



EFFEKT FOR LUFTKVALITETEN AF FOTOKATALYTISKE BELÆGNINGER

Videnskabelig rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 448

2021



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

EFFEKT FOR LUFTKVALITETEN AF FOTOKATALYTISKE BELÆGNINGER

Videnskabelig rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 448

2021

Louise Bøge Frederickson^{1,2,4}

Hugo Savill Russell^{1,2,4}

Ole Hertel^{3,2}

Thomas Ellermann¹

Steen Solvang Jensen¹

¹Aarhus Universitet, Institut for Miljøvidenskab

²Aarhus Universitet, Danish Big Data Centre for Environment and Health (BERTHA)

³Aarhus Universitet, Institut for Bioscience

⁴AirLabs, Danmark



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

Datablad

Serietitel og nummer:	Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 448
Kategori:	Rådgivningsrapporter
Titel:	Effekt for luftkvaliteten af fotokatalytiske belægninger
Forfattere:	Louise Bøge Frederickson ^{1,2,4} , Hugo Savill Russell ^{1,2,4} , Ole Hertel ^{3,2} , Thomas Ellermann ¹ , Steen Solvang Jensen ¹
Institutioner:	¹ Aarhus Universitet, Institut for Miljøvidenskab. ² Aarhus Universitet, Danish Big Data Centre for Environment and Health (BERTHA). ³ Aarhus Universitet, Institut for Bioscience. ⁴ AirLabs, Danmark
Udgiver:	Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi ©
URL:	http://dce.au.dk
Udgivelsesår:	Juni 2021
Redaktion afsluttet:	Juni 2021
Faglig kommentering:	Matthias Ketzel
Kvalitetssikring, DCE:	Vibeke Vestergaard
Sproglig kvalitetssikring:	Vibeke Vestergaard
Finansiel støtte:	DCE
Bedes citeret:	Frederickson, L. B., Russell H. S., Hertel, O., Ellermann, T., Jensen S. S. 2021. Effekt for luftkvaliteten af fotokatalytiske belægninger. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 58 s. - Videnskabelig rapport nr. 448 http://dce2.au.dk/pub/SR448.pdf
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse
Sammenfatning:	Denne rapport sammenfatter et videnskabeligt grundlag for vurdering af fotokatalytiske belægningers effekt for luftkvaliteten af kvælstofdioxid (NO ₂) med udgangspunkt i publicerede internationale artikler. Rapporten skaber et opdateret videnskabeligt grundlag for rådgivning af myndigheder om fotokatalytiske belægningers effekt for luftkvaliteten, som en del af virkemidler over for reduktion af luftforurening.
Emneord:	Fotokatalyse, belægning, luftkvalitet, kvælstofdioxid, effekt, litteraturstudie.
Layout:	Majbritt Ulrich
Foto forside:	Colourbox
ISBN:	978-87-7156-602-4
ISSN (elektronisk):	2244-9981
Sideantal:	58
Internetversion:	Rapporten er tilgængelig i elektronisk format (pdf) som http://dce2.au.dk/pub/SR448.pdf

Indhold

Forord	4
Forkortelser	5
1 Sammenfatning	6
1.1 Baggrund og formål	6
1.2 Metode	7
1.3 Effekten af fotokatalytiske belægninger til luftrensning	8
1.4 Fotokatalytiske belægninger som virkemiddel til luftrensning	10
2 Summary	12
2.1 Background and purpose	12
2.2 Method	13
2.3 The effect of photocatalytic coatings for air purification	14
2.4 Photocatalytic coatings as a tool for air purification	16
3 Metode	18
4 Fotokatalytisk reduktion	19
4.1 Baggrund for fotokatalytisk reduktion	19
4.2 Princippet i fotokatalytisk reduktion	20
5 Effekter af katalytisk reduktion	23
5.1 Laboratoriestudier	23
5.1.1 Fysiske parametre	24
5.1.2 Forbedringer af de fotokatalytiske materialer	26
5.1.3 Holdbarheden af fotokatalytisk effekt	28
5.2 Feltstudier	30
5.2.1 Horisontale overflader	31
5.2.2 Vertikale overflader	34
5.2.3 Halvlukkede områder	36
6 Diskussion	39
6.1 Opsummering af feltstudier	39
6.1.1 Horisontale overflader	39
6.1.2 Vertikale overflader	40
6.1.3 Halvlukkede områder	41
6.2 Sammenligning af feltstudier	42
6.3 Overgangen fra laboratoriestudier til feltstudier	44
6.4 Selektivitet	45
6.5 Fysiske parameter	46
6.6 Holdbarheden af den fotokatalytiske effekt	48
6.7 Effektiviteten til luftrensning	49
7 Referencer	50

Forord

Formålet med denne rapport er at sammenfatte et videnskabeligt grundlag for vurdering af fotokatalytiske belægningsers effekt for luftkvaliteten af kvælstofdioxid (NO₂) med udgangspunkt i gennemgang af publicerede internationale artikler. Rapporten skaber et opdateret videnskabeligt grundlag for rådgivning af myndigheder om fotokatalytiske belægningsers effekt for luftkvaliteten, som en del af virkemidler over for reduktion af luftforurening.

Målgruppen for rapporten er myndigheder, industri og forskningsverdenen med interesse for dette område, men også den interesserede borger og interesseorganisationer inden for miljø.

Rapporten er udarbejdet af DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi, Aarhus Universitet.

Forkortelser

C	Kulstof
CO ₂	Kuldioxid
HO ₂	Hydroperoxylradikal
HONO	Salpetersyring
I	Lysintensitet
NO	Kvælstofmonooxid
NO ₂	Kvælstofdioxid
NO _x	Kvæstofoxider bestående af NO og NO ₂
NO _y	Kvæstofoxider bestående af NO _x og deres reaktionsprodukter
O ₃	Ozon
OA/V	Overfladeareal til volumenforhold
PM _{2,5}	Partikler med en diameter under 2,5 µm
ppm	Milliontedele
ppb	Milliardtedel
RF	Relativ fugtighed
SA/V	Surface area to volume ratio
SO ₂	Svovldioxid
T	Temperatur
TiO ₂	Titaniumdioxid
UV	Ultraviolet
VH	Vindhastighed
VOC	Flygtig organisk forbindelse
VR	Vindretning

1 Sammenfatning

1.1 Baggrund og formål

Luftforurening har signifikante negative effekter på menneskers helbred og velbefindende, og dette har væsentlige samfundsøkonomiske konsekvenser, ligesom luftforureningen har negative effekter på miljøet.

Det samlede antal tilfælde af for tidlige dødsfald, som følge af luftforurening er beregnet til omkring 4.600 tilfælde i Danmark i 2019 (Ellermann et al., 2021). Helbredseffekten af eksponering for kvælstofdioxid (NO_2) resulterer i omkring 360 tilfælde af for tidlige dødsfald, og udgør således knap 8% af alle luftforureningsrelaterede for tidlige dødsfald (Ellermann et al., 2021).

Der er opstillet grænseværdier for NO_2 , hvor grænseværdien for årsmiddelværdien frem til 2016 var overskredet på målestationer i trafikerede gader i København. Siden 2016 har der ikke været målt overskridelser og i 2019 lå årsmiddelværdien omkring 20% under grænseværdien (Ellermann et al., 2021).

En mulig løsning til at forbedre luftkvaliteten i byerne er fotokatalytisk reduktion af kvælstofoxider (NO_x). Det aktive stof i fotokatalytisk reduktion er titanium dioxid (TiO_2) som indlejret eller påført belægninger kan omdanne NO_x til nitrat i en katalytisk proces. Nitrat er et fast stof, som afsættes på belægningen og udvaskes ved nedbør.

Brugen af fotokatalytiske overflader er et eksempel på et virkemiddel, som reducerer forureningen i luften. Det er derfor et virkemiddel, der ikke er kildebaseret, dvs. et virkemiddel, som ikke reducerer selve emissionen fra f.eks. en bil, men i stedet efterfølgende reducerer indholdet i udendørsluft (Jensen et al., 2020).

Kvælstofoxider består af kvælstofmonooxid (NO) og NO_2 , hvor NO_2 udgør den helbredsskadelige komponent. I udeluften indgår NO i en ligevægt med ozon (O_3) og NO_2 under indflydelse af solindstråling og temperatur. NO kan således omdannes til NO_2 i reaktion med O_3 (Reaktion 1), og NO_2 kan via fotolyse deles i NO og et frit iltatom (O) (Reaktion 2), hvorefter O_3 også gendannes via reaktion mellem O og luftens ilt, O_2 (Reaktion 3) (Stockwell et al., 2012).



I et gaderum med udledninger af NO_x fra trafikken vil omkring 10-15% af NO_x -udledningerne være i form af NO_2 og resten NO (Carslaw et al., 2016). Tilstedeværelse af O_3 vil omdanne en del af den udledte NO til NO_2 . I relativt stærkt trafikerede gader var denne omdannelse til NO_2 tidligere begrænset af tilstedeværelsen af O_3 , således at meget NO ikke blev omdannet til NO_2 . Tidligere har det således været sådan, at i forhold til at reducere NO_2 i udeluften i byer var fotokatalytiske belægningers evne til at reducere NO_2 derfor langt vigtigere end deres evne til at føre til reduktion af NO . Når dette ikke længere

gør sig gældende, så skyldes det, at NO_x -koncentrationerne i de danske byer efterhånden er reduceret tilstrækkeligt meget til, at der som oftest er tilstrækkeligt med O_3 i luften til at omdanne den udledte NO fra trafikken i bygaden til NO_2 . Dette betyder, at reduktioner i NO også vil føre til reduktion i NO_2 i de fleste tilfælde.

NO_x omdannes med tiden i atmosfæren til salpetersyre og ender som nitrat på partikelform. Det sker ved, at salpetersyre optages på overfladen af eksisterende partikler i atmosfæren, eller det sker ved reaktioner i gasfase mellem salpetersyre og ammoniak. Nitrat er indeholdt i en stor del af luftens partikler med en diameter under $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$), og $\text{PM}_{2,5}$ udgør det største bidrag til de samlede helbredseffekter af luftforurening. Da omdannelsen fra luftforurening på gasform til partikler i atmosfæren tager tid, vil udledning af NO_x i f.eks. en by føre til dannelse af nitrat langt fra byen, og tilsvarende vil en reduktion af NO_x i byen ikke føre til reduktion i helbredseffekter relateret til partikler i selve byen, men derimod langt fra byen, hvor udledningerne fandt sted; det kan f.eks. være i andre byer. Til gengæld betyder en nedgang i lokal NO_2 naturligvis en reduktion i helbredseffekter relateret til NO_2 . I forhold til storskalaeffekter (dvs. effekter der ses på en stor geografisk skala – for eksempel på europæiske plan), så bidrager NO_x ligeledes til dannelsen af O_3 i atmosfæren, og også O_3 medfører helbredseffekter. Det er dog relativt komplekst, da udledningerne af NO_x også reducerer O_3 i selve byen, hvor udledningerne finder sted.

Den potentielle effekt af fotokatalytiske belægninger er således reduktion af NO_x i udeluft i gader og byer, og reduktion af $\text{PM}_{2,5}$ på større geografisk skala.

Der er udført mange studier omhandlende effekten af fotokatalytiske belægninger, men resultaterne er modstridende, og der er stadig mange ubesvarede spørgsmål. Denne rapport giver en sammenfatning af resultaterne fra videnskabelige artikler, som har undersøgt effekten af fotokatalytiske belægninger. Der er i dette arbejde primært fokuseret på feltstudier, hvor resultaterne er brugt til at vurdere fotokatalytiske belægningers effekt for luftkvaliteten.

Resultaterne er også afrapporteret i en review-artikel, som er udgivet i et internationalt anerkendt tidsskrift ([Russell et al., 2021](#)).

1.2 Metode

For at vurdere effekten af fotokatalytiske belægninger er der udført en omfattende litteratursøgning. Videnskabelige artikler er identificeret i *Web of Science* og *Scopus* fra 2005 og frem til 2020 ved direkte søgninger på nøgleordene: "photocatalytic surfaces", "photocatalytic materials", "ambient air", " NO_x removal", og " TiO_2 ". Endvidere er der lavet en gennemgang af publikationslisterne for udvalgte forfattere, som har arbejdet inden for området, og referencelisterne fra en række nøgleartikler er gennemgået. De undersøgte artikler er opdelt i to overordnede kategorier; laboratoriestudier og feltstudier. Derefter er studierne opdelt efter deres hovedfokus inden for følgende kategorier:

Laboratoriestudier som undersøger:

- Forbedringer af de fotokatalytiske materialer
- Fysiske parametres indvirkning på den fotokatalytiske effektivitet
- Holdbarheden af det fotokatalytiske materiale og dets effekt

Feltstudier som undersøger effekt for luftkvaliteten af følgende:

- Fotokatalytiske belægninger på horisontale overflader (f.eks. vej og fortov)
- Fotokatalytiske belægninger på vertikale overflader (f.eks. husfacader)
- Fotokatalytiske belægninger i halvlukkede områder (f.eks. tunneler og parkeringshuse)

I denne rapport er hovedfokus på feltstudierne, da målet er at vurdere effekten for luftkvaliteten af fotokatalytiske belægninger i den virkelige verden i udemiljøet. Dette er i modsætning til laboratoriestudierne, som hovedsagligt er udført under forhold, som er urealistiske for de virkelige udendørsmiljøer.

Rapporten er således baseret på 115 videnskabelige artikler, som behandler laboratoriestudier, feltstudier, beregningsstudier, review-artikler samt studier, der kombinerer alt det førnævnte.

1.3 Effekten af fotokatalytiske belægninger til luftrensning

Fotokatalytiske materialer og belægninger er et aktivt forskningsområde, hvor forbedringer af selektiviteten og aktiviteten fortsat undersøges. Feltundersøgelser giver meget forskellige resultater for de fotokatalytiske belægningsers effekt på luftkvaliteten. Mange studier har observeret ubetydelige reduktioner af NO_x , mens andre men færre studier observerede op til 80% reduktion i koncentrationen af NO_x i luften i umiddelbar nærhed til den fotokatalytiske belægning. Under realistiske, standardiserede betingelser viser de tilgængelige feltundersøgelser, at fotokatalytiske materialer anvendt i et gaderum kan sammenstilles til at have en øvre grænse på omkring 4% fjernelseseffektivitet i dagstimerne og 2% eller mindre, hvis døgn gennemsnit betragtes.

Studierne har generelt vist, at de fotokatalytiske materialer reducerer NO mere effektivt end NO_2 . Når alle faktorer er overvejet, er der ikke overbevisende resultater, som dokumenterer en betydelig fjernelse af NO_2 . Studierne, som rapporterer en reduktion af NO_x , er oftest drevet af reduktionen af NO og ikke reduktionen af det mere skadelige NO_2 . Derudover er det vist i mange studier, at brugen af umodificeret TiO_2 , for eksempel referencematerialer P25 (Evonik Degussa), typisk vil resultere i en produktion af NO_2 , når NO introduceres på overfladen. Dette er også bekræftet i feltstudier, for eksempel i Folli et al. (2015), hvor den samlede NO_x -reduktion var 30%, mens der sås ubetydelige ændringer i NO_2 -koncentrationen.

Et afgørende punkt i forbindelse med vurderingen af effekten af de fotokatalytiske materialer er holdbarheden af den fotokatalytiske effekt. Holdbarheden af effekten er undersøgt, men mange af holdbarhedsstudierne kvantificerer ikke tydelige ændringer i effekt over tid eller eksponering, i stedet vises kun 'en vis fjernelse' efter en længere eksponeringsperiode. Fra de tilgængelige undersøgelser, som foretager kvantitative sammenligninger af ydeevne før og efter eksponering for NO_x i laboratoriet eller før og efter installation i felten, er det klart, at holdbarheden er et problem for de fotokatalytiske materialer. Det er vist, at deres levetid er i størrelsesordenen måneder snarere end år, og i nogle tilfælde dage. Der er kortsigtede tab af ydeevnen, hvilket hovedsagligt er på grund af nitratoptygning, hvilket dog er delvis reversibelt, f.eks. gennem udvaskning med nedbør eller vejrengøring. Der er også langsigtede, irreversible tab på grund af slid og forgiftning. Forgiftning refererer til, at forskellige kemiske forbindelser forårsager permanent skade, og dermed forhindrer det fotokatalytiske materiale i at fungere korrekt.

Der er generelt stor usikkerhed omkring ydeevnen af fotokatalytiske materialer på tværs af de undersøgte feltstudier. Dette kan delvist tilskrives manglen på standardiserede protokoller og brugen af forskellige fotokatalytiske materialer og underliggende materialer. Ud fra de undersøgte studier er der ikke tilstrækkelig dokumentation for at de fotokatalytiske materialer kan give en langsigtet effekt til forbedringen af luftkvaliteten mht. reduktion af NO_x i udendørsmiljøer. Dette er grundet usikkerheder omhandlende:

- Overfladen skal være tilstrækkelig aktiv under udendørsbetingelser til kontinuerligt at kunne reducere koncentrationen af NO_x. Udendørsbetingelserne kan inkludere høj relativ fugtighed, lave koncentrationsniveauer af forureningskomponenterne, høj vindhastighed og lave lysintensiteter, som er ugunstige forhold for fotokatalytisk reduktion af NO_x.
- Overfladens holdbarhed er tilstrækkelig til at modstå udendørsbetingelser uden at miste betydelige tab af fotokatalytisk aktivitet.
- Overfladearealet til volumen forholdet er tilstrækkeligt stort, så nok luft kommer i kontakt med overfladen, og dermed sikrer en betydelig NO_x reduktion.
- Den fotokatalytiske proces danner ikke biprodukter, som potentielt kunne forværre luftkvaliteten.

Årsagen til de blandende resultater er til dels manglen på protokol eller standardisering af feltundersøgelserne. Derfor er studierne vanskelige at sammenligne, da mange er udført med forskellige metoder og forskellige materialer med eller uden modificeringer. De væsentligste forskelle er:

- Afstanden fra det fotokatalytiske materiale og det område, hvor luftkoncentrationerne måles
- Forskellige fotokatalytiske overflader og materialer
- Længden af undersøgelsen og tidsopløsning
- Overfladeareal til volumen forholdet på prøvestedet
- Meteorologiske forhold
- Fejl i metode, for eksempel ved at sammenligne et 'aktivt' område med et kontrolområdet, hvor områderne ikke er direkte sammenlignelige

Nyere laboratoriestudier er mere direkte sammenlignelige, da de er udført ud fra de samme ISO-protokoller. Omtrent halvdelen af de undersøgte laboratoriestudier er udført under en ISO-protokol, hvor resten er udført under en lang række forskellige test- og kvantificeringsmetoder, som gør dem vanskelige at sammenligne. Det skal dog nævnes, at ISO-protokollen ikke er optimal for feltstudier, da den tager udgangspunkt i en startkoncentration på 1 ppm NO, hvilket er urealistisk for udendørsbetingelser, hvor NO koncentrationen er langt lavere (typisk 10 til 50 ppb), dvs. en faktor 100 til 20 lavere. Hvis nøjagtige, standardiserede felttestninger bliver udført med nye og forbedrede materialer, så er der større sandsynlighed for, at implementering af fotokatalytiske overflader i bymiljøet vil kunne foretages ud fra en konsensus om den effekt de fotokatalytiske belægninger kan have på luftkvaliteten.

Det er vist i både laboratorie- og feltstudier, at fysiske parametre som temperatur, relativ fugtighed, lysstyrke og luftstrømning/vindhastighed har stor betydning for effektiviteten. Dette betyder, at i koldere, mere fugtige og over-

skyede klimaer eller områder med højere vindhastighed, vil de fotokatalytiske materialer være mindre effektive. Dette er meteorologiske forhold som kendetegner Danmark.

Overgangen fra at dokumentere effekt i laboratorierne til at dokumentere en effektivitet for et specifikt område er en kompliceret proces, da et stort antal af kendte og ukendte parametre er involveret. Derfor er der stadig brug for flere studier efter forbedrede standardiserede metoder, der udfører eksperimenterne på større skala for at demonstrere effektiviteten af materialerne under realistiske forhold, og vurderer holdbarheden af de fotokatalytiske belægnings over tid.

Yderligere problemer med de fotokatalytiske materialer er relateret til deaktivering, produktion af skadelige biprodukter (såsom salpetersyring og O_3), frigivelse af TiO_2 -partikler og omdannelse af NO til det mere skadelige NO_2 . Mange studier har dog udviklet og undersøgt modificeringer til de fotokatalytiske materialer, så ydeevnen forbedres, herunder selektivitet, aktivitet, levetid og større absorption i det synlige lys. Det er vist, at i specifikke tilfælde f.eks. tunneller (Tabel 1.1), hvor overfladearealet til volumenforholdet er stort og UV-strålingen kan kontrolleres og forhøjes, så kan der være en reduktion af NO_x på 20% i luften i tunnelen set i forhold til før anvendelsen. Det er imidlertid også vist, at stærkt forurenede miljøer (som f.eks. en stærkt trafikeret tunnel) kan deaktivere de fotokatalytiske materialer relativt hurtigt.

Tabel 1.1. Studier som undersøger effektiviteten af fotokatalytiske materialer i tunneller og et parkeringshus. For flere detaljer se Tabel 6 i Russell et al. (2021).

Lokation	Enhed	Lysintensitet	Reduktion	OA/V-forhold	REF
Umberto Tunnel, Italien	Sammenligning med målestationer i byen og koncentrationen før og efter anvendelse	UV-Vis = 20 W m^{-2}	23% (NO_x); 'reel' effekt > 50% (NO_x)	$0,23 \text{ m}^{-1}$	Guerrini et al. (2012)
Koningstunnel, Holland	Sammenligning mellem starten og slutningen af prøveområdet og nitrat akkumuleringsstrip	UV-A = $1,6 \text{ W m}^{-2}$	20% (NO)	-	Kerrod et al. (2004)
Leopold II Tunnel, Belgien	NO_x -fjernelse normeret med $NO_x:CO_2$ forhold, sammenligning af målinger før og efter anvendelse, med og mod vinden af det aktive område og med og uden UV-lys	1 W m^{-2} (væg) $0,6 \text{ W m}^{-2}$ (loft)	< 2% (NO_x)	$0,4 \text{ m}^{-1}$	Gallus et al. (2015A)
Parkeringshus, Frankrig	Forskel mellem start- og slutkoncentrationen	1 W m^{-2}	0,09 til $0,16 \mu\text{g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (NO_2)	$0,35 \text{ m}^{-1}$	Maggos et al. (2007)

1.4 Fotokatalytiske belægnings som virkemiddel til luftrensning

Selvom der generelt rapporteres lave reduktioner af NO_x på tværs af feltstudierne, så kan fotokatalytiske belægnings ikke afskrives, da de er relativt billige af implementere.

Der er imidlertid indtil videre et grundlæggende problem ved fotokatalytiske belægnings som virkemiddel, og det er, at effekten er meget beskeden, meget varierende og først og fremmest usikker. For langt de fleste andre virkemidler er der ikke samme usikkerhed i forhold til, hvor stor effekten af virkemidlet er.

