DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-3-16-25

Антоненко М.В., *Огурцова Ю.Н., Строкова В.В., Губарева Е.Н.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
**E-mail: ogurtsova.y@yandex.ru*

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ САМООЧИЩАЮЩИЕСЯ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТА. СОСТАВЫ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Аннотация. *В работе проведен обзор существующих технологий получения фотокаталитически активных самоочищающихся материалов на основе цемента, в том числе бетонов и сухих строительных смесей. Рассмотрены используемые фотокаталитические добавки, особенности их влияния на цементную систему. Приведены применяемые методы оценки фотокаталитической активности самоочищающихся цементных материалов. Проанализированы составы бетонных смесей и их свойства, а также области и перспективы применения. Обозначены основные проблемы разработки, производства и применения фотокаталитически активных самоочищающихся материалов на основе цемента. Основные направления работы в данной области для повышения способности к самоочищению фотокаталитически активных самоочищающихся материалов на основе цемента заключаются в: оптимизации микроструктуры фотокатализатора и композита с его использованием в направлении создания развитой поверхности фотокатализатора – иерархичной микроструктуры, что интенсифицирует диффузионные процессы реагентов фотокаталитических реакций и увеличивает площадь контакта фотокатализатора с загрязнителем, а также поглощает и аккумулирует волны ультрафиолетового излучения; оптимизации фазового состава диоксида титана – поиск соотношения анатазной и рутильной фазы, при котором достигается максимальная фотокаталитическая активность; выбор экономически целесообразного метода периодического обновления поверхности бетонных изделий, карбонизированных в процессе эксплуатации, с целью восстановления способности к самоочищению.*

Ключевые слова: *диоксид титана, фотокатализ, самоочищение, цемент, бетон, технология*

Введение. Цементные материалы, в частности бетоны, являются самыми распространенными материалами в строительстве, а их производство наиболее крупнотоннажным в своей отрасли. Приоритетным направлением в строительной индустрии является создание строительных композитов с новыми свойствами [1–4]. В связи с этим, применение бетонных изделий в качестве носителей фотокатализаторов, с целью снижения концентрации загрязняющих веществ в атмосфере является целесообразным и обоснованным. Дополнительным положительным эффектом является достижение «самоочищения» поверхности изделий с фотокатализаторами, что позволяет сохранять исходные чистоту и цвет конструкций длительное время в условиях высокозагрязненной городской среды и инфраструктуры. Способность поверхности строительных материалов к самоочищению позволяет увеличить период между работами по очистке фасадов, что сокращает затраты на обслуживание зданий и сооружений [5].

Из всех существующих фотокатализаторов самое широкое применение на данный момент нашел нано- и микроразмерный TiO_2 анатазной модификации. Несмотря на относительно высокое значение ширины запрещенной зоны, равной 3,2 эВ, по сравнению с другими известными полупроводниками, например, SiC – 3,0 эВ, WO_3 – 2,6 эВ, Fe_2O_3 – 2,1 эВ, CdS – 2,25 эВ, CdSe – 1,7 эВ, GaP – 2,25 эВ, GaAs – 1,4 эВ, TiO_2 характеризуется стабильностью и особым строением зонной структуры, обусловливающей его высокую фотокаталитическую активность [6, 7]. Помимо отдельных соединений известно также применение систем, например, InP–CdS, ZnTe–CdS, либо допирование TiO_2 атомами углерода, азота или серы [8–10]. Известно получение фотокаталитических композиционных материалов путем осаждения частиц TiO_2 на инертные носители. В качестве инертных подложек используют диоксид кремния, активированный углерод, морденит, цеолит [11–14]. За счет увеличения активной поверхности и равномерного распределению TiO_2 на поверхности адсорбентов, скорость самоочищения увеличивается.

