TiO}_2$  för att minska luftföroreningar! Man har nu ca 50 olika områden med marksten.

Han betonade hur viktigt det är att få fram standards/testmetoder för mätning av självrengörande förmåga och luftreningseffekt. Testmetoder för Italien skall redan vara färdiga.

En framtidsmöjlighet som han nämnde skulle kunna vara reduktion av  $\text{CO}_2$ , dvs minskning av växthuseffekten.



Han berörde också "recombination" som är en defekt som kan uppkomma och minska den fotokatalytiska effekten, se mekanism i bilaga 1.

## 5. STUDIEBESÖK

I samband med Workshopen gjordes också studiebesök på några platser i Tokyo. Husväggar med "coating" av titandioxid visades. Beläggning på textilier var ett annat område. Markiser med självrengörande förmåga är ett exempel på detta se figur 25.



Figur 25. Markiser med självrengörande lager av titandioxid.

Husfasader som också hade applicerats med en "coating" var andra exempel, figur 26 och 27 visar på en husfasad med titandioxid.



Figur 26. Husfasad med "coating" innehållande titandioxid



Figur 27. Detalj av husfasad med titandioxidbeläggning

Några exempel på produkter med cement och titandioxid som gemensamt skikt visades inte. Verkar som om coating är det som man nu främst satsar på.

## 6. KOSTNADER

Tabell 1 visar en sammanställning av ungefärliga materialkostnader för titandioxid produkter men också för "coatings".

Tabell 1. Kostnader för olika fotokatalytiska material

| Produkt   | Kr   | sort              | Yen    |
|---|------|-------------------|--------|
| Vanlig titaniumdioxid (tex STS-01)                  | 140  | Kr/kg             | 2000   |
| Titanuimdioxid verksam under solljus (tex MPT 621)* | 2100 | Kr/kg             | 30 000 |
| Coatings med vanlig TiO <sub>2</sub> (concrete)     | 12   | Kr/m <sup>2</sup> | 175    |
| Coatings med vanlig TiO <sub>2</sub> (Målad yta)    | 16   | Kr/m <sup>2</sup> | 233    |
| Coatings med vanlig TiO <sub>2</sub> (glas yta)     | 5    | Kr/m <sup>2</sup> | 70     |

\* Olika uppgifter om ökning i kostnad ifrån 2,5 till 10 ggr jämfört med normal titandioxid

## 7. DISKUSSION

Det pågår för närvarande en mycket stark utveckling av nya "dopade" titandioxider som är effektiva även under normalt synligt solljus. Dessa är mycket dyra men är också effektiva eftersom mer energi fås i det synliga området.

Tunnsfilmsteknik sk. "coating" kommer mycket starkt för användning på befintliga byggnadsverk. Finns en väldigt stor kommersiell potential i detta område. Tunn fotokatalytisk film finns nu för användning på de flesta material även glas. Applicering kan också göras i rumstemperatur. Flera sk "coatings" är baserade på vatten. Enkel applicering kan göras genom sprutning, målning eller att doppa materialet i "coatingen". Ett frågetecken kan vara "coatingens" slitstyrka. En cementbruks yta med titandioxid bör ha större förutsättningar för längre livslängd. För befintliga ytor är naturligtvis en "coating" det mest naturliga och effektiva sättet.

Det var påfallande hur lite både workshop och utställning berörde cementbaserade produkter innehållande titandioxid.

Med fotokatalytiska material som även fungerar under synligt ljus kan tekniken med "coating" vara mycket intressant även för tunnlar.

Olika forskare antydde en mindre minskning av fotokatalytiska effekten efter ca 10 år. Man har applicering ifrån ca 5-7 år av "coatings" som fortfarande är effektiva.

Man kan tänka sig en uppdelning i nya byggnadsverk och gamla befintliga. För de sistnämnda kommer tunnsfilmstekniken sk "coating" att dominera. För nya byggnadsverk (delar) kan man tänka sig att cementbaserade bruksskikt med titandioxid har en stor användning. Speciellt produkter där man kan förvänta sig ett visst slitage (marksten, betongbeläggning) bör ett cementbruksskikt med fotokatalytiska egenskaper vara intressant.

För vertikala ytor kan sk tunnfilmsteknik vara intressant för nya ytor vid produktion, både för självrengörande förmåga men även för luftrening. Den bästa effektiviteten för luftrening kan dock ett cementbaserat system vara där man arbetar med porositeten (vct eller på annat sätt) för det yttre bruksskiktet.

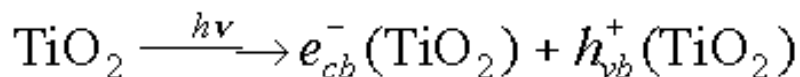
Man kan också tänka sig att ett brukskikt med titandioxid kan ha längre livslängd än en tunn film, sk. coating. Några erfarenheter för detta föreligger dock ej ännu.

## BILAGA 1 PHOTOCATALYSIS ON NANO-SIZED SEMICONDUCTORS

By Stephen Popielarski, 1998

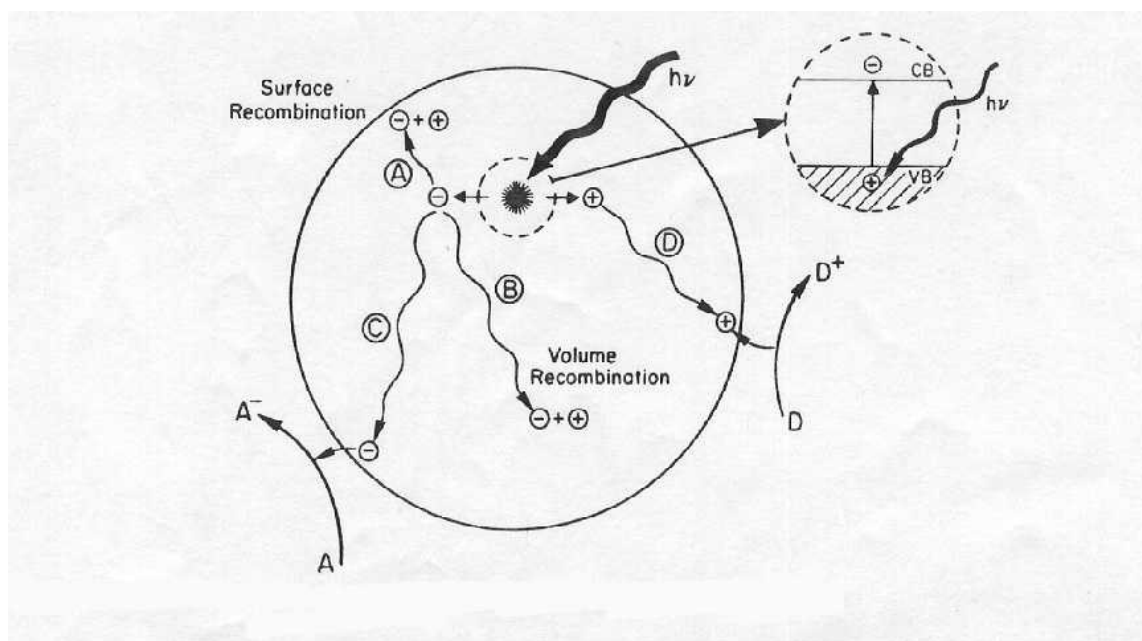
Photocatalysis can be defined as the acceleration of a photoreaction by the presence of a catalyst.

Photocatalysis over a semiconductor oxide such as  $\text{TiO}_2$  is initiated by the absorption of a photon with energy equal to or greater than the band gap of the semiconductor (3.2 eV for  $\text{TiO}_2$ ), producing electron-hole ( $e^-/h^+$ ) pairs,



Consequently, following irradiation, the  $\text{TiO}_2$  particle can act as either an electron donor or acceptor for molecules in the surrounding media. However, the photoinduced charge separation in bare  $\text{TiO}_2$  particles has a very short lifetime because of charge recombination. Therefore, it is important to prevent hole-electron recombination before a designated chemical reaction occurs on the  $\text{TiO}_2$  surface.

This charge recombination demonstrated below:



from Amy Linsebigler et al., *Chem. Rev.*, **95**, 735, 1995.

Having recognized that charge separation is a major problem, numerous techniques are available to minimize this effect.

Nanometer-sized particles have different physical and chemical properties from bulk materials. When used as catalysts, their catalytic activity is expected to be enhanced not only because of their increased surface area, but also because of the change of surface properties such as surface defects. To demonstrate these effects,

There are efforts underway to sensitize  $\text{TiO}_2$  to visible light; this could open the door for this technology in large-scale waste treatment, because visible light is free and plentiful, especially as compared to UV-light. UV-light is required to create electron-hole pairs in non-sensitized  $\text{TiO}_2$  particles. In addition, an improved understanding of reaction mechanisms is needed in order to optimize photocatalytic reactions and reactors. In conclusion, heterogeneous photocatalysis is now approaching a level of understanding where commercial implementation, particularly for environmental applications, can be considered.

**BILAGA 3. Materialprovning Concrete Properties - Basic tests**



**Report no. 2007-85**

**Concrete properties – basic tests**

**Sub-report within the project “Nanocrete” and the SBUF-  
project “Fotokatalytisk betong”**

**Cement och Betong Institutet**



**Report no. 2007-85**

**Concrete properties – basic tests**

**Sub-report within the project “Nanocrete” and the SBUF-  
project “Fotokatalytisk betong”**

Swedish Cement and Concrete Research Institute  
R&D Technology Section

**Report no. 2007-85**

**Concrete properties – basic tests**

**Sub-report within the project “Nanocrete” and the SBUF-project  
“Fotokatalytisk betong”**

Mårten Janz

PhD Eng.

2007-06-14

Commissioner:

Nanocrete, SBUF-project “Fotokatalytisk betong”

Keywords:

Specialbetonger

Number of pages:

34

## Contents

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>BACKGROUND.....</b>                           | <b>5</b>  |
| <b>2</b> | <b>SUMMARY / MAIN RESULTS .....</b>              | <b>5</b>  |
| <b>3</b> | <b>MATERIALS.....</b>                            | <b>6</b>  |
| <b>4</b> | <b>SELF CLEANING – TEST DIFFERENT IDEAS.....</b> | <b>8</b>  |
| 4.1      | AIM .....  | 8         |
| 4.2      | MATERIALS .....                                  | 8         |
| 4.3      | METHOD.....                                      | 8         |
| 4.4      | RESULTS.....                                     | 9         |
| <b>5</b> | <b>FROST RESISTANCE – STANDARD TEST.....</b>     | <b>10</b> |
| 5.1      | AIM .....  | 10        |
| 5.2      | MATERIALS .....                                  | 10        |
| 5.3      | METHOD.....                                      | 10        |
| 5.4      | RESULTS.....                                     | 10        |
| <b>6</b> | <b>FROST – AIR VOID ANALYZE .....</b>            | <b>11</b> |
| 6.1      | AIM .....  | 11        |
| 6.2      | MATERIALS .....                                  | 11        |
| 6.3      | METHOD.....                                      | 11        |
| 6.4      | RESULTS.....                                     | 11        |
| <b>7</b> | <b>CHLORIDE PERMEABILITY.....</b>                | <b>14</b> |
| 7.1      | AIM .....  | 14        |
| 7.1.1    | <i>Materials .....</i>                           | <i>14</i> |
| 7.2      | METHOD.....                                      | 14        |
| 7.3      | RESULTS.....                                     | 14        |
| <b>8</b> | <b>CARBONATION .....</b>                         | <b>16</b> |
| 8.1      | AIM .....  | 16        |
| 8.2      | MATERIALS .....                                  | 16        |
| 8.3      | METHOD.....                                      | 16        |
| 8.4      | RESULTS.....                                     | 16        |
| <b>9</b> | <b>SHRINKAGE .....</b>                           | <b>17</b> |
| 9.1      | AIM .....  | 17        |
| 9.2      | MATERIALS .....                                  | 17        |

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| 9.3       | METHOD.....   | 17        |
| 9.4       | RESULTS.....  | 17        |
| <b>10</b> | <b>RHEOLOGY .....</b>                               | <b>18</b> |
| 10.1      | AIM .....   | 18        |
| 10.2      | MATERIALS .....                                     | 18        |
| 10.3      | METHOD.....   | 18        |
| 10.4      | RESULTS.....  | 18        |
| <b>11</b> | <b>COMPRESSIVE STRENGTH .....</b>                   | <b>22</b> |
| 11.1      | AIM .....   | 22        |
| 11.2      | MATERIALS .....                                     | 22        |
| 11.3      | METHOD.....   | 22        |
| 11.4      | RESULTS.....  | 22        |
| <b>12</b> | <b>POROSITY .....</b>                               | <b>25</b> |
| 12.1      | AIM .....   | 25        |
| 12.2      | MATERIALS .....                                     | 25        |
| 12.3      | METHOD.....   | 25        |
| 12.4      | RESULTS.....  | 26        |
| <b>13</b> | <b>WATER PERMEABILITY – CAPILLARY SUCTION .....</b> | <b>26</b> |
| 13.1      | AIM .....   | 26        |
| 13.2      | MATERIALS .....                                     | 26        |
| 13.3      | METHOD.....   | 26        |
| 13.4      | RESULTS.....  | 26        |

## **Concrete properties – basic tests**

### **Sub-report within the project “Nanocrete” and the SBUF-project “Fotokatalytisk betong”**

#### **1 Background**

The set of tests described here have been performed in order to check whether “normal” concrete properties changes when photo catalytic  $\text{TiO}_2$  is added to the concrete.

#### **2 Summary / Main results**

In general one can say that nothing unexpected happens with the concrete when  $\text{TiO}_2$  is added.  $\text{TiO}_2$  influences the concrete in the same way as other fine fillers does.

*Self cleaning:* So far no distinct differences can be observed between specimens with and without  $\text{TiO}_2$ . The test will continue.

*Frost resistance:*  $\text{TiO}_2$  do not affect the frost resistance in a negative way when air entraining agent is used. It is possible to achieve very good frost resistance.

*Chloride permeability:* Concretes with  $\text{TiO}_2$  show lower chloride ingress, probably due to a filler effect that decreases the permeability.

*Carbonation:* The carbonation depths after 14 months are slightly smaller in concrete with  $\text{TiO}_2$ .

*Shrinkage:*  $\text{TiO}_2$  increases the shrinkage. This is expected since shrinkage is depending on the filler content. The magnitude of the increase is what was expected.

*Rheology:* The plastic viscosity and yield stress are dependent on the amount of  $\text{TiO}_2$ . The higher amount of  $\text{TiO}_2$  the higher is the viscosity or yield stress as would be expected. With a higher dosage of superplasticizers it is possible to lower the viscosity or yield stress to the same level as for the reference concrete. The plastic viscosity and yield stress increases with time, especially for high  $\text{TiO}_2$  contents.

*Compressive strength:* No significant differences have been noticed when TiO<sub>2</sub> is used.

*Porosity:* TiO<sub>2</sub> do not influence the porosity or density.

*Capillary suction:* The test shows no significant relation between TiO<sub>2</sub> content and capillary suction.

### **3 Materials**

Table 1 shows the material used. In the table also the slump directly after mixing, after 1 hour and the air content shows. Concrete SH3 and V4 had very low workability and the V4 concrete had to be rejected.

Table 1 Material, slump and air content

| Concrete  | W <sub>0</sub> /C | Cement [kg/m <sup>3</sup> ] |     | Aggregate 0-8 kg/m <sup>3</sup> | TiO <sub>2</sub> [kg/m <sup>3</sup> ] |        | Water [kg/m <sup>3</sup> ] | Air entraining agent [%] | Super super-plasticiser [%] | Slump [mm] | Slump [mm] 1 hour | Air content [%] | Casting date |
|-----------|-------------------|-----------------------------|-----|---------------------------------|---------------------------------------|--------|----------------------------|--------------------------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------------|--------------|
|           |                   | Anl.                        | SHP |                                 | Vit                                   | Type A |                            |                          |                             |            |                   |                 |              |
| A1 (ref)  | 0.4               | 500                         |     | 1575                            |                                       |        | 200                        | 0.107                    | 1.1                         | 240        | ej mätt           | 5.4             | 2005-12-15   |
| A2        | 0.4               | 500                         |     | 1575                            | 10                                    |        | 200                        | 0.107                    | 1.41                        | 205        | bed. till 0       | 5.1             | 2005-12-16   |
| A3        | 0.4               | 500                         |     | 1575                            | 30                                    |        | 200                        | 0.107                    | 1.65                        | 240        | bed. till 0       | 4.4             | 2005-12-20   |
| A4        | 0.4               | 500                         |     | 1575                            | 60                                    |        | 200                        | 0.107                    | 1.72                        | 70         | bed. till 0       | 5.1             | 2005-12-13   |
| A5        | 0.4               | 500                         |     | 1575                            |                                       | 10     | 200                        | 0.107                    | 1.21                        | 200        | bed. till 0       | 4.9             | 2005-12-21   |
| SH1 (ref) | 0.5               |                             | 400 | 1660                            |                                       |        | 200                        |                          | 1.1                         | 230        | 140               | 4.2             | 2006-01-04   |
| SH2       | 0.5               |                             | 400 | 1660                            | 8                                     |        | 200                        |                          | 1.58                        | 180        | 90                | 4.5             | 2006-02-08   |
| SH3       | 0.5               |                             | 400 | 1660                            | 24                                    |        | 200                        |                          | 1.85                        | 80         | 0                 | 5               | 2006-02-07   |
| SH4       | 0.5               |                             | 400 | 1660                            |                                       | 8      | 200                        |                          | 1.26                        | 220        | 95                | 4.6             | 2006-01-09   |
| V1 (ref)  | 0.5               |                             |     | 1660                            |                                       |        | 200                        |                          | 1.38                        | 210        | 35                | 5.1             | 2006-01-11   |
| V2        | 0.5               |                             |     | 1660                            | 8                                     |        | 200                        |                          | 1.38                        | 230        | 70                | 4.4             | 2006-02-06   |
| V3        | 0.5               |                             |     | 1660                            | 24                                    |        | 200                        |                          | 1.99                        | 210        | 0                 | 4.9             | 2006-02-01   |
| V4        | 0.5               |                             |     | 1660                            | 48                                    |        | 200                        |                          | 3.29                        | 25/10min.  | ej mätt           | ej mätt         | 2006-01-31   |
| V5        | 0.5               |                             |     | 1660                            |                                       | 8      | 200                        |                          | 1.63                        | 235        | 50                | 4.9             | 2006-01-12   |
| V6 (ref)  | 0.4               |                             |     | 1575                            |                                       |        | 200                        |                          | 1.39                        | 250        | 100               | 3.7             | 2006-01-16   |
| V7        | 0.4               |                             |     | 1575                            | 30                                    |        | 200                        |                          | 1.83                        | 225        | 0                 | 4.4             | 2006-01-25   |
| V8 (ref)  | 0.7               |                             |     | 1757                            |                                       |        | 200                        |                          | 1.51                        | 200        | 70                | 5.8             | 2006-01-17   |
| V9        | 0.7               |                             |     | 1757                            | 17.16                                 |        | 200                        |                          | 2.52                        | 80         | 0                 | 5               | 2006-01-30   |

## 4 Self cleaning – test different ideas

### 4.1 Aim

Test self cleaning ability with regard to different dirt are tested (oil, grease, chewing-gum, ...). These tests are still running.

### 4.2 Materials

All

### 4.3 Method

Small slab exposed to outdoor environment soiled with different substances, see Figure 1. The dirt applied is shown in Figure 2.