Endelig er der stor usikkerhed om, hvor holdbar en given reducerende NO_x -effekt er over længere tid, hvilket har praktisk betydning for anvendelse af virkemidlet, og vurdering af betydningen for helbredseffekter og afledt effekt på samfundsøkonomien.

I forbindelse med en vurdering af anvendelsen af fotokatalytiske belægninger som virkemidler, bør teknologien sammenlignes med andre metoder til at forbedre luftkvaliteten i bymiljøet. Nogle af de ting, der bør afvejes, er følgende:

- En fordel ved fotokatalytiske belægninger i forhold til mange andre virkemidler er, at de kan implementeres relativt hurtigt, hvor de fleste andre virkemidler tager længere tid at implementere. Det er til gengæld problemer med holdbarheden af effekten af de fotokatalytiske virkemidler, hvilket der ikke er for de fleste andre typer af virkemidler.
- Fotokatalytiske belægninger har potentiale til at reducere NO_x i et gaderum, men reducerer ikke drivhusgasser som CO_2 , som f.eks. andre virkemidler, som elektrificering af vejtransport gør. Dette kan tale til fordel for anvendelse af andre virkemidler frem for fotokatalytiske belægninger, hvis både luftforurening og klima skal adresseres.

Alt i alt vurderes det, at der i dag ikke foreligger et konsistent vidensgrundlag, som dokumenterer, at katalytiske belægninger kan anses som effektivt virkemiddel til forbedring af luftkvaliteten af NO_x i udemiljøet.

Fremtidig forskning bør fokusere på forbedring af effektiviteten af de fotokatalytiske belægninger over for både NO og NO_2 , samt holdbarheden af effekten. Endvidere bør der fokuseres på at udvikle laboratoriemetoder, som kommer så tæt på forholdene i udemiljøet som muligt, således at det bliver muligt ud fra disse at give realistiske vurderinger af effekten i udemiljøet. Derudover bør der udvikles modeller, som kan vurdere effekten af fotokatalytiske belægninger i forskellige udemiljøer.

2 Summary

2.1 Background and purpose

Air pollution has significant negative effects on human health, environment, and well-being, having significant socio-economic consequences. The total number of cases of premature deaths due to air pollution is estimated at around 4,600 for in Denmark in 2019 (Ellermann et al., 2021). The health effects related to exposure to nitrogen dioxide (NO₂) result in approximately 360 premature deaths, which makes up almost 8% of all air pollution-related premature deaths (Ellermann et al., 2021).

Limit values have been set for NO₂, the annual average concentration limit was exceeded at measuring stations in busy streets in Copenhagen until 2016. Since 2016, no exceedances have been measured, and in 2019, the annual average value was about 20% below the limit value (Ellermann et al., 2021).

One possible solution to further improve urban air quality is photocatalytic reduction of nitrogen oxides (NO_x). The active substance in photocatalytic reduction is titanium dioxide (TiO₂), which, once embedded or applied as a coating to surfaces, can convert NO_x to nitrate in a catalytic process. Nitrate is a solid which is deposited on the coating and leached by precipitation.

The use of photocatalytic surfaces is an example of a tool that reduces air pollution. It is therefore a tool that is not source-based, i.e. it does not reduce the actual emission from e.g. a car, but instead reduces the content of outdoor air afterwards (Jensen et al., 2020).

Nitrogen oxides consist of nitrogen monoxide (NO) and NO₂, where NO₂ constitutes the harmful component to health. In the outdoor air, NO is in an equilibrium with ozone (O₃) and NO₂ under the influence of solar radiation and temperature. NO can thus be converted to NO₂ in reaction with O₃ (Reaction 1), and NO₂ can be divided via photolysis into NO and a free oxygen atom (O) (Reaction 2), after which O₃ is also recovered via reaction between O and the oxygen in the air, O₂ (Reaction 3) (Stockwell et al., 2012).



In a street with NO_x emissions from traffic, about 10-15% of NO_x emissions will be in the form of NO₂ and the rest NO (Carslaw et al., 2016). The presence of O₃ will convert part of the emitted NO to NO₂. In relatively busy streets, this conversion to NO₂ was previously limited by the presence of O₃, so that much of the NO was not converted to NO₂. In the past, it has been the case that in relation to reducing NO₂ in the outdoor air in cities, the ability of photocatalytic coatings to reduce NO₂ was therefore far more important than their ability to lead to a reduction of NO. When this no longer applies, it is because the NO_x concentrations in the Danish cities have gradually been reduced sufficiently that there is usually enough O₃ in the air to convert the emitted NO

from the traffic in the city street to NO_2 . This means that reductions in NO will also lead to a reduction in NO_2 in most cases.

NO_x is converted over time in the atmosphere to nitric acid and ends up as nitrate in particulate form. This is done by nitric acid being taken up on the surface of existing particles in the atmosphere, or it is done by gas-phase reactions between nitric acid and ammonia. Nitrate is contained in a large proportion of air particles with a diameter below $2.5\text{ }\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$), and $\text{PM}_{2.5}$ makes the largest contribution to the overall health effects of air pollution.

As the conversion from gaseous air pollution to particles in the atmosphere takes time, the emission of NO_x in e.g. a city lead to the formation of nitrate far from the city, and similarly, a reduction of NO_x in the city will not lead to a reduction in health effects related to particles in the city itself, but rather far from the city where the emissions took place; it can e.g. be in other cities. On the other hand, a decrease in local NO_2 naturally means a reduction in health effects related to NO_2 .

In relation to large-scale effects, seen on a large geographical scale - for example at European level, NO_x also contributes to the formation of O_3 in the atmosphere, and O_3 also has health effects. However, it is relatively complex, as the emissions of NO_x also reduce O_3 , in the city itself, where the emissions take place.

The potential effect of photocatalytic coatings is thus reduction of NO_x in outdoor air in streets and cities, and reduction of $\text{PM}_{2.5}$ on a larger geographical scale.

Many studies have been performed on the effect of photocatalytic coatings, but the results are contradictory and there are still many unanswered questions. This report provides a summary of the results of scientific articles that have examined the effect of photocatalytic coatings. This work has primarily focused on field studies, where the results have been used to assess the effect of photocatalytic coatings on air quality.

The results are also reported in a review article published in a peer-reviewed international journal ([Russell et al., 2021](#)).

2.2 Method

To assess the effect of photocatalytic coatings, an extensive literature search has been performed. Scientific articles have been identified in the *Web of Science* and *Scopus* from 2005 to 2020 by direct searches on the keywords: "photocatalytic surfaces", "photocatalytic materials", "ambient air NO_x removal", and " TiO_2 ". Furthermore, the publication lists of selected authors, who has worked in the field, was reviewed as well as the reference lists from a number of key articles. The articles examined are divided into two main categories; laboratory studies and field studies. Thereafter, the studies are divided according to their main focus within the following categories:

Laboratory studies examining:

- Improvements to the photocatalytic materials
- Impact of physical parameters on photocatalytic efficiency
- The durability of the photocatalytic material and its effect

Field studies examining the effect on air quality of the following:

- Photocatalytic coatings on horizontal surfaces (e.g. streets and pavements)
- Photocatalytic coatings on vertical surfaces (e.g. walls and facades)
- Photocatalytic coatings in semi-enclosed areas (e.g. tunnels and car parks)

In this report, the main focus is on the field studies, as the goal is to assess the effect of the photocatalytic coatings on air quality in the real world, in the outdoor environment. This is in contrast to the laboratory studies, which are mainly performed under conditions that are unrealistic for real outdoor environments.

The report is thus based on 115 scientific papers, which deal with laboratory studies, field studies, computational studies, review papers and studies that combine all of the aforementioned.

2.3 The effect of photocatalytic coatings for air purification

Photocatalytic materials and coatings are an active area of research where improvements in selectivity and activity continue to be explored. Field studies give very different results for the effect of the photocatalytic coatings on air quality. Many studies have observed insignificant reductions in NO_x . In contrast, other but fewer studies observed reductions of up to 80% in the concentration of NO_x in the air near the photocatalytic coating. Under realistic, standardized conditions, the available field studies show that photocatalytic materials used in a street space can be re-evaluated to have an upper limit of about 4% removal efficiency in daytime hours and 2% or less if diurnal averages are considered.

Studies have generally shown that the photocatalytic materials reduce NO more efficiently than NO_2 . When all factors have been considered, there are no convincing results for documentation of significant NO_2 removal. The studies that report a reduction in NO_x are most often driven by the reduction in NO and not the reduction in the more harmful NO_2 . In addition, it has been shown in many studies that the use of unmodified TiO_2 , for example, reference materials P25 (Evonik Degussa), will typically result in a production of NO_2 when NO is introduced on the surface. This has also been confirmed in field studies, for example, in Folli et al. (2015), where the total NO_x reduction was 30%, while insignificant changes were seen in the NO_2 concentration.

A crucial point in assessing the effect of the photocatalytic materials is the durability of the photocatalytic effect. The durability of the effect has been studied, but many of the durability studies do not quantify clear changes in effect over time or exposure. Instead only some removal is shown after a longer exposure period. From the available studies, which make quantitative comparisons of performance before and after exposure to NO_x in the laboratory or before and after installation in the field, it is clear that durability is a problem for the photocatalytic materials. It is shown that their lifespan is in months rather than years, and in some cases days. There are short-term losses of performance, which is mainly due to nitrate buildup, which is at least partially reversible, e.g. through nitrate removal by precipitation or road cleaning. There are also long-term, irreversible losses due to wear and tear and poisoning. Poisoning refers to chemical compounds causing permanent damage, thus preventing the photocatalytic material from functioning properly.

There is generally great uncertainty about the performance of photocatalytic materials across the field studies examined. This can be partly attributed to the lack of standardized protocols and the use of various photocatalytic materials and underlying materials. Based on the studies investigated, there is insufficient evidence that the photocatalytic materials can have a long-term effect on the improvement of air quality with regard to the reduction of NO_x in outdoor environments. This is due to uncertainties regarding:

- The surface must be sufficiently active under outdoor conditions to continuously reduce the concentration of NO_x. The outdoor conditions may include high relative humidity, low concentration levels of the pollutant components, high wind speed and low light intensities, which are unfavorable conditions for photocatalytic reduction of NO_x.
- The durability of the surface is sufficient to withstand outdoor conditions without losing significant losses of photocatalytic activity.
- The surface area to volume ratio is large enough so that enough air comes into contact with the surface, thus ensuring a significant NO_x reduction.
- The photocatalytic process does not form by-products that could potentially degrade air quality.

The reason for the mixed results is partly the lack of protocol or standardization of the field studies. Therefore, the studies are difficult to compare as many are performed with different methods and different materials with or without modifications. The main differences are:

- The distance between the photocatalytic material and the area where the pollutant concentrations are measured.
- Different photocatalytic materials and surfaces.
- The length of the study and time resolution.
- Surface area to volume ratio at the test site.
- Meteorological conditions.
- Errors in method, for example, by comparing an 'active' area with a control area where the areas are not directly comparable.

Recent laboratory studies are more directly comparable as many are performed using the same ISO protocols. Approximately half of the laboratory studies examined are performed under an ISO protocol, the remainder being performed under a wide variety of test and quantification methods, which makes them difficult to compare. However, it should be mentioned that the ISO protocol is not optimal for comparison with field studies, as it is based on an initial concentration of 1 ppm NO, which is unrealistic for outdoor conditions where the NO concentration is much lower (typically 10 to 50 ppb), i.e. a factor of 100 to 20 lower. If accurate, standardized field tests are performed with new and improved materials, then it is more likely that the implementation of photocatalytic surfaces in the urban environment will be possible based on a consensus on the effect the photocatalytic coatings can have on air quality.

It has been shown in both laboratory and field studies that physical parameters such as temperature, relative humidity, solar radiation and airflow/wind speed are of great importance for efficiency. This means that in colder, more

humid and cloudy climates or areas with higher wind speeds, the photocatalytic materials will be less efficient. These are meteorological conditions that characterize Denmark.

The transition from documenting removal efficiency in laboratories to documenting efficacy for a specific area is a complicated process as a large number of known and unknown parameters are involved. Therefore, more studies are still needed that perform the experiments on a larger scale following improved standardized methods to demonstrate the effectiveness of the materials under realistic conditions, and assess the durability of the photocatalytic coatings over time.

Additional problems with the photocatalytic materials are related to deactivation, production of harmful by-products (such as nitric acid and O_3), the release of TiO_2 particles and conversion of NO to the more harmful NO_2 . However, many studies have developed and investigated modifications to the photocatalytic materials to improve performance, including selectivity, activity, longevity, and greater absorption in visible light. It has been shown that in specific cases, e.g. tunnels (Table 2.1), where the surface area to volume ratio is huge and the UV radiation can be controlled and increased, then there can be a reduction of NO_x of 20% in the air in the tunnel compared to before the application. However, it has also been shown that heavily polluted environments (such as a heavily trafficked tunnel) can deactivate the photocatalytic materials relatively quickly.

Table 2.1. Studies examining the efficiency of photocatalytic materials in tunnels and a parking garage. More details are shown in Table 6 in Russell et al. (2021).

Location	Unit	Light intensity	Reduction	SA/V ratio	REF
Umberto Tunnel, Italy	Comparison with air quality monitoring station in the city and before and after application	UV-Vis = 20 W m^{-2}	23% (NO_x); 'real' effect > 50% (NO_x)	0.23 m^{-1}	Guerrini et al., 2012
Koningstunnel, The Netherlands	Comparison between the start and end of the test area and nitrate accumulation strips	UV-A = 1.6 W m^{-2}	20% (NO)	-	Kerrod et al., 2004
Leopold II Tunnel, Belgium	NO_x removal normalised with $NO_x:CO_2$ ratio, comparison of measurements before and after application, up and downwind of active section and in active section with UV on and off	1 W m^{-2} (wall) 0.6 W m^{-2} (ceiling)	< 2% (NO_x)	0.4 m^{-1}	Gallus et al., 2015A
Parking house, France	Difference between start and end concentration	1 W m^{-2}	0.09 to $0.16 \mu\text{g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (NO_2)	0.35 m^{-1}	Maggos et al., 2007

2.4 Photocatalytic coatings as a tool for air purification

Although low NO_x reductions are generally reported across field studies, photocatalytic coatings cannot be depreciated as they are relatively inexpensive to implement.

So far, however, there is a fundamental problem with photocatalytic coatings as a tool, the effect is very modest, very variable and, above all, uncertain. For the vast majority of other tools, there is not the same uncertainty as to how large the effect of the tool is.

Finally, there is great uncertainty about how durable a given NO_x reducing effect is over a longer period of time, which has practical significance for using the instrument, and assessment of the significance for health effects and derived effect on the economy.

In connection with an assessment of the use of photocatalytic coatings as tools, the technology should be compared with other methods to improve the air quality in the urban environment. Some of the things that should be weighed are the following:

- An advantage of photocatalytic coatings compared to many other instruments is that they can be implemented relatively quickly, where most other instruments take longer to implement. On the other hand, there are problems with the durability of the effect of the photocatalytic agents, which is not the case for most other types of agents.
- Photocatalytic coatings have the potential to reduce NO_x in a street space but do not reduce greenhouse gases such as CO₂, whereas other means, such as electrification of road transport do. This may speak in favor of using other means rather than photocatalytic coatings if both air pollution and climate are to be addressed.

All in all, it is assessed that today there is no consistent knowledge base, which documents that catalytic coatings can be considered as an effective tool for improving the air quality of NO_x in the outdoor environment.

Future research should focus on improving the efficiency of the photocatalytic coatings against both NO and NO₂, as well as the durability of the effect. Furthermore, the focus should be on developing laboratory methods that come as close to the conditions in the outdoor environment as possible, so that it becomes possible on the basis of these to give realistic assessments of the effect in the outdoor environment. In addition, models should be developed that can assess the effect of photocatalytic coatings in different outdoor environments.

3 Metode

I det følgende beskrives den metode, som DCE har anvendt i litteratursøgningen af artikler om fotoaktive overflader til fjernelse af NO_x i udeluft. I analysen af litteraturen foretages ikke en vurdering af selve den fotokatalytiske teknologi, men alene en vurdering af dens betydning i form af fjernelse af blandt andet NO_x og eventuelt dannelse af skadelige biprodukter.

Der er en generel enighed om, at TiO₂ kan oxidere NO_x fotokatalytisk, når det exciteres af UV-lys under kontrollerede laboratorieforhold, men effektiviteten afhænger af det fotokatalytiske materiale, overfladematerialet samt de gældende testbetingelser. Derfor vil denne rapport sammenfatte nyere og relevante laboratorieundersøgelser, men hovedfokus for rapporten er resultater fra feltundersøgelser, der vedrører om overfladerne kan give betydelig NO_x-fjernelse under virkelige forhold i udemiljøer. I dette område er der ikke en generel enighed, da der af lignende studier rapporteres meget varierende fjernelseseffektiviteter, ubetydelige reduktioner af NO_x, reduktion af NO_x på over 80% ift. et kontrolområde eller stigninger i koncentrationen af NO_x efter anvendelsen af de fotokatalytiske materialer.

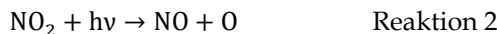
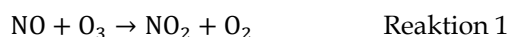
Rapporten blev udført ved først at analysere alle relaterede artikler fra *Web of Science* database fra 2017 og fremefter ved hjælp af følgende nøgleord: "photocatalytic surfaces", "photocatalytic materials", "ambient air NO_x removal" og "TiO₂". Efter analyse af artiklerne blev det konkluderet, at dette ikke indeholdt et tilstrækkeligt antal feltundersøgelser, og søgningen blev udvidet til at omfatte alle artikler fra *Web of Science* - og *Scopus*-databaser fra 2005 og frem, der matchede nøgleordene. Referencelisterne fra de udvalgte artikler, publikationslisterne fra udvalgte forfattere samt artikler, som citerede nøgleartiklerne, blev derefter gennemgået manuelt for at identificere relevante referencer. Oprindeligt var intentionen kun at anvende peer-reviewed internationale artikler, men en række citerede, relevante feltstudier er udgivet i 'grå litteratur' (afhandlinger, tekniske rapporter og konference artikler), og disse feltstudier er ligeledes blevet inddraget i analysen.

Rapportens litteraturliste omfatter 115 referencer, som behandler laboratoriestudier, feltstudier, beregningsstudier, review-artikler samt studier, der kombinerer alt det førnævnte.

4 Fotokatalytisk reduktion

4.1 Baggrund for fotokatalytisk reduktion

Udledninger fra transport spiller en stor rolle for luftkvaliteten. Blandt de helbredsskadelige forureningskomponenter fra trafik er kvælstofoxider (NO_x) bestående af kvælstofdioxid (NO_2) og kvælstofmonooxid (NO), hvor NO_2 er den helbredsskadelige komponent (Stocker et al., 2013). Denne forurening er især et problem i byerne, hvor mange mennesker udsættes for NO_2 . NO_2 omdannes i lungerne til nitrat, nitrit, salpetersyring og salpetersyre, som er luftvejsirriterende, derudover kan NO_2 nedsætte lungefunktionen samt lungernes modstandsevne mod infektioner. NO_x -udledninger opstår ved forbrænding ved høje temperature som f.eks. i en bilmotor. Ved forbrændingen ved høje temperature iltes luftens indhold af frit kvælstof hovedsagelig til NO . For vejtrafik ligger den direkte NO_2 andel af NO_x på omkring 10-15% (Carslaw et al., 2016). På grund af luftens indhold af ozon (O_3) sker der dog hurtigt en videre omdannelse af den forholdsvis ufarlige NO til NO_2 (Reaktion 1). Ved forbrændingen dannes også NO_2 , som betegnes ”direkte NO_2 ”. NO_2 kan via fotolyse deles i NO og et frit iltatom (O) (Reaktion 2), hvorefter O_3 også gendannes via reaktion mellem O og luftens ilt, O_2 (Reaktion 3) (Stockwell et al., 2012). Dermed bidrager NO_x til dannelsen af ozon og partikler i atmosfæren, og derfor kan luftkvaliteten yderligere forværres ud over den direkte helbredseffekt af NO_2 .



Det samlede antal tilfælde af for tidlige dødsfald, som følge af luftforurening er beregnet til omkring 4.600 tilfælde i Danmark i 2019. Helbredseffekten af eksponering for kvælstofdioxid (NO_2) resulterer i omkring 360 tilfælde af for tidlige dødsfald, og udgør således knap 8% af alle for tidlige dødsfald relateret til luftforurening (Ellermann et al., 2021). Der er altså adskillige grunde til at reducere koncentrationen af NO_2 i bymiljøerne. EU har vedtaget grænseværdier for NO_2 i udeluft, som er defineret som hhv. en gennemsnitsværdi og en spidsværdi. NO_2 har en grænseværdi på $40 \mu\text{g m}^{-3}$ (21 ppb) som en gennemsnitlig koncentration over et fuldt kalenderår og $200 \mu\text{g m}^{-3}$ (104 ppb) som en gennemsnitlig koncentration over én time, som kun må overskrides 18 gange på et år som timeværdi. Den 19. højeste time må således ikke overskride $200 \mu\text{g m}^{-3}$ (Directive 1999/30/EC; Directive 2008/50/EC; WHO, 2006). Grænseværdien for årsmiddelværdien for NO_2 var igennem en årrække frem til 2016 overskredet på målestationer i trafikerede gader i København (Ellermann et al., 2021).

Mulige reduktionsmetoder omfatter reduktion af NO_x ved at mindske udledningerne fra kilderne ved at efterbehandle udstødningen fra køretøjerne, skifte til elektroniske køretøjer eller ved adfærdsændring, hvor en stigende del af befolkningen cykler eller tager offentlig transport. Disse metoder kan dog have høje omkostninger og effekten kan være langsom (Environmental Industries Commission, 2015). En anden mulig reduktionsmetode er anvendelsen af fotokatalytiske overflader, som er en ikke-kildebaseret tilgang, hvor

det er selve udeluften som renses (Byrne et al., 2018). Disse overflader kan være mange typer materialer, men mest almindelige er asfalt eller beton, hvor titaniumdioxid (TiO_2) enten er iblandet eller sprøjtet på, eller maling som indeholder TiO_2 og kan blive påført mure, tunneler eller andre vertikale overflader (Cassar et al., 1997; Murata et al., 1996).

Fotokatalytisk reduktion af NO_x fremhæves som en mulig løsning for både private virksomheder og myndigheder på grund af brugervenlighed, øjeblikkelig virkning og relativt lave omkostninger sammenlignet med andre virkemidler. Desuden kan de fotokatalytiske aktive overflader potentielt være effektive til at behandle NO_x -udledninger fra trafik, da de kan placeres tæt på kilden på overfladen af for eksempel fortove og veje (Chen et al., 2009). Et stort antal produkter markedsføres som effektive til at reducere koncentrationen af NO_x , men den videnskabelige litteratur viser meget blandende resultater, specielt for udendørs anvendelse af fotokatalytiske overflader.