Фотокаталитическое окислительно-восстановительное действие TiO_2 позволяет снижать количество загрязняющих веществ, таких как, оксиды азота (NO_x), летучие органические соединения (ЛОС) и оксиды серы (SO_x), как на поверхности материалов, так и в воздухе. Кроме того, эффект фотокаталитического самоочищения распространяется на многие другие органические материалы и живые организмы: органическая почва, жир, масло, плесень, водоросли, бактерии и др. Основными продуктами фотокатализа являются кислород, диоксид углерода, вода, сульфаты, нитраты и нитриты [15–17].

Реакция на поверхности твердых частиц катализатора возникает благодаря поглощению квантов света, вызывающих физические процессы разложения органических соединений [18, 19].

$$A + K + hv \rightarrow B + K \quad (1)$$

где А – исходные реагенты, В – продукты реакции, К – катализатор, hv – энергия фотона падающего на поверхность фотокатализатора.

Несмотря на то, что исследование фотокатализаторов и их применения началось в 1972 году [20], на данный момент в области строительного материаловедения остается значительное количество вопросов, связанных с повышением «производительности» фотокаталитических реакций в среде цементных материалов и повышения их долговечности.

Основная часть. На территории РФ специальные свойства фотокаталитических бетонов согласно ГОСТ 57255-2016 «Бетоны фотокаталитически активные самоочищающиеся. Технические условия» характеризуются следующими показателями:

– способность к самоочищению, определяемая изменением краевого угла смачивания под воздействием ультрафиолетового излучения после предварительного «загрязнения» поверхности олеиновой кислотой;

– разложение (минерализация) загрязнителей воздуха: оксидов азота и летучих органических веществ.

Стоит отметить, что данный нормативный документ базируется на ряде международных стандартов (ИСО 22197-1:2007, ИСО 22197-3:2011, ИСО 27448:2009), в связи с чем, вышеуказанные методы оценки фотокаталитических бетонов применяются исследователями многих стран.

Широко также распространен метод исследования способности к самоочищению материала, основанный на оценке разложения органического пигмента (родамин Б) на его поверхности под воздействием ультрафиолетового излучения, нормированный итальянским национальным стандартом UNI 11259 «Определение фотокаталитической активности гидравлических вяжущих – родамин тест».

Технологии получения фотокаталитически активных самоочищающихся материалов на основе цемента можно разделить на три основные группы.

1. Нанесение покрытий, содержащих фотокатализатор, на поверхность готовых бетонных изделий [21];

2. Введение фотокатализатора в объем бетонных изделий в процессе производства [22, 23];

3. Создание двухслойных бетонных изделий, состоящих из основного слоя и поверхностного слоя с фотокатализатором [24, 25].

Для реализации первого способа известно применение покрытий, полученных смешением пористых микросфер TiO_2, белого портландцемента и воды в соотношениях: вода/цемент (В/Ц)=0,6, TiO_2/цемент=0,3. Пористые микросферы TiO_2 имели размер порядка 500 нм, помимо анатазной модификации TiO_2 содержали 9,1 % рутила. Нанесение покрытия на подложку осуществлялось «ножевым» методом (doctor blade method) [26]. Толщина создаваемого покрытия около 77 мкм. По сравнению с чистым цементным данное фотокаталитическое покрытие обеспечило эффективное разложение олеиновой кислоты, резазурина и ацетальдегида [27].

Свою эффективность в качестве покрытий доказали системы типа «ядро – оболочка» состава SiO_2–TiO_2. Преимущество использования SiO_2 в данных системах заключается в его высоком химическом сродстве с продуктами гидратации цемента, а, следовательно, обеспечивает образование химических связей в результате пуццолановой реакции и улучшение адгезии. Порошок состава SiO_2–TiO_2 в количестве 0,025 мг растворяли в 2 мл воды и распыляли на цементные и цементно-песчаные пластинки площадью 16 см^2. Размер ядра SiO_2 составлял 95 нм, толщина оболочки TiO_2 – 25 нм. TiO_2 представлен только анатазной модификацией. Высокая фотокаталитическая активность данных покрытий, равная фотокаталитической активности промышленного фотокатализатора AEROXIDE® TiO_2 P 25, подтверждена обесцвечиванием поверхности в результате деградации родамина Б [28].