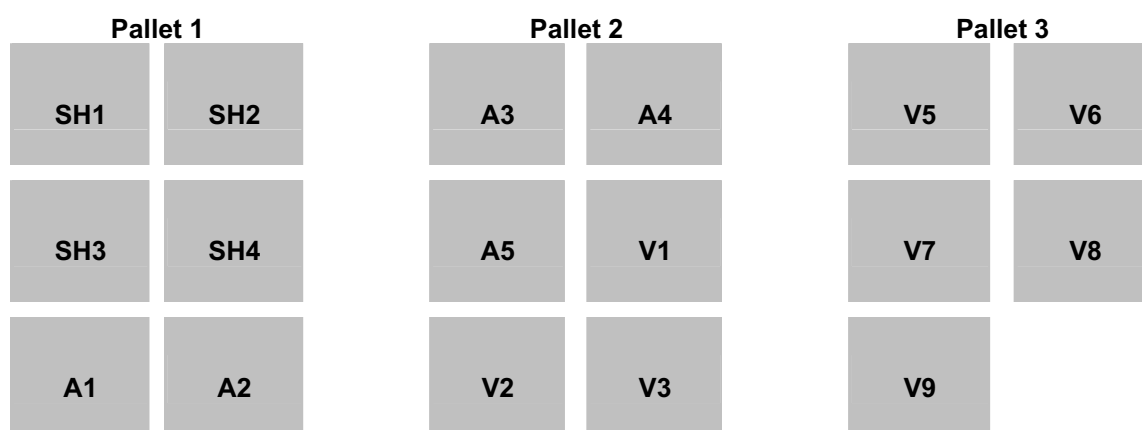


Figure 1 Specimens



|   | 1   | 2   | 3                       | 4                                   | 5               | 6                    |
|---|---|---|-------------------------|-------------------------------------|-----------------|----------------------|
| A | Permanent ink marking pen (Autoseal ink, Berol Toughpoint marker), 17/5 | Permanent ink marking pen, water based (Artline Aquafast), 17/5 | Bitumen, 17/5           | Coffee (Zoegas), 17/5               | Coca-Cola, 17/5 | Methylene blue, 17/5 |
| B | Lubricating oil, 17/5   | Motor oil, 17/5   |                         |                                     |                 |                      |
| C |   |   |                         |                                     |                 |                      |
| D |   |   |                         |                                     |                 |                      |
| E |   |   |                         |                                     |                 |                      |
| F | Raspberry marmalade, 17/5   | Orange marmalade, 17/5  | Margarine (Lätta), 17/5 | Chewing-gum (Wrigley's Extra), 17/5 | Mustard, 17/5   |                      |

Figure 2 Applied dirt. The datum displays when the dirt was applied.

#### 4.4 Results

No distinct differences can be observed between specimens with and without TiO<sub>2</sub>. One surprising observation is that ink seems to disappear faster on the SH-specimens, regardless of the TiO<sub>2</sub> content.

## 5 Frost resistance – standard test

### 5.1 Aim

Test the frost resistance on concrete with and without TiO<sub>2</sub>

### 5.2 Materials

| Concrete | Cement | W <sub>0</sub> /C | TiO <sub>2</sub> | Air |
|----------|--------|-------------------|------------------|-----|
| A1 (ref) | Anl.   | 0,40              | -                | yes |
| A3       | Anl.   | 0,40              | 6 % type A       | yes |
| A4       | Anl.   | 0,40              | 12 % type A      | yes |
| V1 (ref) | White  | 0,50              | -                | No  |
| V3       | White  | 0,50              | 6 % type A       | No  |

### 5.3 Method

Standard test method (SS 13 72 44)

### 5.4 Results

Four classes describe the frost resistance in SS 13 72 44: “very good”, “good”, “acceptable” and “non acceptable”. By a comfortable margin fulfils all concretes with air entraining agent and Anl ggningscement (A1, A3 and A4) the highest class, “very good”. V1 has “good” frost resistance and V3 a “non acceptable” frost resistance. These concretes do not have any air entraining agent. Figure 3 shows the result of the scaling test. The result shows that TiO<sub>2</sub> do not affect the frost resistance in a negative way when air entraining agent is used.

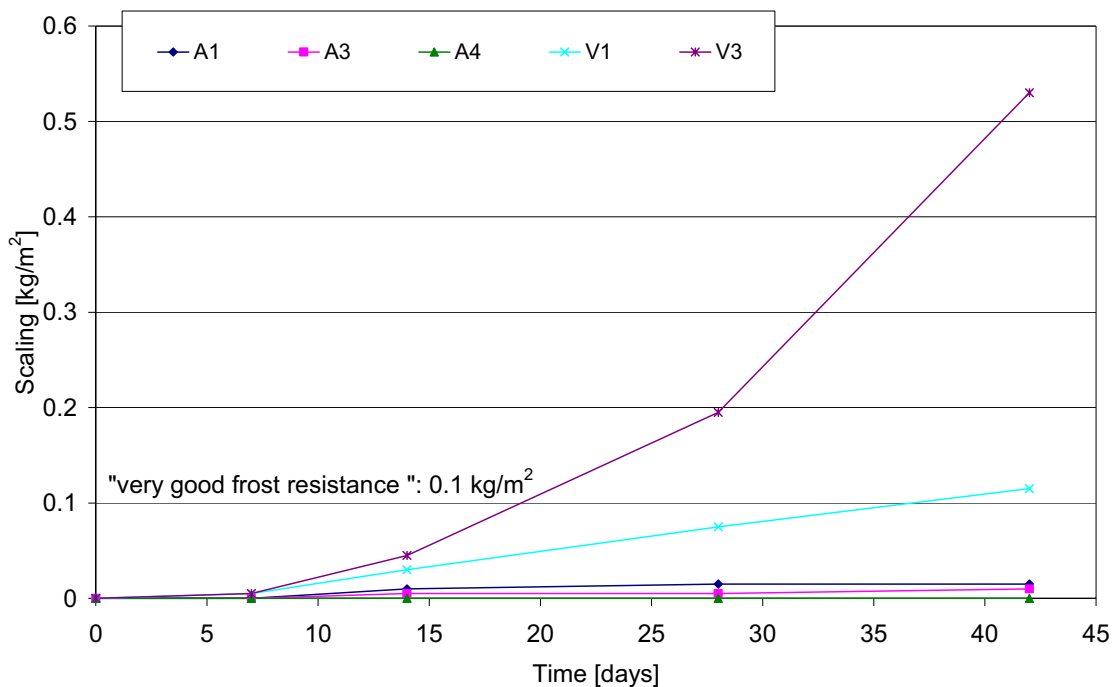


Figure 3 Scaling test, SS 137244.

## 6 Frost – Air void analyze

### 6.1 Aim

Check whether  $\text{TiO}_2$  influences the pore structure.

### 6.2 Materials

| Concrete | Cement | $W_0/C$ | $\text{TiO}_2$ | Air | Measured air content [%] |
|----------|--------|---------|----------------|-----|--------------------------|
| A1 (ref) | Anl.   | 0,40    | -              | yes | 5,3                      |
| A3       | Anl.   | 0,40    | 6% type A      | yes | 4,4                      |
| A4       | Anl.   | 0,40    | 12% type A     | yes | 5,2                      |
| V1 (ref) | White  | 0,50    | -              |     | 6,5                      |
| V2       | White  | 0,50    | 2% type A      |     | 7,2                      |
| V3       | White  | 0,50    | 6% type A      |     | 5,2                      |

### 6.3 Method

Image analyze.

### 6.4 Results

The observed air void system is good and ought to give a frost resistance concrete. There are very small differences between concrete with and without  $\text{TiO}_2$ . What is more surprising is the high air content in the white concrete without any air entraining agent. The results from the air void analyze are shown in the figures below.

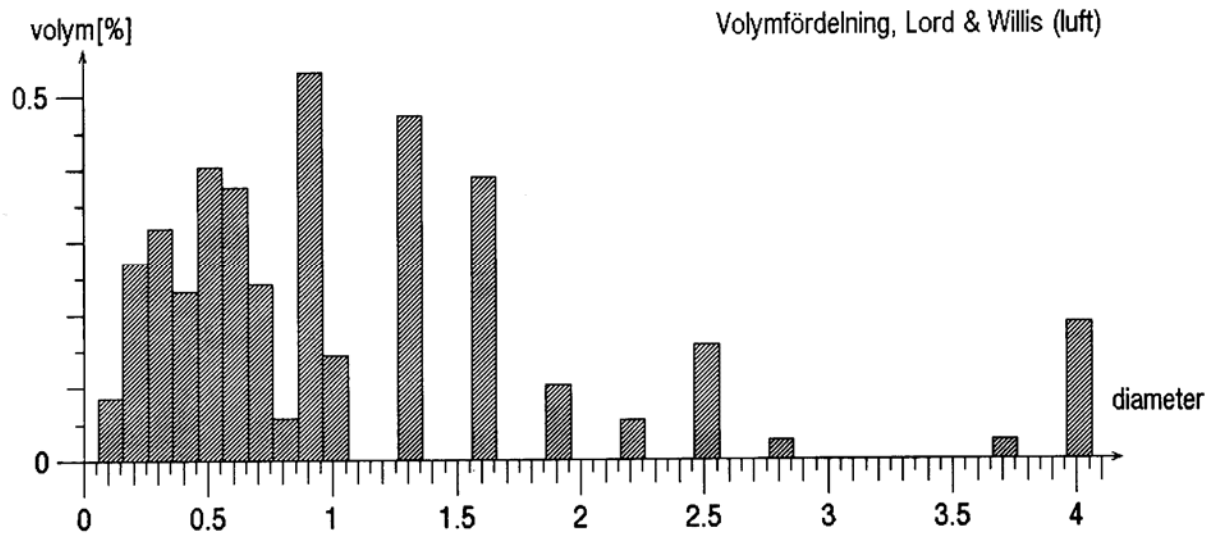


Figure 4 A1

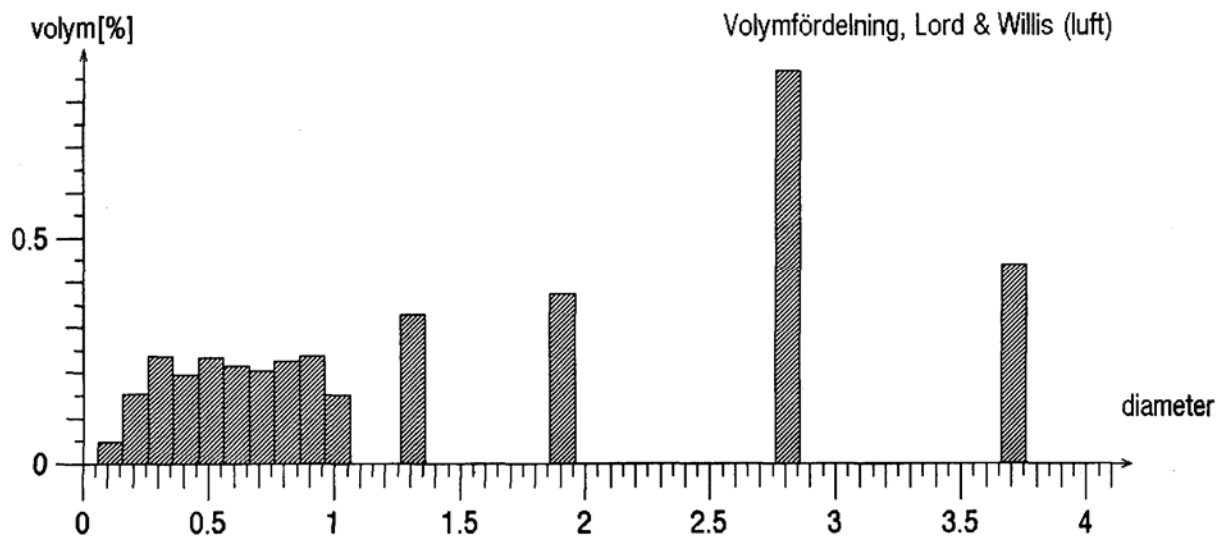


Figure 5 A3

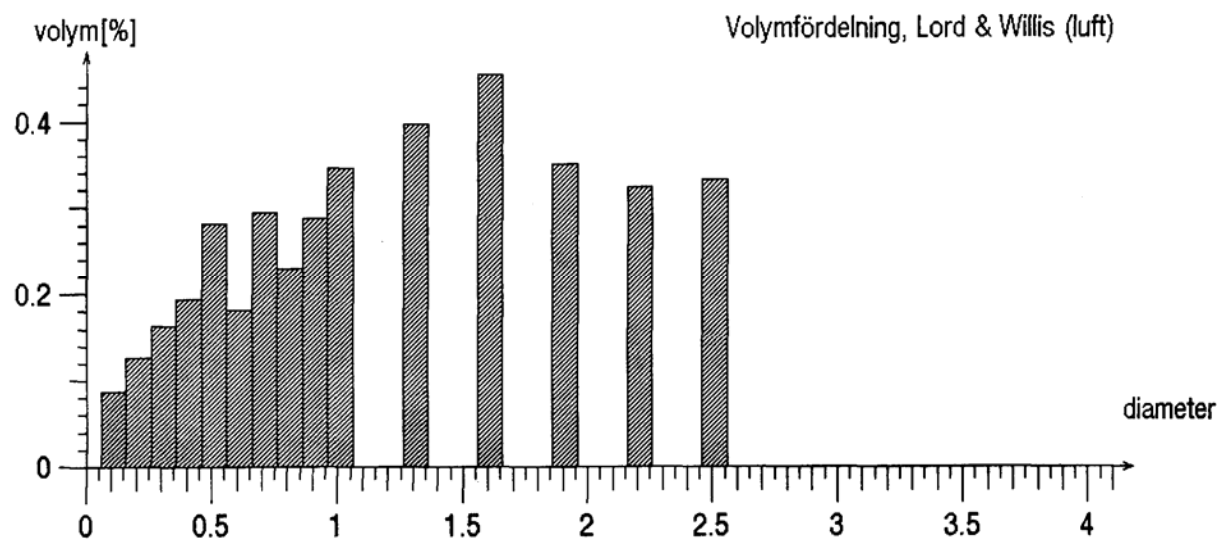


Figure 6 A4

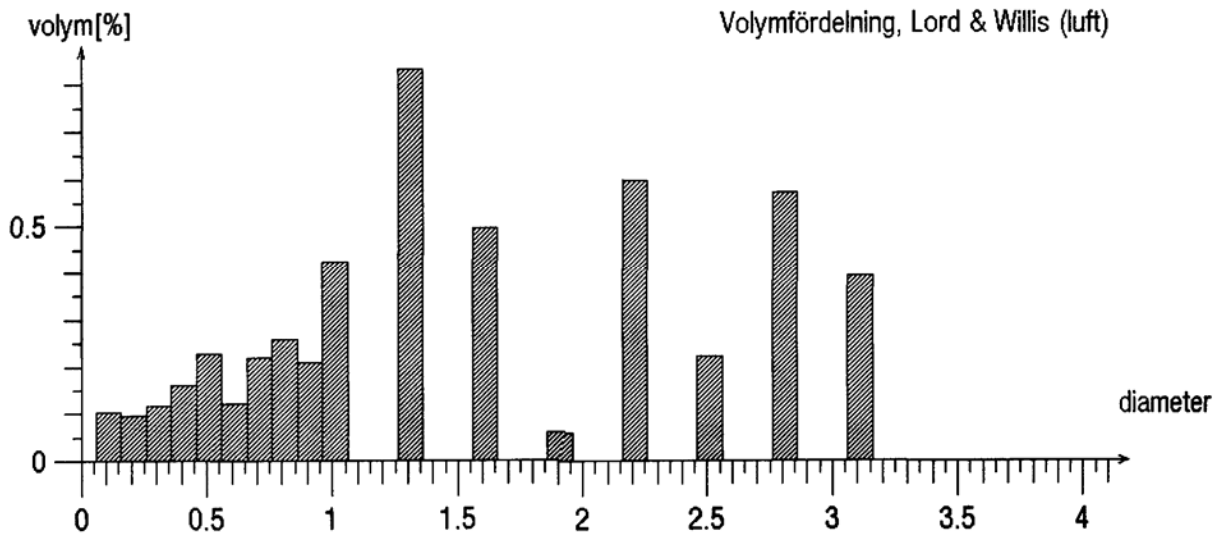


Figure 7 V1

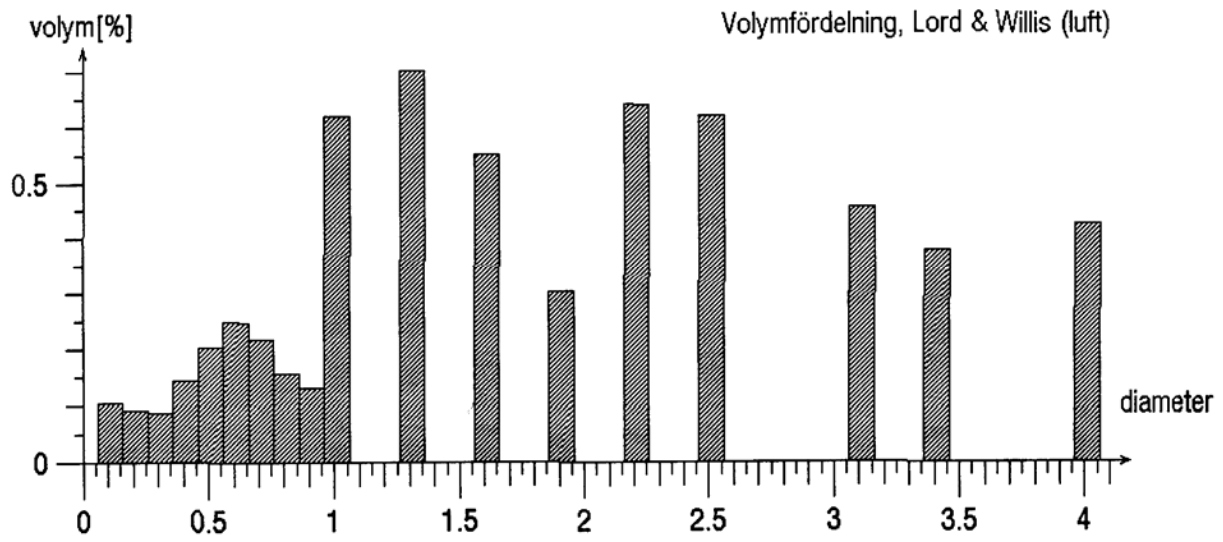


Figure 8 V2

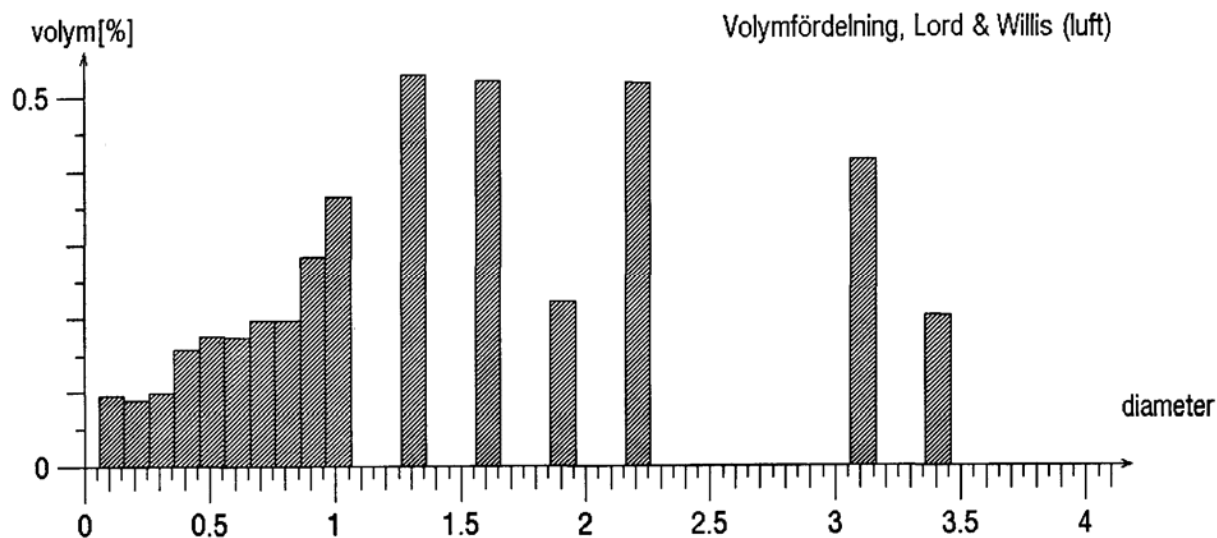


Figure 9 V3

## 7 Chloride permeability

### 7.1 Aim

Check whether  $\text{TiO}_2$  content influences the chloride permeability

#### 7.1.1 Materials

| Concrete | Cement | $W_0/C$ | $\text{TiO}_2$ | Air |
|----------|--------|---------|----------------|-----|
| A1 (ref) | Anl.   | 0,40    | -              | yes |
| A3       | Anl.   | 0,40    | 6 % type A     | yes |

### 7.2 Method

Three specimens of each quality were subjected to 3% NaCl solution during approximately 4 month (115 days). Chloride profiles were thereafter measured.

### 7.3 Results

There are marked differences between the concrete with and without  $\text{TiO}_2$ . The concretes with  $\text{TiO}_2$  show lower chloride ingress, Figure 10. This is probably due to the fact that the filler material ( $\text{TiO}_2$ ) makes the concrete somewhat denser.