Der er fortsat mange ubesvarede spørgsmål i forhold til fotokatalytiske overflader. Man kan diskutere, om det er bedre med en fjernelse ved kilden frem for fjernelse af forurening efter udledning, som det f.eks. er tilfældet med fotokatalytiske belægninger. Endvidere er det usikkert, hvorvidt de fotokatalytiske processer danner skadelige biprodukter såsom salpetersyring og formaldehyd, om de konverterer NO til NO_2 uden eller med begrænset fjernelse, hvor stor holdbarheden er af materialerne, samt om tilstrækkelige mængder luft rammer overfladerne, så der sker en betydelig reduktion af NO_x/NO_2 (Gandolfo et al., 2015).

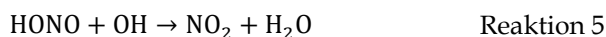
I tillæg til de NO_x -reducerende egenskaber anvendes TiO_2 også kommercielt inden for fødevarerindustrien, i kosmetik, i maling og generelt til belægning af overflader på bygninger på grund af belægningens selvrensende effekt. Når UV-lyset rammer overfladen med TiO_2 -belægning, så dannes stærkt reaktive radikaler, der kan nedbryde fedt og bakterier på overfladen under dannelse af kuldioxid (CO_2) og vand. Ud over at være fotokatalytisk aktiv, bliver TiO_2 -belægningen under UV-belysning mere hydrofil, hvilket betyder, at vand på overfladen vil lægge sig som en tynd film frem for som dråber på overfladen. Dette anvendes f.eks. til dugfri sidespejle.

4.2 Princippet i fotokatalytisk reduktion

Fotokatalytiske materialer er et felt i hurtig udvikling, der spås stort potentiale, og ifølge nogle kilder anses som en lovende metode til blandt andet reduktion af NO_x -koncentrationer (Renz et al., 1921). Den NO_x -reducerende effekt i belægningsoverfladen er baseret på TiO_2 , der under påvirkning af lys kan omdanne NO_x til nitrat (NO_3^-). TiO_2 fungerer udelukkende som katalysator i processen, og belægningen bliver derfor ikke forbrugt over tid. Den dannende nitrat formodes at blive udvasket med regnvand. Den fotokatalytiske nedbrydning af NO_x sker, når det fotokatalytiske materiale rammes af lys med en bølglængde under 400 nm, dvs. UV-lys. Dette UV-lys 'aktiverer' den fotoaktive TiO_2 -belægning på overfladen af materialet. Efterfølgende bliver forureningskomponenterne oxideret og udfælder på overfladen af materialet. De udfældede forbindelser fjernes fra overfladen under regn eller vaskes aktivt af med vand (Sopyan et al., 1996).

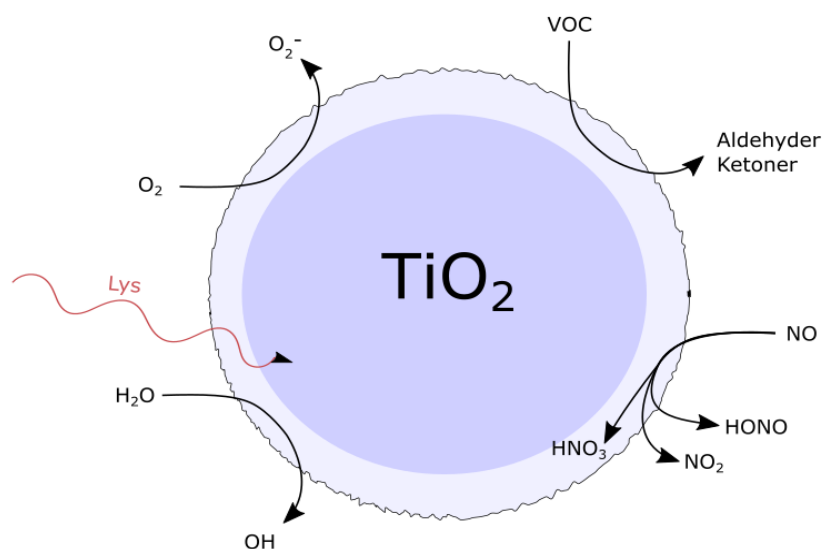
Den eksakte mekanisme for den fotokemiske oxidation af NO er diskuteret i adskillige studier (Schneider et al., 2014; Chen et al., 2012; Nakata et al., 2012), hvoraf de fleste foreslår, at den fotokatalytiske omdannelse af NO foregår ved en overfladereaktion mellem NO og en oxiderende forbindelse adsorberet på

overfladen af materialet (Dillert et al., 2012). UV-lys (i UV-A spektret) er nødvendig til at aktivere fotokatalysatoren (Monks 2016). Den adsorberede oxiderende forbindelse kan være et hydroxyl radikal (OH), som danner salpetersyring (HONO) (Reaktion 4), og efterfølgende NO₂ (Reaktion 5) som også oxideres af hydroxylradikalet resulterende i salpetersyre (HNO₃) (Reaktion 6), som udfælder til nitrat, når det kommer i kontakt med vand (Beeldens et al., 2008; Chen et al., 2009; Ohama et al., 2011). Hvis det faste HNO₃ når at akkumulere på overfladen, kan det mindske den fotokatalytiske effektivitet.



Når NO-oxidationen sker langsomt, f.eks. under forekomst af høj luftfugtighed (RH > 70%), kan NO₂ frigøres, før det omdannes til HNO₃. NO₂ kan også udledes via tilbagereaktion af opbygget nitrat (Patzsch et al., 2017).

Andre reaktionsveje er også mulige, f.eks. kan der ske en direkte oxidation af NO to HNO₃ ved reaktion med hydroperoxylradikalet (HO₂) (Laufs et al., 2010; Commission 2017). Adskillige studier, som har undersøgt NO-oxidationen i udendørs luft med umodificeret TiO₂, har vist, at der kan dannes uønskede sideprodukter udover NO₂ såsom HONO, H₂O₂, N₂O og O₃ (Monge et al., 2010A; Langridge et al 2009; Beaumont et al., 2009). Disse sideprodukter er enten direkte skadelige for luftkvaliteten, forhindrer reduktionen af NO_x og/eller bidrager til ozonproduktion (Monge et al., 2010B). Siden TiO₂-overfladen ikke er selektiv til reaktionen med NO_x, kan de forskellige producerede radikaler reagere med andre forureningskomponenter, som er tilstede i udendørsmiljøer, og danne uønskede biprodukter. For eksempel vil oxidationen af ammoniak resultere i frigivelsen af HONO, og oxidationen af VOC'er vil lede til aldehyder, som kan forurene overfladen med luftvejsirriterende stoffer og måske samtidig forhindre reduktionen af NO_x. Dette komplicerer vurderingen af effekten af overfladen til forbedring af luftkvaliteten. Princippet i fotokatalytisk reduktion med dets mulige produkter er illustreret på Figur 4.1.



Figur 4.1. Illustration af princippet i fotokatalytisk reduktion med dets mulige produkter.

Reduktionen af NO_x og dermed effektiviteten af de fotokatalytiske materialer afhænger af de fysiokemiske samt produktrelaterede parametre. Gennem et godt kendskab til virkningen af de fotokatalytiske materialer, og hvordan fysiokemiske parametre påvirker disse materialer, så kan forbedringer til aktiviteten af overfladerne udvikles. Hovedområderne til forbedringen er selektiviteten af NO-oxidationen, aktiviteten i det synlige område af lys, modstand over for forgiftning og forbedring af holdbarheden. Studier har vist, at det er muligt at et skifte absorptionen til det synlige område af lys, og dermed forbedre den fotokatalytiske aktivitet udendørs ([Papailias et al., 2017](#); [Papoulis et al., 2019](#)). Dette er blandt andet opnået ved doping med metaller og ikke-metaller, modifikationer af overfladen og af det fotokatalytiske materialer samt metoden, hvormed det fotokatalytiske materiale er implementeret eller påført ([Martinez-Oviedo et al., 2020](#)).

Disse forskellige forbedringer har dog ikke ført til publicering af studier, der rykker ved det samlede billede af disse belægnings effektivitet som NO_x -fjernende virkemiddel til luftforurening i bygader.

5 Effekter af katalytisk reduktion

Den undersøgte litteratur kan groft kategoriseres i laboratorie- og feltstudier. Laboratoriestudierne undersøger hovedsagligt nye modificeringer til de anvendte materialer eller studerer effekten af fysiske parametre, hvorimod feltstudierne er forsøgt anvendt til at dokumentere effekten af de fotokatalytiske overflader, når de anvendes i den virkelige verden udendørs. I dette kapitel listes de undersøgte artikler afhængigt af deres formål, hvor første halvdel af kapitlet behandler laboratoriestudierne, og anden halvdel behandler feltstudierne. Nogle studier indeholder både laboratorie- og feltkomponenter og er hovedsagelig inkluderet i det afsnit, hvor det virker mest relevant. De analyserede laboratoriestudier er kategoriseret efter om de primært behandler: (1) påvirkningen af fysiske parametre, (2) modificeringer eller (3) holdbarheden af de fotokatalytiske materialer. Derefter gennemgås feltstudierne, som er opdelt efter hvor de fotokatalytiske overflader er anvendt: (1) horisontale overflader, (2) vertikale overflader eller (3) halvlukkede områder som for eksempel tunneler og parkeringshuse.

5.1 Laboratoriestudier

Forskellige laboratoriestudier er udført for at studere effekten af fotokatalytiske materialer under forskellige specifikke forhold. For at sammenligne studierne er det vigtigt, at de er udført under tilsvarende betingelser, eller at det i det mindste fremgår, ved hvilke betingelser eksperimenterne er udført, så dette kan tages i betragtning ved sammenligningen (Ohama et al., 2011). Der eksisterer forskellige metoder til at bestemme effekten af fotokatalytiske materialer, men ISO-protokollen 22197-1:2007 er specifikt udviklet til at bestemme effekten af et fotokatalytisk materiale i forhold til NO-reduktion (ISO 22197-1). Ved denne metode føres en luftstrøm (3 L min^{-1}) med en koncentration af NO på 1 ppm hen over en fotokatalytisk prøve ($49.5 \pm 0.5 \text{ mm} \times 99.5 \pm 0.5 \text{ mm}$), samtidig med at der lyses med en UV-lampe (10 W m^{-2}). Derefter måles koncentrationen af NO_x ved luftstrømmens udgang, og den procentvise reduktion bestemmes. Desuden er før-behandlingen af prøven vigtig for at opnå reproducerbare resultater, og afhænger hovedsageligt af materialet hvor i eller på det fotokatalytiske materiale er påført. Omtrent halvdelen af laboratoriestudierne anvender denne protokol, hvor effekten af de fotokatalytiske materialer (evt. inkl. modificeringer) sammenlignes med referencematerialer, såsom P25 (Evonik Degussa). Et mindre antal studier anvender den lignende protokol Japanese Standards Association (JSA) standard JIS R 1701-1:2004 (Motohashi et al., 2011).

Effekten af en fotokatalytiske overflade er oftest bestemt ved en fjernelseseffektivitet, beregnet som

$$r = \left(1 - \frac{C_{\text{slut}}}{C_{\text{start}}}\right) \cdot 100 \quad (4)$$

hvor r er fjernelseseffektiviteten, C_{start} er startkoncentrationen, og C_{slut} er slutkoncentrationen efter interaktionen med overfladen har fundet sted. Denne fremgangsmåde vanskeliggør sammenligninger på tværs af studier, da bestemmelsen er relativ, og effekten afhænger af både anvendt materiale og eksperimentets betingelser. Derfor kan fjernelseseffektiviteter kun sammenlig-

nes direkte, hvis studierne er udført under præcis ensartede betingelser. Derudover er denne fjernelseseffektivitet kun defineret med hensyn til koncentrationen af NO, NO₂ eller NO_x, hvilket kan give meget forskellige resultater afhængigt af hvilken forureningskomponent, der undersøges. Derfor er det vigtigt at differentiere mellem aktivitet (samlet konvertering) og selektiviteten af konverteringen mod nitrat på overfladen i modsætning til konverteringen mellem NO og NO_x eller NO_y forbindelser. NO_y forbindelser er kvælstofoxider bestående af NO, NO_x og deres reaktionsprodukter. Mange laboratoriestudier rapporterer, at NO er konverteret til andre forbindelser, men dette fjerner ikke nødvendigvis NO_x eller forbedrer luftkvaliteten. Studier har også opgivet effekten som en fjernelse i stof pr. tid og pr. areal (mg h⁻¹ m⁻²), hvilket gør studierne mere sammenlignelige, men samtidig også gør forståelsen af resultaterne mindre intuitiv.

5.1.1 Fysiske parametre

Det er muligt, at en forbedret effekt af fotokatalytiske materialer kan opnås gennem kendskab til, hvordan fysiske parametre påvirker den fotokatalytiske proces. Eksperimenter med ændringer af disse faktorer er fundamentet til en general vurdering af de fotokatalytiske materiales anvendelighed. Tabel 5.1 opsummerer resultater fra laboratoriestudier, hvor diverse faktorer er undersøgt. Overordnet er der generel enighed om, at relativ fugtighed, luftstrømningshastighed, lysintensitet og startkoncentration af forureningskomponenten påvirker effektivitet og selektivitet af fotokatalytiske materialer signifikant. Det er ligeledes evident fra studierne, at kontakttiden, som er kontrolleret af overfladearealet og strømningshastigheden, og tilstedeværelsen af andre forureningskomponenter såsom VOC'er, kan påvirke effekten. Derimod ses varierende resultater, når det gælder temperaturens påvirkning på effekten, hvor hovedparten af studierne ikke tilskriver denne parameter stor betydning. I det følgende gives en kort sammenfatning af de påvirkende faktorer betydning baseret på de undersøgte studier.

Tabel 5.1. Studier der har undersøgt de fysiske parametres påvirkning af effekten af fotokatalytiske materialer. For flere detaljer se Tabel 1 i Russell et al. (2021).

Materiale	Fjernelse	Kommentar	REF
N-400	15% (5-10% NP-400); 70% (20% NP-400) (NO)	I = 10 W m ⁻² , T = 25°C og RF = 50%	Rhee et al. (2018)*
Protectam FN2	75 µmol m ⁻² h ⁻¹ (NO); 50 µmol m ⁻² h ⁻¹ (NO ₂)	I = 1,0 mW m ⁻² , T = 25°C og RF = 50%	Zouzelka et al. (2017)*
Italcementi, TX-Active	< 2% (NO _x)	I = 0,6 til 1,6 W m ⁻² og RF = 70 til 90%	Gallus et al. (2015)
0.59 wt% TiO ₂	39% (NO) under optimale forhold	I = 10 W m ⁻² , T = 25°C og RF = 50%	Ballari et al. (2013)*
TiO ₂ nanopartikler	31 til 55% (NO _x)	Afhængig af flow, RF og I	Hassan et al. (2013)
Mørtel med TiO ₂	24 til 69 mg h ⁻¹ m ⁻²	RF = 30 til 70% og I = 10 til 40 W m ⁻²	de Melo et al. (2012)
Anatase TiO ₂	15 til 50% (NO _x)	I = 5,8 W m ⁻² , T = 25°C og RF = 0 til 75%	Martinez et al. (2011)
Beton med TiO ₂	Produktion af NO ₂	I = 2 til 11 W m ⁻² og RF = 10 til 70%	Ballari et al. (2011)
Brolægning med TiO ₂	0 til 68,4% (NO)	I = 0 til 15 W m ⁻² og RF = 10 til 80%	Hüsken et al. (2009)

* ISO-standard

Relativ fugtighed

Påvirkningen af relativ fugtighed afhænger i høj grad af typen af anvendt produkt og materialeoverflade, som det er iblandet eller påført. Der er rapporteret et lineært fald i fjernelseseffektiviteten af NO_x , når den relative fugtighed stiger mellem 10% til 80% (Hüsken et al., 2009; de Melo et al., 2012). Dette kan for eksempel ses i Hassan et al. (2013), hvor fjernelseseffektiviteten af NO_x faldt fra 85% til under 10%, når den relative fugtighed steg fra 20% til 80%. Der er ligeledes dokumenteret en reduktion af selektivitet ved høj relativ fugtighed ($> 70\%$), hvilket blandt andet kan resultere i en produktion af NO_2 (Ballari et al., 2011; Folli et al., 2015). Derudover kan det fotokatalytiske materiale deaktiveres ved en høj relativ fugtighed, da vandet adsorberes på overfladen og derved forhindrer reaktion med forureningskomponenter (Zouzelka et al., 2017).

Strømningshastighed og opholdstid

Strømningshastigheden og den deraf afledte opholdstid af den forurenende luft i kontakt med den aktive overflade kan variere, da vindhastighed såvel som vindretning ændrer sig meget over tid. En svagere strømning over overfladen vil således resultere i forøget kontakttid mellem det forurenede luft og overfladen af det fotokatalytiske materiale, hvilket sandsynligvis forøger effekten (Hassan et al., 2013; de Melo et al., 2012). Eksempelvis rapporterer Hüsken et al. (2009), at fjernelseseffektiviteten stiger fra 22% til 67%, når strømmingen falder fra 5 til 1 L min^{-1} . For feltstudier er strømmingen defineret ved vindretning og vindhastighed.

Lysintensitet

Lysintensiteten kan have stor betydning for effekten af fotokatalytiske materialer. Baseret på den fotokatalytiske proces af umodificeret TiO_2 er lys med bølglængde i UV-A området det mest egnede lys til aktivering af overfladen (Ballari et al., 2011; Hassan et al., 2013). Imidlertid er ikke kun bølglængden en faktor for systemets effekt; også lysintensiteten (eller bestrålingen) påvirker nedbrydningshastigheden (de Melo et al., 2012; Peral et al., 1992). Ifølge Herrmann et al. (2007) bør stigning i fotokatalytisk aktivitet som følge af lysintensitet opdeles i området over og under 250 W m^{-2} , hvor effekten under denne lysintensitet vokser lineært, mens den over denne lysintensitet vokser med kvadratroden af lysintensiteten. Derimod finder Lim et al. (2000), at overgangen fra lineær til ikke-lineær sammenhæng sker allerede ved $10\text{--}20 \text{ W m}^{-2}$. Værdien for overgangen fra lineær til ikke-lineær sammenhæng defineres af Obee og Brown (1995), som en solækvivalent. En forklaring af de to forskellige områder gives af Jacoby et al. (1995). Gallus et al. (2015B) understreger, at hvis niveauet af stråling i det forurenede miljø er under 4 W m^{-2} , så kan akkumuleringen af forurenende stoffer på det fotokatalytiske materiales overflade resultere i en deaktivering af materialet.

Startkoncentration

Der er betydelig sammenhæng mellem startkoncentrationen af forureningskomponenten og fjernelseseffektiviteten. Når startkoncentrationen stiger, vil fjernelseseffektiviteten falde betydeligt (Hüsken et al., 2009; Herrmann et al., 2007). Martinez et al. (2011) har bl.a. vist, hvordan stigningen i startkoncentrationen af NO fra 100 til 2.000 ppb, resulterede i et fald i fjernelseseffektiviteten af NO_x fra 44% til 14%, samtidig med at NO_2 -produktionen steg, hvilket gav en fjernelseseffektivitet af NO_2 på -20% ved 2.000 ppb NO . Det skal dog nævnes, at niveauerne på 2.000 ppb NO mange gange overstiger de niveauer, som man finder i udemiljøet f.eks. i bygader.

Andre forureningskomponenter

Tilstedeværelsen af andre forureningskomponenter såsom VOC'er kan ligeledes påvirke effekten af fotokatalytiske materialer. Dette er dog ikke særligt velbeskrevet i laboratoriestudier, og det skyldes sandsynligvis, at det er vanskeligt at fremstille de nøjagtige blandinger af forurenende stoffer m.h.p. at repræsentere varierede udemiljøer. Derudover kan det være svært at adskille effekten af medforurenende stoffer fra andre faktorer.

I feltstudier, hvor effektiviteten er markant anderledes end effektiviteten bestemt fra laboratoriet, bliver det ofte forklaret ud fra høje VOC-niveauer (Chen et al., 2011; Maggos et al., 2007). Der er blevet vist i studier omhandlende indendørs luftrensning, at VOC'er interagerer og kan fjernes af fotokatalytiske materialer (Byrne et al., 2018; Peral et al., 1992; Auvinen et al., 2008). Fotokatalytiske materialer for indendørs luftrensning er ikke i fokus i denne rapport, men de benævnte studier fremhæver, at disse overflader ikke er inerte til VOC'er, og at en forøget koncentration af VOC muligvis forhindrer fjernelse af NO_x (Ao et al., 2003; Ao et al., 2004). Et andet problem relateret til interaktionen mellem VOC'er og overfladen af det fotokatalytiske materiale er muligheden for dannelsen af skadelige biprodukter såsom diverse aldehyder og ketoner. Disse stoffer kan være direkte skadelige for luftkvaliteten, da mange af dem er kræftfremkaldende, og indirekte, da de kan bidrage til dannelsen af ozon og fotokemisk smog.

Temperatur

Der er relativt få studier om temperaturens påvirkning på effektiviteten, og dem der er giver modstridende resultater. Dette skyldes blandt andet, at det kan være vanskeligt at bestemme, om hvorvidt ændringen af effektiviteten skyldes en ændring i temperaturen eller andre faktorer. For eksempel er det rapporteret af Chen et al. (2011), at det fotokatalytiske materiale ikke var effektivt under forhøjede temperaturer, dog kunne dette også skyldes andre faktorer, som ændrede sig under feltstudiet.

5.1.2 Forbedringer af de fotokatalytiske materialer

Udviklingen af de fotokatalytiske materialer er et aktivt forskningsområde, og mange forskellige metoder undersøges med det formål at forbedre materialernes effektivitet. Generelt kan metoderne kategoriseres som enten doping af TiO₂ eller optimering af det underliggende materiale samt metoden, som inkorporerer det fotokatalytiske materiale. Hovedområderne, som skal forbedres, er blandt andet selektiviteten ift. nitrat, højere aktivitet under synligt lys, forhindring af deaktivering og bedre holdbarhed. Eftersom den fotokatalytiske aktivitet kun sker på overfladen af TiO₂, er den fotokatalytiske kapacitet afhængig af overfladearealet og dets struktur. Tabel 5.2 opsummerer studier, som undersøger forbedringer af de fotokatalytiske materialer.