При использовании второго метода технология получения самоочищающихся бетонов не требует дополнительного оборудования и не отличается от обычной технологии производства бетонов [29, 30]. Главная задача, которую необходимо решить при производстве, это равномерное распределение частиц фотокатализатора в объеме бетона. Проблема равномерного распределения возникает из-за высокой удельной поверхности фотокатализатора: от 50 [31] до 300 м^2/г [11]. Как говорилось выше, решением данной проблемы является нанесение частиц диоксида титана на кремнеземный носитель методом осаждения [12–14].

При получении бетонной смеси фотокатализатор вводят перед добавлением воды затворения в сухую смесь или готовят суспензию фотокатализатора, например, в растворе воды и этанола,

что, однако, может замедлить процесс гидратации цемента. После набора прочности бетона TiO_2 присутствует во всей его структуре, он не вступает в реакцию с клинкерными минералами и продуктами гидратации цемента, так как является стабильным и высоко инертным материалом [12, 13, 17, 32, 33].

При третьем способе верхний слой панелей толщиной 5 мм был приготовлен из смеси цемента, песка, воды и TiO_2 (83,4 % анатаза, частицы размером 1 мкм) при соотношениях 1:2,75:0,484:0,05, соответственно. Эффективность очищения воздуха от NO_x составила 31,3 %, однако за 4 месяца в результате процессов выветривания и карбонизации образцы потеряли 80,4 % своей фотокаталитической активности [34].

Влияние TiO_2 на свойства цементного камня и бетона зависит от его дозировки [32, 35–41]. Так с увеличением дозировки TiO_2 от 5 до 10 % от массы цемента отмечается увеличение теплоты и скорости гидратации цемента. Доказано, что диоксид титана влияет на гидратацию цемента путем ускорения гетерогенного зародышеобразования [37, 38, 42–43]. Это подтверждается также сокращением сроков начала и конца схватывания [39].

Помимо ускоряющего действия TiO_2 на гидратацию силикатов кальция, доказано ускорение образования гидросиликатов кальция и уменьшение содержания портландита. Структура цементного камня, модифицированного нанодисперсным диоксидом титана, характеризуется присутствием на его поверхности пластинок титаната кальция, а также наличием в микропорах более развитых игольчатых кристаллов гидросиликатов кальция и волокон тоберморитового геля, которые способствуют снижению дефектности структуры, повышению плотности и прочности цементного камня [32].

Исследование влияния диспергирования ультразвуком в водно-спиртовой среде диоксида титана на структуру цементного камня в суточном возрасте показало интенсификацию гетерогенного зародышеобразования этрингита и портландита за счет образования отрицательно заряженных наноструктурированных частиц [36].

TiO_2 может выступать как инертный наполнитель, заполняя пустоты между частицами цемента, что приводит к увеличению прочности изделия и снижению водопоглощения за счет уплотнения структуры. Исследовалось влияние 0,5–2 % наноразмерного TiO_2 на прочность цементного камня на 28 сутки твердения. Выявлено, что введение добавки приводит к увеличению прочности на сжатие и изгиб цементного камня, а оптимальная дозировка составляет 1 % [40]. Введение TiO_2 в количестве 5 % оказала негативное влияние, привела к уменьшению прочности на изгиб [41].

Среди примеров натурных исследований фотокаталитических цементных материалов выделяются: искусственно созданные узкие улицы во Франции, стены которых обшивались фотокаталитическими панелями, что позволило снизить концентрацию NO_x на 36,7–82 % по сравнению с улицами без фотокаталитических панелей [44], бетонные блоки дорожных покрытий в Бельгии, Нидерландах и США за 1 год обеспечили снижение концентрации NO_x на 20 %, 38 % и 85 % соответственно [45–47].