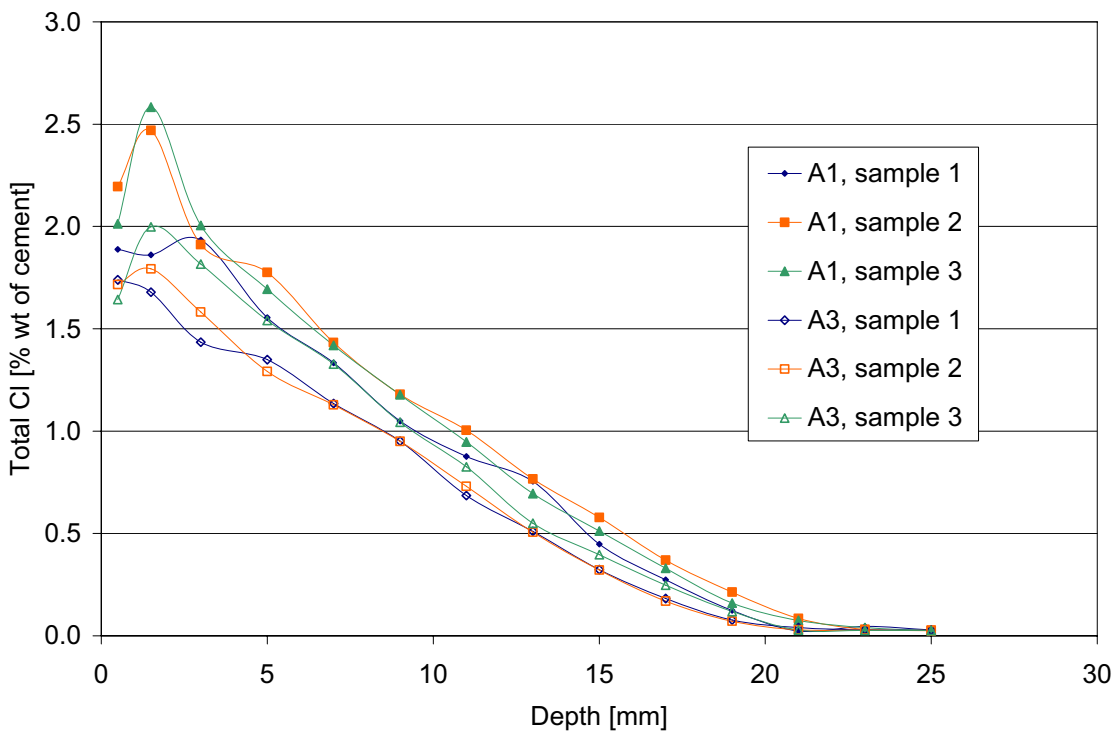
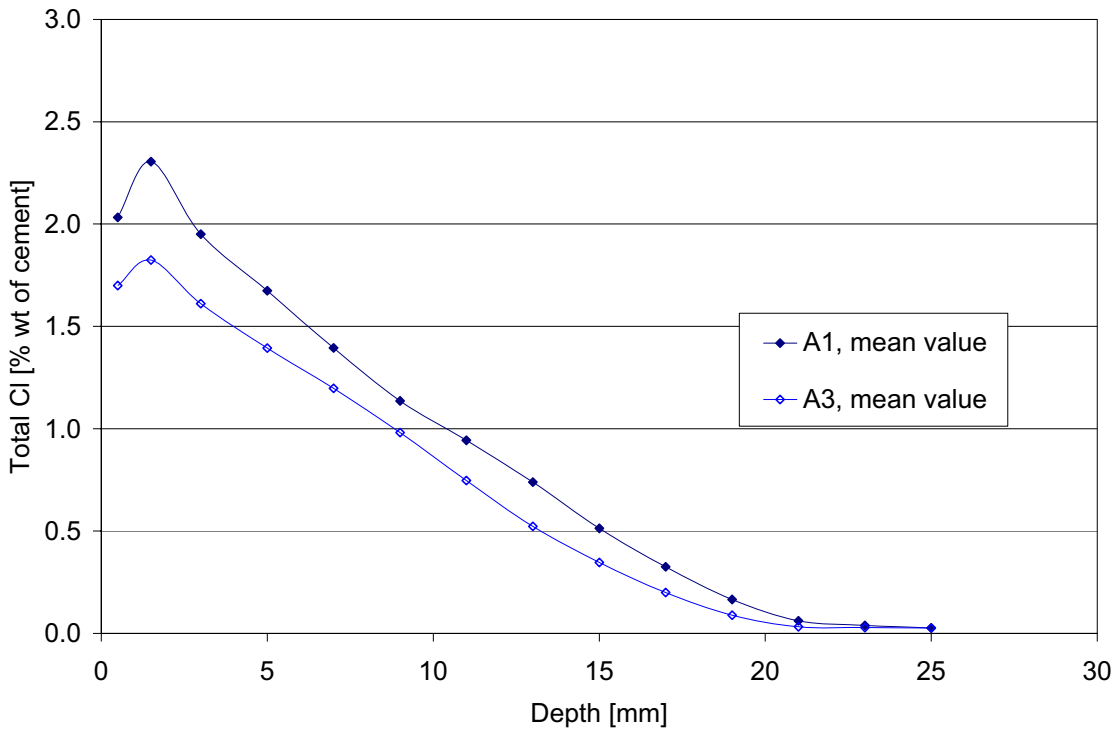


Figure 10 Chloride profiles after 115 days. Mean values of each quality (three specimens) uppermost and profiles of all individual specimens below.

## 8 Carbonation

### 8.1 Aim

To check if, and then how,  $\text{TiO}_2$  influences the carbonation.

### 8.2 Materials

| Concrete | Cement | $W_0/C$ | $\text{TiO}_2$ |
|----------|--------|---------|----------------|
| V8 (ref) | White  | 0,70    |                |
| V9       | White  | 0,70    | 6 % type A     |

### 8.3 Method

The specimens were stored indoors for approximately 4 months and exposed to rain sheltered outdoor conditions for approximately 10 months. Carbonation depths were thereafter measured with thin section analysis.

### 8.4 Results

The carbonation depths after 14 months are slightly smaller in concrete with  $\text{TiO}_2$ . The difference is however small:

Carbonation depth in V8:

Upper side: 3-4 mm

Form face: 6 mm

Carbonation depth in V9:

Upper side: 2-3 mm

Form face: 5-6 mm



## 9 Shrinkage

### 9.1 Aim

To establish a relation between water content, TiO<sub>2</sub> content and shrinkage.

### 9.2 Materials

| Specimen no | W <sub>0</sub> /C | TiO <sub>2</sub> type B [%] | White cement [kg/m <sup>3</sup> ] | Water [kg/m <sup>3</sup> ] | DIN-sand [g] |
|-------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------------------|----------------------------|--------------|
| Ref 1       | 0.5               | 0                           | 503                               | 251                        | 1508         |
| 1A          | 0.5               | 6                           | 499                               | 249                        | 1496         |
| 1B          | 0.5               | 12                          | 495                               | 247                        | 1484         |
| Ref 2       | 0.62              | 0                           | 474                               | 294                        | 1421         |
| 2A          | 0.62              | 6                           | 470                               | 291                        | 1410         |
| 2B          | 0.62              | 12                          | 466                               | 289                        | 1400         |
| Ref 3       | 0.74              | 0                           | 448                               | 331                        | 1343         |
| 3A          | 0.74              | 6                           | 444                               | 329                        | 1333         |
| 3B          | 0.74              | 12                          | 441                               | 326                        | 1324         |

### 9.3 Method

Free shrinkage was measured on nine prisms (25x25x250 mm) stored in 50% relative humidity (RH). The specimens were cured at 100% RH in 7 days. The measurement started after the curing.

### 9.4 Results

Figure 11 shows that (as expected) the shrinkage is higher on the specimens with more fine material (TiO<sub>2</sub>).

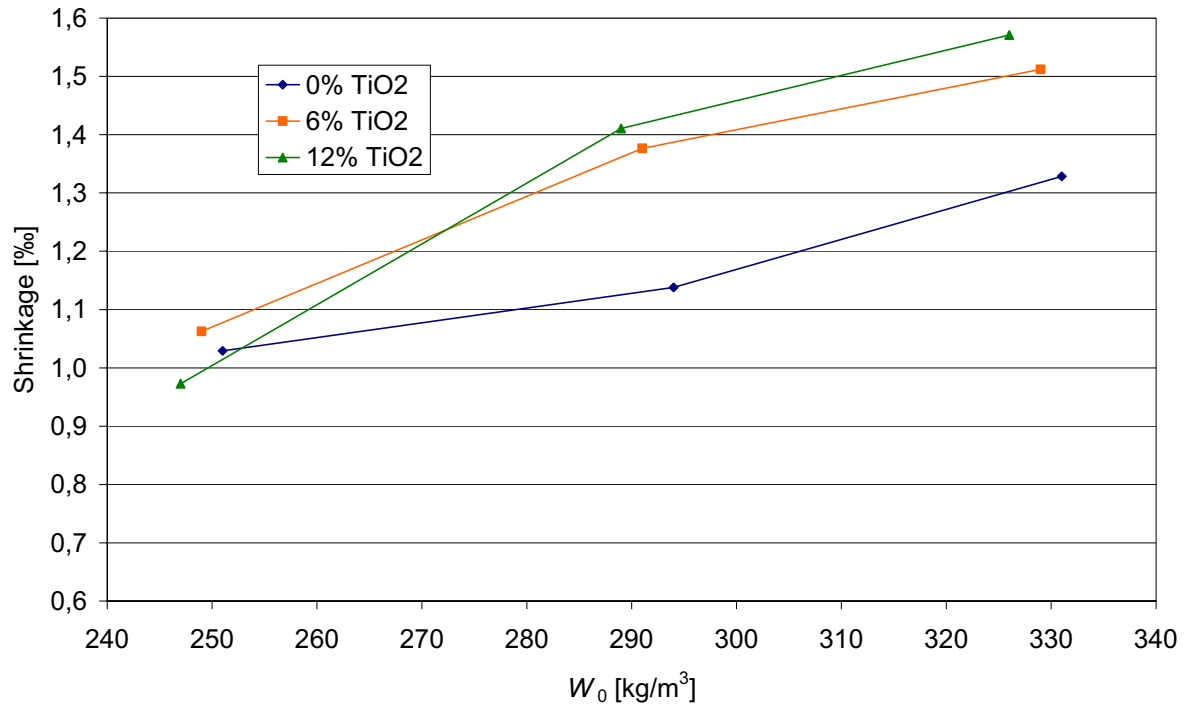


Figure 11 Shrinkage after 184 days

## 10 Rheology

### 10.1 Aim

To establish basic relationship between TiO<sub>2</sub> content and rheological properties. Also the loss of workability is tested.

### 10.2 Materials

Mortar

### 10.3 Method

Hake viscosimeter has been used to establish relationships between TiO<sub>2</sub> content and rheological properties. Dispersion is checked with SEM-EDS.

### 10.4 Results

EDS-measurements show that the TiO<sub>2</sub> particles are well dispersed in the system.

The rheology tests shows that the plastic viscosity and yield stress are dependent on the amount of TiO<sub>2</sub>. The higher amount of TiO<sub>2</sub> the higher is the viscosity or yield stress as would be expected. With a higher dosage of superplasticizers it is possible to lower the viscosity or yield stress to the same level as for the reference concrete. This is independent of the cement

used. This is illustrated by Figure 12 and Figure 13 where measurements on mortarn with Anläggningcement are shown. White cement and Skövde cement behaves very similar.

The plastic viscosity and yield stress increases with time, especially for high TiO<sub>2</sub> contents, see Figure 14 - Figure 17.

One hypothesis that has been overthrown is that UV-activated TiO<sub>2</sub> “consumes” the superplasticiser. Tests shows that UV-activated TiO<sub>2</sub> behaves similar as TiO<sub>2</sub> that has been stored in darkness.

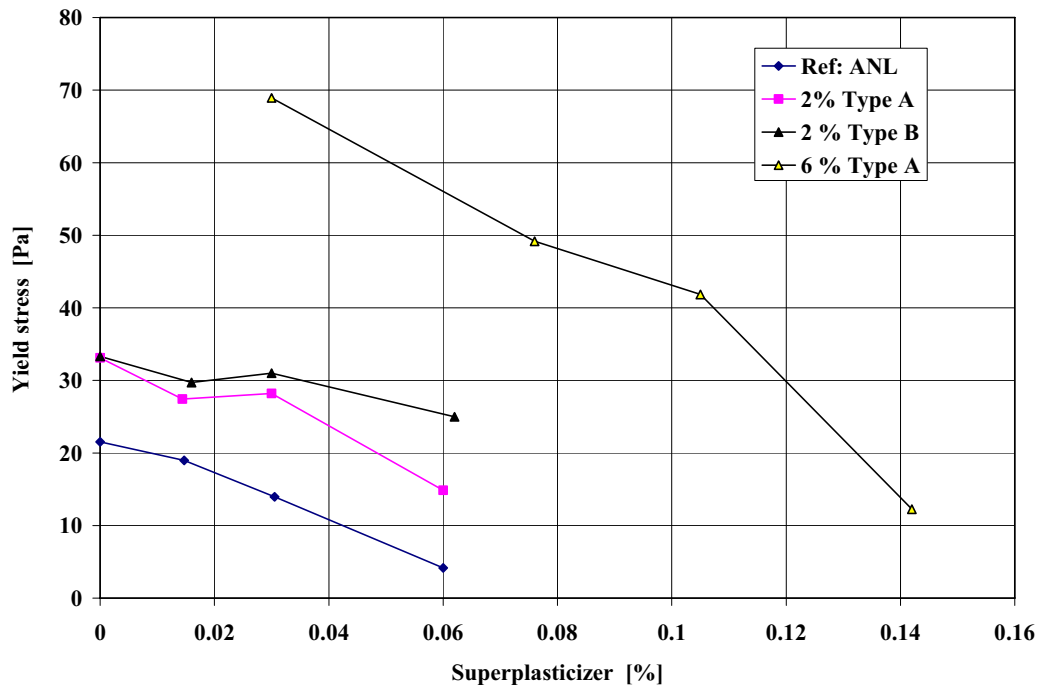


Figure 12 Yield stress for different dosage of superplasticizers (Anläggningcement).

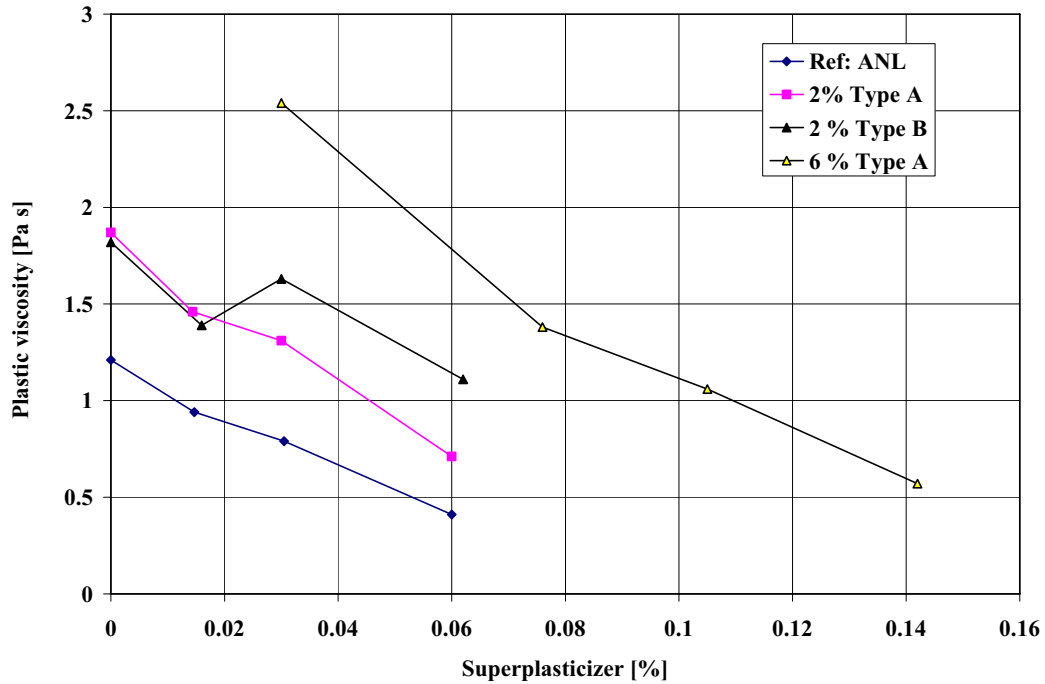


Figure 13 Plastic viscosity for different dosage of superplasticizers (Anläggningcement).

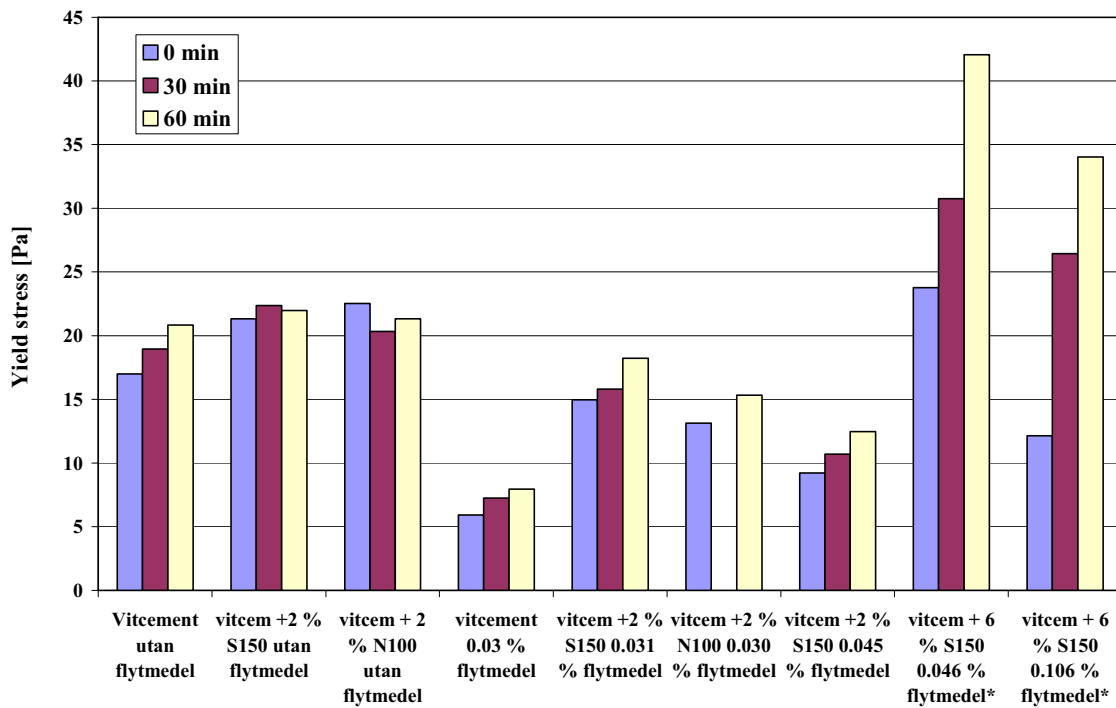


Figure 14 Yield stress versus time. White cement.