Doping

TiO₂ kan dopes med både metaller og ikke-metaller, hvor ædelmetaller, metaloxider og kulstof (C) er de mest brugte. Doping har i vid udstrækning haft til formål at modificere TiO₂, så det får en højere effektivitet under synligt lys. Generelt har der været omfattende forskning i dette felt, hvor der er undersøgt doping med for eksempel jern (Martinez-Oviedo et al., 2020; Ma et al., 2015), kobber (Martinez-Oviedo et al., 2020), tin (Martinez-Oviedo et al., 2019), zink (Zhao et al., 2008), zink-svovl (Papoulis et al., 2019), guld-kvælstof (Luna et al., 2019), aluminiumoxid (Soylu et al., 2014), platin (Hu et al., 2015), platin / guld (Hernández Rodríguez et al., 2017), palladium (Fujiwara et al., 2016, 2017 og 2018), sølv (Xu et al., 2017), kulstofnitrid (Ma et al., 2016;

Papailias et al., 2017), grafen (Trapalis et al., 2016), tin og cerium/mangan-grafen (Lu et al., 2015) og mineraler fra ler (Todorova et al., 2014). Martinez-Oviedo et al. (2019) og (2020) har sammenfattet mange af disse studier i tabeller. Stofferne kan inkorporeres i de fotokatalytiske materialer via forskellige metoder. Specielt dannelsen af nanoklynger bestående af den dopede forbindelse på overfladen er attraktiv, da der dermed bruges en minimal mængde.

Mange af laboratoriestudierne har lovende resultater for dopet TiO_2 , men kun en lille del af de modificerede materialer har været anvendt i feltstudier. Dette skyldes, at mange af dem er nyligt udviklede samt at doping med blandt andet ædelmetaller som palladium, platin, guld og sølv, gør de fotokatalytiske materialer dyrere og dermed ikke brugbare på større skala. Derimod hvis dannelsen af nanoklynger eller spredning af atomerne over overfladen giver tilfredsstillende resultater, vil dette være en mulighed for at opnå det bedste forhold mellem overfladetilgængeligheden og omkostningerne (Fujiwara et al., 2017). Doping med materialer, som findes i større mængder, som for eksempel jern eller kulstof, vil dog stadig (hvis det virker) være et bedre alternativ. Laboratorieundersøgelser har bekræftet fordelene ved kulstofdoping, herunder forbedringer af tabet af selektivitet typisk set ved høj luftfugtighed og høje koncentrationer af de forurenende stoffer (Ao et al., 2004). Kulstofdopet TiO_2 blev anvendt i feltstudierne af Ballari et al. (2013) og Fan et al. (2017), som er nogle af de eneste feltstudier, som anvender dopet TiO_2 . Det var dog kun Ballari et al., som fandt en betydelig fjernelseseffektivitet.

Overfladematerialet

Materialet, som det fotokatalytiske produkt er påført eller inkorporeret i, har stor betydning for den samlede effektivitet. Dette betyder, at det samme fotokatalytiske materiale kan opføre sig markant anderledes alt afhængigt af, hvad det er påført på, og hvordan det er påført (Martinez et al., 2011; Hüskén et al., 2009). Optimeringer af overfladematerialet er oftest relateret til holdbarheden, overfladearealet, porøsitet, aktivitet og selektivitet. Overfladen kan påvirke aktiviteten ved at have en ru overflade, der forbedrer aflejringsskistigheden. Overfladematerialet har en stor betydning for selektiviteten, og med det optimale materiale kan NO_2 -produktionen under NO -oxidationen blive stoppet (Kaja et al., 2019). For eksempel kan beton og zeolitter produceres med en porestørrelse i en størrelsesorden, så den eventuelt produceret NO_2 kan adsorberes i porerne (Tawari et al., 2016; Gauvin et al., 2018). Overfladematerialets pH-værdi kan også ændres ved brug af forskellige aggregatblandinger og med additiver såsom kalk, aluminiumoxid og kalciumkarbonat. Ved at gøre overfladen mere basisk, øges oxidation af NO_2 til nitrat og forbedrer dermed selektiviteten (Papailias et al., 2017). I disse henseender er beton bedre end asfalt og langt bedre end glas (Jiménez-Relinque et al., 2019).

Inkorporations metoden er ligeledes en vigtig parameter at tage i betragtning ved fremstillingen af de fotokatalytiske overflader. Jiménez-Relinque et al. (2019) viste betydelige tab af aktivitet for emulsioner på asfalt i forhold til cementopslæmninger på asfalt og TiO_2 inkorporeret i betonfliser. Hüskén et al. (2009) undersøgte hvordan brugen af suspensioner og finere TiO_2 -partikler kunne forbedre aktiviteten.

Tabel 5.2. Studier som undersøger forbedringer af de fotokatalytiske materialer. For flere detaljer se Tabel 3 i Russell et al. (2021).

Materiale	Δ Aktivitet	Kommentar	REF
BiOX mørtel i forhold til P25	BiOX = 7,6% (NO); 4% (NO ₂) P25 = 4,3% (NO); 1% (NO ₂)	Selektivitet BiOX = 83% Selektivitet P25 = 24%	Nava-Núñez et al. (2020)*
Blåt TiO ₂ Blåt jern-TiO ₂ Blåt kobber TiO ₂ P25	NO-oxidation: Blåt TiO ₂ = 54,6% Blåt jern-TiO ₂ = 70% Blåt kobber TiO ₂ = 57,7% P25 = 35%	NO ₂ -selektivitet: Blåt TiO ₂ = 21,7% Blåt jern-TiO ₂ = 11,7% Blåt kobber-TiO ₂ = 4,3% P25 = 36,1%	Martinez-Oviedo et al. (2020)*
BiOBr/BiOI	'Forøget'	Stort overfladeareal	Shi et al. (2019)
Silica-TiO ₂ ; P25; KRONOClean 7000 TiO ₂	Silica forbedrer aktiviteten efter karbonisering	Forbedring af aktivitet og selektivitet efter karbonisering	Kaja et al. (2019)*
Kulstofnitrid-TiO ₂	37,5 til 227,3 μmol m ⁻² h ⁻¹ (NO _x)		Yang et al. (2019)
KRONOClean 7050 TiO ₂	360% (NO _x) sammenlignet med normal beton		Jin et al. (2019)*
Blår tin-TiO ₂ i forhold til P25	Blå tin-TiO ₂ = 72% (NO _x) P25 = 42% (NO _x)	Produktion af NO ₂ : Blå tin-TiO ₂ = 29,4% P25 = 125,2 %	Martinez-Oviedo et al. (2019)*
Forskellige produkter med TiO ₂	Større fjernelse i beton end asfalt. RF har stor påvirkning	RFs påvirkning afhænger af hygroskopiciteten af materialet	Jiménez-Relinque et al. (2019)
CNTs/RGO-TiO ₂	1,5 × fjernelse af ikke-modificeret TiO ₂		Huang et al. (2018)
Kulstof-TiO ₂ i forhold til P25	For 2 g m ⁻² efter 3 timer: Kulstof-TiO ₂ = 90% (NO _x) P25 = 55% (NO _x)		Fan et al. (2017)*
Jern og vanadium-TiO ₂	Jern giver bedre resultater end vanadium	Høj NO-selektivitet (>60%).	Pérez-Nicolás et al. (2017)
Palladium-TiO ₂	10 × fjernelse med 1wt% Pd relativt til P25		Fujiwara et al. (2017)*
Evonik med kulstofnitrid og kalciumkarbonat	5 × fjernelse end ikke-modificeret TiO ₂ under synligt lys	Kalciumkarbonat reducerer NO ₂ -produktion. Absorption tættere på det synlige område	Papailias et al. (2017)*
Zeolit-TiO ₂ i forhold til TiO ₂ og P25	Zeolit-TiO ₂ = 41% (NO) TiO ₂ = 32% (NO) P25 = 45% (NO)	NO ₂ -selektivitet: Zeolit-TiO ₂ = 19%; P25 = 65%. Zeolit gør overfladen mere tilgængelig og fungerer som HNO ₃ -reservoir	Tawari et al. (2016)*
Jernoxid-TiO ₂	Mindre aktiviteten for jernoxid-TiO ₂ end P25	Selektivitet: Jernoxid-TiO ₂ = 63 %; P25 = 25%	Balbuena et al. (2016)
Anatase, Evonik W740X på glas og mørtel	Højere aktivitet på mørtel end glas	Lavere selektivitet på glas end mørtel, og på mørtlen bliver produceret NO ₂ absorberet	Martinez et al. (2011)
Kulstof-TiO ₂	Forøget fjernelse for kulstof-TiO ₂ sammenlignet med TiO ₂	Jo mere ru overflade og finere pulver, jo større fjernelse	Hüsken et al. (2009)

* ISO-standard

5.1.3 Holdbarheden af fotokatalytisk effekt

Helt afgørende i forhold til vurdering af effekten af fotokatalytiske materialer er holdbarheden af den fotokatalytiske effekt. Der er en blanding af laboratorie- og feltstudier, som har undersøgt dette, hvor de mest omfattende omfatter en laboratoriedel udført før og efter (Gallus et al., 2015; de Melo et al., 2012) eller samtidig (Jiménez-Relinque et al., 2019) med feltstudiet, for at bestemme ændringen af effekten over tid. Den samlede holdbarhed af de fotokatalytiske

materialer afhænger af diverse faktorer, ud over selve den aktive fotokatalytiske komponent, da de bidrager til overfladens samlede aktivitet. Disse inkluderer både den strukturelle holdbarhed af materialet, typen og vægtprocenten af det fotokatalytiske materiale, overfladehårdheden, pH-værdien, porøsiteten og mikrostrukturen af materialet, samt hvordan og hvor grundigt det fotokatalytiske materiale er iblandet eller påført.

Holdbarheden undersøges på forskellige måder; enten i en laboratorietest, hvor fotokatalysatoren på overfladen udsættes for en accelereret slitage, eller i felttestninger, hvor effektiviteten måles over tid. Optimalt set burde begge testtyper undersøges, når et fotokatalytisk materiale testes. Felttests giver sandsynligvis det mest sande billede af holdbarheden af den fotokatalytiske effekt, da der er flere parametre, som kan påvirke effekten.

Overfladens fysiske form har stor betydning for tilgængeligheden af overfladen for oxidation, samt hvor stor en del af mellemproduktet NO_2 , som frigives eller adsorberes (Poon og Cheung 2007; Gauvin et al., 2018). For eksempel vil calciumoxidet i betonoverflader over tid reagere med CO_2 i atmosfæren og danne calciumcarbonat. Dette kan ændre pH-værdien, overfladearealet og porøsiteten, og dermed ændre det fotokatalytiske materiales effekt (Kaja et al., 2019).

Inkorporationsmetoden af det fotokatalytiske materiale påvirker også holdbarheden. For det første skal fotokatalysatoren kunne udsættes for de forurenede stoffer sammen med tilstedeværelsen af vand, ilt og lys for at de fotokatalytiske redoxreaktioner kan finde sted. For det andet er en asfalt/betonbelagt vej normalt udsat for barske betingelser med trafik og naturlig aflejring fra vej og vind, så vedhæftningen mellem fotokatalysatoren og asfaltoverfladen er udsat for store påvirkninger. For det tredje er der af sikkerhedsmæssige grunde strenge krav til fysiske egenskaber ved asfaltveje, blandt andet friktion, elasticitet, anti-revne egenskaber og endda farven. Introduktionen af en fotokatalysator må ikke forringe disse egenskaber (Fan et al., 2018).

Den mest simple inkorporationsmetode er at blande katalysatoren direkte ind i asfalt/betonblandingen før belægningen lægges. Selvom denne metode er nem at implementere, så er det meste af det fotokatalytiske materiale dækket og er ude af stand til at fungere på grund af fraværet af lys, hvilket resulterer i en lav omkostningseffektivitet.

Alternativt kan et lag af fotokatalytisk materiale iblandet for eksempel mørtel lægges som et lag oven på asfalt/betonoverfladen. Denne metode er relativt nem at implementere og mere omkostningseffektiv, da fotokatalysatoren på overfladen er mere tilgængelig og dermed effektiv. Der er dog risiko for, at såfremt laget er forskelligt fra asfalt/betonbelægningen, så kan der opstå revner på grund af forskelle i termiske ekspansioner, hvilket vil forværre holdbarheden. En anden fordel ved de to ovennævnte metoder er, at på grund af slitage af overfladen vil nye TiO_2 -holdige overflader blive frigivet løbende og sikre en langvarig fotokatalytisk effektivitet.

En tredje strategi er, at sprøjte fotokatalysatoren direkte på overfladen. Denne løsning har den højeste aktivitet, da de fleste af fotokatalysatorpartiklerne udsættes for det omgivende miljø. En stor udfordring er dog at styrke bindingen mellem fotokatalysatorpartiklerne og overfladen. På grund af slitage fra trafik og naturlig forvitring kan katalysatorerne blive slidt af, hvilket resulterer i en dårlig holdbarhed af NO_x -reduktionseffektiviteten (Fan et al., 2018).

For at bestemme den mest holdbare inkorporationsmetode skal der tages højde for, hvor de fotokatalytiske materialer skal anvendes, da det er de aktuelle forhold, såsom koncentrationen af forureningskomponenterne og slidagehastigheden, som bestemmer holdbarheden. For eksempel slides overflader hurtigere, hvis de anvendes som en del af en vej frem for til fortove, cykelstier eller maling (de Melo et al., 2012; Gallus et al., 2015A).

I laboratoriet kan holdbarheden af den fotokatalytiske belægning undersøges med en accelereret slidtest (Hassan et al., 2013). Hassan et al. observerede et gennemsnitligt fald i fjernelseseffektiviteten af NO_x på 68% efter 20.000 cykler. Denne slidage er sandsynligvis overdreven i forhold til, hvad der ville forekomme naturligt, ikke desto mindre er slidage kun én af flere faktorer, som bidrager til tabet af effektivitet.

Det er vigtigt, at der skelnes mellem midlertidigt tab af effektivitet versus permanent tab af effektivitet. Det er vist, at effektiviteten falder betydeligt efter en signifikant eksponering med NO_x, men effekten kan genvindes ved at vaske nitraterne af overfladen. Derimod vil tabet af effekt pga. slidage eller forgiftning være permanent (Boonen et al., 2015; Chen et al., 2011). Tabel 5.3 sammenfatter studier, som undersøger holdbarheden af den fotokatalytiske effekt. Der er listet både laboratoriestudier og feltstudier, og det kan ses, at der er brugt en række forskellige metoder og materialer samt testperioder, hvilket har ledt til meget forskellige resultater. På tværs af studierne ses dog en reduceret aktivitet af de fotokatalytiske materialer over tid, og at levetid er i en størrelsesorden af måneder snarere end år.

Tabel 5.3. Studier som undersøger holdbarheden af fotokatalytiske materialer. For flere detaljer se Tabel 2 i Russell et al. (2021).

Materiale	Setup	Tid målt	Δ Aktivitet	Kommentar	REF
TiO ₂	Kirkemure	16 år	Stadig aktiv	Kirkegeometri og lokale vejforhold	Cardellicchio et al. (2019)
TiO ₂ (P25)	Reaktor	18 timer	32% aktivitet mistet	Danner HNO ₃ og NO ₃ ⁻	Araña et al. (2019)
TiO ₂	Cykelsti	7 år	4 til 45% mindre aktivitet	Absorption af dannet NO ₃ på overfladen	Witkowski et al. (2019)
BiOBr/BiOI	Reaktor	6 timer	Ubetydelig ændring	Absorption af dannet NO ₃ på overfladen	Shi et al. (2019)
Asfalt og beton med TiO ₂	Reaktor	5 måneder	50% aktivitet efter 2,5 måneder	Slid på belægningerne	Osborn et al. (2014)
Beton med 0,59 wt% TiO ₂	Blokke på en vej	2,5 måneder	Ingen aktivitet efter 1,5 måneder	Jordaflejring. Slid af belægning fra køretøjer og vej	Ballari et al. (2013)
Asfaltbelægning med TiO ₂	Accelereret slidtest	20.000 cykler	68% mindre fjernelse af NO _x	Tortur test	Hassan et al. (2013)
Beton med TiO ₂	Reaktor	-	Reduceret aktivitet	Regenerer aktivitet ved at vaske med (H ₂ O)	Chen et al. (2011)

5.2 Feltstudier

En række feltstudier er udført for at demonstrere effekten af fotokatalytiske materialer under 'reelle' forhold. Der kan være stor variation mellem effekten af et fotokatalytisk materiale i en laboratorietest sammenlignet med effekten af et materiale anvendt i felten. I felten er der ekstra parametre, som kan påvirke den fotokatalytiske proces, deriblandt trafik, gadekonfigurationen, vindhastighed, lysintensitet og relativ fugtighed. De undersøgte studier er kategoriseret baseret efter, hvor de fotokatalytiske materialer er anvendt. Dette

har resulteret i tre overordnede kategorier, som er (1) horisontale overflader, hvor det fotokatalytiske materiale er i eller på vejoverfladen (f.eks. betonblokke eller asfalt), (2) vertikale overflader, hvor fotokatalytisk maling påføres omkringliggende bygninger eller barrierer, og (3) halvt-lukkede områder, som hovedsageligt er tunneller og parkeringshuse.

5.2.1 Horisontale overflader

Potentialet for de fotokatalytiske aktive materialer i forhold til reduktion af luftforurening fra trafik er undersøgt i en række feltstudier. Materialerne har mulighed for at komme tæt på forureningskilden, da de kan anvendes på overfladen af for eksempel fortove og bygningsmaterialer (Chen et al., 2009). I forhold til trafikemissioner er det vigtigt at udstødningsgasserne forbliver i kontakt med den aktive overflade så længe som muligt. Derudover påvirker gadekonfigurationen, hastigheden af trafikken, vindretningen og vindhastigheden den endelige fjernelseseffektivitet af for eksempel NO₂. Studierne, hvori de fotokatalytiske materialer er anvendt på veje og lignende, er meget forskellige og svært sammenlignelige. De er udført i gadeslugter, kunstige gadeslugter, brolægninger med mere. Studier som undersøger effektiviteten af fotokatalytiske materialer på horisontale overflader er samlet i Tabel 5.4 og opsummeret nedenfor.

Jiménez-Relinque et al., 2019 (Spanien)

Dette studie har til formål at udvikle et mobilt apparat, som er valideret i et ISO-standardiseret laboratorium, til at evaluere den fotokatalytiske aktivitet af materialer anvendt i felten. Dermed kan betydningen af mange af de ukontrollerede faktorer i felten kvantificeres. I modsætning til de andre feltstudier kvantificerer Jiménez-Relinque et al. ikke de fotokatalytiske materials påvirkning på udendørs NO_x-koncentrationer; i stedet gives et kvantitativt bud på ændringen i effekten af en overfalde over tid samt påvirkningen af de aktuelle udendørs betingelser. Dette er også forsøgt af Suarez et al. i 2014.

Jiménez-Relinque et al. testede ni fotokatalytiske materialer over 17 måneder. Resultaterne viste, at materialer, der hører til samme type fotokatalytisk produkt og underliggende materiale, opfører sig på samme måde. Et betydeligt tab i effekten blev observeret for asfalt med sprøjtebelagt TiO₂, hvorimod asfalt og beton med iblandet TiO₂ havde en relativt konstant aktivitet over tid. Variationen i aktiviteten over perioden var stærkt korreleret med fugtigheden i asfalten/betonen, som afhænger af fugtighedsniveauet de foregående dage. Dette blev kvantificeret til 28 dage for asfalt og kun 3 dage for beton.

Fan et al., 2018 (Kina)

I 2018 undersøgte Fan et al. NO_x-fjernelseseffektiviteten af asfalt, som var påsprøjtet kulstofdopet TiO₂. Først blev materialet undersøgt i et kammer (ikke udført mht. en ISO-protokol), hvor det blev sammenlignet med det konventionelle P25. Det blev observeret, at efter tre timer havde kulstofdopet TiO₂ fjernet 88% af NO_x, hvorimod P25 kun havde fjernet 50%. Derefter blev materialet testet i felten. En 30 meter lang asfalteret gade blev ligeligt opdelt i et kontrolområde og et område som blev gjort aktiv med kulstofdopet TiO₂. Gaden var placeret langt fra normal trafik for at undgå forstyrrelser. Testen blev udført i løbet af solrige dage, og to køretøjer blev kørt frem og tilbage som forureningskilder. Resultaterne viste, at NO_x-koncentrationerne var betydeligt lavere over det aktive område sammenlignet med kontrolområdet, dog blev der ikke set en betydelig ændring i koncentrationen af NO₂. Det er ikke nævnt af Fan et al., hvor langt målingsinstrumentet er fra overfladen af gaden. Fan et al. observerede slitage på overfladen efter kun to dages slid fra køretøjerne og

for at forbedre holdbarheden, blev overfladen varmebehandlet. Forbedringen med denne behandling blev dog ikke kvantificeret.

Folli et al., 2015 (Danmark)

Folli et al., 2015 undersøgte en fotokatalytisk brolægning på en gade i København. Den ene side af gaden blev belagt med en fotokatalytisk belægning, hvor de øverste 10 mm af belægningen bestod af beton blandet med TiO_2 , og den anden side var belagt med almindelig beton. I de første to måneder af feltstudiet blev NO_x -koncentrationen undersøgt uden anvendelsen af fotokatalytiske materialer, hvilket fungerede som en kontroltest, og efter det fotokatalytiske materiale blev påført, blev 14 måneder undersøgt. Der blev observeret en gennemsnitlig (dag og nat) NO-reduktion på 22% i sommermånederne, hvilket nåede op på 45% ved middagstid, resulterende i en fjernelseseffektivitet af NO_x på 30%. Derimod blev der ikke registreret nogen betydelig reduktion i NO_2 . Det blev nævnt, at forskellene i de meteorologiske forhold samt trafiktætheden ved de to forskellige områder potentielt set kunne resultere i de forskellige NO-resultater, især i dagstimerne.

Gallus et al., 2015 (Italien)

Som en del af PhotoPAQ projektet i 2015 undersøgte Gallus et al. effektiviteten af et fotokatalytisk materiale til fjernelsen af NO_x , VOC, O_3 og partikler i en modelgadeslugt. Der blev bygget to gadeslugter med samme dimensioner ($5 \times 5 \times 53$ meter), hvor den ene fungerede som kontrol og den anden indeholdte det aktive fotokatalytiske materiale. De to gadeslugter blev sammenlignet dag og nat for at kvantificere den fotokatalytiske aktivitet. Der blev udført laboratorietest af materialet før installationen i felten. Disse test var ikke udført i henhold til en ISO-protokol, men blev derimod udført under realistiske udendørsbetingelser. Laboratorieresultaterne viste, at materialet var effektivt til at fjerne NO og NO_2 , men feltresultaterne viste ingen betydelig reduktion af hverken NO_x eller de andre forureningskomponenter.

Gallus et al. beregnede en øvre grænse af fjernelsen af NO_x på under 2%. På grund af mistanken om passivering, som er observeret i andre undersøgelser udført i forurenede miljøer (Boonen et al., 2015; Ballari et al., 2013), blev materialer testet i laboratoriet efter anvendelsen i felten. Der blev dog ikke set et tab i effektivitet efter feltundersøgelsen, hvilket også var forventet, siden materialet kun havde været eksponeret i relativt kort tid (3 uger), og koncentrationerne af de forurenende stoffer var lavere end i de førnævnte feltstudier. Den lave fjernelseseffektivitet kunne heller ikke forklares ud fra overfladeareal til volumenforholdet, da modelgadeslugten havde et relativt højt overfladeareal til volumenforhold ($0,6 \text{ m}^{-1}$).