На территории РФ, на настоящий момент отсутствует опыт применения фотокаталитически активных самоочищающихся материалов на основе цемента. Однако их внедрение является перспективным для таких направлений как: производство отделочных смесей и сборных элементов, бетонных панелей, элементов дорожных и мостовых конструкций, покрытия дорог.

Заключение. Таким образом, можно выделить следующие основные проблемы разработки, производства и применения фотокаталитически активных самоочищающихся материалов на основе цемента:

– сложность равномерного распределения нано- и микроразмерных фотокатализаторов при их малых дозировках (до 5 %) в объеме сухих компонентов бетонной смеси;

– снижение физико-механических характеристик бетонных изделий при высоких дозировках фотокатализатора в их составе (свыше 5 %);

– снижение эффективности фотокатализа при смешивании фотокатализатора с компонентами бетона вследствие уменьшения количества поглощаемого света (ингибирование транспорта фотонов) и свободной поверхности (ингибирование диффузии реагентов) для протекания фотокаталитических реакций;

– недолговечность фотокаталитических покрытий в результате их слабой адгезии к подложке;

– потеря фотокаталитического эффекта в короткие сроки в результате карбонизации поверхности цементного материала. При этом присутствие TiO_2 ускоряет карбонизацию в результате повышенной концентрации CO_2 вблизи фотокаталитически активной поверхности.

Основные направления работы в данной области для повышения способности к самоочищению фотокаталитически активных самоочищающихся материалов на основе цемента:

– оптимизация микроструктуры фотокатализатора и композита с его использованием в

направлении создания развитой поверхности фотокатализатора (в том числе развитой пористости по объему) – иерархичной микроструктуры, что интенсифицирует диффузионные процессы реагентов фотокаталитических реакций и увеличивает площадь контакта фотокатализатора с загрязнителем, а также поглощает и аккумулирует (задерживает в объеме фотокатализатора на более долгое время) волны ультрафиолетового излучения;

– оптимизация фазового состава диоксида титана – поиск соотношения анатазной и рутильной фазы, при котором достигается максимальная фотокаталитическая активность;

– выбор экономически целесообразного метода периодического обновления поверхности бетонных изделий, карбонизированных в процессе эксплуатации, с целью восстановления способности к самоочищению.

Сравнивая методы получения фотокаталитических самоочищающихся бетонов можно говорить о том, что нанесение фотокаталитических покрытий актуально для уже готовых сооружений, в случае же строительства новых объектов наиболее целесообразно объемное ведение фотокатализаторов в поверхностный слой изделий. Данный способ обеспечивает долговечность фотокаталитического эффекта.

Источник финансирования. *Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00263).*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Tolstoy A.D., Lesovik V.S., Glagolev E.S., Vodopyanov I.O. Self-restoration hardening systems of high-strength concrete of a new generation // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 560 (1). Article № 012156.

2. Fediuk R.S., Svintsov A.P., Lesovik V.S., Pak A.A., Timokhin R.A. Designing of special concretes for machine building // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 1050 (1). Article № 012026.

3. Klyuev S., Klyuev A., Vatin N. Fine-grained concrete with combined reinforcement by different types of fibers // MATEC Web of Conferences. 2018. Vol. 245. Article № 03006.

4. Botsman L.N., Strokova V.V., Ogurtsova Y.N. Properties of energy effective concrete based on artificial granulated aggregate // Materials Science Forum. 2018. Vol. 945. Pp. 244–249.

5. Janus M., Zajac K. Concretes with Photocatalytic Activity, High Performance Concrete Technology and Applications // Salih Yilmaz and Hayri Baytan Ozmen, IntechOpen. 2016. Available from: https://www.intechopen.com/books/high-performance-concrete-technology-and-applications/concretes-with-photocatalytic-activity

6. Gratzel M. Photoelectrochemical cells // Nature. 2001. Vol. 414. Pp. 338–344.

7. MacPhee D. E., Folli A. Photocatalytic Concretes - The interface between photocatalysis and cement chemistry // Cement and Concrete Research. 2016. Vol. 85. Pp. 48–54.