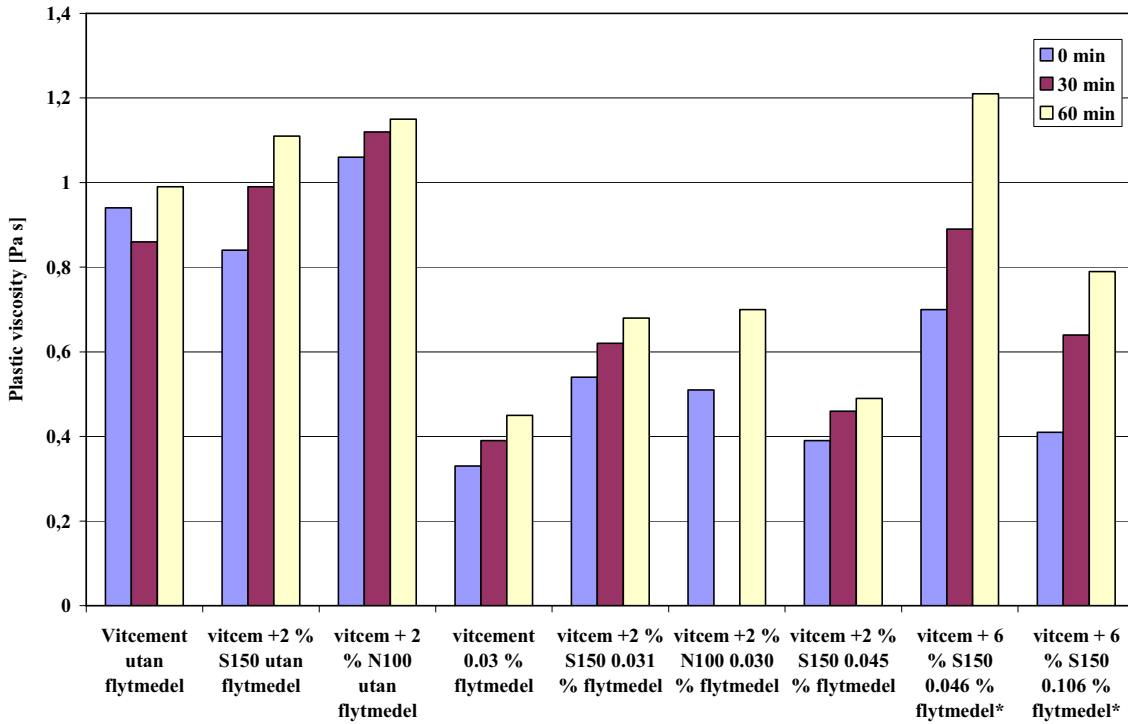


Figure 15 Plastic viscosity versus time. White cement

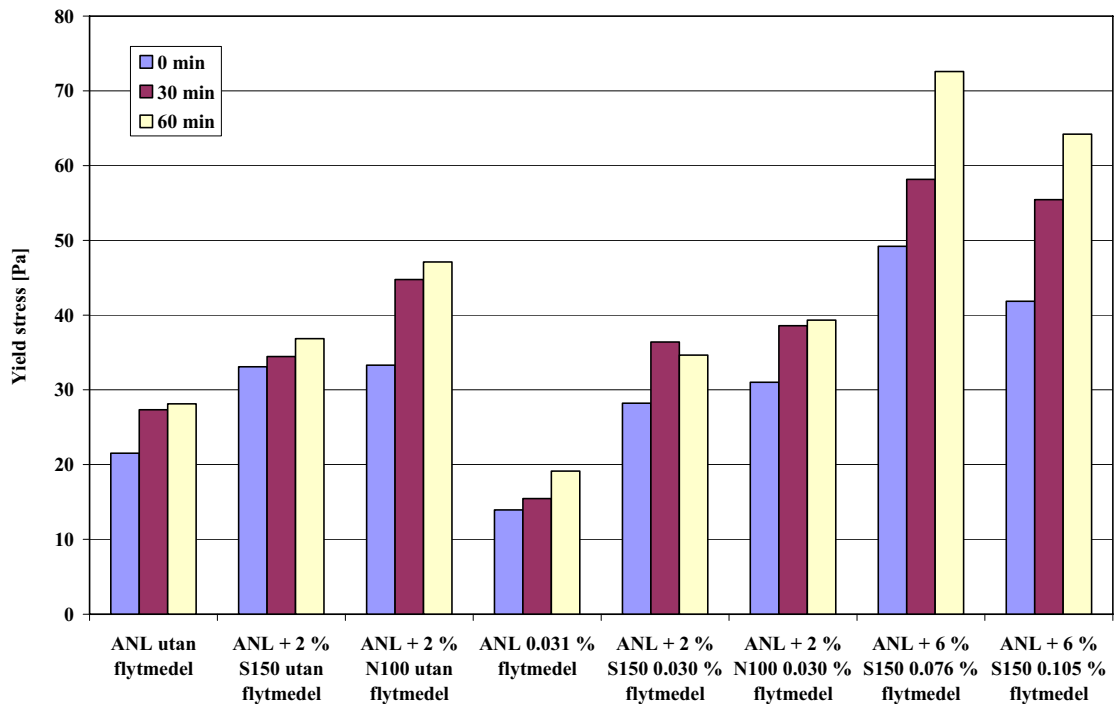


Figure 16 Yield stress versus time. Anl ggningscement.

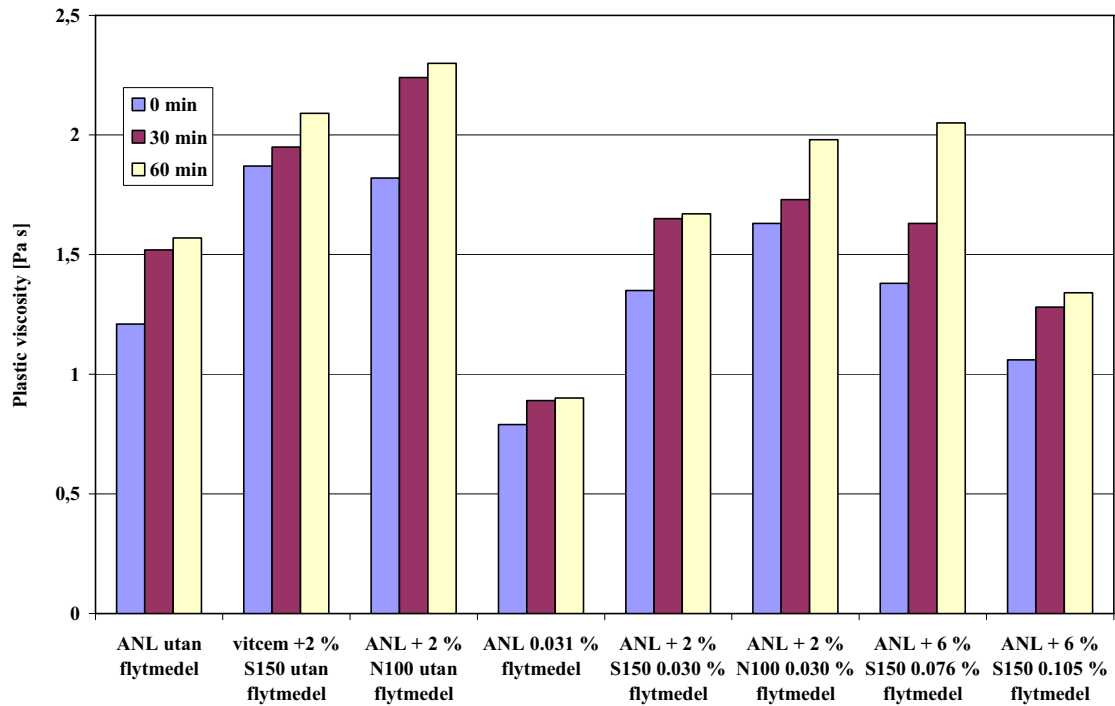


Figure 17 Plastic viscosity versus time. Anl ggningscement.

## 11 Compressive strength

### 11.1 Aim

Establish relation between  $\text{TiO}_2$  content and compressive strength.

### 11.2 Materials

All

### 11.3 Method

150 mm cubes were tested after 7 days (1 cube) and 28 days (28 days).

### 11.4 Results

No significant differences have been noticed when  $\text{TiO}_2$  is used, see Figure 18-Figure 21.

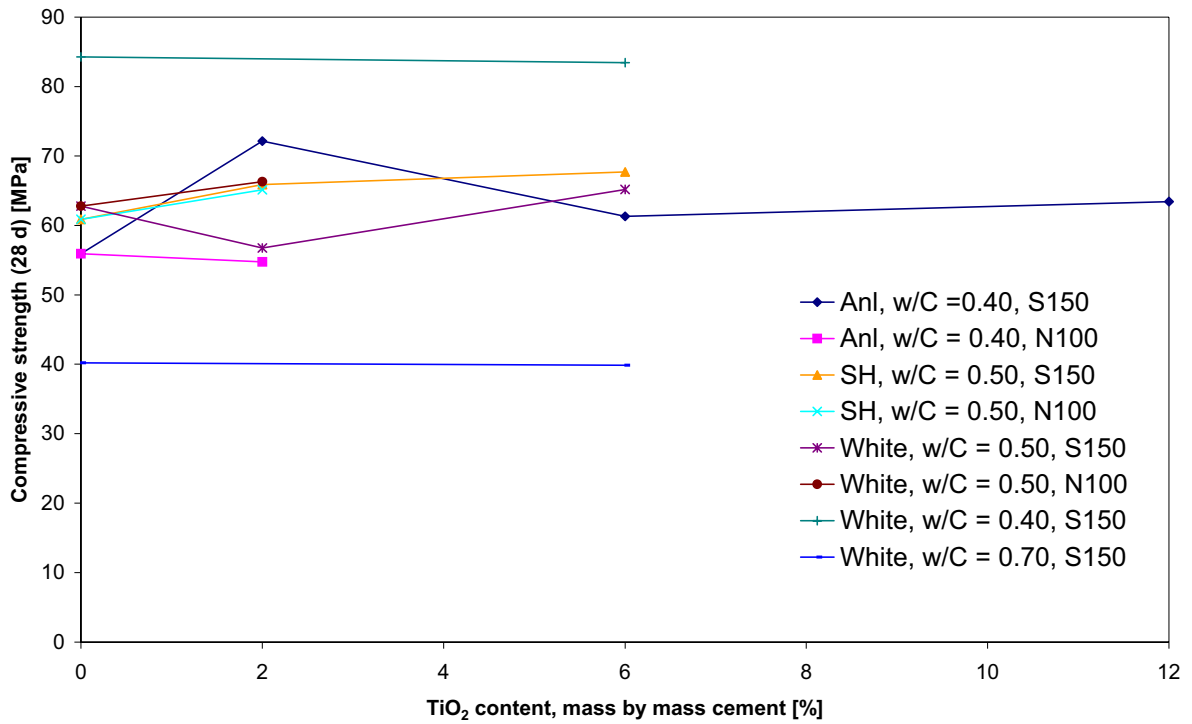


Figure 18 Compressive strength versus TiO<sub>2</sub> content after 28 days.

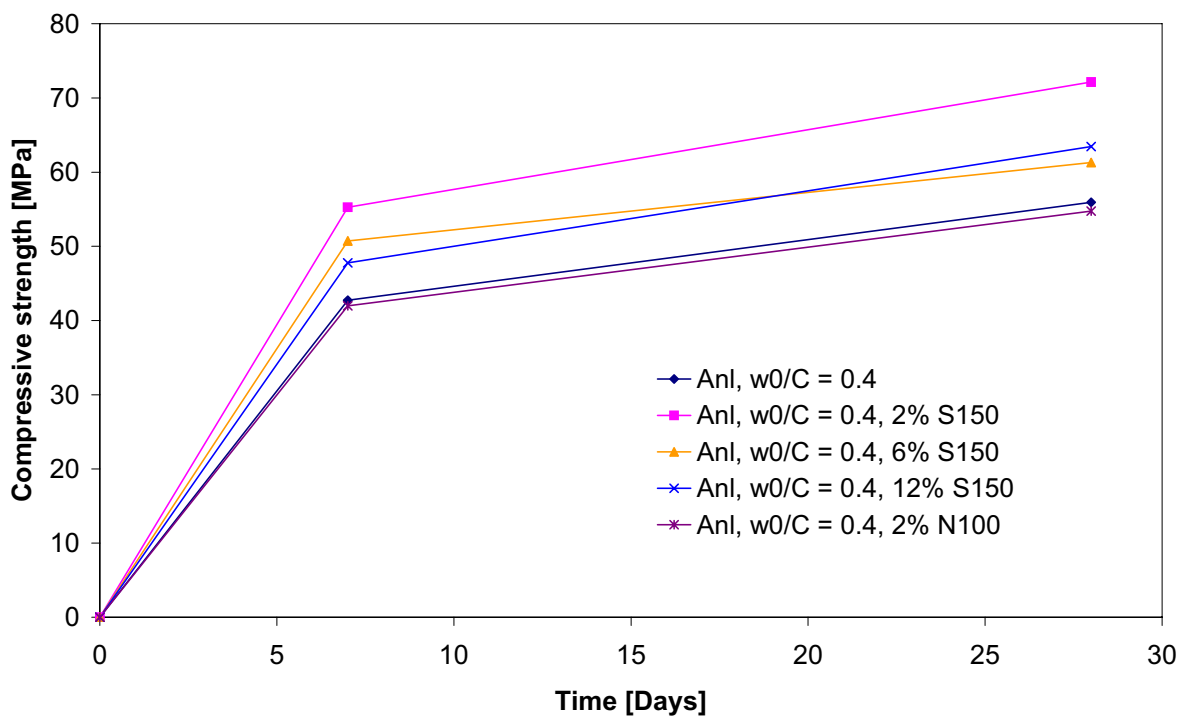


Figure 19 Compressive strength versus time for concrete with Anl ggningscement.

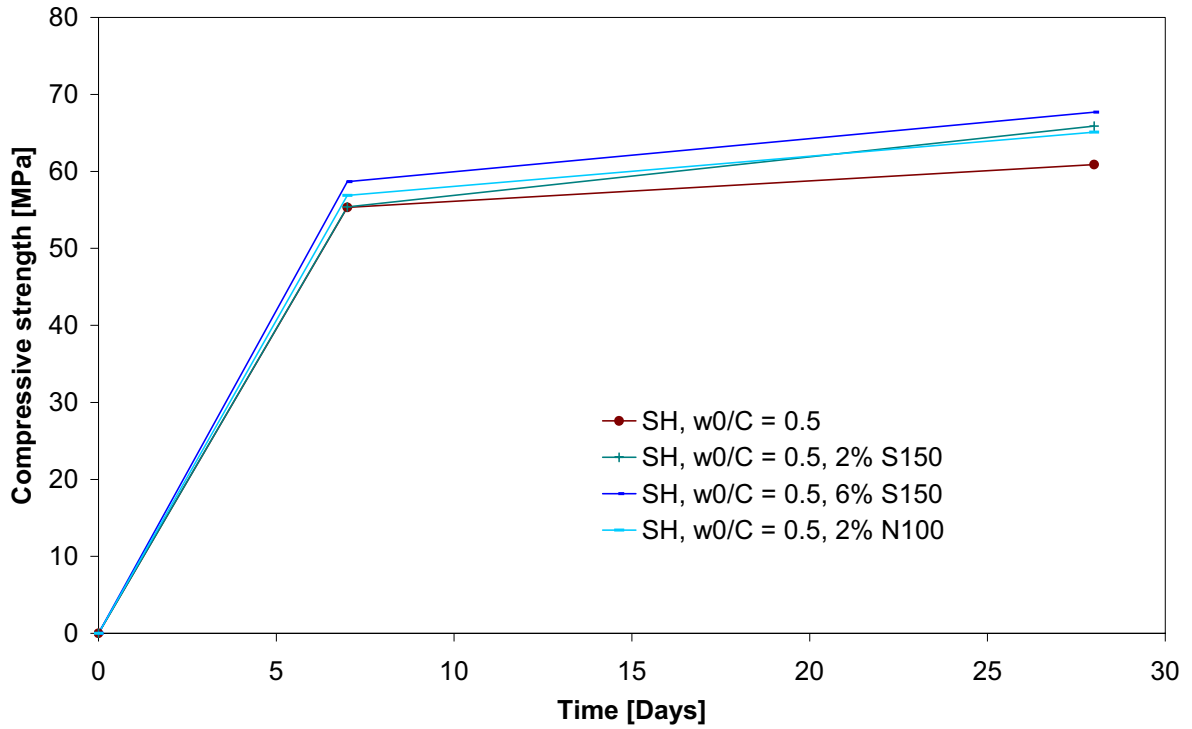


Figure 20 Compressive strength versus time for concrete with SH-cement.

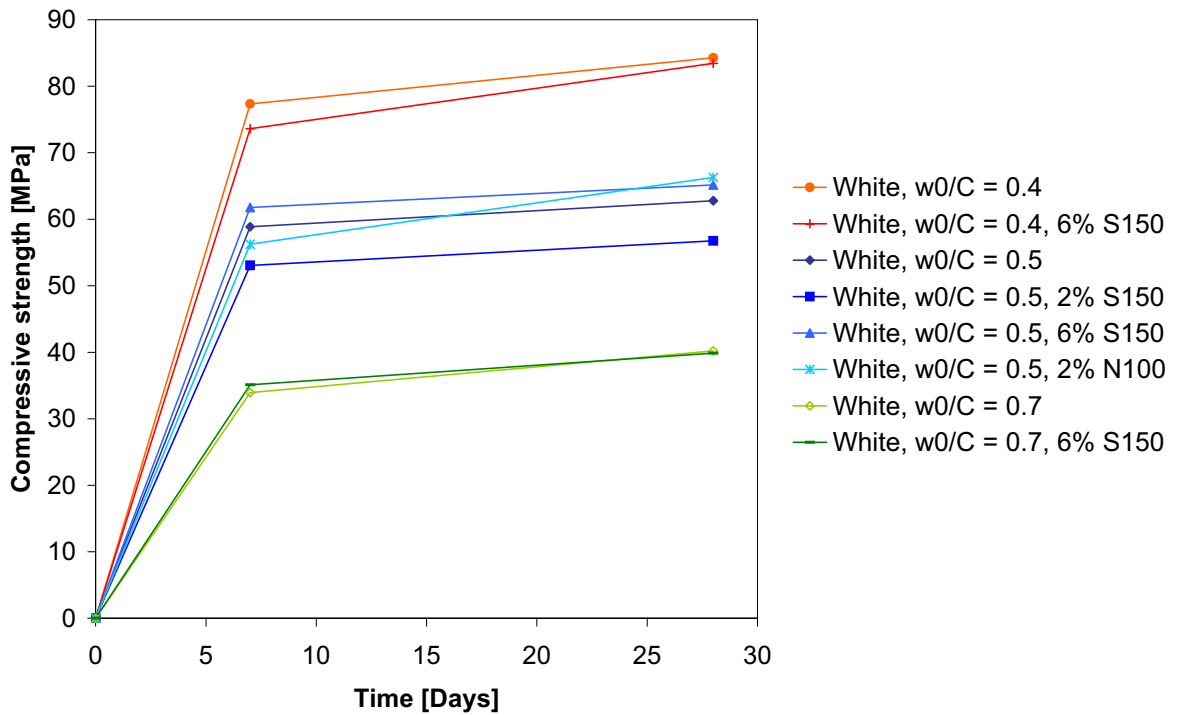


Figure 21 Compressive strength versus time for concrete with White cement.



## 12 Porosity

### 12.1 Aim

Establish relation between TiO<sub>2</sub> content and porosity.

### 12.2 Materials

All

### 12.3 Method

The porosity and density were measured in order to characterize the materials. The density was calculated as the ratio of the dry weight to the specimen volume. Archimedes' principle was used to determine volume, with the specimen being vacuum saturated with water and weighed in air and in water. The volume and density were then calculated from:

$$V = \frac{m_{air} - m_w}{\rho_w} \quad (1)$$

$$\rho = \frac{m_0}{V} \quad (2)$$

where  $V$  is the specimen volume [m<sup>3</sup>],  $m_{air}$  is the vacuum-saturated specimen weight in air [kg],  $\rho_w$  is the density of water [kg/m<sup>3</sup>],  $\rho$  is the density of the specimen [kg/m<sup>3</sup>],  $m_w$  is the vacuum-saturated specimen weight in water [kg], and  $m_0$  is the dry weight [kg] after drying in 60°C. Vacuum saturation was performed using a procedure described in [1].

The weighing in air and water also enables determination of the porosity,  $P$  [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]:

$$P = \frac{m_{air} - m_0}{\rho_w V} \quad (3)$$

## 12.4 Results

The result shows that the TiO<sub>2</sub> do not influence the porosity or density, see **Table 2**.

Table 2 Density and porosity. Each value represents a mean value of three specimens.

| Sample    | W <sub>0</sub> /C | TiO <sub>2</sub> [%] | $\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ] | P [-] |
|-----------|-------------------|----------------------|-----------------------------|-------|
| SH1 (ref) | 0.5               | 0                    | 2207                        | 0.154 |
| SH2       | 0.5               | 2 (type A)           | 2196                        | 0.156 |
| SH3       | 0.5               | 6 (type A)           | 2188                        | 0.160 |
| SH4       | 0.5               | 2 (type B)           | 2204                        | 0.155 |
| A1 (ref)  | 0.4               | 0                    | 2166                        | 0.177 |
| A2        | 0.4               | 2 (type A)           | 2203                        | 0.164 |
| A3        | 0.4               | 6 (type A)           | 2204                        | 0.162 |
| A4        | 0.4               | 12 (type A)          | 2160                        | 0.171 |
| A5        | 0.4               | 2 (type B)           | 2199                        | 0.167 |
| V1 (ref)  | 0.5               | 0                    | 2177                        | 0.166 |
| V2        | 0.5               | 2 (type A)           | 2166                        | 0.166 |
| V3        | 0.5               | 6 (type A)           | 2166                        | 0.154 |
| V5        | 0.5               | 2 (type B)           | 2190                        | 0.161 |
| V6 (ref)  | 0.4               | 0                    | 2224                        | 0.152 |
| V7        | 0.4               | 6 (type A)           | 2206                        | 0.155 |
| V8 (ref)  | 0.7               | 0                    | 2160                        | 0.169 |
| V9        | 0.7               | 6 (type A)           | 2155                        | 0.172 |

## 13 Water permeability – Capillary suction

### 13.1 Aim

Check if the capillary suction is influenced by different amount of TiO<sub>2</sub>.