Ballari et al., 2013 (Holland)

I 2013 i Holland undersøgte Ballari et al. betonblokke, hvor de øverste fem millimeter var blandet med TiO_2 . Studiet omfattede en vej, som blev delt i to, hvor den ene ende blev brolagt med fotokatalytisk beton (150 meter) og den anden ende med almindelig beton (100 meter). Studiet blev udført over et år med i alt 26 dages prøvetagning. Ud over NO_x -koncentrationen blev koncentrationen af ozon, temperatur, fugtighed, vindhastighed og -retning, trafikdensitet samt lysintensitet målt. Derudover blev laboratorietests udført før og efter installation i felten. De første tests viste ikke noget betydeligt fald i koncentrationen af NO_x , så et ekstra lag bestående af kulstofdopet TiO_2 blev sprøjtet på vejen for at øge effekten af den fotokatalytiske beton. Derefter viste det aktive område en fjernelseseffektivitet af NO_x på op til 45% under ideelle betingelser (høj lysintensitet og lav relativ fugtighed) og en dagligt gennemsnits-

effektivitet på 19%. Det blev dog observeret, at belægningen mistede sin effektivitet efter cirka to en halv måned, hvilket forklares ud fra slidage fra naturlig forvitring samt køretøjer og aflejrede materialer på overfladen.

Hassan et al., 2013 (USA)

Et lignende feltstudie blev udført af Hassan et al. (2013), hvor asfalt med et sprøjtebelagt lag af TiO_2 blev undersøgt. Dette studie blev udført ved at måle udendørskoncentrationerne i 10 dage, før det fotokatalytiske materiale blev sprøjtet på asfalten. Dermed var forskellen mellem koncentrationer de forskellige dage estimeret til at være reduktionen af NO_x . Der blev observeret en signifikant reduktion i koncentrationen af NO umiddelbart efter påføringen af TiO_2 på asfalten. Målingerne viste dog stor variation på grund af ændringer i vindhastighed, typer af køretøjer, fugtighed og temperatur. Derudover blev der i løbet af studiet opsamlet nitrater fra den ubehandlede overflade samt overfladen efter påføringen af TiO_2 . Der blev set en højere koncentration af nitrat på den fotokatalytiske overflade, hvilket indikerede den fotokatalytiske oxidation af NO_x .

Chen og Chu 2011 (Kina)

I 2011 undersøgte Chen og Chu effektiviteten af beton med påsprøjtet TiO_2 og kulstofdopet TiO_2 til fjernelsen af NO_x . I laboratoriet blev der observeret høje fjernelseseffektiviteter for både NO (78,2%) og NO_2 (58,5%), men ved gentagelsen af forsøgene faldt fjernelseseffektiviteterne til 42,6% (NO) og 34,3% (NO_2) på grund af opbygning af nitrat. Ved at vaske med vand kunne en del af aktiviteten gendannes til 63,1 (NO) og 43,3% (NO_2). Derudover blev overfladerne kunstigt slidt, og fjernelseseffektiviteterne faldt til 37,4% for NO og 25,8% for NO_2 .

Chen og Chu undersøgte også materialet i felten, hvor en vej blev opdelt i et kontrolområde og et aktivt område med synkroniseret prøveudtagning 0,5 m fra overfladen. Koncentrationerne blev målt over 3 måneder og meteorologiske parametre samt trafikintensitet blev også noteret. De resulterede NO_x -fjernelseseffektiviteter fra feltundersøgelsen var i intervallet 12,4 til 24,1% for de forskellige steder ved kun at inkludere dagstimerne. Denne nedsatte effektivitet tilskrives tilstedeværelsen af VOC'er.

Guerrini og Peccati 2007 (Italien)

En undersøgelse af et fortovej med fotokatalytiske betonblokke blev udført i Italien af Guerrini og Peccati i 2007. Fortovsblokkene blev påført langs en 500 m lang vej, resulterende i et aktivt overfladeareal på 12.000 m^2 . Koncentrationen af NO_x , køretøjsfrekvensen samt meteorologiske parametre blev registreret under feltstudiet, som blev foretaget over to uger: En uge i november 2006 og en uge i januar 2007. Disse blev sammenlignet med målinger fra en referencegade uden fotokatalytisk aktivt materiale, som havde vist tidligere at have lignende NO_x -niveauer. Målinger blev udført ved 0,3, 1 og 1,8 m fra overfladen i de to kampagner. I den første kampagne rapporterer de daglige forskelle i NO_x på 26 til 56% mellem de aktive gader og referencegaderne (målt ved 1 m). I den anden uge registrerede de i gennemsnit (vurderet i dagstimerne fra 8:00 til 18:00) en forskel på 30% (0,3 m fra overfladen) og 20% (1,8 m fra overfladen). Den lavere fjernelseseffektivitet i den anden uge tilskrives ugunstige meteorologiske forhold og tilstedeværelsen af lastbiler.

Tabel 5.4. Studier som undersøger effektiviteten af fotokatalytiske materialer på veje. For flere detaljer se Tabel 4 i Russell et al. (2021).

Lokation	Dimension	Fjernelse (NO _x)	Parametre	Kommentar	REF
Spanien	-	1 to 32%	I, VH, RF	9 materialer testet, og målte nedbrydning af aktivitet over tid	Jiménez-Relinque et al. (2019)
Kina	30 × 3 m	'ubetydelig'	-	NO _x -kilden er to køretøjer. Problemer med selektivitet og holdbarhed	Fan et al. (2018)
Danmark	200 × 5 m	30%	T	NO _x -konvertering falder med RH, stiger med T. Selektivitet er et problem	Folli et al. (2015)
Italien	5 × 5 × 53 m	< 2%	I, VH	OA/V = 0,6 m ⁻¹ . God holdbarhed.	Gallus et al. (2015B)
USA	Vej før og efter anvendelse	< 2 %	RF, I	Måling før og efter anvendelse af det fotokatalytiske materiale	Hassan et al. (2013)
Holland	150 × 5 m	19 to 45%	I, VH, T, RF	Målt ved 5, 30 og 150 cm. Hurtig fald af ydeevne. Ubetydelig fjernelse ved regnvejr	Ballari et al. (2013)
Kina	Vej opdelt i test og kontrol områder	12 to 24%	VH	Høj T og tilstedeværelsen af VOC. Lavere fjernelse underdørs end indendørs. Forskelle i sommer og vinter	Chen og Chu (2011)
Italien	500 m (12.000 m ²)	26 til 66%	VH	UV-A op til 40 W m ⁻² . Analyse beskrevet i Gallus et al. (2015A) og Flassak og Bolte (2012)	Guerrini og Peccati (2007)

5.2.2 Vertikale overflader

De fotokatalytiske materialer kan anvendes på mure, da man dermed kan forhøje forholdet mellem den aktive overflade og volumen. Studier som undersøger effektiviteten af fotokatalytiske materialer på vertikale overflader er samlet i Tabel 5.5 og opsummeret nedenfor.

Kim et al., 2018 (Korea)

Kim et al. (2018) udførte et studie i Korea, hvor TiO₂-maling blev påført støttemuren langs en motorvej. Reduktionen af NO_x-koncentrationen induceret af det fotokatalytiske materiale blev beregnet ved at sammenligne det maledede område med et kontrolområde. Studiet viste en betydelig reduktion af NO_x på 13%. Det skal dog nævnes, at de 13% kun tager højde for den del af dagen, hvor overfladen vil være mest aktiv, det vil sige mellem kl. 12:00 og 15:00. Desuden var prøveudtagningsområdet oven på muren, hvilket sandsynligvis vil vise en større effekt, end hvis prøveudtagningsområdet var 1,5 m fra muren.

Tremper og Green 2016 (England)

I 2016 udførte Tremper og Green et studie i *Artworks Elephant* i London, som havde til formål at forbedre feltstudierne udført af Barratt et al. (2012) og Gallus et al. (2015). I studiet blev NO_x koncentrationen målt før (9 måneder) og efter påføringen af malingen med det fotokatalytiske materiale (6 måneder) i en baggård. Der blev undersøgt en større overflade med fotokatalytisk maling end i Barratt et al. (2012) og et område med større gennemsnitlig NO_x-koncentration blev valgt for at få en mere betydelig reduktion; Der blev dog ikke observeret en betydelig fjernelse af NO₂ eller NO_x.

Dutch Air Quality Innovation program 2010 (Holland)

Formålet for rapporten fra det hollandske luftkvalitetsinnovationsprogram (IPL) ([Dutch Air Quality 2010](#)) er at identificere de bedste metoder til forbedring af luftkvaliteten og opfyldelse af EU-standarder for PM og NO_x. Det er ikke en peer-reviewed rapport, men der beskrives forsøg udført i stor skala af IPL. Den indeholder seks forskellige potentielle metoder til forebyggelse af forurening langs veje, herunder tilføjelse af TiO₂-belagte paneler til eksisterende støjskærme langs en vejbane og en efterfølgende undersøgelse af en porøs barriere designet til reduktion af luftforurening. Der blev ikke observeret nogen signifikant forbedring af luftkvaliteten. Rapporten gennemgår ikke den gennemførte analyse, men der beskrives, hvordan ugunstige meteorologiske forhold og kort kontakttid var ansvarlig for de ubetydelige reduktioner.

Borlaza et al., 2012 (Filippinerne)

I 2009 udførte Borlaza et al. et stort feltforsøg med fotokatalytisk maling (indeholdende 7,5 wt% TiO₂) i og omkring Guadalupe MRT stationen i Manila, Filippinerne, hvor cirka 6.000 m² blev belagt med fotokatalytisk maling. NO_x-koncentrationen blev målt ved atten forskellige områder, hvoraf tretten var belagt med den fotokatalytiske maling, og de resterende fem var dækket med normal maling. De forskellige placeringer havde varierede geometrier samt forskellige eksponering af vind og sollys. Næsten alle stederne var valgt, så de reflekterede den luft, som folk indånder enten som fodgængere, pendlere eller arbejdere. Undersøgelsesområdet var stærkt forurenet med mellem 138.000 og 184.000 køretøjer passerende igennem dagligt, resulterende i cirka 80% af NO_x-emissionerne i Metro Manila. De gennemsnitlige NO₂-niveauer i dette område er 126 µg m⁻³. Det blev vist af Borlaza et al., at de fotokatalytiske belægninger reducerede NO₂-koncentrationen gennemsnitligt 10% (3-25%). I den indendørs parkeringsplads blev der dog observeret en stigning i koncentrationen af NO₂ på 51%.

Maggos et al., 2008 (Frankrig)

I et studie med kunstige gadeslugter i Frankrig udført af Maggos et al. (2008), blev der observeret en betydelig fjernelse af NO_x (36.7 til 82%) for en gadeslugt belagt med TiO₂ sammenlignet med en referencegadeslugt. Studiet har målt et omfattende antal forurenende stoffer (NO, NO_x, SO₂, CO, CO₂ og VOC'er) og meteorologiske parametre (VH, T, RF, VR og lysintensitet). Studiet blev udført med tre forskellige kunstige gadeslugter, som blev bygget ved at placere to mure med to meters afstand. Tre forskellige scenarioer blev undersøgt: (1) Cement med TiO₂, (2) cement uden TiO₂ (kontrol) og (3) ingen cement. På specifikke tidspunkter blev en forureningskilde tilføjet til de kunstige gadeslugter. Koncentrationen af NO_x i den TiO₂ behandlede gadeslugt var 40 til 80% lavere end i kontrollen. Det skal nævnes, at volumen af gadeslugterne er større end en gennemsnitlig gadeslugt, da murene er fem meter høje og 20 meter lange med en relativ lille afstand mellem hinanden. Derfor har studiet fået kritik for at have et overfladeareal til volumenforhold, som er en størrelsesorden højere end de reelle gadeslugter, og dermed ikke repræsenterer et realistisk miljø.

Barratt et al., 2007 (England)

Studiet udført af Barratt et al. (2007) undersøgte en mur på en skole, hvor fotokatalytisk maling var påført. I seks måneder blev den omgivende NO_x-koncentrationen målt 2,5 m fra muren, derefter blev der målt ni måneder efter belægningen af den fotokatalytiske maling var påført. Der blev observeret en reduktion af koncentrationen af NO_x, men denne reduktionen var sammen-

lignelig med reduktionen, som blev observeret om natten. Dermed kunne reduktionen ikke tilskrives anvendelsen af det fotokatalytiske materiale, men er sandsynligvis på grund af sæsonvariationer og ændringer i vindhastighed og retning. Det blev desuden vist via modellering, at en reduktion kun ville være betydelig i et tyndt luftlag tæt på den malede overflade. Hvis koncentrationen var blevet målt tættere på muren, ville de måske have fået et bedre resultat, dog ville det kun være relevant, hvis personer, som gør brug af området, er så tæt på muren.

Desuden udførte Barratt et al. et andet feltstudie i 2012, hvor effektiviteten af maling med inkorporeret TiO_2 blev undersøgt. Dette blev gjort ved at male en vestlig mur (135 m^2) i en baggård, hvor relativt høje NO_x -koncentrationer var observeret. NO_x -koncentrationen blev undersøgt 16 måneder før malingen blev påført, og i 9 måneder efter påføringen. Umiddelbart var der ingen betydelig reduktion. Det blev dog konstateret, at under nordvestlig vind ville luftmasserne være i kontakt med den behandlede overflade i lang nok tid til at en reduktion kunne finde sted. Ved kun at analysere datasættene med koncentrationsniveauerne under nordvestlig vind og tidsperioden fra 6:00 til 24:00 sås en 5 til 10% reduktion af NO_x -koncentrationen.

Tabel 5.5. Studier som undersøger effektiviteten af fotokatalytiske materialer på mure. For flere detaljer se Tabel 5 i Russell et al. (2021).

Lokation	Set up	Fjernelse	Kommentar	REF
Korea	Støttemure ved motorvej	13% i dagstimerne (NO_x)	Mængden af sollys. Målingerne var taget direkte over overfladen.	Kim et al. (2018)
England	Countyrd	Ubetydelig (NO_x)	Ændringer i trafik densitet og sæson.	Tremper et al. (2016)
Holland	Lydbariere ved motorvej	Ubetydelig (NO_x)	Kort kontakt tid og ugunstige meteorologiske forhold	Dutch Air Quality 2010
Filippinerne	Gaudalupe station og indendørs parkeringsplads	10% udendørs; -51% indendørs (NO_2)	Tvilsom kvantiserings-metode af fjernelseseffektiviteterne. UV-lys lavere indendørs end udendørs.	Borlaza et al. (2012)
Frankrig	Mure i kunstig gadeslugt	36 til 82 % (NO_x)	Forskellige vægorienteringer og urealistisk OA/V forhold	Maggos et al. (2008)
England	Baggård	Ubetydelig (NO_x)	Målingslængde og metrologiske påvirkninger	Barratt et al. (2007)

5.2.3 Halvlukkede områder

Halvlukkede områder såsom tunneller og parkeringshuse er lovende områder at teste de fotokatalytiske overflader, da det har potentialet for mere kontrollerede forhold end for eksempel på veje og mure. Der kan tilføjes en stabil lyskilde, som ikke afhænger af metrologiske betingelser, og desuden kan være aktiv om natten, hvilket også vil gøre overfladen effektiv dér. Tunneller, som har et stort overfladeareal til volumenforhold, vil være de bedste kandidater til brugen af fotokatalytiske overflader. Ikke desto mindre har halvlukkede områder også deres egne ulemper, såsom potentialet for hurtig opbygning af forurenende stoffer som partikler og VOC'er, hvilket kan resultere i en deaktivering af overfladerne. Derudover vil regnvand ikke være tilstede, hvilket fungerer som en rensning af overfladen ved at fjerne akkumulerede nitrater. Tabel 5.6 sammenfatter studier, som undersøger fotokatalytiske materialer i halvlukkede områder. Resultaterne fra de undersøgte studier reflekterer blandingen af konkurrerende faktorer, hvor effektiviteten for fjernelsen af de forurenende stoffer ses i intervallet fra en ubetydelig reduktion til 23%.

Guerrini 2012 -- Umberto Tunnel (Italien)

Et feltstudie blev udført i Umberto tunnelen af Guerrini (2012), hvor der blev målt NO_x , trafikdensitet, lysintensitet, vindhastighed og andre meteorologiske parametre som relativ fugtighed, temperatur og tryk, på hverdage fra 8:00 til 16:00. NO_x -koncentrationen blev målt en meter fra overfladen i indgangen og i midten af tunnelen. For at vurdere fjernelseseffektiviteten sammenlignes målingerne fra midten af tunnelen før og efter de fotokatalytiske materialer blev anvendt. Derudover sammenlignes med målinger fra officielle målestationer i byen. To lag af fotokatalytisk cement blev sprøjtet på et område (9.000 m^2) inde i tunnelen. Desuden blev en UV-lampe installeret (20 W m^{-2}). Eksperimenter udført i laboratoriet (ikke ISO-protokol) havde vist, at disse belægninger kunne reducere koncentrationen af NO_x op til 90%. Der blev observeret en 23% absolut gennemsnitlig reduktion af koncentrationen af NO_x og 19% absolut gennemsnitlig reduktion af NO_2 . Ved at korrigere for ændringer i koncentrationsniveauer registreret på de officielle målestationer i byen blev der observeret en effektivitet på over 50%. Dette studie rapporterer den højeste effektivitet af de fotokatalytiske materialer anvendt i tunneller.

Kerrod og McIntyre 2004 -- Kroningstunnel (Holland)

Kerrod og McIntyre udførte et feltstudie i Kroningstunnelen i Hague, Holland, hvor et 150 m område (både vægge og loft) af en 650 m lang tunnel blev belagt med TiO_2 og belyst med UV-stråling. Denne rapport er produceret af CRISTAL og er ikke peer-reviewed. Imidlertid er der både undersøgt NO_x før og efter påføringen af det fotokatalytiske materiale samt RF, T, VH og frekvensen af køretøjer gennem tunnelen. Feltforsøget viste, at de fotokatalytiske belægninger reducerede NO -niveauer med 20%, men viste ingen mærkbar reduktion i NO_2 . Desuden blev akkumuleret nitrat målt på strimler anbragt i tunnelen, og ud fra dette blev det estimeret at mellem 10 og 55% af NO blev reduceret, hvilket også stemte overens med studiets målinger. Forfatterne nævner, at det er vanskelige at bestemme påvirkningen af det fotokatalytiske materiale, når NO_x -koncentrationen er lav til at starte med.

Gallus et al., 2015 -- Leopold II Tunnel (Belgien)

Et studie blev udført i Leopold II tunnelen i Brussels, Belgien, fra juni 2011 til januar 2013. Testningen er nøjagtigt beskrevet i Boonen et al. (2015) og analysen er detaljeret beskrevet i Gallus et al. (2015A) og (2015B). Et fotokatalytisk cementbaseret belægningsmateriale blev påført væggene og loftet (ca. 2.700 m^2) af en tunnelsektion på cirka 160 m i længden, ledende til byens centrum. Der blev anvendt en række forskellige enheder til at kvantificere effektiviteten af den fotokatalytiske overflade. Disse enheder inkluderer (1) måling af NO_x i begge ender af testområdet før og efter anvendelsen af materialet, (2) måling ud fra vindretningen i tunnelen, (3) måling med og uden tændt UV-lys, når vinden kommer fra en retning og (4) normering relativt i forhold til koncentrationen af CO_2 . Derudover, var der udført laboratoriestudier ifølge ISO-protokollen 22197-1:2007 (ISO 22197-1:2007) for at undersøge deaktiveringen af overfladen (Boonen et al., 2015). I modsætning til laboratorieresultaterne blev der ikke observeret nogen betydelig reduktion af NO_x i tunnelen.

Der er brugt den samme fotokatalytiske maling som i Umberto Tunnelen. Imidlertid ses meget forskellige resultater i de to studier med en absolut reduktion af NO_x på omkring 20% i Umberto tunnelen og en ubetydelig reduktion i Leopold II tunnelen. Resultaterne fra Leopold Tunnelen er forklaret ud fra høj vindhastighed (op til 3 m s^{-1}), middel UV-stråling ($1,6 \text{ W m}^{-2}$) og høj relativ fugtighed (70 til 90%) samtidig med en deaktivering af overfladen af de fotokatalytiske materialer. Deaktiveringen blev også illustreret i laboratoriet og var sandsynligvis forårsaget af tilstedeværelsen af VOC'er, sod og støv. Desuden viste laboratorieresultaterne, at de fotokatalytiske belægninger var

blevet oversvømmet af NO_x . Aktiviteten af disse belægninger kunne imidlertid genvindes ved (1) udsættelse for UV-lys i flere dage, eller (2) vask med vand. Ved at behandle tunnelen som en flowreaktor og bruge optagelseskoeficienterne fra laboratorietesten blev den øvre grænse af fjernelseseffektiviteten beregnet til 0,4% under de faktiske betingelser. Det blev beregnet, at en reduktion på 20% for NO ville være mulig, hvis studiet var udført under optimale betingelser og uden deaktivering.

Maggos et al., 2007 – Parkeringshus (Frankrig)

Fotokatalytisk maling blev testet i større skala i et parkeringshus. UV-A lamper med intensiteten fra 0,01 til 0,47 mW cm^{-2} blev installeret, og 320 m^2 loft blev dækket med maling indeholdende TiO_2 . Det lukkede område blev eksponeret af udstødningsgasser, og efter en ligevægt blev opnået blev lamperne tændt. Reduktionen blev ikke beregnet ud fra en standard som for eksempel en flowreaktor, og derfor er resultaterne besværlige at sammenligne med andre. Generelt viste resultaterne, at modeller, som er baseret på laboratorieresultater, overestimerer effektiviteten af den aktuelle test, hvilket kan være på grund af hæmning af overfladen af blandt andet VOC'er, som var til stede på parkeringspladsen men ikke i laboratoriet.

Tabel 5.6. Studier som undersøger effektiviteten af fotokatalytiske materialer i tunneller og et parkeringshus. For flere detaljer se Tabel 6 i Russell et al. (2021).