8. Кировская И.А., Тимошенко О.Т., Карпова Е.О. Каталитические и фотокаталитические свойства компонентов систем InP-CdS, ZnTe-CdS // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 4. С. 633–636.

9. Zhang J., Liu Z. Fabrication and characterization of Eu^{2+}–doped lanthanum-magnesium-gallium /TiO_2-based composition as photocatalytic materials for cement concrete-related methyl orange (MO) degradation // Ceramics International. 2019. Vol. 45 (8). Pp. 10342–10347.

10.Perez-Nicolas M., Navarro-Blasco I., Fernandez J.M., Alvarez J.I. Atmospheric NOx removal: study of cement mortars with iron- and vanadium-doped TiO_2 as visible light-sensitive photocatalysts // Construction and Building Materials. 2017. Vol. 149. Pp. 257–271.

11.Фаликман В.Р., Вайнер А.Я. Новые высокоэффективные нанодобавки для фотокаталитических бетонов: синтез и исследование // Нанотехнологии в строительстве. 2015. Том 7, № 1. С. 18–28.

12.Губарева Е.Н., Огурцова Ю.Н., Строкова В.В., Лабузова М.В. Сравнительная оценка активности кремнеземного сырья и фотокаталитического композиционного материала на его основе // Обогащение руд. 2019. № 6. С. 25–30.

13.Губарева Е.Н., Баскаков П.С., Строкова В.В., Лабузова М.В. Особенности структуры золей диоксида титана и морфологии пленок на их основе // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2019. № 48 (74). С. 78–83.

14.Лабузова М.В., Губарева Е.Н., Огурцова Ю.Н., Строкова В.В. Использование фотокаталитического композиционного материала в цементной системе // Строительные материалы. 2019. № 5. С. 16–21.

15.Chen J., Poon C. Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications // Building and Environment. 2009. Vol. 44. Pp. 1899–1906.

16.Хела Р., Боднарова Л. Исследование возможности тестирования эффективности фотокатализа – TiO_2 в бетоне // Строительные материалы. 2015. № 2. С. 77–81.

17.Faraldos M., Kropp R., Anderson M.A., Sobolev K. Photocatalytic hydrophobic concrete coatings to combat air pollution // Catalysis Today. 2015. Vol. 259. Pp. 228–236.

18.Лукутцова Н.П., Постникова О.А., Соболева Г.Н., Ротарь Д.В., Оглоблина Е.В. Фотокаталитическое покрытие на основе добавки нанодисперсного диоксида титана // Строительные материалы. 2015. № 11. С. 5–8.

19.Лукутцова Н.П., Постникова О.А., Пыкин А.А., Ласман И.А., Солодухина М.Ю., Бондаренко Е.А., Сулейманова Л.А. Эффективность применения нанодисперсного диоксида титана в фотокатализе // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2015. № 3. С. 54–57.

20.Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // Nature. 1972. Vol. 238. Pp. 37–38.

21.Chen M, Chu J.W. NO_x photocatalytic degradation on active concrete road surface-from experiment to real-scale application // Journal of Cleaner Production. 2011. Vol. 19. Pp. 1266–1272.

22.Aissa A.H., Puzenat E., Plassais A., Herrmann J.M., Haehnel C., Guillard C. Characterization and photocatalytic performance in air of cementitious materials containing TiO_2. Case study of formaldehyde removal // Applied Catalysis B: Environment. 2011. Vol. 107 (1−2). Pp. 1–8.

23.Diamanti M.V., Lollini F., Pedeferri M.P., Bertolini L. Mutual interactions between carbonation and titanium dioxide photoactivity in concrete // Building and Environment. 2013. Vol. 62. Pp. 174–181.

24.Fiore A., Marano G.C., Monaco P., Morbi A. Preliminary experimental study on the effects of surface-applied photocatalytic products on the durability of reinforced concrete // Construction and Building Materials. 2013. Vol. 48. Pp. 137–143.