### 13.2 Materials

All

### 13.3 Method

Capillary absorption from a free water surface.

### 13.4 Results

The amount of absorbed water  $W$  [kg/m<sup>2</sup>] is a measure of the permeability. The test shows no significant relation between TiO<sub>2</sub> content and capillary suction, see figures below.

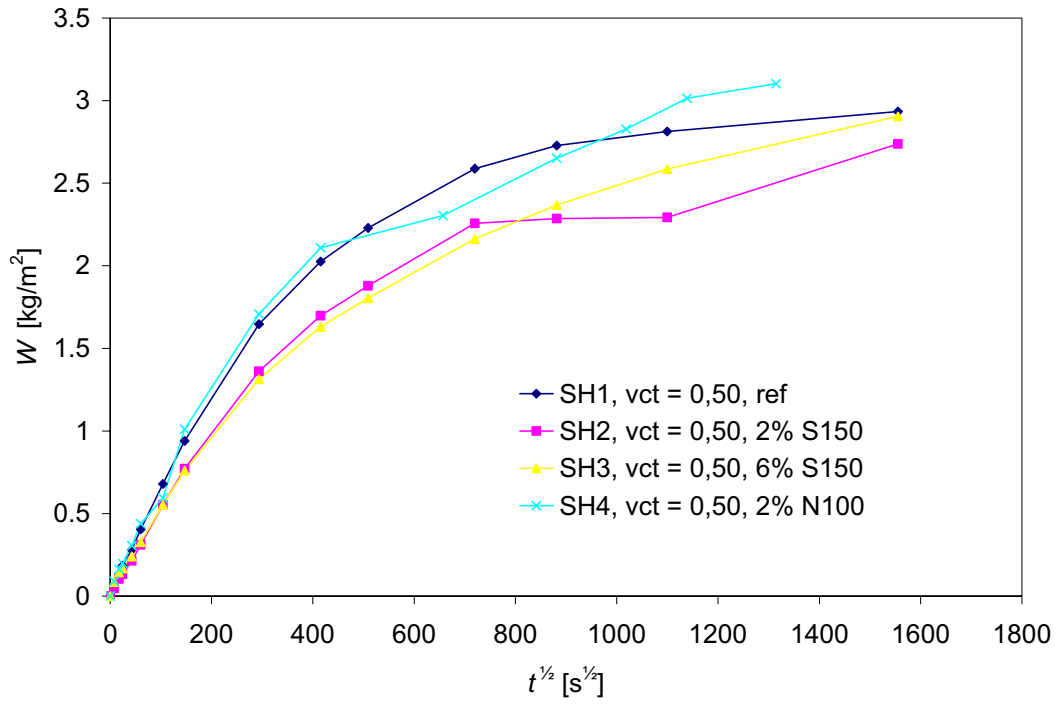


Figure 22 The amount of absorbed water per square meter. SH-cement.

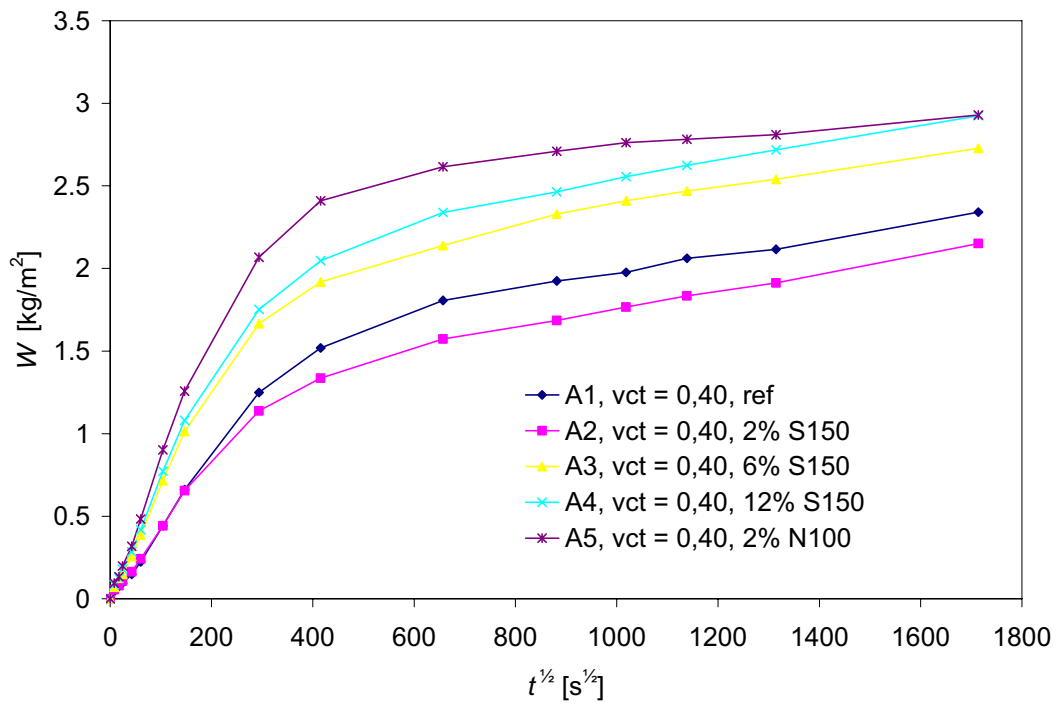


Figure 23 The amount of absorbed water per square meter. Anl.-cement.

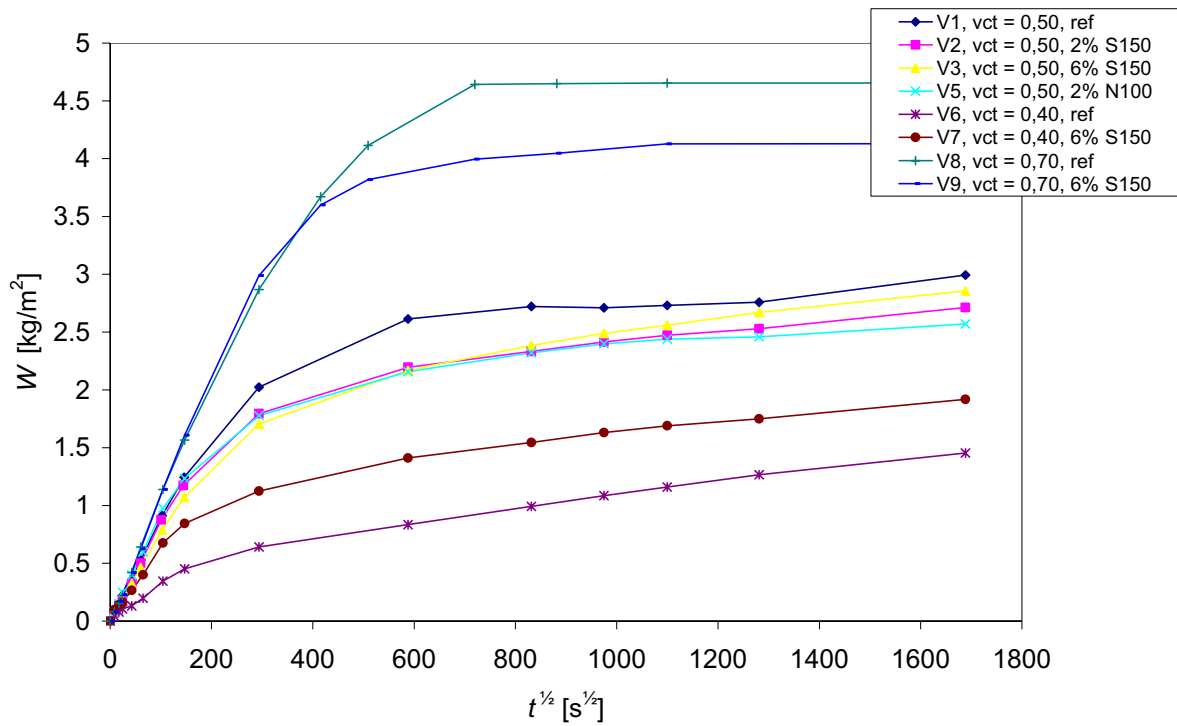


Figure 24 The amount of absorbed water per square meter. White-cement.

Lund 2007-06-14

Swedish Cement and Concrete Research Institute  
R&D Technology Section

Mårten Janz

[1] Fagerlund, G. (1977), 'The critical degree of saturation method of assessing the freeze/thaw resistance of concrete', *Materials and Structures*, Vol. 10, No. 58.

**BILAGA 4. Self cleaning of specimens in Lund**

## **Self cleaning of specimens in Lund**

Mårten Janz, October 07

### **Contents**

|          |                             |          |
|----------|-----------------------------|----------|
| <b>1</b> | <b>MATERIALS.....</b>       | <b>2</b> |
| <b>2</b> | <b>FIELD TEST SITE.....</b> | <b>2</b> |
| <b>3</b> | <b>TREATMENT .....</b>      | <b>5</b> |
| <b>4</b> | <b>RESULTS.....</b>         | <b>6</b> |
| 4.1      | SELF CLEANING EFFECT .....  | 6        |
| 4.2      | PHOTOACTIVITY .....         | 8        |

**Appendix A: Black permanent ink marking pen**

**Appendix B: Blue permanent ink marking pen, water based**

**Appendix C: Bitumen**

**Appendix D: Lubricating oil**

**Appendix E: Motor oil**

**Appendix F: Black car enamel**

**Appendix G: Photoactivity results (from Kemira)**

## 1 Materials

Table 1 show the material used. Two types of grey cement (SH and Anläggningcement) and one type of white cement were used.

## 2 Field test site

The specimens are placed outside CBI office in Lund. The location is not close to any main road, industry or other pollution source, see Figure 2.

All specimens are placed on pallets, tilted approximately  $20^\circ$  and facing south. The specimens are surrounded by high buildings, especially against east and west. The position of each specimen is shown in Figure 4.



Figure 1 The field test site is located in Lund in the south of Sweden.



Figure 2 Location of the field test site in detail.



Figure 3 Specimens placed on pallets facing south.

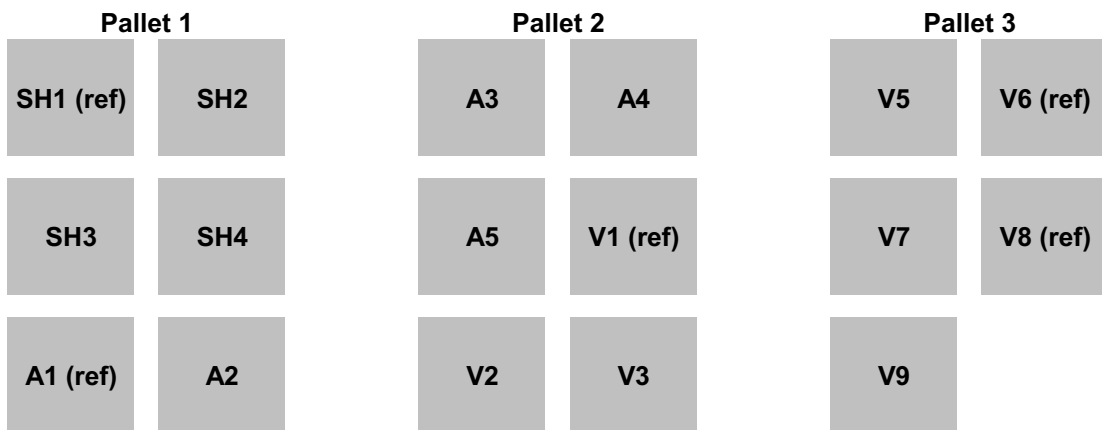


Figure 4 Position of specimens on the pallets.



Table 1 Material, slump and air content

| Concrete  | W <sub>0</sub> /C | Cement [kg/m <sup>3</sup> ] |     |     | Aggregate 0-8 kg/m <sup>3</sup> | TiO <sub>2</sub> [kg/m <sup>3</sup> ] |        | Water [kg/m <sup>3</sup> ] | Air entraining agent [%] | Super super-plasticiser [%] | Slump [mm] | Slump [mm] 1 hour | Air content [%] | Casting date |
|-----------|-------------------|-----------------------------|-----|-----|---------------------------------|---------------------------------------|--------|----------------------------|--------------------------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------------|--------------|
|           |                   | Anl.                        | SHP | Vit |                                 | Type A                                | Type B |                            |                          |                             |            |                   |                 |              |
| A1 (ref)  | 0.4               | 500                         |     |     | 1575                            |                                       |        | 200                        | 0.107                    | 1.1                         | 240        | ej mätt           | 5.4             | 2005-12-15   |
| A2        | 0.4               | 500                         |     |     | 1575                            | 10                                    |        | 200                        | 0.107                    | 1.41                        | 205        | bed. till 0       | 5.1             | 2005-12-16   |
| A3        | 0.4               | 500                         |     |     | 1575                            | 30                                    |        | 200                        | 0.107                    | 1.65                        | 240        | bed. till 0       | 4.4             | 2005-12-20   |
| A4        | 0.4               | 500                         |     |     | 1575                            | 60                                    |        | 200                        | 0.107                    | 1.72                        | 70         | bed. till 0       | 5.1             | 2005-12-13   |
| A5        | 0.4               | 500                         |     |     | 1575                            |                                       | 10     | 200                        | 0.107                    | 1.21                        | 200        | bed. till 0       | 4.9             | 2005-12-21   |
| SH1 (ref) | 0.5               |                             | 400 |     | 1660                            |                                       |        | 200                        |                          | 1.1                         | 230        | 140               | 4.2             | 2006-01-04   |
| SH2       | 0.5               |                             | 400 |     | 1660                            | 8                                     |        | 200                        |                          | 1.58                        | 180        | 90                | 4.5             | 2006-02-08   |
| SH3       | 0.5               |                             | 400 |     | 1660                            | 24                                    |        | 200                        |                          | 1.85                        | 80         | 0                 | 5               | 2006-02-07   |
| SH4       | 0.5               |                             | 400 |     | 1660                            |                                       | 8      | 200                        |                          | 1.26                        | 220        | 95                | 4.6             | 2006-01-09   |
| V1 (ref)  | 0.5               |                             |     | 400 | 1660                            |                                       |        | 200                        |                          | 1.38                        | 210        | 35                | 5.1             | 2006-01-11   |
| V2        | 0.5               |                             |     | 400 | 1660                            | 8                                     |        | 200                        |                          | 1.38                        | 230        | 70                | 4.4             | 2006-02-06   |
| V3        | 0.5               |                             |     | 400 | 1660                            | 24                                    |        | 200                        |                          | 1.99                        | 210        | 0                 | 4.9             | 2006-02-01   |
| V4        | 0.5               |                             |     | 400 | 1660                            | 48                                    |        | 200                        |                          | 3.29                        | 25/10min.  | ej mätt           | ej mätt         | 2006-01-31   |
| V5        | 0.5               |                             |     | 400 | 1660                            |                                       | 8      | 200                        |                          | 1.63                        | 235        | 50                | 4.9             | 2006-01-12   |
| V6 (ref)  | 0.4               |                             |     | 500 | 1575                            |                                       |        | 200                        |                          | 1.39                        | 250        | 100               | 3.7             | 2006-01-16   |
| V7        | 0.4               |                             |     | 500 | 1575                            | 30                                    |        | 200                        |                          | 1.83                        | 225        | 0                 | 4.4             | 2006-01-25   |
| V8 (ref)  | 0.7               |                             |     | 286 | 1757                            |                                       |        | 200                        |                          | 1.51                        | 200        | 70                | 5.8             | 2006-01-17   |
| V9        | 0.7               |                             |     | 286 | 1757                            | 17.16                                 |        | 200                        |                          | 2.52                        | 80         | 0                 | 5               | 2006-01-30   |

### 3 Treatment

The self cleaning ability with regard to different dirt has been tested. The specimens were placed outside 2006-05-15. The dirt used and the position on each specimen emerge from Figure 5. Also the date of application is shown in the figure.

|   | 1  | 2  | 3                            | 4  | 5                    | 6                         |
|---|--|--|------------------------------|--|----------------------|---------------------------|
| A | Permanent ink marking pen (Autoseal ink, Berol Toughpoint marker), 17/5-2006   | Permanent ink marking pen, water based (Artline Aquafast), 17/5-2006 | Bitumen, 17/5-2006           | Coffee (Zoegas), 17/5-2006               | Coca-Cola, 17/5-2006 | Methylene blue, 17/5-2006 |
| B | Lubricating oil, 17/5-2006   | Motor oil, 17/5-2006   |                              |  |                      |                           |
| C |  |  |                              |  |                      |                           |
| D |  |  |                              |  |                      |                           |
| E |  |  |                              |  |                      |                           |
| F | Raspberry marmalade, 17/5-2006. Black car enamel (Master snabblack), 11/5-2007 | Orange marmalade, 17/5-2006  | Margarine (Lätta), 17/5-2006 | Chewing-gum (Wrigley's Extra), 17/5-2006 | Mustard, 17/5-2006   |                           |

Figure 5 Used dirt and date of application.

## 4 Results

### 4.1 Self cleaning effect

All “light” dirt did disappear within a month, independent on concrete quality. Also the ink, bitumen, lubricating oil and motor oil is fading away. The car enamel has not yet shown any tendency of fading, but it was applied in May this year and has thus been exposed to UV-light for a short time. The result of the test is shown in following appendices:

- A. Black permanent ink marking pen (Autoseal ink, Berol Toughpoint marker)
- B. Blue permanent ink marking pen, water based (Artline Aquafast)
- C. Bitumen
- D. Lubricating oil
- E. Motor oil
- F. Black car enamel (Master snabblack)

An attempt to classify the self cleaning effect is shown in Table 2. Normally the differences are very small, the judgement is subjective and one can argue that the dirt was applied uneven. The table, taken as a whole, shows however that the specimens with  $\text{TiO}_2$  perform somewhat better.

Table 2 Grading of the self cleaning effect (judgement from appendices A-E).  
 0 = "as good as the reference", + = "better than the reference", - = "worse than the reference"

| Specimen                                 |                | Black permanent ink marking pen | Blue permanent ink marking pen | Bitumen | Lubricating oil | Motor oil |
|--|----------------|---------------------------------|--------------------------------|---------|-----------------|-----------|
| SH cement,<br>$w_0/C = 0.5$              | SH1<br>Ref     | 0                               | 0                              | 0       | 0               | 0         |
|  | SH2<br>2% S150 | 0                               | -                              | 0       |                 | 0         |
|  | SH3<br>6% S150 | +                               | 0                              | +       | +               | +         |
|  | SH4<br>2% N100 | 0                               | 0                              | +       | 0               | 0         |
| Anl ggnings-<br>cement,<br>$w_0/C = 0.4$ | A1<br>Ref      | 0                               | 0                              | 0       | 0               | 0         |
|  | A2<br>2% S150  | 0                               | 0                              | 0       | +               | 0         |
|  | A3<br>6% S150  | 0                               | 0                              | 0       | +               | 0         |
|  | A4<br>12% S150 | 0                               | 0                              | 0       | 0               | +         |
|  | A5<br>2% N100  | 0                               | 0                              | 0       | +               | 0         |
| White cement,<br>$w_0/C = 0.5$           | V1<br>Ref      | 0                               | 0                              | 0       | 0               | 0         |
|  | V2<br>2% S150  | 0                               | 0                              | +       | +               | 0         |
|  | V3<br>6% S150  | 0                               | +?                             | +       | +               | +         |
|  | V5<br>2% N100  | 0                               | 0                              | 0       | +               | +         |
| White cement,<br>$w_0/C = 0.4$           | V6<br>Ref      | 0                               | 0                              | 0       | 0               | 0         |
|  | V7<br>6% S150  | 0                               | +?                             | 0       | +               | +         |
| White cement,<br>$w_0/C = 0.7$           | V8<br>Ref      | 0                               | 0                              | 0       | 0               | 0         |
|  | V9<br>6% S150  | 0                               | -?                             | +       | +               | +         |

## 4.2 Photoactivity



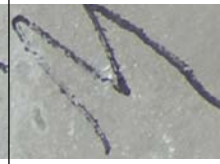

The activity has been measured by Kemira in 2007. The tested specimens have been stored at laboratory environment until they were sent to Kemira. The results are shown in Table 3 and Appendix G.