Lokation	Enhed	Lysintensitet	Reduktion	AO/V ratio	REF
Umberto Tunnel, Italien	Sammenligning med målestationer i byen og koncentrationen før og efter anvendelse	UV-Vis = 20 W m^{-2}	23% (NO_x); 'reel' effekt > 50% (NO_x)	0,23 m^{-1}	Guerrini et al. (2012)
Koningstunnel, Holland	Sammenligning mellem starten og slutningen af prøveområdet og nitrat akkumuleringsstrip	UV-A = 1,6 W m^{-2}	20% (NO)	-	Kerrod et al. (2004)
Leopold II Tunnel, Belgien	NO_x -fjernelse normeret med NO_x : CO_2 forhold, sammenligning af målinger før og efter anvendelse, med og mod vinden af det aktive område og med og uden UV-lys	1 W m^{-2} (væg) 0,6 W m^{-2} (loft)	< 2% (NO_x)	0,4 m^{-1}	Gallus et al. (2015A)
Parkeringshus, Frankrig	Forskel mellem start- og slutkoncentrationen	1 W m^{-2}	0,09 til 0,16 $\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (NO_2)	0,35 m^{-1}	Maggos et al. (2007)

6 Diskussion

6.1 Opsummering af feltstudier

I de seneste to årtier er der udført studier omhandlede fotokatalytiske belægninger til forbedring af luftkvaliteten i bymiljøet. En væsentlig del af studierne måler ikke effektiviteten i overensstemmelse med en ISO-protokol, og der blev i nogle studier observeret og diskuteret produktion af NO₂. Nogle studier var grundige og målte effektiviteten ud fra en ISO-protokol og en række metrologiske parameter såsom relativ fugtighed, lysintensiteter, strømningshastigheder samt NO- til NO₂-forholdet og koncentrationer af ekstra forureningskomponenter som ozon. Der skal dog nævnes, at de fleste studier ikke målte holdbarheden af de fotokatalytiske belægninger, eller om skadelige bi-produkter som salpetersyring og ozon blev dannet.

6.1.1 Horisontale overflader

Otte ud af de atten undersøgte feltstudier drejede sig om fotokatalytiske belægninger, som var blevet påført veje og fortove. Materialet var enten sprøjtet på overfladen eller inkorporeret. Inkorporationen af det fotokatalytiske materiale sikrer, at selv efter slitage fra trafik og vejr kan TiO₂ være tilstede på overfladen og opretholde den fotokatalytiske aktivitet ([Cassar et al., 1997](#); [Murata et al., 1996](#)).

Studierne udført af Fan et al., 2018 (Kina), Folli et al., 2015 (Danmark), Ballari et al., 2013 (Holland), Chen og Chu 2011 (Kina) samt Guerrini og Peccati 2007 (Italien) havde lignende studiedesign, hvor den undersøgte vej blev opdelt i et kontrolområde og et aktivt område, hvilket kaldes en splittest. Det skal dog nævnes, at selvom Folli et al. havde et splittest design, så blev målinger for kontrol og test ikke gennemført samtidigt. Folli et al., og Fan et al., observerede betydelige reduktioner af NO_x men ingen betydelig reduktion af NO₂, hvorimod Ballari et al., Chen og Chu samt Guerrini og Peccati rapporterede en gennemsnitlig daglig reduktion af NO_x på henholdsvis 19, 12,4 til 24,1 og 26 til 66%, men de nævner ikke, om en reduktion af NO₂ fandt sted.

I Guerrini og Peccati 2007 rapporteres en betydelig reduktion af NO_x-koncentrationen. Dog kan der sættes spørgsmålstegn ved resultaterne. Studiedesignet er tvivlsomt på grund af målingen af NO_x tæt på den fotokatalytiske overflade (0,3, 1 og 1,8 m) og den betydelige afstand mellem de aktive områder og kontrol området, hvilket giver større usikkerhed som følge af forskelle i forureningskilder og dermed udledning og spredning ([Gallus et al., 2015B](#)). NO_x-reduktion blev estimeret af Bolte og Flassak i 2012 ([Bolte og Flassak 2012](#); [Flassak 2012](#)), under hensyntagen til forskellene mellem placeringerne og blev estimeret til 4 til 14%. Det argumenteres af Gallus et al., 2015B, at den nedre grænse på 4% bør reduceres til under 2% for at tage hensyn til gennemsnittet over døgnet og transportbegrænsninger, hvilket ville bringe denne undersøgelse i overensstemmelse med en række andre, der hævder NO_x-fjernelse under 2% ([Gallus et al., 2015B](#); [Hassan et al., 2013](#)). Chen og Chu måler NO_x-koncentrationen 0,5 m fra overfladen, og Ballari et al. måler koncentrationen 0,05, 0,3 og 1,5 m fra overfladen. Disse afstande er også relativt tæt på den fotokatalytiske overflade. Folli et al. målte 2 m fra overfladen, og det er ikke nævnt af Fan et al., hvor langt måleinstrumentet var fra overfladen.

Studiet udført af Folli et al. (2015) er diskuteret af Kleffmann i 2016. Kleffmann estimerede den øvre grænse for den fotokatalytiske reduktion af NO til at være under 1% for den undersøgte gadeslugt med de givne betingelser. Det skiftende NO/NO_x-forhold mellem kontrolområdet og det aktive område blev forklaret ud fra gasfasekemien i atmosfæren, hvor udledt NO oxideres til NO₂ af ozon (Finlayson-Pitts og Pitts, 2000). Den gennemsnitlige lokale vindretning blev antaget af Kleffmann til at være fra nordvest til sydøst, baseret på typiske europæiske vindforhold. Hvis denne antagelse er sand, vil køretøjsudledninger med et højt NO/NO_x-forhold (typisk ~0,85, Kurtenbach et al., 2012) passere kontrolområdet på vej mod det aktive område, hvor det lavere forhold (~0,50) er målt. Dermed falder NO/NO_x-forholdet kontinuerligt under transporten fra kontrolområdet til det aktive område.

Ozonkoncentrationer i bymiljøet kan variere, hvor de højeste koncentrationer ses (1) i dagstimerne sammenlignet med nattetimerne, (2) om sommeren sammenlignet med vinteren, (3) på solrige dage sammenlignet med regnfulde dage og (4) på varme dage sammenlignet med kolde dage. Denne kendsgerning forklarer alle observationer vist af Folli et al. (2015). Det er muligt, at det samme gør sig gældende i Fan et al. (2018).

De resterende studier: Hassan et al., 2013 (USA), Gallus et al., 2015B (Italien) og Jiménez-Relinque et al., 2019 (Spanien) er svære at sammenligne med de øvrige, da deres studiedesign er markant anderledes. Hassan et al. undersøgte effektiviteten ved at måle før og efter påføringen af det fotokatalytiske materiale. Gallus et al. (2015B) byggede to gadeslugter af samme dimensioner, hvor den ene fungerede som kontrol og den anden indeholdte det aktive fotokatalytiske materiale. De to gadeslugter blev sammenlignet dag og nat for at bestemme den fotokatalytiske effekt. Begge studier viste ubetydelige reduktioner af NO_x, og Gallus et al. beregnede den øvre grænse for reduktion af NO_x til under 2%.

Jiménez-Relinque et al. 2019 undersøgte ændringen i effekt over tid og ved udsættelse for aktuelle udendørsbetingelser i modsætning til at andre studier, som undersøgte effekten på udendørskoncentrationen af NO_x eller NO₂. Studiet viste, at materialer, der hører til samme type fotokatalytisk produkt og benytter samme type overflademateriale, har lignende resultater. Det blev vist, at variationen i aktiviteten over perioden er afhængig af fugtigheden i overfladematerialet (for eksempel asfalt eller beton), hvilket bestemmes af det udendørs fugtighedsniveau de foregående dage. Det største tab i effekt blev observeret for asfalt med sprøjtebelagt TiO₂, hvorimod asfalt og beton med iblandet TiO₂ viste en bedre holdbarhed.

6.1.2 Vertikale overflader

Der er fundet seks studier, som undersøger effekten af fotokatalytisk maling. Tremper og Green, 2016 (England) samt Barrat et al., 2007 (England) undersøgte effekten af belægninger ved måle før og efter påføringen af fotokatalytisk maling. Ingen af studierne fandt betydelige reduktioner af NO_x. Kim et al., 2018 (Korea), Borlaza et al., 2012 (Filippinerne) og Dutch Air Quality Innovation Programme 2010 (Holland) bruger den såkaldte splittest, hvor de opdeler det undersøgte område i et kontrolområde og et aktivt område, hvor det fotokatalytiske materiale er anvendt. Effekten af den fotokatalytiske belægning er beregnet ved forskellen mellem de to områder. Maggos et al., 2008 (Frankrig) har et lignende design, men i stedet for at vælge et studieområde byggede forfatterne tre identiske gadeslugter, hvor de undersøgte fjernelsen

af NO_x , når (1) cement med TiO_2 blev anvendt, (2) cement uden TiO_2 blev anvendt og (3) ingen cement blev anvendt.

Kun Kim et al., Borlaza et al. og Maggos et al. rapporterer betydelige reduktioner af NO_x . I Kim et al. ses en reduktion på 13%, men det skal bemærkes, at målingerne er udført direkte over muren (i stedet for eksempelvis 1,5 meter fra muren), samt de opgiver kun fjernelseseffektiviteten i delen af dagen, hvor overfladen vil være mest aktiv på grund af høje lysintensiteter, hvilket vil sige mellem kl. 12:00 og 15:00. Maggos et al. rapporterede en reduktion af NO_x på 36 til 82%, men de har fået kritik for at have et overfladeareal til volumen forhold, som er en størrelsesorden højere end de reelle gennemsnitlige gadeslugter (bredde = 2 m, højde = 5,2 m og længde = 18,2 m) og dermed ikke repræsenterer et realistisk miljø. I Borlaza et al. blev der observeret en gennemsnitlig udendørs reduktion af NO_2 på 10%, men en 51% stigning i NO_2 koncentrationen indendørs. I studiet anvendes Ogawa passive prøvesamlere til at måle koncentrationen af NO_x i stedet for et instrument, som måler med høj tidsopløsning. Der er ikke klart, hvordan der er taget højde for forskellig trafik og meteorologi imellem perioderne. Stigningen på 51% i NO_2 -koncentrationen indendørs gør metoden tvivlsom. Borlaza et al. forklarer stigningen i NO_2 -koncentrationen ud fra, at måleperioden indeholdt nationale helligdage, hvor betydeligt flere mennesker besøgte den indendørs parkeringsplads. Ud fra dette kan det argumenteres, om hvorvidt faldet udenfor var grundet mindre trafik eller eksempelvis større vindhastigheder.

De resterende studier rapporterer ubetydelig reduktion af NO_x . Generelt på tværs af studierne skyldes dette utilstrækkelig aktiv overflade til den fotokatalytiske proces samt at vertikale overflader generelt får mindre sollys sammenlignet med en horisontal overflade. Desuden er dette modelleret af blandt andet Colvile et al. (2007) og Barratt et al. (2007), hvor begge studier konkluderer, at NO_x -reduktion fra belægningen på en enkelt bygning vil være begrænset til et meget tyndt luftlag tæt på bygningens overflade.

6.1.3 Halvlukkede områder

Der blev opnået forskellige resultater i de tre identificerede tunnelstudier: Umberto tunnelen i Rom (Guerrini et al., 2012), Kroningstunnellen i Hague (Kerrod et al., 2014) og Leopold II tunnelen i Bruxelles (Boonen et al., 2015; Gallus et al., 2015).

Undersøgelsen i Umberto tunnelen viste betydelige reduktioner af både koncentrationen af NO og NO_2 . Hvorimod, der kun blev set tydelige reduktioner i koncentrationen i Kroningstunnellen, og resultaterne fra Leopold II tunnelen viste ikke betydelige reduktioner af hverken NO eller NO_2 . Selvom studierne lignende hinanden på mange områder, var der forskel i betingelserne, hvorunder eksperimenterne blev udført. Der var mere gunstige forhold (lav vindhastighed og relativ fugtighed) i Umberto-tunnelen. Desuden var der betydelig forskel mellem lysniveauerne (Umberto tunnelen = 20 W m^{-2} , Kroningstunnellen = 1 (væg) og $0,6 \text{ (loft)} \text{ W m}^{-2}$ samt Leopold II tunnelen = $1,6 \text{ W m}^{-2}$).

Efter undersøgelsen i Leopold II tunnelen blev en prøve fra tunnelen genanalyseret i laboratoriet. Her blev det konstateret, at sod, støv og andre partikler havde akkumuleret på overfladen og resulteret i en deaktivering og dermed tab af ydeevne (Boonen et al., 2015). Den fotokatalytiske evne kunne genskabes ved behandlinger med UV-lys eller vask med vand. Gallus et al. anbefalede at bruge UV-lys intensiteter over 10 W m^{-2} i fremtidige tunnelstudier.

Derudover tilføjer Gallus et al., at det er essentielt at teste de fotokatalytiske produkter på en lille skala under realistiske forhold, før et feltstudie udføres. I Leopold II tunnelen blev det beregnet, at en fjernelseseffektivitet lignende den fundet i Umberto Tunnelen (20%) kunne opnås, dog kun for NO.

Generelt illustrerer disse studier, at det ikke fuldstændig kan udelukkes, at fotokatalytiske overflader kan være en brugbar løsning til at reducere koncentrationen af NO_x i meget specifikke situationer, hvor stedsspecifik testning før et eventuelt studie er altafgørende. Det skal nævnes, at på trods af akkumulering af forureningskomponenter på overfladen, repræsenterer tunnelerne stort set ideale betingelser for fotokatalytiske belægnings, da de (oftest) har højere overfladeareal til volumenforhold end gadeslugter samt muligheden for at tilføje en UV-lyskilde. Hvis det fotokatalytiske materiale ikke virker under disse omstændigheder, er det usandsynligt, at det vil have betydelig effekt på luftkvaliteten i en gadeslugt. Dog er en betydelig reduktion ikke mulig under høje vindhastigheder og høje fugtighedsniveauer samt under stærkt forurenede forhold.

6.2 Sammenligning af feltstudier

Der stor variation i reduktionen af NO_x i alle kategorierne af feltstudierne; ≤ 2 til 66% i gadestudier, ubetydelig til 82% i vægstudier og fra ubetydelig til 23% for halvlukkede områder, hvor en reel effekt blev beregnet til > 50%, samt -51% (dvs. en tilvækst i koncentrationen) for et indendørs parkeringshus. Denne variation er delvist grundet forskelle i TiO₂-overfladen, forskelle i eksterne parametre som vindhastighed, fugtighed, lysintensitet og forureningsniveauer. Derudover skyldes en del af variationen forskelle i designet af eksperimenterne, og hvordan reduktionen af NO_x er beregnet.

Det kan være svært at forudsige effekten af materialerne baseret på feltstudierne, da de er udført under forskellige betingelser. Generelt ses betydeligt højere reduktioner af NO_x i laboratoriet sammenlignet med, hvad der måles i felten. Dette kan tilskrives varierende faktorer fundet i felten, såsom generelt lavere koncentration af NO_x, lavere UV-stråling, højere niveauer af relativ fugtighed og vindhastighed.

Det er vanskeligt at sammenligne feltstudierne direkte, da de bruger forskellige undersøgelsesdesign og målemetoder samt beregningsmetoder. Den mest almindelige måde at rapportere reduktionen er som en fjernelseseffektivitet i procent, men denne afhænger betydeligt af diverse faktorerne i undersøgelsen og er relativ, dermed svær at sammenligne på tværs af studierne. Andre måder at kvantificere effektiviteten inkluderer:

- Fotokatalytisk hastighed og aktivitet (fjernelse i stof pr. tid og pr. areal)
- Målingerne af koncentrationen af forureningskomponenten (NO, NO₂ eller NO_x) før og efter anvendelsen af fotokatalytiske materialer
- Målinger af koncentrationer af forureningskomponenter (NO, NO₂ eller NO_x) sammenlignet med luftkvalitetsmålestationer
- Målinger af koncentration af forureningskomponenter afhængig af vindretningen
- Nedfældningshastigheder ved overfladen
- Forholdet mellem NO_x og CO₂

- Dannelse af nitrat på overfladen
- Produktionen af NO₂

Undersøgellesdesignene er blandt andet forskellige i forhold til prøvetagningsposition, prøvetagningsperiode, samt overfladeareal til volumen forhold i området. Ændringer af disse faktorer kan resultere i markant anderledes resultater for effekt af de fotokatalytiske belægninger. For eksempel rapporterede Maggos et al. (2008) høje fjernelseseffektiviteter på 20 til 80%, dog er overfladeareal til volumenforholdet (1 m⁻¹) en størrelsesorden større end en realistisk gadeslugt (0,1 m⁻¹) (Laufs et al., 2010). Dette er sandsynligvis grunden til at feltstudier, som anvender fotokatalytiske overflader på barrierer langs motorveje har rapporteret lave eller ubetydelige reduktioner (Poulsen et al., 2016; Pepin, L., 2009; Dutch Air Quality 2010). Barrierene har typisk et lavere overfladeareal til volumen forhold ift. en gadeslugt og kontaktiden for de forurenende stoffer på de fotokatalytiske overflader er sandsynligvis også lavere. Laufs et al. (2010) beskriver, hvordan reduktionen af NO_x optagelsen er begrænset af transporten af de forurenende stoffer, og yderligere forbedringer af de fotokatalytiske overflader vil ikke væsentligt forbedre ydeevnen.

Prøveudtagningspositionen er ligeledes vigtig, da effekten af den fotokatalytiske belægning afhænger af hvor tæt på overfladen prøven opsamles. Barratt et al. (2007) målte eksempelvis 2,5 m fra en mur og så ingen fald i koncentrationen af NO_x eller NO₂. Det blev estimeret, at det kun ville være muligt at se en reduktion i det tynde luftlag tæt på den aktive overflade. Andre studier har målt 0,05 til 1,5 m (Ballari et al., 2013), 0,3 til 1,8 m (Guerrini et al., 2007), 0,5 m (Chen og Chu 2011), 2 m (Folli et al., 2015) fra overfladen, og i nogle studier er prøveudtagningspositionen ikke nævnt (Fan et al., 2018; Kim et al., 2018). Ballari et al. (2013) demonstrerede, hvordan fjernelseseffektiviteten ændres med prøveudtagningspositionen. I studiet blev der målt 0,05, 0,3 og 1,5 m fra den fotokatalytiske overflade, og det blev vist, at under de givne betingelser, steg fjernelseseffektiviteten med 30 og 37%, når prøveudtagningspositionen sænkes fra 1,5 m til henholdsvis 0,3 og 0,05 m.

Prøvetagningsperiode og tid hvori effekten betragtes er ligeledes meget varierende mellem studierne. Det er altafgørende, at studierne tager forbehold for sæsonvariationer samt ændringer i fysiske parametre over tid. Hvis materialerne skal bruges til at opfylde EU's krav om en årlig gennemsnitlig koncentration på under 40 µg m⁻³, så skal der ses en reduktion på daglig basis og ikke kun i et par timer om eftermiddagen på solrige dage. Hvis en rapporteret fjernelseseffektivitet er et gennemsnit over en kort måleperiode, som for eksempel kun i sollys eller i dagstimerne, så vil reduktionen højst sandsynlig være mindre, når der betragtes hele dage (Gallus et al., 2015). Hvis en reduktion kun er beregnet for dagstimerne, som oftest er defineret som mellem 8 og 16 timer, kan en reduktion på 20% reduceres til 10%, hvis hele dagsgennemsnit betragtes, eller endnu lavere, hvis den er beregnet fra en kortere periode med høj lysintensitet. Dette er tilfældet i Kim et al. (2018), hvor reduktionen er beregnet mellem 12:00 og 15:00.

Hvis formålet er at udjævne periodiske toppe i NO₂-koncentrationen og overholde EU's krav om en timelig gennemsnitlig koncentration på under 200 µg m⁻³, kan der ses på kortere perioder, men for klarhedens skyld skal det noteres sammen med den beregnede reduktion, hvilket også burde beregnes ud fra målinger på tværs af alle årstider. Dette kan betyde forskellen mellem en succesrig eller mislykket feltundersøgelse.

De undersøgte feltstudier bruger en række forskellige metoder til at kvantificere effekten af de fotokatalytiske overflader. En af metoderne er, at det samme areal sammenlignes før og efter påføringen af den fotokatalytiske belægning eller med og uden lys (hvilket er situationen for tunnelerne). Denne metode er problematisk, da der kan være store forskelle i meteorologiske forhold mellem perioderne. Det er vanskeligt at separere de relativt små ændringer i NO_x-koncentrationen induceret af de fotokatalytiske belægningsvariationer, som skyldes ændringer i lokale udledninger eller meteorologi (Tremper og Green 2012, Folli et al., 2015). Derfor fører denne tilgang ofte til ufyldstgørende resultater og påstande, som ikke er robuste (Barratt 2007; Borlaza 2012).

En anden tilgang er split metoden, hvor man sammenligner to forskellige områder, og det ene fungerer som et kontrolområde, og det andet er det aktive område. Her er der dog problemer med forskelle i lokale luftforureningskilder og forskellig omgivende arkitektur og dermed også spredning (Monks 2016). Variationer mellem to områder gør, at ingen af de nævnte metoder er perfekte, dog er samtidige målinger med kontrol- og aktive områder at foretrække, da der da trods alt tages højde for variationer i sæsonen og ændringer af fysiske parametre.

Overordnet set kan de relativt høje NO_x-reduktioner set i nogle studier sandsynligvis forklares ved forskelle i geometrien på feltstudierne, forskelle i prøveudtagningspositionen og ved generelle forskelle mellem aktive områder og kontrolområder. Hvis der tages højde for alle disse faktorer, og de forskellige feltstudier er ekstrapoleret til realistiske byforhold, så vil en realistisk daglig reduktion af NO_x ligge på under 2% (Gallus et al., 2015A). Generelt er der adskillige faktorer, som påvirker effektiviteten af de fotokatalytiske materialer, og de er listet nedenfor.

- Transportbegrænsning af luften til det aktive materiale
- Geometrien af stedet hvor det fotokatalytiske materiale undersøges
- Forholdet mellem overfladeareal og volumen
- Prøveudtagningspositionen
- Trafikforhold (lokale kilder til luftforurening)
- Meteorologiske betingelser såsom relativ fugtighed, temperatur, vindhastighed og styrke samt styrken af UV-stråling
- Prøvetagningsperiode og tidsopløsning
- Graden af blanding og spredning af forureningskomponenterne
- Egenskaber ved det fotokatalytiske materiale
- Egenskaber ved det underliggende materiale
- Måden hvorved det fotokatalytiske materiale er inkluderet i eller på det underliggende materiale
- Om der bliver udført vedligeholdelse (naturligt eller ej)

6.3 Overgangen fra laboratoriestudier til feltstudier

Der er mange studier som forbedrer og undersøger fotokatalytiske materialer i laboratoriet. Laboratoriestudier, som ikke er udført under ISO-protokoller, er svære at sammenligne direkte, eftersom forskellige metoder er anvendt, og

det endelige resultat kan være opgivet ved forskellige mål og enheder. Laboratorieundersøgelser giver ofte højere reduktioner af NO_x sammenlignet med feltstudier, hvilket er forventeligt, da undersøgelser som regel er udført under mere kontrollerede forhold, og er mere homogene end det man ser i feltstudier. Derudover er laboratoriestudier oftest udført under optimale forhold, hvilket vil sige uden ekstra forureningskomponenter og under højere koncentrationer af NO_x , større lysintensiteter, lavere strømningshastigheder over overfladen samt lavere relativ fugtighed ([Commission 2017](#)). Deaktivering af de fotokatalytiske belægninger grundet blandt andet VOC'er er velbeskrevet i laboratoriestudierne, hvor tilstedeværelse af VOC'er optager adsorptionsområder på overfladen ([Ao et al., 2003 og 2004](#); [Colville et al., 2007](#)).