25.Тимохин Д. К., Геранина Ю.С. Диоксид титана как фотокатализатор в цементном бетоне // Научное обозрение. 2015. № 8. С. 46–50.

26.Wong Y.Q., Meng H.F., Wong H.Y., Tan C.S., Wu C.Y., Tsai P.T., Zan H.W. Efficient semi-transparent organic solar cells with good color perception and good color rendering by blade coating // Organic Electronics: physics, materials, applications. 2017. Vol. 43. Pp. 196–206.

27.Yang J., Wang G., Wang D., Liu C., Zhang Z. A self-cleaning coating material of TiO_2 porous microspheres/cement composite with high-efficient photocatalytic depollution performance // Materials Letters. 2017. Vol. 200. Pp. 1–5.

28.Wang D., Hou P., Zhang L., Xie N., Yang P., Cheng X. Photocatalytic activities and chemically-bonded mechanism of SiO_2@TiO_2 nanocomposites coated cement-based materials // Materials Research Bulletin. 2018. Vol. 102. Pp. 262–268.

29.Boonen E., Akylas V., Barmpas F., Boreave A., Bottalico L., Cazaunau M., Chen H., Daele 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., Beeldens A. Photocatalytic de-pollution in the Leopold II tunnel in Brussels, Part I: Construction of the field site // Journal of Environmental Management. 2015. Vol. 155. Pp. 136–144.

30.Gallus M., Akylas V., Barmpas F., Beeldens A., Boonen E., Boreave A., Cazaunau M., Chen H., Daele 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., Kleffmann J. Photocatalytic de-pollution in the Leopold II tunnel in Brussels, Part II: NO_x abatement results // Building and Environment. 2015. Vol. 84. Pp. 125–133.

31.Степанов А.Ю., Сотникова Л.В., Владимиров А.А., Дягилев Д.В., Ларичев Т.А., Пугачев В.М., Титов Ф.В. Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе TiO_2 // Вестник КемГУ. 2013. № 2 (54). С. 249–255.

32.Тюкавкина В.В., Цырятьева А.В. Структура цементного камня, модифицированного нанодисперсной титаносодержащей добавкой // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. № 16. С. 597–601.

33.Слесарев М.Ю., Попов К.В. Исследование эффективности применения фотокаталитических бетонов в городском строительстве // Современное строительство и архитектура. 2017. № 3 (07). С. 18–20.

34.Bogutyn S., Arboleda C., Bordelon A., Tikalsky P. Rejuvenation techniques for mortar containing photocatalytic TiO_2 material // Construction and Building Materials. 2015. Vol. 96. Pp. 96–101.

35.Khataee R., Heydari V., Moradkhannejhad L., Safarpour M., Joo S.W. Self-cleaning and mechanical properties of modified white cement with nanostructured TiO_2. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2013. Vol. 13. Pp. 5109–5114.

36.Лукутцова Н.П., Пыкин А.А., Постникова О.А., Головин С.Н., Боровик Е.Г. Структура цементного камня с диспергированным диоксидом титана в суточном возрасте // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. № 11. С. 13–17.

37.Jayapalan A.R., Lee B.Y., Kurtis K.E. Effect of Nano-sized Titanium Dioxide on Early Age Hydration of Portland Cement // In: Bittnar Z., Bartos P.J.M., Nemecek J., Smilauer V., Zeman J., editors. Nanotechnology in construction: proceedings of the

NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction). Prague, Czech Republic. 2009. Pp. 267–273.

38.Lee B.Y., Kurtis K.E. Influence of TiO_2 Nanoparticles on Early C_3S Hydration // Journal of the American Ceramic Society. 2010. Vol. 93. Pp. 3399–3405.

39.Lee B.Y. Effect of titanium dioxide nanoparticles on early age and long term properties of cementitious materials // PhD thesis, School of Civil & Environmental Engineering, Georgia Institute of Technology, August 2012. 227 p.