*Table 3. Formation rates (ppm/h) of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and acetone (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) as well as the first order kinetic rate constants of the degradation of acetone and isopropyl alcohol (CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>3</sub>) under the UVA irradiation.*










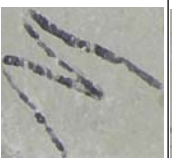


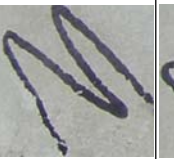
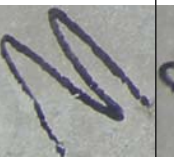
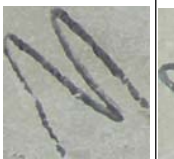



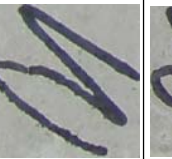
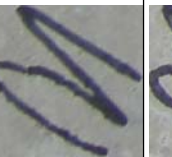



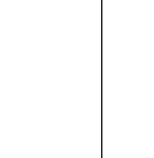
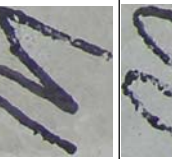

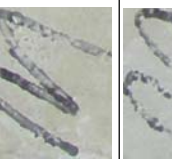
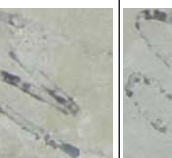


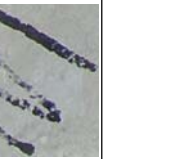





| Sample, W <sub>0</sub> /C, TiO <sub>2</sub> | Carbon dioxide | Acetone formation | Acetone degradation | Isopropyl alcohol |
|---|----------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| SH3, Anl., 0.5, 6 % S150                    | N/A            | 1                 | 0.18                | -0.78             |
| V3, White, 0.5, 6 % S150                    | N/A            | 4                 | N/A                 | -1.22             |
| V5, White 0.5, 2 % N100                     | N/A            | 13                | N/A                 | -1.16             |
|   | N/A            | 11                | N/A                 | -0.35             |
| V7, White, 0.4, 6 % S150                    | N/A            | 5                 | N/A                 | -0.66             |
| V9, White, 0.7, 6 % S150                    | N/A            | 0                 | N/A                 | -1.20             |

*Italic:* Submersion of the sample to water for 1 d.





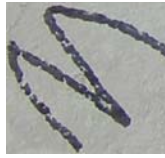



**Appendix A: Black permanent ink marking pen (Autoseal ink, Berol Toughpoint marker), applied 17/5-2006.**

| Specimen   | 2006-05-17   | 2006-05-23   | 2006-06-08   | 2006-07-02   | 2006-08-30 | 2006-11-06 | 2007-04-20 | 2007-06-21 | 2007-09-03 | 2007-10-03 |
|--|--|--|--|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>SH1:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5             |   |   |   |   |            |            |            |            |            |            |
| <b>SH2:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>2% S150 |   |   |   |   |            |            |            |            |            |            |
| <b>SH3:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>6% S150 |   |   |   |   |            |            |            |            |            |            |
| <b>SH4:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>2% N100 |  |  |  |  |            |            |            |            |            |            |





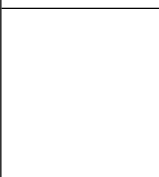



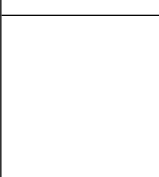

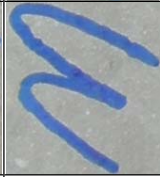
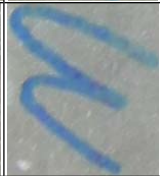




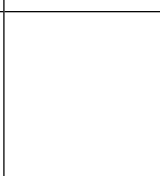
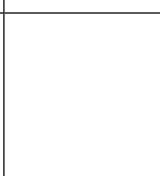
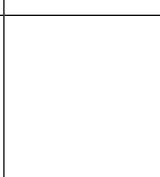
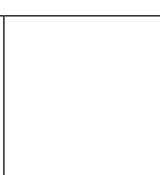






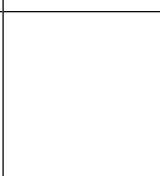
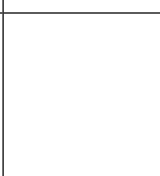
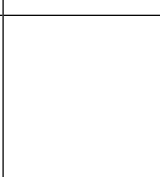
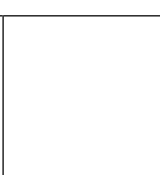
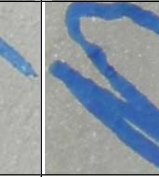
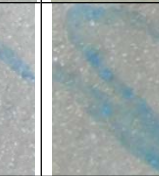








| Specimen   | 2006-05-17   | 2006-05-23   | 2006-06-08   | 2006-07-02   | 2006-08-30  | 2006-11-06 | 2007-04-20 | 2007-06-21 | 2007-09-03 | 2007-10-03 |
|--|--|--|--|--|---|------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>A1:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.4              |   |   |   |   |   |            |            |            |            |            |
| <b>A2:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.4,<br>2% S150  |   |   |   |   |   |            |            |            |            |            |
| <b>A3:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.4,<br>6% S150  |   |   |   |   |  |            |            |            |            |            |
| <b>A4:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.4,<br>12% S150 |   |   |   |   |   |            |            |            |            |            |
| <b>A5:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.4,<br>2% N100  |  |  |  |  |   |            |            |            |            |            |

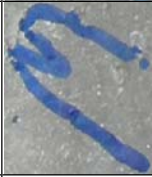
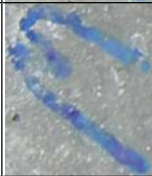
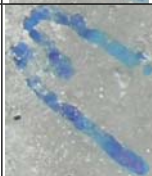
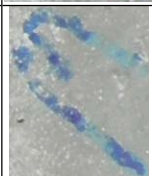
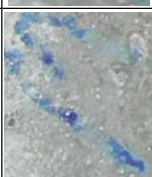
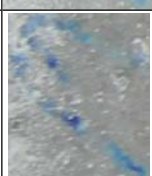
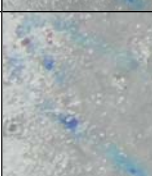
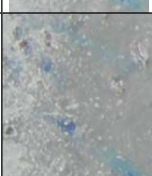
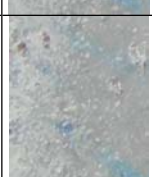
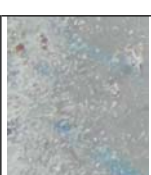
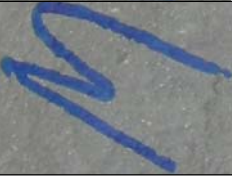





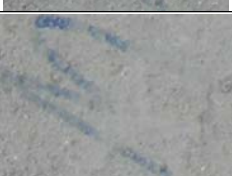



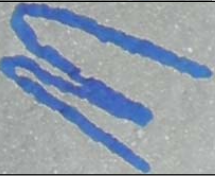



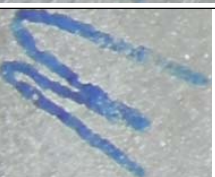






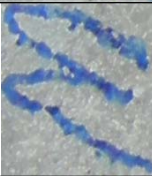

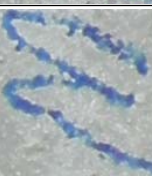
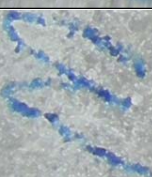

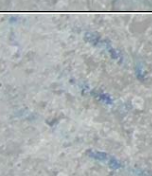



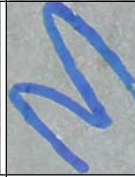



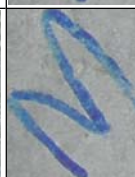
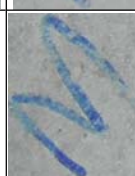




| Specimen  | 2006-05-17  | 2006-05-23  | 2006-06-08  | 2006-07-02  | 2006-08-30  | 2006-11-06  | 2007-04-20 | 2007-06-21 | 2007-09-03 | 2007-10-03 |
|---|---|---|---|---|---|---|------------|------------|------------|------------|
| <b>V1:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5             |    |    |    |    |    |    |            |            |            |            |
| <b>V2:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>2% S150 |    |    |    |    |    |    |            |            |            |            |
| <b>V3:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>6% S150 |    |    |    |    |    |   |            |            |            |            |
| <b>V5:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>2% N100 |    |    |    |    |   |  |            |            |            |            |
| <b>V6:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.4             |   |   |   |   |  |  |            |            |            |            |
| <b>V7:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.4,<br>6% S150 |  |  |  |  |  |  |            |            |            |            |



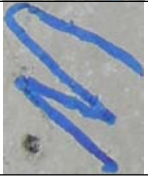
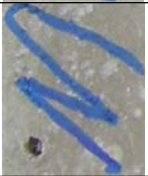
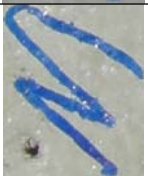
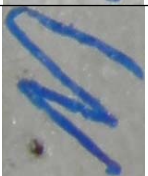
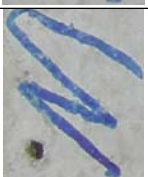
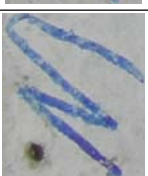
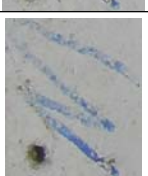
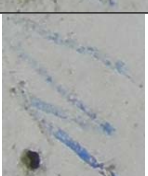


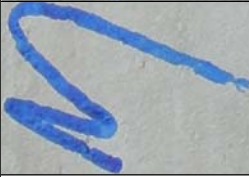
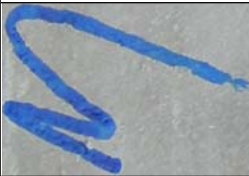
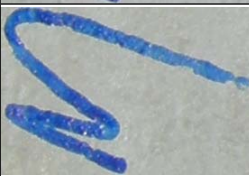
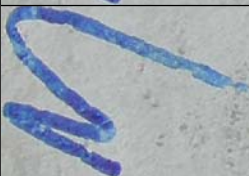

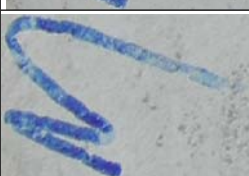
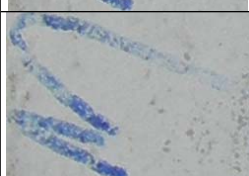
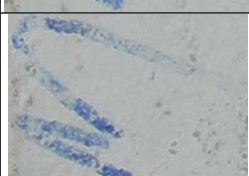
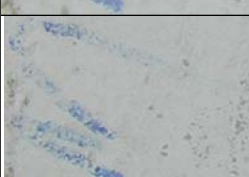

| Specimen                                | 2006-05-17  | 2006-05-23  | 2006-06-08  | 2006-07-02  | 2006-08-30 | 2006-11-06 | 2007-04-20 | 2007-06-21 | 2007-09-03 | 2007-10-03 |
|---|---|---|---|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>V8:</b><br>$w_0/C = 0.7$             |  |  |  |  |            |            |            |            |            |            |
| <b>V9:</b><br>$w_0/C = 0.7,$<br>6% S150 |  |  |  |  |            |            |            |            |            |            |

**Appendix B: Blue permanent ink marking pen, water based (Artline Aquafast), applied 17/5-2006.**

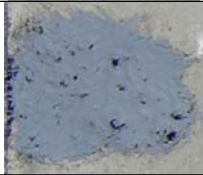
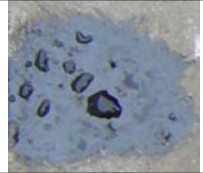



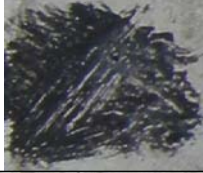

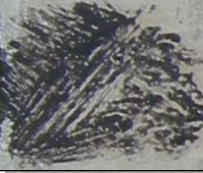
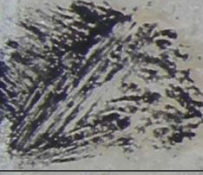
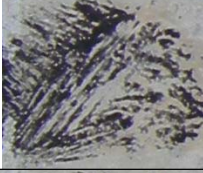

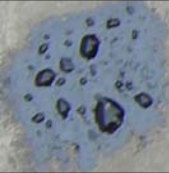



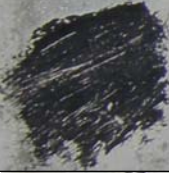

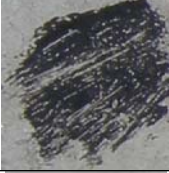
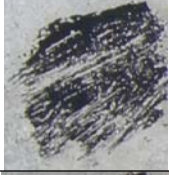
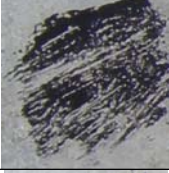
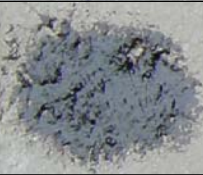
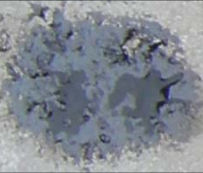
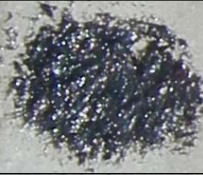
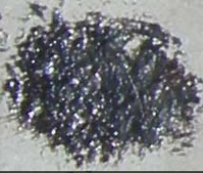
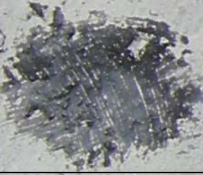
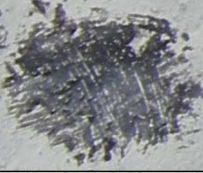
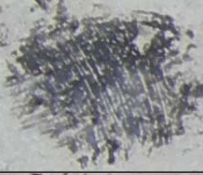
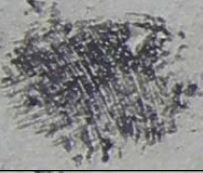
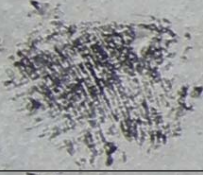
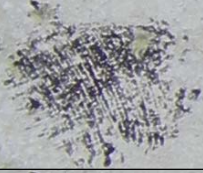








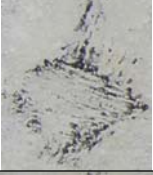

| Specimen   | 2006-05-17  | 2006-05-23  | 2006-06-08  | 2006-07-02  | 2006-08-30  | 2006-11-06   | 2007-04-20  | 2007-06-21  | 2007-09-03  | 2007-10-03  |
|--|---|---|---|---|---|--|---|---|---|---|
| <b>SH1:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5             |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>SH2:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>2% S150 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>SH3:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>6% S150 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>SH4:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>2% N100 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

| Specimen                                 | 2006-05-17  | 2006-05-23  | 2006-06-08  | 2006-07-02  | 2006-08-30  | 2006-11-06   | 2007-04-20  | 2007-06-21  | 2007-09-03  | 2007-10-03  |
|--|---|---|---|---|---|--|---|---|---|---|
| <b>A1:</b><br>$w_0/C = 0.4$              |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| <b>A2:</b><br>$w_0/C = 0.4,$<br>2% S150  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| <b>A3:</b><br>$w_0/C = 0.4,$<br>6% S150  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| <b>A4:</b><br>$w_0/C = 0.4,$<br>12% S150 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| <b>A5:</b><br>$w_0/C = 0.4,$<br>2% N100  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |





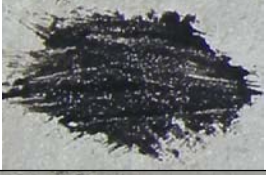
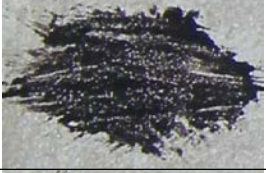
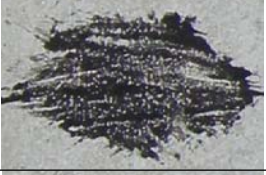
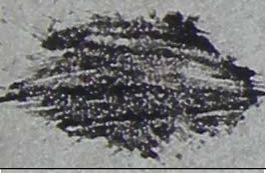


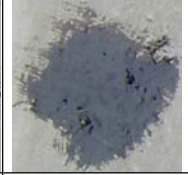

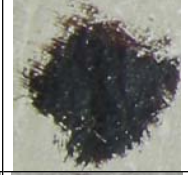
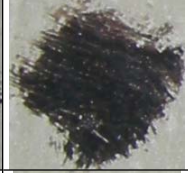
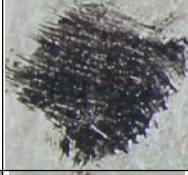
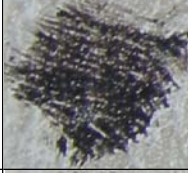
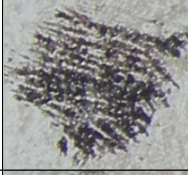

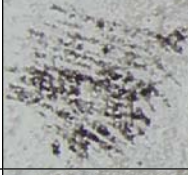

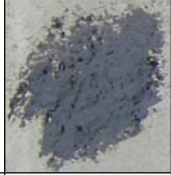

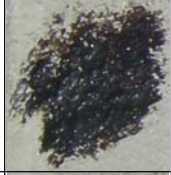

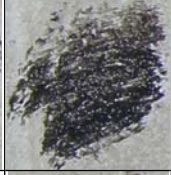
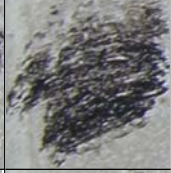
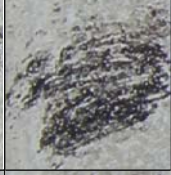

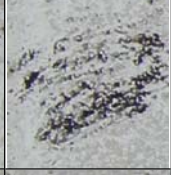
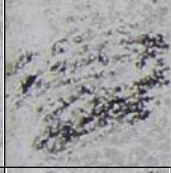



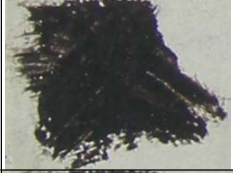

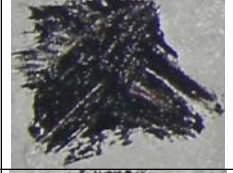

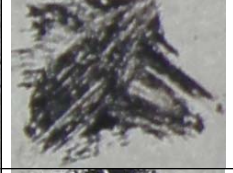
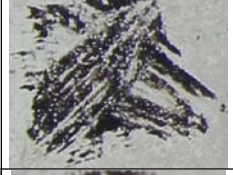






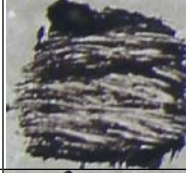
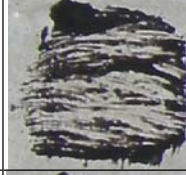
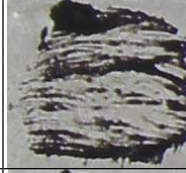
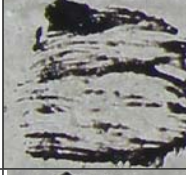

| Specimen  | 2006-05-17 | 2006-05-23 | 2006-06-08 | 2006-07-02 | 2006-08-30 | 2006-11-06 | 2007-04-20 | 2007-06-21 | 2007-09-03 | 2007-10-03 |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>V1:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| <b>V2:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>2% S150 |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| <b>V3:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>6% S150 |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| <b>V5:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>2% N100 |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| <b>V6:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.4             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| <b>V7:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.4,<br>6% S150 |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |

| Specimen                                | 2006-05-17  | 2006-05-23  | 2006-06-08  | 2006-07-02  | 2006-08-30  | 2006-11-06   | 2007-04-20  | 2007-06-21  | 2007-09-03  | 2007-10-03  |
|---|---|---|---|---|---|--|---|---|---|---|
| <b>V8:</b><br>$w_0/C = 0.7$             |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>V9:</b><br>$w_0/C = 0.7,$<br>6% S150 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |











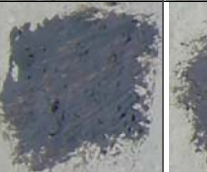
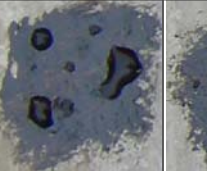