Selvom laboratoriestudierne udføres under mere kontrollerede forhold og er mere homogene end feltstudierne, så kan det være svært at overføre en effekt bestemt under ISO-protokollen i laboratoriet til et feltstudie. Hvis der anvendes en ISO-protokol, som indeholder mere realistiske fysiske betingelser, deriblandt koncentrationsniveauer som stemmer mere overens med, hvad der ses i miljøet, så kan situationen forbedres. Samtidig skal der tages højde for ekstra parametre i feltstudier såsom ekstra forureningskomponenter, regnvejr og slitage. Disse faktorer kan være vanskelige at reproducere i et laboratorium og vil variere afhængigt af området, hvor feltstudie skal udføres; derfor er områdespecifik evaluering af de fotokatalytiske materialer altafgørende.

6.4 Selektivitet

Et gennemgående problem i mange studier (både laboratoriestudier og feltstudier) er, at der ofte kun beregnes en fjernelseshastighed for NO, NO_2 eller NO_x . Afhængig af selektiviteten kan dette give særdeles forskellige resultater for det samme materiale. Eftersom NO_2 er betragtet som en langt mere skadelig forbindelse og kan være vanskeligere at fjerne med et fotokatalytisk materiale end NO, så kan fjernelseshastigheden af NO_2 eller NO_x være mere relevante at beregne. I mange laboratoriestudier, inklusiv dem som følger en ISO-protokol, er kun NO brugt som forureningskomponent, så fjernelsen af NO_2 kan kun være negativ eller nul. Hvis man beregner fjernelsen af NO_x , vil konversionen af NO til NO_2 blive ignoreret.

I mange undersøgelser overses denne konvertering fuldstændigt, og det har vist sig, at brugen af umodificeret TiO_2 , for eksempel reference materialet P25 (Evonik Degussa), typisk vil resultere i en produktion af NO_2 , når NO introduceres på overfladen ([Martinez et al., 2011](#); [Bloh et al., 2014](#)). Dette er i overensstemmelse med andre TiO_2 -undersøgelser ([Ballari et al., 2011](#); [Toro et al., 2016](#); [Todorova et al., 2014](#); [Ballari et al., 2010](#); [Ângelo et al., 2014](#); [Folli et al., 2011](#)). Dette er også bekræftet i feltstudier, for eksempel i [Folli et al. \(2015\)](#), hvor den samlede NO_x -reduktion var 30%, men der sås ubetydelige ændringer i NO_2 -koncentrationen. Lignende resultater blev også set i feltstudierne udført af [Kerrod et al. \(2014\)](#) og [Fan et al. \(2018\)](#).

En alternativ enhed er 'De NO_x '-indekset, som er introduceret i [Bloh et al. \(2014\)](#). Denne enhed har til formål at kombinere målingerne af både selektivitet og aktivitet til et enkelt tal ved at tildele toksicitetsværdier til NO og NO_2 , og dermed udtrykkes en ændring i toksicitet i stedet for koncentrationsændringen. NO og NO_2 har de relative toksicitetsværdier på henholdsvis 1 og 3, hvilket er estimeret af [Bloh et al.](#) Estimeringen er baseret på overvejelser om skadeligheden af NO og NO_2 samt deres forbundet kemi. Selvom NO ikke er skadeligt i sig selv, betragtes det som en skadelig forbindelse på grund af dens tendens til at danne NO_2 , som yderligere giver risiko for ozondannelse.

DeNO_x-indekset er dimensionsløst og vil være positiv, hvis det fotokatalytiske materiale sænker den totale NO_x-toksicitet. Indekset er ikke blevet anvendt af mange studier, men det har muligheden for at give en mere præcis billedet af effekten af fotokatalytiske materialer. Det giver også muligheden for at afsløre, om materialer er testet under en ISO-protokol, hvor kun NO anvendes i stedet for en blanding af NO og NO₂.

Selvom der ikke er en direkte sundhedsmæssig fordel ved at reducere NO i bymiljøer, er der indirekte sundhedsmæssige fordele forbundet med konverteringen til nitrat. NO₂ dannes hurtigt fra NO gennem dets reaktion med O₃ (Reaktion 1), og ved typiske koncentrationer i bymiljøer finder denne reaktion sted på en tidsskala på kun få minutter afhængt af koncentrationer og temperatur. Om natten under typiske byforhold vil NO omdannes til NO₂, indtil enten alt NO er konverteret til NO₂, eller alt O₃ er forbrugt. Ud over konverteringen af NO til NO₂ er fotolysen af NO₂ en betydelig reaktion i dagstimerne (Reaktion 2). Denne reaktionshastighed kan også være ret hurtig (10-30 min) i solrige omgivelser. Derfor kan et afbalanceret fotokemisk NO₂-budget nå inden for en time, således at produktionen af NO₂ er afbalanceret af dets ødelæggelse.

I bymiljøer med relativt lave NO-koncentrationer, som i Danmark, vil reduktioner af NO fra de aktive fotokatalytiske overflader sandsynligvis føre til lavere koncentrationer af NO₂ (så længe overfladerne er selektive over for nitrat). I løbet af mange timer om dagen vil der være nok O₃ tilstede til at oxidere NO til NO₂, da O₃ ikke er den begrænsende faktor for dannelse af NO₂, hvilket det var for årtier siden, da NO-niveauerne var meget højere. I bymiljøer med relativt høje NO-niveauer, vil O₃ stadig være en begrænsende faktor for dannelse af NO₂, og derfor vil reduktioner i NO ikke føre til reduktioner i NO₂. VOC'er også kan interagere med de fotokatalytiske overflader og nedbrydes til formaldehyd og acetaldehyd, som kan bidrage til O₃-dannelsen og den fotokemiske smog cyklus.

Selvom NO ikke oxideres til NO₂ i bymiljøet, vil reduktionen af NO resultere i mindre dannelse af sekundære partikler (såsom nitrat) i atmosfæren og dermed mindske de negative helbredseffekter forårsaget af PM_{2.5}. Dette vil dog ske langt fra anvendelsen af fotokatalytiske materialer, da dannelsen af nitrat fra NO er langsom.

Den hurtige konvertering mellem NO og NO₂ gør effekten af de fotokatalytiske overflader på den fotokemiske balance af NO_x kompleks. Der er behov for mere arbejde for at etablere en nøjagtig enhed for nettoeffekten af de fotokatalytiske materialer samt en standardiseret testmetode, der anvender realistiske forhold. Det virker dog klart, at når der anvendes konventionel TiO₂, vil der sandsynligvis være en generel negativ effekt på luftkvaliteten, og doped eller på anden måde modificerede TiO₂-produkter er nødvendige.

6.5 Fysiske parameter

De undersøgte studier stemmer generelt overens i forhold til påvirkningen fra fysiske parametre, specielt fugtighed, luftstrømning, lufthastighed, startkoncentration og niveauet af stråling (Martinez et al., 2011; de Melo et al., 2013). Dog ses varierende resultater i forhold til, hvordan relativ fugtighed påvirker de fotokatalytiske materialer. Ved at formindske den relative fugtighed ved overfladen til 10% forringes effektiviteten af det fotokatalytiske materiale, men over dette niveau forbedres effektiviteten (Balleri et al., 2013; Ao et al.,

2004). Ved høje fugtighedsniveauer vil vandet begynde at konkurrere med NO_x om adsorptionsområderne på overfladen, resulterende i en lavere effektivitet. Det er dog stadig nødvendigt at have vand tilstede til dannelse af OH.

Det nøjagtige fugtighedsniveau, hvor det skifter fra at fremme til at hæmme NO_x -fjernelse er relateret til det fotokatalytiske materiale, materialet som det fotokatalytiske materiale er inkorporeret i og miljøforholdene (Gallus et al., 2015A). Derudover ved lavere fugtighedsniveauer er fjernelseseffektiviteten oftest højest, men hvis det ikke regner, vil nitrat akkumulere på overfladen af materialet. Dette resulterer i en forringelse af aktiviteten og en ændring i selektiviteten af materialet, hvilket betyder, at en større del af NO konverteres til NO_2 relativt til NO, som er konverteret til NO_3^- . Ved at vaske overfladen enten manuelt eller ved regnvejrr kan overfladenitraterne samt aflejrede partikler fjernes og dermed gendanne noget af selektiviteten og aktiviteten (Hüsken et al., 2009). Det er dog vist i forskellige studier, at NO_x -fjernelsen er ubetydelig, når det regner, når overfladen er dækket af dug, eller når den relative fugtighed er 70 til 80% (Zouzelka et al., 2017; Ballari et al., 2011; Hassan et al., 2013). Dette gør anvendelsen af de fotokatalytiske materialer begrænset i store dele af verdenen.

Laboratoriestudier viser, at en stigende startkoncentration af NO vil sænke effektiviteten af de fotokatalytiske materialer, dog skal det huskes, at laboratorieforsøg generelt udføres under relativt høje koncentrationsniveauer (for eksempel 1 ppm), hvor udendørskoncentrationer oftest er i ppb. Testning af materialerne under disse høje koncentrationer kan give et forkert billede af effekten ved anvendelser udendørs. Det er også vist af Jiménez-Relinque et al. (2019), at materialets hygroskopicitet bestemmer overfladens fugtighed. Den aktuelle målte fugtighed i luften kan være anderledes end materialets fugtighed, hvilket afhænger af den gennemsnitlige luftfugtighed over de testede dage. Antallet af dage som skal overvejes afhænger af den specifikke hygroskopicitet af materialet, hvilket også skal tages i betragtning i modellering og design af testområdet.

Lysintensitet, især i UV-regionen, påvirker også effektiviteten af de fotokatalytiske materialer. Dette varierer afhængigt af, hvor materialerne er anvendt på grund af for eksempel højden af de omkringliggende bygninger og især afstanden til ækvator. Mcaphee og Folli (2016) beskriver, hvordan UV-lys typisk er 3 til 5% af den samlede solstråling, men dette gælder kun specifikke tidspunkter på dagen og for breddegrader under 35° , hvilket fjerner Europa, halvdelen af Asien og størstedelen af USA. Denne analyse er baseret på et studie af Folli et al. (2014), hvor der blev undersøgt, hvilke breddegrader og årstider, det er muligt for fotokatalytiske overflader at fjerne NO effektivt. I undersøgelsen sammenlignes modelleret lysintensitet med observeret fjernelse af NO fra en fotokatalytisk overflade i København, Danmark (55.68°N) fra 2012 til 2013. Resultaterne viser, at overfladen kun målbart sænkede NO koncentrationer, når procenten af UV-lys er større end 2,5%, og at det var kun tilfældet i 6 måneder af året. Dette viser, at breddegrader og den tilsvarende UV-procent er vigtigt at tage med i overvejselsen, før de fotokatalytiske materialer installeres.

Samlet er miljøparametre, især lysintensitet og relativ fugtighed, nøglen til ydeevnen. Hvis disse ikke er korrekt integreret i modeller og ved rapportering af resultater fra relativt kortvarige studier, kan der forekomme betydelige overestimeringer af ydeevnen.

6.6 Holdbarheden af den fotokatalytiske effekt

Tabet af fotokatalytisk effektivitet har vist sig at være et væsentligt problem i en række af laboratorie- og feltstudierne. Dette er både i form af et længerevarende tab (måneder) på grund af blandt andet slitage, forgiftning og forvitring, og et midlertidigt tab grundet for eksempel nitratoptygning (dage). Størrelsen af tabet i det specifikke tilfælde afhænger blandt andet af den aktive overflade, overfladematerialet, inkorporeringsmetoden samt de omgivende betingelserne. Det er vist, at TiO_2 , der er støbt i beton eller i cement, vil være mere holdbart end en TiO_2 -suspension sprøjtet på en overflade (Osborn et al., 2014; de Melo et al., 2012; Jiménez-Relinque et al. 2019; Fan et al. 2018).

Der er uenighed i studierne, om hvilket overflademateriale er der bedst i forhold til holdbarheden. Det er både vist, at beton giver til en øget holdbarhed i forhold til asfalt- og glasmaterialer (Pérez-Nicolás et al., 2015), og at asfaltbelagte overflader har en bedre holdbarhed end beton (Osborn et al., 2014).

Det midlertidige tab af selektivitet og aktivitet på grund af ophobning af nitrater og muligvis andre forbindelser fra det omgivende miljø kan i det mindste delvist genvindes ved at vaske materialerne (Patzsch et al., 2017; Boonen et al., 2015; Chen et al., 2011). I nogle studier hævdes, at periodisk nedbør er tilstrækkelig til at fjerne disse nitrater fuldstændigt, men i studier, hvor prøver blev fjernet fra feltet og manuelt vasket, blev fjernelseseffektiviteten betydeligt forbedret, hvilket viser, at nedbør alene ikke er tilstrækkelig til at opretholde høj effektivitet (Witkowski et al., 2019; de Melo et al., 2012). I tunnelundersøgelsen udført af Boonen et al. (2015), var det nødvendigt at skylle med vand, anvende høj UV-stråling samt rent luft for at gendanne aktiviteten efter eksponeringen i felten. De Melo et al. (2012) konkluderer, at hverken regnvand eller standardrensning er tilstrækkelig til at genaktivere de fotokatalytiske materialer, og at kraftige stråler er nødvendige.

Der kræves lav fugtighed for en effektiv fotokatalytisk reduktion, men vand er også nødvendigt for at opretholde effektiviteten. Dette undersøges detaljeret af Patzsch et al. (2017), der konkluderer, at nitrat ikke kun blokerer for aktive steder, men forgifter fotokatalysatoren og sænker både selektivitet og aktivitet. Patzsch et al. foreslår, at man undersøger hyppigheden af nedbør på et muligt installationssted, så man kan teste det fotokatalytiske materiale med overfladenitraterniveauer, der bedre repræsenterer det omgivende miljø.

Samlet set afhænger holdbarheden af mange faktorer. Disse faktorer er relateret til både det fotokatalytiske materiale, overfladematerialet og installationsstedet, og derfor kan det være vanskeligt at modellere, men det er nøglen til at vurdere levedygtigheden af de fotokatalytiske materialer. Resultaterne har vist, at brugen af TiO_2 -maling i stærkt forurenede områder (Boonen et al., 2015) samt TiO_2 -suspensioner sprøjtet på eksisterende vejbaner er ikke en levedygtig metode med hensyn til holdbarhed (Ballari et al., 2013; Osborn et al., 2014; Fan et al., 2018).

Generelt er vurderingen af holdbarheden blevet overset i mange studier. Det burde være en standardprocedure, især når det er vist, at effektiviteten falder med 50% efter 2,5 måneder (Osborn et al., 2014), går helt tabt efter 2,5 måneder og 11 måneder (Ballari et al., 2013) eller mister 87% fjernelseseffektivitet inden for et år (de Melo et al., 2012). Mere forskning skal udføres inden for dette område for at kunne give en fyldestgørende vurdering af de fotokatalytiske materialer. At kende de nøjagtige holdbarheder af de fotokatalytiske materi-

aler vil have en stor effekt på fremtidige modeller, samfundsøkonomiske analyser og vurderingen om de fotokatalytiske materialer skal bruges som et virkemiddel til luftrensning (Monks et al., 2016).

6.7 Effektiviteten til luftrensning

Hvis det overordnede formål er at reducere gennemsnitskoncentrationen af NO₂, så skal der tages højde for fjernelseshastigheder for hele dagen og ikke kun i dagstimerne med mest sol. Derudover er det altafgørende, at studierne tager forbehold for sæsonvariationer samt ændringer i fysiske parametre over tid, hvis materialerne skal bruges til at opfylde EU's krav om en årlig gennemsnitlig koncentration på under 40 µg m⁻³.

Da de fotokatalytiske materials formål er at forbedre luftkvaliteten, er det essentielt, at der ikke produceres skadelige biprodukter. Det kan diskuteres, om hvorvidt en fjernelseshastighed på få procent vil ændre noget på stor skala, og om hvorvidt en reduktion er mulig visse steder i verdenen. Det er vist, at de fotokatalytiske materialer mister deres effekt, når det regner og er tåget samt ved høje vindhastigheder. En effektiv fjernelse vil kun kunne ses, mens det er solrigt, men hvis det er for solrigt, kan nitrat akkumulere på overfladen.

Derudover er holdbarheden en vigtig faktor. Materialerne kan hurtigt miste deres fotokatalytiske effektivitet på grund af slitage eller aflejringer overfladen. Effektiviteten afhænger også af det omkringliggende miljø, hvilket kan give tilfælde af optimale forhold givende minimal deaktivering eller hæmmende forhold. Der er brug for flere ISO-protokoller, som tager holdbarhed, mulig akkumulering og andre meteorologiske betingelser i betragtning. Især overfladeareal af det testede sted er vigtigt. Størstedelen af de undersøgte studier har ikke undersøgt holdbarheden af de anvendte fotokatalytiske materialer. Dette er et problem, da der i visse tilfælde er blevet observeret et 50% fald i effektiviteten over 2,5 måneder eller et fuldstændig tab af effektivitet efter 1,5 måneder.

Selvom der generelt er rapporteret lave reduktioner af NO_x på tværs af feltstudierne, kan fotokatalytiske belægninger ikke afskrives, men teknologien bør sammenlignes med andre metoder til at forbedre luftkvaliteten i bymiljøet. En fordel ved fotokatalytiske belægninger i forhold til mange andre virkemidler er, at de kan implementeres relativt hurtigt.

Fremtidig forskning bør fokusere på forbedring af effektiviteten af de fotokatalytiske belægninger over for både NO og NO₂, samt holdbarheden af effekten. Endvidere bør der fokuseres på at udvikle laboratoriemetoder, som kommer så tæt på forholdene i udemiljøet som muligt, således at det bliver muligt ud fra disse at give realistiske vurderinger af effekten i udemiljøet. Derudover bør der udvikles modeller, som kan vurdere effekten af fotokatalytiske belægninger i forskellige udemiljøer.

7 Referencer

- Ângelo, J.; Andrade, L. og Mendes, A. Highly Active Photocatalytic Paint for NO_x Abatement under Real-Outdoor Conditions. *Applied Catalysis A: General*. 2014, 484, 17–25.
- Ao, C. H.; Lee, S. C.; Mak, C. L. og Chan, L. Y. Photodegradation of Volatile Organic Compounds (VOCs) and NO for Indoor Air Purification Using TiO₂: Promotion versus Inhibition Effect of NO. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003, 42, 119–129.
- Ao, C. H.; Lee, S. C.; Zou, S. C. og Mak, C. L. Inhibition Effect of SO₂ on NO_x and VOCs during the Photodegradation of Synchronous Indoor Air Pollutants at Parts per Billion (Ppb) Level by TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004, 49, 187–193.
- Araña, J.; Sousa, D. G.; Díaz, O. G.; Melián, E. og Rodríguez, D. J. M. Effect of NO₂ and NO₃⁻/HNO₃ Adsorption on NO Photocatalytic Conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019, 244, 660.
- Balbuena, J.; Carraro, G.; Cruz, M.; Gasparotto, A.; Maccato, C.; Pastor, A.; Sada, C.; Barreca, D. og Sánchez, L. Advances in Photocatalytic NO_x Abatement through the Use of Fe₂O₃/TiO₂ Nanocomposites. *RSC Advances*. 2016, 6, 74878–74885.
- Ballari, M. M.; Yu, Q. L. og Brouwers, H.J.H. Experimental Study of the NO and NO₂ Degradation by Photocatalytically Active Concrete. *Catalysis Today*. 2011, 161(1), 175–180.
- Ballari, M. M. og Brouwers, H.J.H. Full Scale Demonstration of Air-Purifying Pavement. *Journal of Hazardous Materials*. 2013, 254– 255, 406–414.
- Barratt, B. Statistical Analysis of Monitoring Results from the City of London's NO_x-Reducing Paint Study. King's College London. 2007. 21.
- Barratt, B.; Carslaw, D.; Green, D. High Holborn D-NO_x Paint Trial -Report 3 (Updated). Client: London Borough of Camden Report 3, King's College London, 2012
- Beaumont, S. K.; Gustafsson, R. J.; Lambert, R. M. Heterogeneous Photochemistry Relevant to the Troposphere: H₂O₂ Production during the Photochemical Reduction of NO₂ to HONO on UV-Illuminated TiO₂ Surfaces. *Chem-PhysChem*. 2009, 10, 331–333.
- Beeldens, A. (2008). Air Purification by Pavement Blocks: Final Results of the Research at the BRRC. In *Proceedings of Transport Research Arena*. 2008, Ljubljana, Slovenia, 21–24.
- Bloh, J. Z.; Folli, A. og Macphee, D. E. Photocatalytic NO_x Abatement: Why the Selectivity Matters. *RSC Advances*. 2014, 4, 45726–45734.

Bolte, G. og Flassak, T. Numerical simulation of the effectiveness of photocatalytically active concrete surfaces. *International Building Materials Conference*. 2012, 18, 548–558.

Boonen, E.; Akylas, V.; Barmpas, F.; Boréave, A.; Bottalico, L.; Cazaunau, M.; Chen, H.; Daële, V.; De Marco, T.; Doussin, J.F.; Gaimoz, C.; Gallus, M.; George, C.; Grand, N.; Grosselin, B.; Guerrini, G.L.; Herrmann, H.; Ifang, S.; Kleffmann, J.; Kurtenbach, R.; Maille, M.; Manganelli, G.; Mellouki, A.; Miet, K.; Mothes, F.; Moussiopoulos, N.; Poulain, L.; Rabe, R.; Zapf, P. og Beeldens, A. Construction of a Photocatalytic De-Polluting Field Site in the Leopold II Tunnel in Brussels. *Journal of Environmental Management*. 2015, 636 155, 136–144.

Boonen, E. og Beeldens, A. Recent Photocatalytic Applications for Air Purification in Belgium. *Coatings*. 2014, 628, 4, 553–573.

Borlaza, L. J. S. Evaluation of the efficiency of an ultrafine titanium dioxide-based paint for removing nitrogen oxides in an indoor and outdoor environment. Master's thesis, Manila University, 2012.

Byrne, C.; Subramanian, G.; Pillai, S.C. Recent Advances in Photocatalysis for Environmental Applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018, 6, 3531–3555.

Cardellicchio, L. Self-Cleaning and Colour-Preserving Efficiency of Photocatalytic Concrete: Case Study of the Jubilee Church in Rome. *Building Research and Information*. 2019, 48, 1-20.

Carslaw, D. C.; Murrells, T. P.; Andersson, J. og Keenan, M. Have vehicle emissions of primary NO₂ peaked? *Faraday Discuss*. 2016, 189, 439-454.

Cassar, L. og Pepe, C. Paving Tile Comprising an Hydraulic Binder and Photocatalyst Particles. EP-Patent 1600430 A1, 1997.

Chen, H.; Nanayakkara, C. E.; Grassian, V. H. Titanium Dioxide Photocatalysis in Atmospheric Chemistry. *Chemical Reviews*. 2012, 112, 5919–5948.