40.Li H., Zhang M., Ou J. Flexural fatigue performance of concrete containing nano-particles for pavement // International Journal of Fatigue. 2007. Vol. 29. Pp. 1292−1301.

41.Zhang M., Li H. Pore structure and chloride permeability of concrete containing nano-particles for pavement // Construction and Building Materials. 2011. Vol. 25. Pp. 608−616.

42.Rashad A.M. A synopsis about the effect of nano-titanium dioxide on some properties of cementitious materials – A short guide for civil engineer // Reviews on Advanced Materials Science. 2015. Vol.40. Pp. 72–88.

43.Lackhoff M., Prieto X., Nestle N., Dehn F., Niessner R. Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement-influence of semiconductor type and cement ageing // Applied Catalysis B: Environmental. 2003. Vol. 10. Pp. 205–216.

44.Maggos T., Plassais A., Bartzis J.G., Vasilakos C., Moussiopoulos N., Bonafous L. Photocatalytic degradation of NO_x in a pilot street canyon configuration using TiO_2-mortar panels // Environmental Monitoring and Assessment. 2008. Vol.136. Pp. 35–44.

45.Beeldens A. Environmental Friendly concrete pavement blocks: air purification in the centre of Antwerp // 8th International Conference on Concrete Block Paving, November 6−8, 2006 San Francisco, California USA. 2006. Pp. 277–284.

46.Ballari M.M., Brouwers H.J.H. Full scale demonstration of air-purifying pavement // Journal of Hazardous Materials. 2013. Vol. 254–255. Pp. 406–414.

47.Cackler T., Alleman J., Kevern J., Sikkema J. Technology Demonstrations Project: Environmental Impact Benefits With “TX Active” Concrete Pavement in Missouri DOT Two-Lift Highway Construction Demonstration // Final Report I, Iowa State University. 2012. 119 p.

Информация об авторах

Антоненко Марина Вячеславовна, инженер-исследователь НИИ «Наносистемы в строительном материаловедении». E-mail: labuzova326@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Огурцова Юлия Николаевна, кандидат технических наук, доцент кафедры Материаловедения и технологии материалов. E-mail: ogurtsova.y@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Строкова Валерия Валерьевна, доктор технических наук, профессор, директор Инновационного научно-образовательного и опытно-промышленного центра Наноструктурированных композиционных материалов. E-mail: vvstrokova@gmail.com. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Губарева Екатерина Николаевна, инженер кафедры Материаловедения и технологии материалов. E-mail: ekaterina.bondareva@rambler.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в декабре 2019 г.

© Антоненко М.В., Огурцова Ю.Н., Строкова В.В., Губарева Е.Н., 2020

Antonenko M.V., *Ogurtsova Yu.N., Strokova V.V., Gubareva E.N.
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov
**E-mail: ogurtsova.y@yandex.ru*

PHOTOCATALYTIC ACTIVE SELF-CLEANING CEMENT-BASED MATERIALS. COMPOSITIONS, PROPERTIES, APPLICATION

Abstract. *The paper reviews the available technologies for producing photocatalytic active self-cleaning materials based on cement, including concretes and dry building mixtures. Used photocatalytic additives and their influence on the cement system are considered. The applied methods for assessing the photocatalytic activity of self-cleaning cement materials are presented. The compositions of concrete mixtures, their properties, areas and prospects of application are analyzed. The main problems of development, production and application of photocatalytic active self-cleaning materials based on cement are presented. The main directions to increase the self-cleaning ability of photocatalytic active materials based on cement are: optimization of the microstructure of the photocatalyst and the composite with its use in the direction of creating a developed surface of the photocatalyst – hierarchical microstructure; it intensifies the diffusion processes of photocatalytic reaction reagents and increases the contact area photocatalyst with a pollutant; it absorbs and accumulates ultraviolet radiation waves; optimization of the phase composition of titanium dioxide - search for the ratio of the anatase and rutile phases, at which the maximum photocatalytic activity is achieved; choosing of economically feasible method for periodical updating of the surface of concrete products carbonized during operation in order to restore self-cleaning ability.*