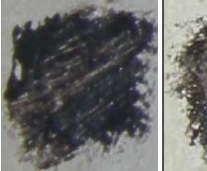
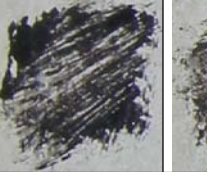
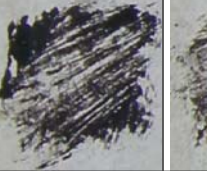
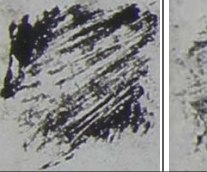
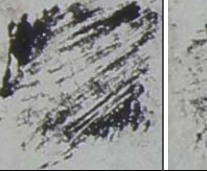
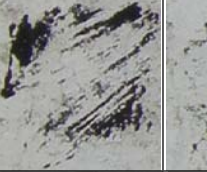
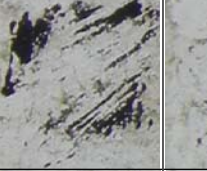


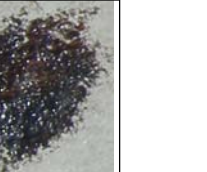
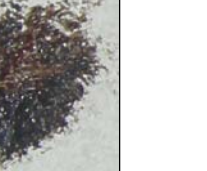

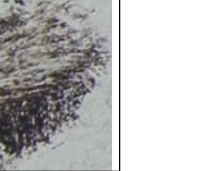




### Appendix C: Bitumen, applied 17/5-2006.

| Specimen   | 2006-05-17   | 2006-05-23   | 2006-06-08   | 2006-07-02   | 2006-08-30   | 2006-11-06  | 2007-04-20   | 2007-06-21   | 2007-09-03   | 2007-10-03   |
|--|--|--|--|--|--|---|--|--|--|--|
| <b>SH1:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5             |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| <b>SH2:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>2% S150 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| <b>SH3:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>6% S150 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| <b>SH4:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>2% N100 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

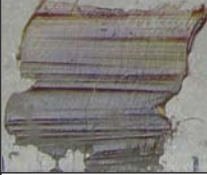









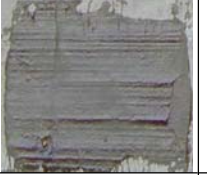
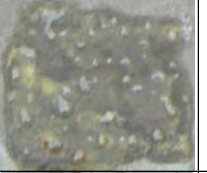








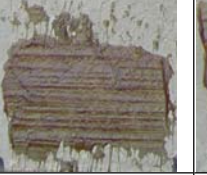

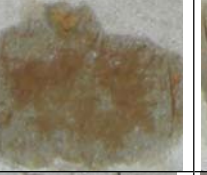
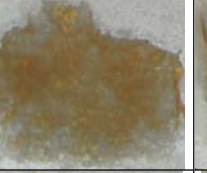


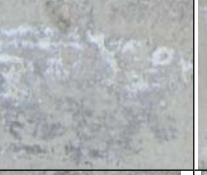



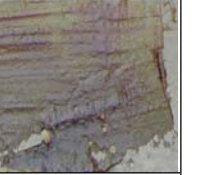

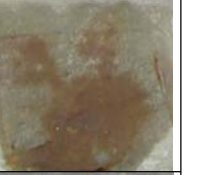







| Specimen                                 | 2006-05-17 | 2006-05-23 | 2006-06-08 | 2006-07-02 | 2006-08-30 | 2006-11-06 | 2007-04-20 | 2007-06-21 | 2007-09-03 | 2007-10-03 |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>A1:</b><br>$w_0/C = 0.4$              |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| <b>A2:</b><br>$w_0/C = 0.4,$<br>2% S150  |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| <b>A3:</b><br>$w_0/C = 0.4,$<br>6% S150  |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| <b>A4:</b><br>$w_0/C = 0.4,$<br>12% S150 |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| <b>A5:</b><br>$w_0/C = 0.4,$<br>2% N100  |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |

| Specimen                                | 2006-05-17  | 2006-05-23  | 2006-06-08  | 2006-07-02  | 2006-08-30  | 2006-11-06   | 2007-04-20  | 2007-06-21  | 2007-09-03  | 2007-10-03  |
|---|---|---|---|---|---|--|---|---|---|---|
| <b>V1:</b><br>$w_0/C = 0.5$             |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| <b>V2:</b><br>$w_0/C = 0.5,$<br>2% S150 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| <b>V3:</b><br>$w_0/C = 0.5,$<br>6% S150 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| <b>V5:</b><br>$w_0/C = 0.5,$<br>2% N100 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| <b>V6:</b><br>$w_0/C = 0.4$             |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

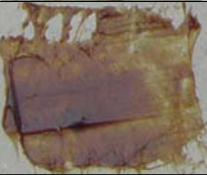


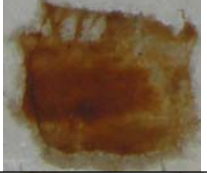

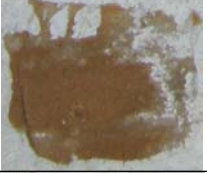




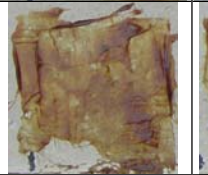
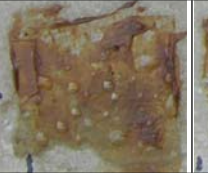
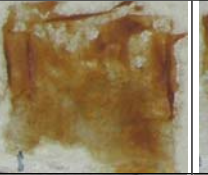
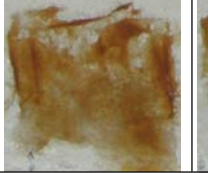


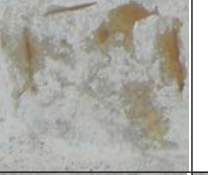



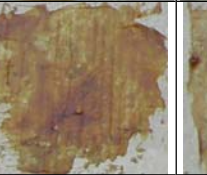
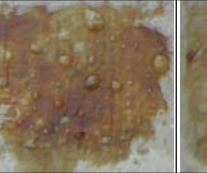
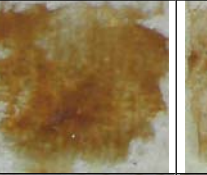
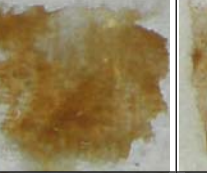
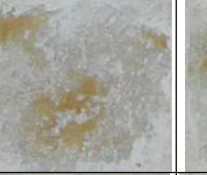





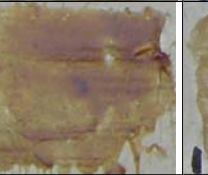
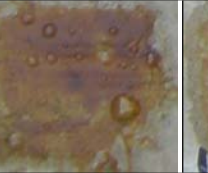
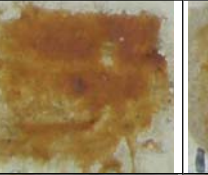
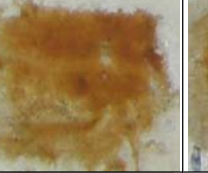
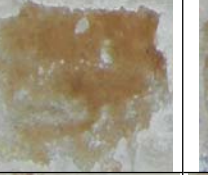
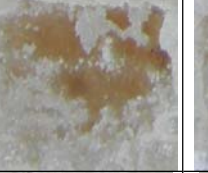




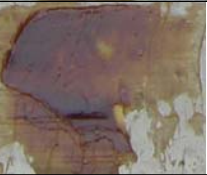
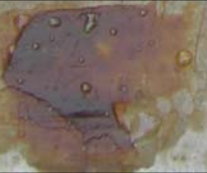


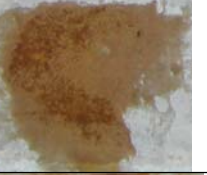


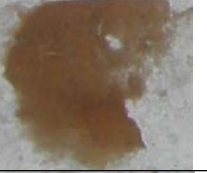

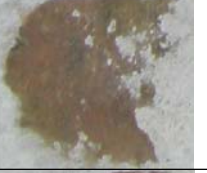






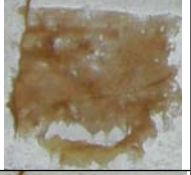
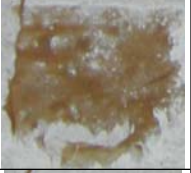
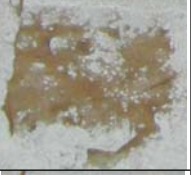













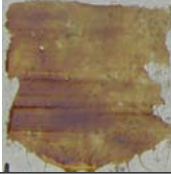

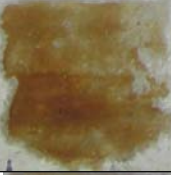






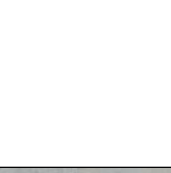
| Specimen                                 | 2006-05-17  | 2006-05-23  | 2006-06-08  | 2006-07-02  | 2006-08-30  | 2006-11-06   | 2007-04-20  | 2007-06-21  | 2007-09-03  | 2007-10-03  |
|--|---|---|---|---|---|--|---|---|---|---|
| <b>V7:</b><br>$w_0/C = 0.4$ ,<br>6% S150 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>V8:</b><br>$w_0/C = 0.7$              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>V9:</b><br>$w_0/C = 0.7$ ,<br>6% S150 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

### Appendix D: Lubricating oil, applied 17/5-2006.






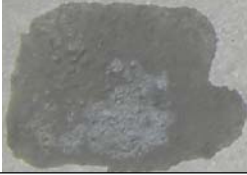








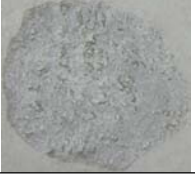
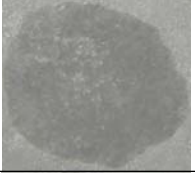


| Specimen   | 2006-05-17   | 2006-05-23   | 2006-06-08   | 2006-07-02   | 2006-08-30   | 2006-11-06  | 2007-04-20   | 2007-06-21   | 2007-09-03   | 2007-10-03   |
|--|--|--|--|--|--|---|--|--|--|--|
| <b>SH1:</b><br>w <sub>o</sub> /C = 0.5             |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| <b>SH2:</b><br>w <sub>o</sub> /C = 0.5,<br>2% S150 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| <b>SH3:</b><br>w <sub>o</sub> /C = 0.5,<br>6% S150 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| <b>SH4:</b><br>w <sub>o</sub> /C = 0.5,<br>2% N100 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |


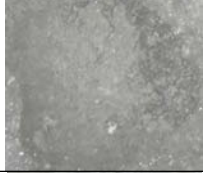




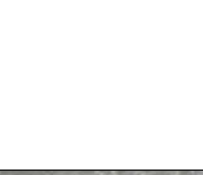



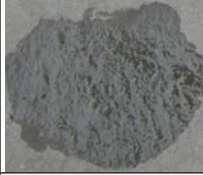



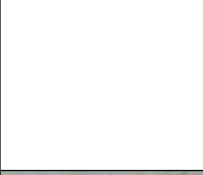





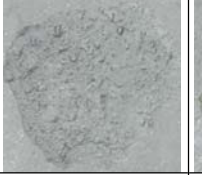

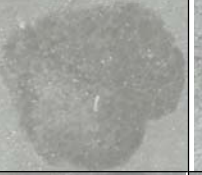
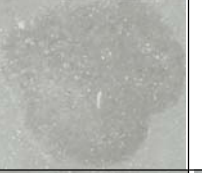
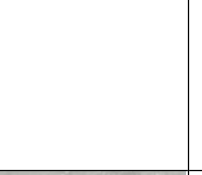





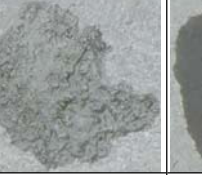
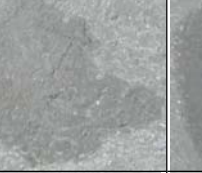
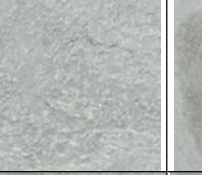

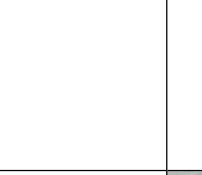
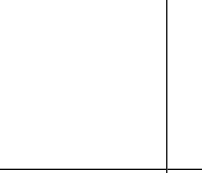
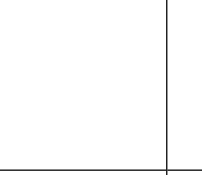
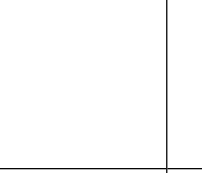
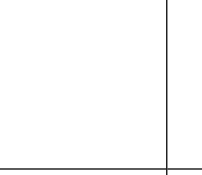
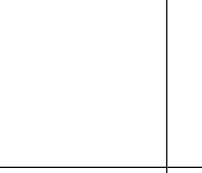
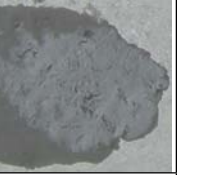



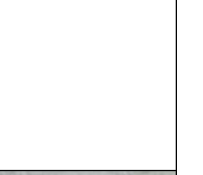
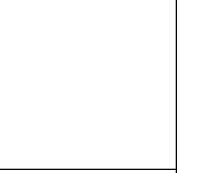
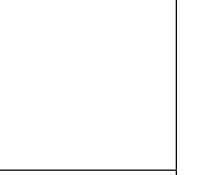
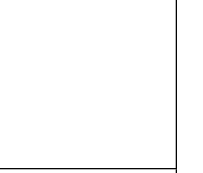
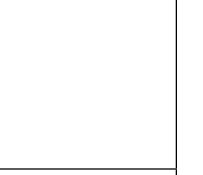
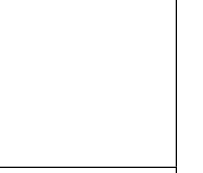
| Specimen                                 | 2006-05-17 | 2006-05-23 | 2006-06-08 | 2006-07-02 | 2006-08-30 | 2006-11-06 | 2007-04-20 | 2007-06-21 | 2007-09-03 | 2007-10-03 |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>A1:</b><br>$w_0/C = 0.4$              |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| <b>A2:</b><br>$w_0/C = 0.4,$<br>2% S150  |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| <b>A3:</b><br>$w_0/C = 0.4,$<br>6% S150  |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| <b>A4:</b><br>$w_0/C = 0.4,$<br>12% S150 |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| <b>A5:</b><br>$w_0/C = 0.4,$<br>2% N100  |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |


















| Specimen  | 2006-05-17  | 2006-05-23  | 2006-06-08  | 2006-07-02  | 2006-08-30  | 2006-11-06   | 2007-04-20  | 2007-06-21  | 2007-09-03  | 2007-10-03  |
|---|---|---|---|---|---|--|---|---|---|---|
| <b>V1:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5             |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| <b>V2:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>2% S150 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| <b>V3:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>6% S150 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| <b>V5:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>2% N100 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| <b>V6:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.4             |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

| Specimen                                 | 2006-05-17  | 2006-05-23  | 2006-06-08  | 2006-07-02  | 2006-08-30  | 2006-11-06   | 2007-04-20  | 2007-06-21  | 2007-09-03  | 2007-10-03  |
|--|---|---|---|---|---|--|---|---|---|---|
| <b>V7:</b><br>$w_0/C = 0.4$ ,<br>6% S150 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>V8:</b><br>$w_0/C = 0.7$              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>V9:</b><br>$w_0/C = 0.7$ ,<br>6% S150 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |





















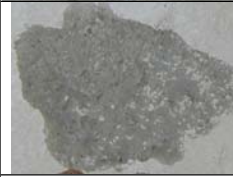









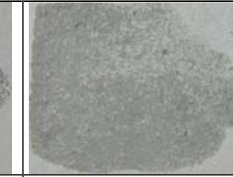









**Appendix E: Motor oil, applied 17/5-2006.**

| Specimen   | 2006-05-17  | 2006-05-23  | 2006-06-08  | 2006-07-02  | 2006-08-30  | 2006-11-06 | 2007-04-20 | 2007-06-21 | 2007-09-03 | 2007-10-03 |
|--|---|---|---|---|---|------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>SH1:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5             |    |    |    |    |  |            |            |            |            |            |
| <b>SH2:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>2% S150 |    |    |    |    |  |            |            |            |            |            |
| <b>SH3:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>6% S150 |   |   |   |   |   |            |            |            |            |            |
| <b>SH4:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>2% N100 |  |  |  |  |   |            |            |            |            |            |

| Specimen                                 | 2006-05-17  | 2006-05-23  | 2006-06-08  | 2006-07-02  | 2006-08-30  | 2006-11-06   | 2007-04-20  | 2007-06-21  | 2007-09-03  | 2007-10-03  |
|--|---|---|---|---|---|--|---|---|---|---|
| <b>A1:</b><br>$w_0/C = 0.4$              |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| <b>A2:</b><br>$w_0/C = 0.4,$<br>2% S150  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| <b>A3:</b><br>$w_0/C = 0.4,$<br>6% S150  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| <b>A4:</b><br>$w_0/C = 0.4,$<br>12% S150 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| <b>A5:</b><br>$w_0/C = 0.4,$<br>2% N100  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |



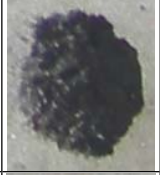







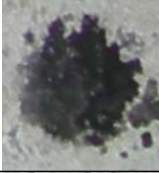
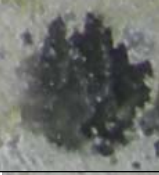

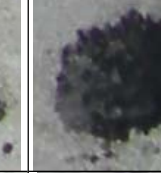
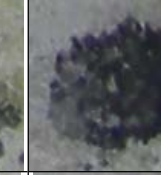
| Specimen                                | 2006-05-17  | 2006-05-23  | 2006-06-08  | 2006-07-02  | 2006-08-30  | 2006-11-06 | 2007-04-20 | 2007-06-21 | 2007-09-03 | 2007-10-03 |
|---|---|---|---|---|---|------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>V1:</b><br>$w_0/C = 0.5$             |    |    |    |    |    |            |            |            |            |            |
| <b>V2:</b><br>$w_0/C = 0.5,$<br>2% S150 |    |    |    |    |   |            |            |            |            |            |
| <b>V3:</b><br>$w_0/C = 0.5,$<br>6% S150 |   |   |   |   |   |            |            |            |            |            |
| <b>V5:</b><br>$w_0/C = 0.5,$<br>2% N100 |  |  |  |  |  |            |            |            |            |            |








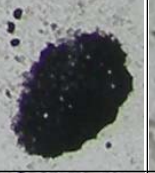
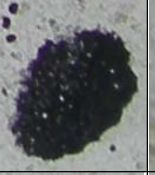







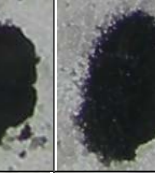
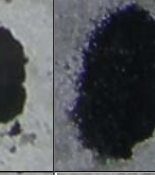






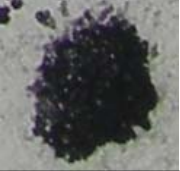

| Specimen                                | 2006-05-17   | 2006-05-23   | 2006-06-08   | 2006-07-02   | 2006-08-30   | 2006-11-06  | 2007-04-20   | 2007-06-21   | 2007-09-03   | 2007-10-03   |
|---|--|--|--|--|--|---|--|--|--|--|
| <b>V6:</b><br>$w_0/C = 0.4$             |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| <b>V7:</b><br>$w_0/C = 0.4,$<br>6% S150 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| <b>V8:</b><br>$w_0/C = 0.7$             |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| <b>V9:</b><br>$w_0/C = 0.7,$<br>6% S150 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

**Appendix F: Black car enamel (Master snabbblack), applied 17/5-2006.**

| Specimen   | 2007-06-21   | 2007-09-03   | 2007-10-03   |  |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| <b>SH1:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5             |   |   |   |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>SH2:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>2% S150 |   |   |   |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>SH3:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>6% S150 |   |   |   |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>SH4:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>2% N100 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

| Specimen   | 2007-06-21   | 2007-09-03   | 2007-10-03   |  |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| <b>A1:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.4              |   |   |   |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>A2:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.4,<br>2% S150  |   |   |   |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>A3:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.4,<br>6% S150  |   |   |   |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>A4:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.4,<br>12% S150 |   |   |   |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>A5:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.4,<br>2% N100  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

| Specimen  | 2007-06-21  | 2007-09-03  | 2007-10-03  |  |  |  |  |  |  |  |
|---|---|---|---|--|--|--|--|--|--|--|
| <b>V1:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5             |    |    |    |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>V2:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>2% S150 |    |    |    |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>V3:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>6% S150 |    |    |    |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>V5:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.5,<br>2% N100 |    |    |    |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>V6:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.4             |   |   |   |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>V7:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.4,<br>6% S150 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

| Specimen  | 2007-06-21  | 2007-09-03  | 2007-10-03  |  |  |  |  |  |  |
|---|---|---|---|--|--|--|--|--|--|
| <b>V8:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.7             |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>V9:</b><br>w <sub>0</sub> /C = 0.7,<br>6% S150 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

## Appendix G: Photoactivity results (from Kemira)

Formation rates (ppm/h) of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and acetone (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) as well as the first order kinetic rate constants of the degradation of acetone and isopropyl alcohol (CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>3</sub>) under the UVA irradiation.

| Sample, W <sub>0</sub> /C, TiO <sub>2</sub> | Carbon dioxide | Acetone formation | Acetone degradation | Isopropyl alcohol |
|---|----------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| SH3, Anl., 0.5, 6 % S150                    | N/A            | 1                 | 0.18                | -0.78             |
| V3, White, 0.5, 6 % S150                    | N/A            | 4                 | N/A                 | -1.22             |
| V5, White 0.5, 2 % N100                     | N/A            | 13                | N/A                 | -1.16             |
|   | N/A            | 11                | N/A                 | -0.35             |
| V7, White, 0.4, 6 % S150                    | N/A            | 5                 | N/A                 | -0.66             |
| V9, White, 0.7, 6 % S150                    | N/A            | 0                 | N/A                 | -1.20             |

*Italic:* Submersion of the sample to water for 1 d.