Chen, J. og Poon, C. Photocatalytic Construction and Building Materials: From Fundamentals to Applications. *Building and Environment*. 2009, 44, 1899–1906.

Chen, M. og Chu, J.-W. NO_x Photocatalytic Degradation on Active Concrete Road Surface - From Experiment to Real-Scale Application. *Journal of Cleaner Production*. 2011, 19, 1266.

Colvile, R.; Barmpas, P.; Ossanlis, I. og Moussiopoulos, N. Assessment of the Effectiveness of NO_x Absorbing Paint at the Sir John Cass Primary School. Technical report, Imperial College, London, 2007.

Commission, E. I. Towards Purer Air: A Review of the Latest Evidence of the Effectiveness of Photocatalytic Materials and Treatments in Tackling Local Air Pollution. Technical report, EIC, 2017.

Cordero, J. M.; Hingorani, R.; Jimenez-Relinque, E.; Grande, M.; Borge, R.; Narros, A. og Castellote, M. NO_x Removal Efficiency of Urban Photocatalytic Pavements at Pilot Scale. *Science of the Total Environment*. 2020, 719, 137459.

de Melo, J.V.S. og Trichês, G. Evaluation of the Influence of Environmental Conditions on the Efficiency of Photocatalytic Coatings in the Degradation of Nitrogen Oxides (NO_x). *Building and Environment*. 2012, 49, 117–123.

Dillert, R.; Stötzner, J.; Engel, A. og Bahnemann, D. W. Influence of Inlet Concentration and Light Intensity on the Photocatalytic Oxidation of Nitrogen(II) oxide at the Surface of Aeroxide® TiO₂ P25. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, 211–212, 240–246.

Directive 1999/30/EC of the European Parliament and the Council. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:31999L0030&from=EN>.

Directive 2008/50/EC of the European Parliament and the Council. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050&from=en>

Ellermann, T.; Nordstrøm, C.; Brandt, J.; Christensen, J.; Ketzel, M.; Massling, A.; Bossi, R.; Frohn, L. M.; Geels, C.; Jensen, S.S.; Nielsen, O.-K.; Winther, M.; Poulsen, M.B.; Nygaard, J. og Nøjgaard, J. K. 2021. Luftkvalitet 2019. Status for den nationale luftkvalitetsovervågning. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 128 s. - Videnskabelig rapport nr. 410. <http://dce2.au.dk/pub/SR410.pdf>

Environmental Industries Commission. A Clear Choice for the UK: Technology Options for Tackling Air Pollution. Technical report, EIC, 2015.

Fan, W.; Chan, K. Y.; Zhang, C.; Zhang, K.; Ning, Z. og Leung, M. K. H. Solar Photocatalytic Asphalt for Removal of Vehicular NO_x: A Feasibility Study. *Applied Energy* 2018, 225, 535–541.

Finlayson-Pitts, B. J. og Pitts Jr., J. N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Academic Press (2000)

Flassak, T. Numerical simulation of the depollution effectiveness of photocatalytic coverings in street canyons. Photocatalysis: science and application for urban Air quality. The LIFE+ PhotoPac conference, Corse, France, 2012.

Folli, A.; Campbell, S. B.; Anderson, J. A.; Macphee, D. E. Role of TiO₂ Surface Hydration on NO Oxidation Photo-Activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2011, 220, 85–93.

Folli, A.; Strøm, M.; Madsen, T. P.; Henriksen, T.; Lang, J.; Emenius, J.; Klevebrant, T. og Nilsson, Å. Field Study of Air Purifying Paving Elements Containing TiO₂. *Atmospheric Environment*. 2015, 107, 44–51

Fujiwara, K. og Pratsinis, S. E. Single Pd Atoms on TiO₂ Dominate Photocatalytic NO_x Removal., *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018, 226, 127–134.

Fujiwara, K. og Pratsinis, S.E. Atomically Dispersed Pd on Nanostructured TiO₂ for NO Removal by Solar Light. *AIChE Journal*., 2017, 63, 139–146.

- Fujiwara, K.; Müller, U. og Pratsinis, S. E. Pd Subnano-Clusters on TiO₂ for Solar-Light Removal of NO. *ACS Catalysis*. 2016, 6, 1887–1893.
- Gallus, M.; Akylas, V.; Barmpas, F.; Beeldens, A.; Boonen, E.; Boréave, A.; Cazaunau, M.; Chen, H.; Daële, V.; Doussin, J. F.; Dupart, Y.; Gaimoz, C.; George, C.; Grosselin, B.; Herrmann, H.; Ifang, S.; Kurtenbach, R.; Maille, M.; Mellouki, A.; Miet, K.; Mothes, F.; Moussiopoulos, N.; Poulain, L.; Rabe, R.; Zapf, P. og Kleffmann, J. Photocatalytic De-Pollution in the Leopold II Tunnel in Brussels: NO_x Abatement Results. *Building and Environment*. 2015A, 84, 125.
- Gallus, M.; Ciuraru, R.; Mothes, F.; Akylas, V.; Barmpas, F.; Beeldens, A.; Bernard, F.; Boonen, E.; Boreave, A.; Cazaunau, M.; Charbonnel, N.; Chen, H.; Daële, V.; Dupart, Y.; Gaimoz, C.; Grosselin, B.; Herrmann, H.; Ifang, S.; Kurtenbach, R. og Kleffmann, J. Photocatalytic Abatement Results from a Model Street Canyon. *Environmental science and pollution research international*. 2015B, 22.
- Gauvin, F.; Caprai, V.; Yu, Q. L. og Brouwers, H. J. H. Effect of the Morphology and Pore Structure of Porous Building Materials on Photocatalytic Oxidation of Air Pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018, 227, 123–131.
- Guerrini, G.L. Photocatalytic Performances in a City Tunnel in Rome: NO_x Monitoring Results. *Construction and Building Materials*. 2012, 27, 165.
- Guerrini, G.L. og Peccati, E. TUNNEL “UMBERTO I”, IN ROME Monitoring Program Results. Technical Report 24, CTG Italcementi Group, 2008.
- Hassan, M.; Mohammad, L.N.; Asadi, S.; Dylla, H. og Cooper, S. Sustainable Photocatalytic Asphalt Pavements for Mitigation of Nitrogen Oxide and Sulfur Dioxide Vehicle Emissions. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2013, 25, 365–371.
- Hassan, M.; Louay N. M.; Asadi, S.; Dylla, H. og Cooper, S. Evaluation of the Durability of Titanium Dioxide Photocatalyst Coating for Concrete Pavement. *Construction and Building Materials*. 2010, 24 (8), 1456.
- Hernández Rodríguez, M. J.; Pulido Melián, E.; García Santiago, D.; González Díaz, O.; Navío, J.A.; Doña Rodríguez, J. M. NO Photooxidation with TiO₂ Photocatalysts Modified with Gold and Platinum. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017, 205, 148–157.
- Herrmann, J. M.; Péruchon, L.; Puzenat, E. og Guillard, C. Photocatalysis: From fundamentals to self-cleaning glass application. *Proceedings international RILEM symposium on photocatalysis, environment and construction materials*, 2007, 41–48.
- Hu, Y.; Song, X.; Jiang, S. og Wei, C. Enhanced Photocatalytic Activity of Pt-Doped TiO₂ for NO_x Oxidation Both under UV and Visible Light Irradiation: A Synergistic Effect of Lattice Pt⁴⁺ and Surface PtO. *Chemical Engineering Journal*. 2015, 274, 102–112.
- Huang, Y.; Chen, D.; Hu, X.; Qian, Y. og Li, D. Preparation of TiO₂/Carbon Nanotubes/Reduced Graphene Oxide Composites with Enhanced Photocatalytic Activity for the Degradation of Rhodamine B. *Nanomaterials*. 2018, 8, 431.

Hüsken, G.; Hunger, M. og Brouwers, H.J.H. Experimental Study of Photocatalytic Concrete Products for Air Purification. *Building and Environment*. 2009, 44, 2463–2474.

IPL. Dutch Air Quality Innovation Programme Concluded. Technical report, Rijkswaterstaat, 2010.

ISO 22197-1:2007, Fine Ceramics (Advanced Ceramics, Advanced Technical Ceramics) – Test Method for Air Purification Performance of Semiconducting Photocatalytic Materials – Part 1: Removal of Nitric Oxide, first edition, 2007.

Jacoby, W. A.; Blake, D. M.; Noble, R. D.; Koval, C.A. Kinetics of the Oxidation of Trichloroethylene in Air via Heterogeneous Photocatalysis. *Journal of Catalysis*. 1995, 157, 87–96.

Jensen, S. S.; Winther, M.; Plejdrup, M. S.; Nielsen, O.-K.; Brandt, J.; Ketzel, M.; Ellermann, T. (2020): Virkemiddelkatalog for begrænsning af luftforurening i Odense Kommune, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 91 s. - Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 412, <http://dce2.au.dk/pub/SR412.pdf>

Jiménez-Relinque, E.; Hingorani, R.; Rubiano, F.; Grande, M.; Castillo, Á. og Castellote, M. In Situ Evaluation of the NO_x Removal Efficiency of Photocatalytic Pavements: Statistical Analysis of the Relevance of Exposure Time and Environmental Variables. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019, 26, 36088–36095.

Jin, Q.; Saad, E. M.; Zhang, W.; Tang, Y. og Kurtis, K. E. Quantification of NO_x Uptake in Plain and TiO₂-Doped Cementitious Materials. *Cement and Concrete Research*. 2019, 122, 251–256.

Kaja, A. M.; Brouwers, H. J. H. og Yu, Q. L. NO_x Degradation by Photocatalytic Mortars: The Underlying Role of the CH and C-S-H Carbonation. *Cement and Concrete Research*. 2019, 125.

Kerrod, J. og McIntyre, R. The Effectiveness of CristalACTiVTM for Depollution in Tunnels with Low Levels of Light, 2014.

Kim, Y. K.; Hong, S. J.; Kim, H. B. og Lee, S. W. Evaluation of In-Situ NO_x Removal Efficiency of Photocatalytic Concrete in Expressways. *KSCE Journal of Civil Engineering*. 2018, 22, 2274.

Kleffmann, J. Discussion on “field study of air purification paving elements containing TiO₂” by Folli et al., (2015). *Atmospheric Environment*. 2016, 129, 95–97.

Kurtenbach, R.; Kleffmann, J.; Niedojadlo, A. og Wiesen, P. Primary NO₂ emissions and their impact on air quality in traffic environments in Europe. *Environmental Sciences Europe*. 2012, 24 (21), 1–8.

Langridge, J. M.; Gustafsson, R.J.; Griffiths, P.T.; Cox, R.A.; Lambert, R.M.; Jones, R.L. Solar Driven Nitrous Acid Formation on Building Material Surfaces Containing Titanium Dioxide: A Concern for Air Quality in Urban Areas? *Atmospheric Environment*. 2009, 43, 5128–5131.

- Laufs, S.; Burgeth, G.; Duttlinger, W.; Kurtenbach, R.; Maban, M.; Thomas, C.; Wiesen, P. og Kleffmann, J. Conversion of Nitrogen Oxides on Commercial Photocatalytic Dispersion Paints. *Atmospheric Environment*. 2010, 44, 2341–2349.
- Lim, T. H.; Jeong, S. M.; Kim, S. D. og Gyenis, J. Photocatalytic Decomposition of NO by TiO₂ Particles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2000, 134, 209–217
- Lu, X.; Song, C.; Jia, S.; Tong, Z.; Tang, X. og Teng, Y. Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ over Cerium and Manganese Oxides Supported on TiO₂–Graphene. *Chemical Engineering Journal*. 2015, 260, 776–784.
- Luna, M.; Gatica, J. M.; Vidal, H. og Mosquera, M. J. Au-TiO₂/SiO₂ Photocatalysts with NO_x Depolluting Activity: Influence of Gold Particle Size and Loading. *Chemical Engineering Journal*. 2019, 368, 417–427.
- Ma, J.; Wang, C. og He, H. Enhanced Photocatalytic Oxidation of NO over G-C₃N₄-TiO₂ under UV and Visible Light. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016, 184, 28–34.
- Ma, J.; He, H. og Liu, F. Effect of Fe on the Photocatalytic Removal of NO_x over Visible Light Responsive Fe/TiO₂ Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015, 179, 21–28.
- Macphee, D. E. og Folli, A. Photocatalytic Concretes – The Interface between Photocatalysis and Cement Chemistry. *Cement and Concrete Research*. 2016, 85, 48–54.
- Maggos, T.; Bartzis, J.G.; Liakou, M. og Gobin, C. Photocatalytic Degradation of NO_x Gases Using TiO₂-Containing Paint: A Real Scale Study. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 146, 668–673.
- Martinez, T.; Bertron, A.; Ringot, E. og Escadeillas, G. Degradation of NO Using Photocatalytic Coatings Applied to Different Substrates. *Building and Environment*. 2011, 46, 1808–1816.
- Martinez-Oviedo, A. Enhancement of NO_x Photo-Oxidation by Fe- and Cu-Doped Blue TiO₂. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020, p. 12.
- Martinez-Oviedo, A.; Ray, S. K.; Gyawali, G.; Rodriguez-Gonzalez, V. og Lee, S.W. Enhancement of NO_x Photo-Oxidation by Fe-Doped TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2019A, 20, 222–230.
- Martinez-Oviedo, A.; Ray, S. K.; Nguyen, H. P. og Lee, S. W. Efficient Photo-Oxidation of NO_x by Sn Doped Blue TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2019B, 370, 18–25.
- Monge, M. E.; D’Anna, B. og George, C. Nitrogen Dioxide Removal and Nitrous Acid Formation on Titanium Oxide Surfaces – an Air Quality Remediation Process? *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010A, 12, 8991.
- Monge, M. E.; George, C.; D’Anna, B.; Doussin, J. F.; Jammoul, A.; Wang, J.; Eyglunent, G.; Solignac, G.; Daële, V. og Mellouki, A. Ozone Formation from

Illuminated Titanium Dioxide Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*. 2010B, 132, 8234–8235.

Monks, P. Paints and Surfaces for the Removal of Nitrogen Oxides. Technical report, Air Quality Expert Group, 2016.

Motohashi, K.; Dehn, F. og Ohama, Y. Standardization of Testing Methods for Construction Materials with TiO₂ Photocatalyst. In Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 194-TDP; Ohama, Y.; Van Gemert, D., Eds.; RILEM State of the Art Reports, Springer Netherlands: Dordrecht, 2011. 37–41.

Murata, Y.; Tawara, H.; Obata, H. og Murata, K. NO_x-Cleaning Paving Block. EP-Patent 0786283 A1, 1996.

Nakata, K. og Fujishima, A. TiO₂ Photocatalysis: Design and Applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012, 13, 169–189.

Nava-Núñez, M. Y.; Jimenez-Relinque, E.; Grande, M.; Martínez-de la Cruz, A. og Castellote, M. Photocatalytic BiOX Mortars under visible light irradiation: compatibility, NO_x efficiency and nitrate selectivity. *Catalysts*. 2020, 10, 226.

Obee, T. N. og Brown, R. T. TiO₂ photocatalysis for indoor air applications: Effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1, 3-butadiene. *Environmental Science and Technology*. 1995, 29 (5), 1223–1231

Ohama, Y. og Van Gemert, D. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2011.

Osborn, D.; Hassan, M.; Asadi, S. og White, J. R. Durability Quantification of TiO₂ Surface Coating on Concrete and Asphalt Pavements. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2014, 26, 331–337.

Papailias, I.; Todorova, N.; Giannakopoulou, T.; Yu, J.; Dimotikali, D. og Trapalis, C. Photocatalytic Activity of Modified G-C₃N₄/TiO₂ Nanocomposites for NO_x Removal. *Catalysis Today*. 2017, 280, 37–44.

Papoulis, D.; Somalakidi, K.; Todorova, N.; Trapalis, C.; Panagiotaras, D.; Sygkridou, D.; Stathatos, E.; Gianni, E.; Mavrikos, A. og Komarneni, S. Sepiolite/TiO₂ and Metal Ion Modified Sepiolite/TiO₂ Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity in Abatement of NO_x Gases. *Applied Clay Science*. 2019, 179.

Patzsch, J.; Folli, A.; Macphee, D. E.; Bloh, J. Z. On the Underlying Mechanisms of the Low Observed Nitrate Selectivity in Photocatalytic NO_x Abatement and the Importance of the Oxygen Reduction Reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017, 19, 32678–32686.

Pepin, L. Etude. In Situ des Propriétés Purificatrices de Revêtements Photocatalytiques sur la Pollution Atmosphérique; Technical Report 1; TERA Environment: Rhône-Alpes, Frankrig, 2009.

- Pérez-Nicolás, M.; Navarro-Blasco, I.; Fernández, J. M. og Alvarez, J. I. Atmospheric NO_x Removal: Study of Cement Mortars with Iron- and Vanadium-Doped TiO₂ as Visible Light-Sensitive Photocatalysts. *Construction and Building Materials*. 2017, 149, 257–271.
- Poon, C. S. og Cheung, E. NO Removal Efficiency of Photocatalytic Paving Blocks Prepared with Recycled Materials. *Construction and Building Materials*. 2007, 21, 1746–1753.
- Poulsen, S.; Svec, O.; Kaasgaard, M. og Folli, A. Visible LIGHT Active Photocatalytic Concretes for Air Pollution Treatment; Technical Report Version 2; DTI: Taastrup, Danmark, 2016.
- Renz, C. (1921) Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren. *Helvetica Chimica Acta*, 4, 961–968.
- Rhee, I.; Lee, J. S.; Kim, J. B. og Kim, J. H. Nitrogen Oxides Mitigation Efficiency of Cementitious Materials Incorporated with TiO₂. *Materials*. 2018, 11(6): 877.
- Russell, H. S.; Frederickson, L. B.; Ellermann, T.; Hertel, O.; Jensen, S. S. 2021. A Review of Photocatalytic Materials for Urban NO_x Remediation. *Catalysts*. 2021, 11(6), 675.
- Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M. og Bahnemann, D.W. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*. 2014, 114, 9919–9986.
- Shi, X.; Wang, P.; Li, W.; Bai, Y.; Xie, H.; Zhou, Y. og Ye, L. Change in Photocatalytic NO Removal Mechanisms of Ultrathin BiOBr/BiOI via NO₃⁻ Adsorption. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019, 243, 322
- Sopyan, I.; Watanabe, M.; Murasawa, S.; Hashimoto, K. og Fujishima, A. An Efficient TiO₂ Thin-Film Photocatalyst: Photocatalytic Properties in Gas-Phase Acetaldehyde Degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1996, 98, 79–86.
- Soylu, A. M.; Polat, M.; Erdogan, D. A.; Say, Z.; Yıldırım, C.; Birir, Ö.; Ozensoy, E. TiO₂-Al₂O₃ Binary Mixed Oxide Surfaces for Photocatalytic NO_x Abatement. *Applied Surface Science*. 2014, 318, 142–149.
- Stocker, T. F.; Qin, D.; Plattner, G. K.; Tignor, M.; Allen, S. K.; Boschung, J.; Nauels, A.; Xia, Y.; Bex, V. og Midgley, P. M. IPCC: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press. 2013
- Stockwell, W. R.; Lawson, C. V.; Saunders, E. og Goliff, W. S. A review of tropospheric atmospheric chemistry and gas-phase chemical mechanisms for air quality modeling. *Atmosphere*, 3(1):1–32, 2012.
- Suarez, S.; Portela, R; Hernández-Alonso, M. D; Sánchez, B. Development of a versatile experimental setup for the evaluation of the photocatalytic properties of construction materials under realistic outdoor conditions. *Environmental Science and Pollution Research*. 2014. 21, 11208–11217

- Tawari, A.; Einicke, W. D. og Gläser, R. Photocatalytic Oxidation of NO over Composites of Titanium Dioxide and Zeolite ZSM-5. *Catalysts*. 2016, 6, 31.
- Trapalis, A.; Todorova, N.; Giannakopoulou, T.; Boukos, N.; Speliotis, T.; Dimotikali, D. og Yu, J. TiO₂/Graphene Composite Photocatalysts for NO_x Removal: A Comparison of Surfactant-Stabilized Graphene and Reduced Graphene Oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016, 180, 637–647.
- Todorova, N.; Giannakopoulou, T.; Karapati, S.; Petridis, D.; Vaimakis, T. og Trapalis, C. Composite TiO₂/Clays Materials for Photocatalytic NO_x Oxidation. *Applied Surface Science*. 2014, 319, 113–120.
- Toro, C.; Jobson, B. T.; Haselbach, L.; Shen, S. og Chung, S. H. Photoactive Roadways: Determination of CO, NO and VOC Uptake Coefficients and Photolabile Side Product Yields on TiO₂. *Treated Asphalt and Concrete. Atmospheric Environment*. 2016, 139, 37–45.
- Tremper, A. og Green, D. (2016). Artworks D-NO_x Paint Trial Report. King's College London. 2007. 24.
- WHO. Air Quality Guidelines: Global Update 2005: Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide, and Sulfur Dioxide; World Health Organization, 2006.
- Witkowski, H.; Jackiewicz-Rek, W.; Chilmon, K.; Jarosławski, J.; Tryfon-Bojarska, A. og Gąsiński, A. Air Purification Performance of Photocatalytic Concrete Paving Blocks after Seven Years of Service. *Applied Sciences*. 2019, 9, 1735.
- Xu, M.; Wang, Y.; Geng, J. og Jing, D. Photodecomposition of NO_x on Ag/TiO₂ Composite Catalysts in a Gas Phase Reactor. *Chemical Engineering Journal*. 2017, 307, 181–188.
- Yang, Y.; Ji, T.; Su, W.; Yang, B.; Zhang, Y. og Yang, Z. Photocatalytic NO_x Abatement and Self-Cleaning Performance of Cementitious Composites with g-C₃N₄ Nanosheets under Visible Light. *Construction and Building Materials*. 2019, 225, 120–131.
- Zhao, J.; Yang, X. Photocatalytic Oxidation for Indoor Air Purification: A Literature Review. *Building and Environment*. 2003, 38, 645–654.
- Zhao, Y.; Li, C.; Liu, X.; Gu, F.; Du, H. L. og Shi, L. Zn-Doped TiO₂ Nanoparticles with High Photocatalytic Activity Synthesized by Hydrogen–Oxygen Diffusion Flame. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008, 79, 208–215.
- Zouzelka, R. og Rathousky, J. Photocatalytic abatement of NO_x pollutants in the air using commercial functional coating with porous morphology. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017, 217, 466–476.

EFFEKT FOR LUFTKVALITETEN AF FOTOKATALYTISKE BELÆGNINGER

Denne rapport sammenfatter et videnskabeligt grundlag for vurdering af fotokatalytiske belægningers effekt for luftkvaliteten af kvælstofdioxid (NO₂) med udgangspunkt i publicerede internationale artikler. Rapporten skaber et opdateret videnskabeligt grundlag for rådgivning af myndigheder om fotokatalytiske belægningers effekt for luftkvaliteten, som en del af virkemidler over for reduktion af luftforurening.