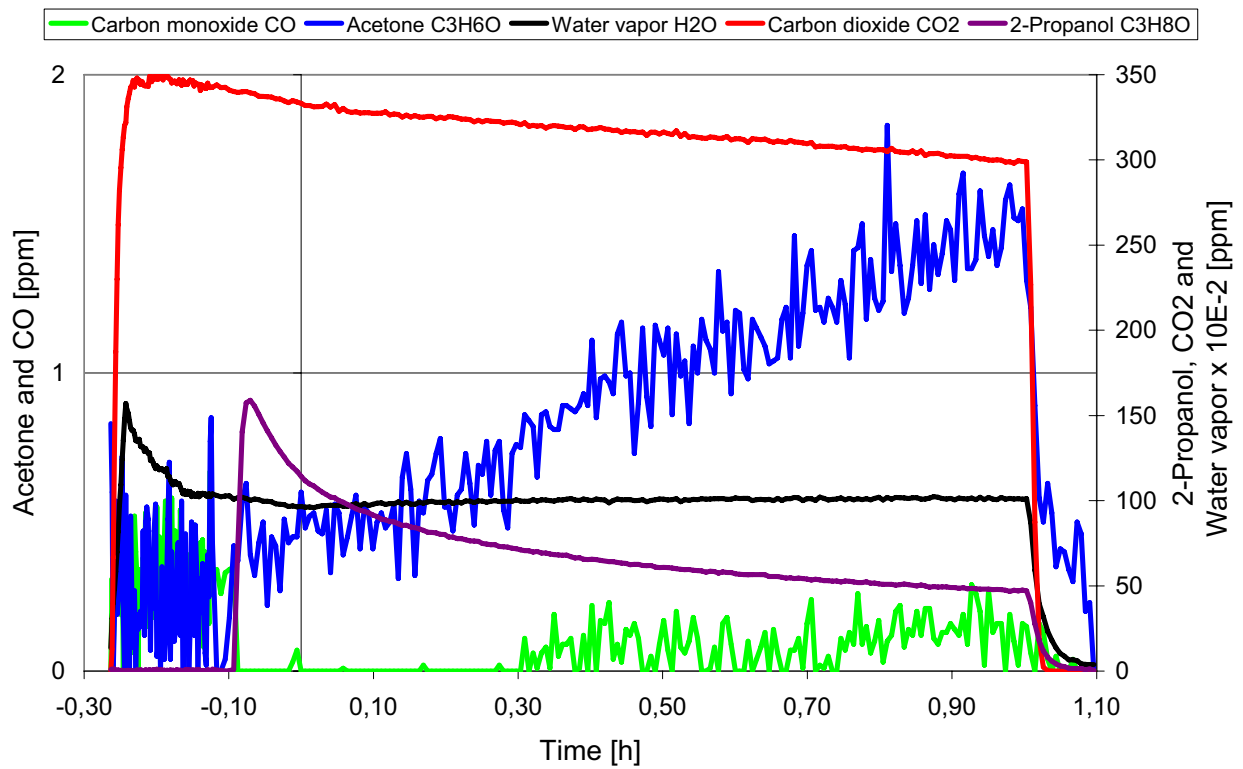


Figure G1. Formation and degradation profiles of sample SH3 with 6 % of S150.

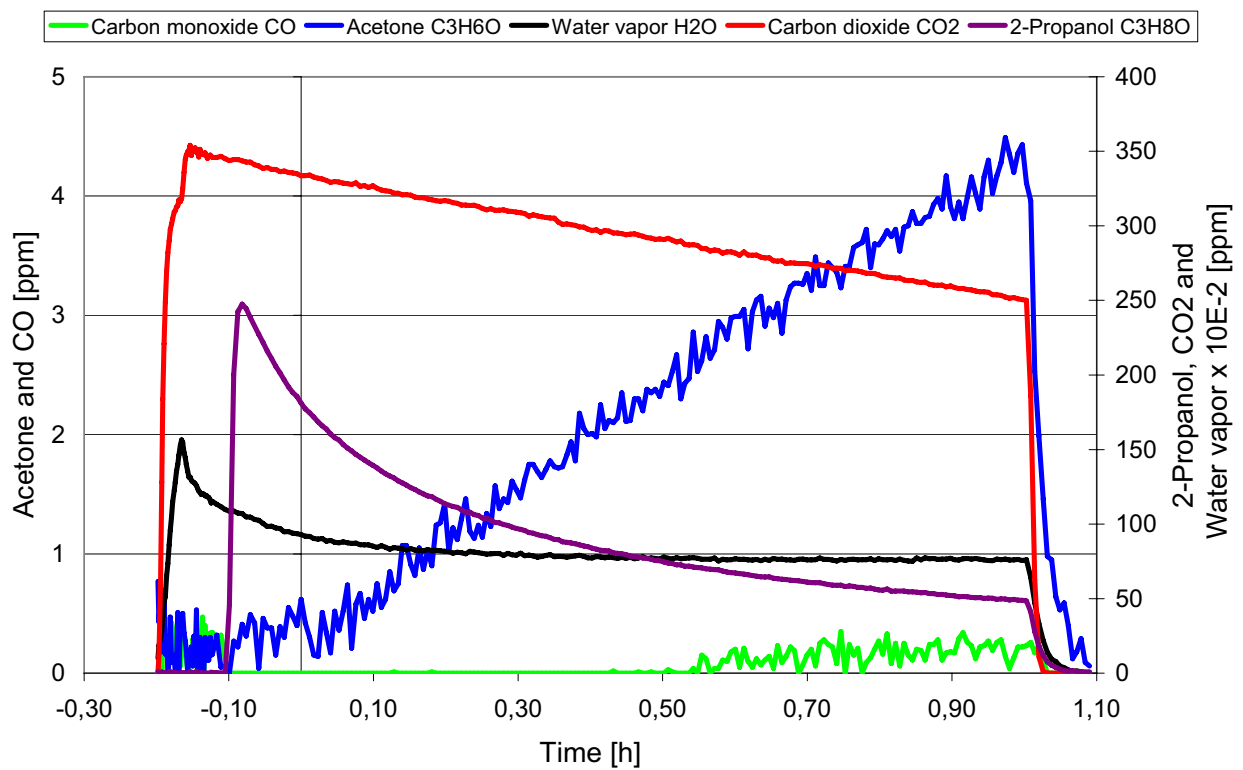


Figure G2. Formation and degradation profiles of sample V3 with 6 % of S150.

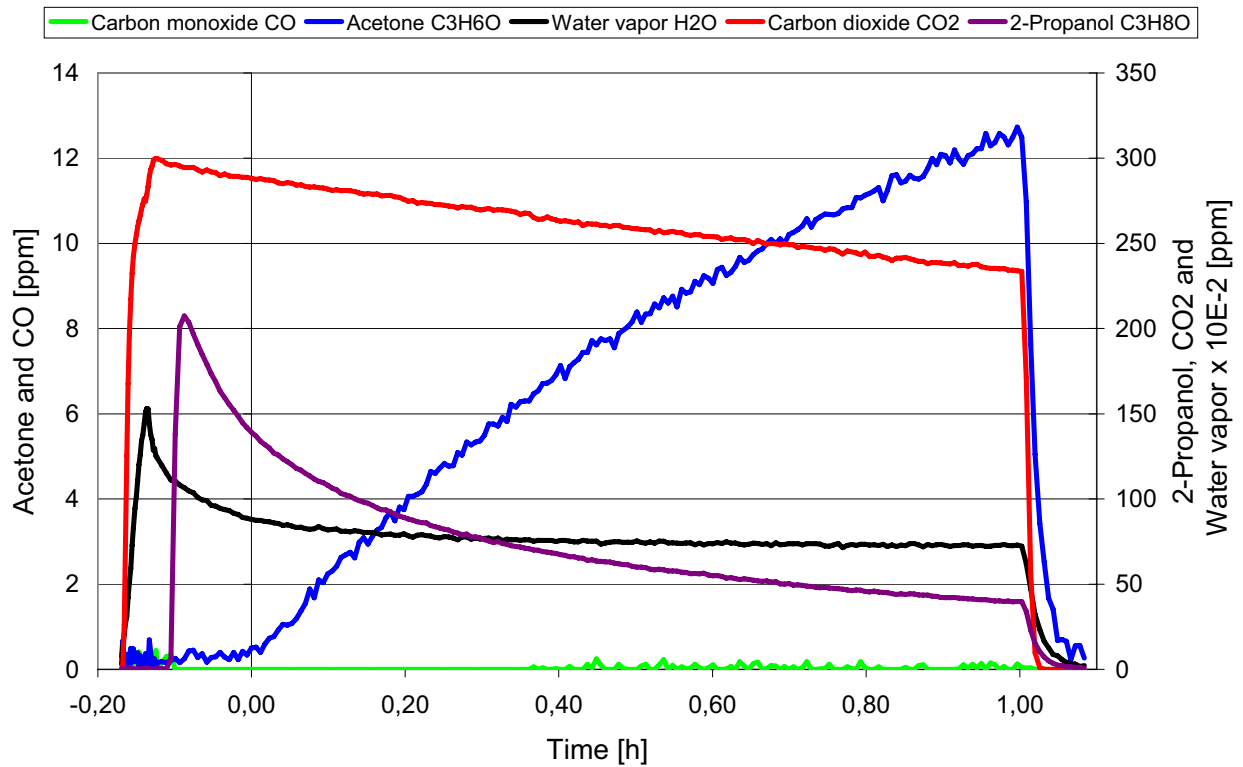


Figure G3. Formation and degradation profiles of sample V5 with 2 % of N100 before water submersion for 1 day.

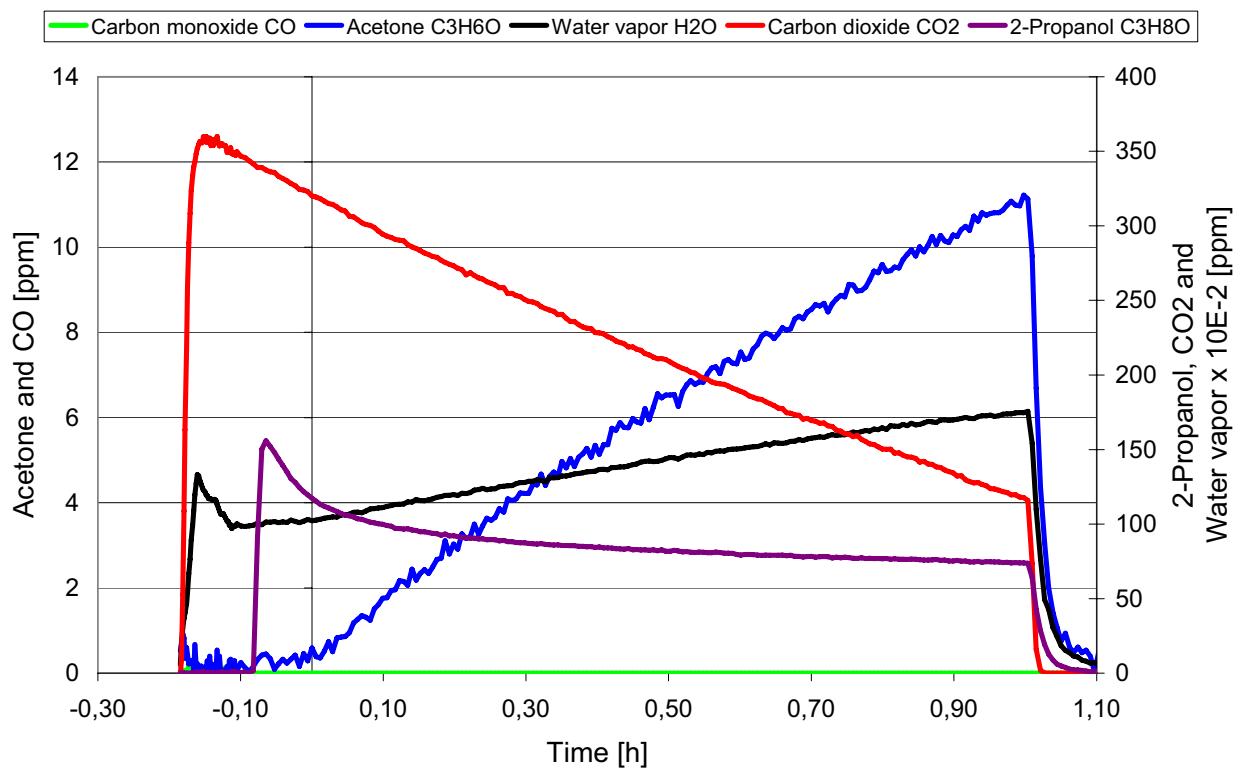


Figure G4. Formation and degradation profiles of sample V5 with 2 % of N100 after water submersion for 1 day.



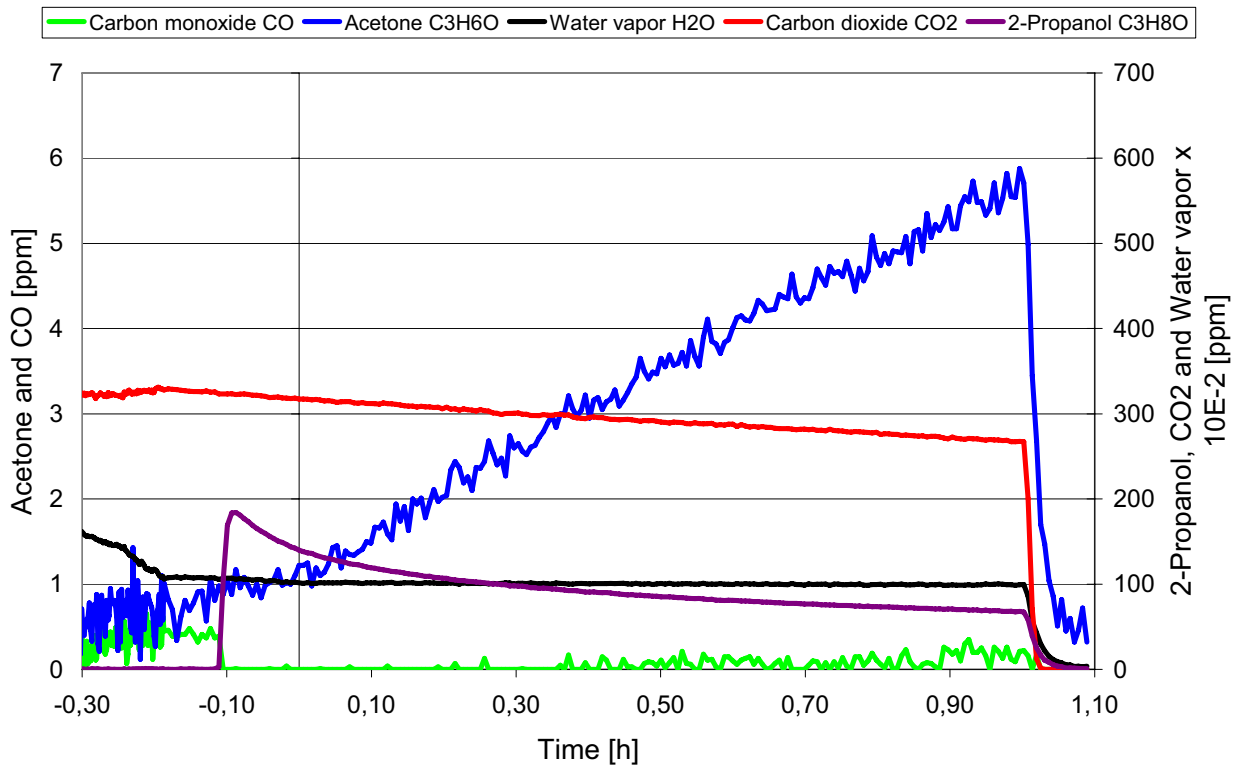


Figure G5. Formation and degradation profiles of sample V7 with 6 % of S150.

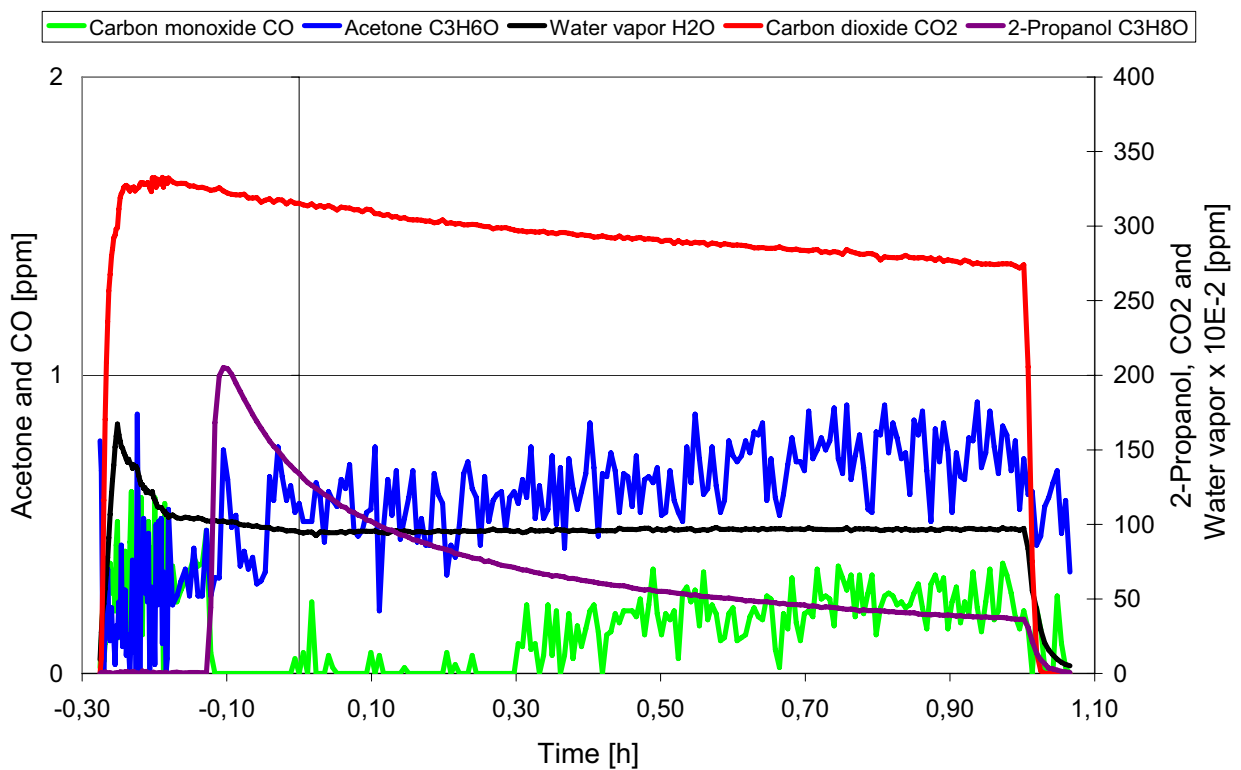


Figure G6. Formation and degradation profiles of sample V9 with 6 % of S150.