Keywords: *titanium dioxide, photocatalysis, self-cleaning, cement, concrete, technology.*

REFERENCES

1. Tolstoy A.D., Lesovik V.S., Glagolev E.S., Vodopyanov I.O. Self-restoration hardening systems of high-strength concrete of a new generation. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 560 (1). Article No. 012156.
2. Fediuk R.S., Svintsov A.P., Lesovik V.S., Pak A.A., Timokhin R.A. Designing of special concretes for machine building. Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 1050 (1). Article No. 012026.
3. Klyuev S., Klyuev A., Vatin N. Fine-grained concrete with combined reinforcement by different types of fibers. MATEC Web of Conferences. 2018. Vol. 245. Article No. 03006.
4. Botsman L.N., Strokova V.V., Ogurtsova Y.N. Properties of energy effective concrete based on artificial granulated aggregate. Materials Science Forum. 2018. Vol. 945. Pp. 244–249.
5. Janus M., Zajac K. Concretes with Photocatalytic Activity, High Performance Concrete Technology and Applications. Salih Yilmaz and Hayri Baytan Ozmen, IntechOpen. 2016. Available from: https://www.intechopen.com/books/high-performance-concrete-technology-and-applications/concretes-with-photocatalytic-activity
6. Gratzel M. Photoelectrochemical cells. Nature. 2001. Vol. 414. Pp. 338–344
7. MacPhee D. E., Folli A. Photocatalytic Concretes - The interface between photocatalysis and cement chemistry. Cement and Concrete Research. 2016. Vol. 85. Pp. 48–54.
8. Kirovskaya I.A., Timoshenko O.T., Karpova E.O. The catalytic and photocatalytic properties of InP-CdS and ZnTe-CdS system components [Kataliticheskie i fotokataliticheskie svojstva komponentov sistem InP-CdS, ZnTe-CdS]. Russian Journal of Physical Chemistry A. 2011. Vol. 85. No. 4. Pp. 633–636. (rus)
9. Zhang J., Liu Z. Fabrication and characterization of Eu^{2+}–doped lanthanum-magnesium-gallium /TiO_2-based composition as photocatalytic materials for cement concrete-related methyl orange (MO) degradation. Ceramics International. 2019. Vol. 45 (8). Pp. 10342–10347.
10. Perez-Nicolas M., Navarro-Blasco I., Fernandez J.M., Alvarez J.I. Atmospheric NOx removal: study of cement mortars with iron- and vanadium-doped TiO_2 as visible light-sensitive photocatalysts. Construction and Building Materials. 2017. Vol. 149. Pp. 257–271.
11. Falikman V.R., Vainer A.Ya. New high performance nanoadditives for photocatalytic concrete: synthesis and study [Novye vysokoeffektivnye nanodobavki dlya fotokataliticheskih betonov: sintez i issledovanie]. Nanotechnologies in construction. 2015. Vol. 7. No. 1. Pp. 18–28. (rus)
12. Gubareva E.N., Ogurtsova Y.N., Strokova V.V., Labuzova M.V. Comparative evaluation of the activity of silica raw materials and photocatalytic composite material based on them [Sravnitel'naya ocenka aktivnosti kremnezemnogo syr'ya i fotokataliticheskogo kompozicionnogo materiala na ego osnove]. Obogashchenie Rud. 2019. No. 6. Pp. 25–30. (rus)
13. Gubareva E.N., Baskakov P.S., Strokova V.V., Labuzova M.V. Features of the structure of sols of titanium dioxide and morphology of the films based on them [Osobennosti struktury zolej dioksida

titana i morfologii plenok na ih osnove]. Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University). 2019. No. 48 (74). Pp. 78–83. (rus)

14. Labuzova M.V., Gubareva E.N., Ogurtsova Y.N., Strokova V.V. The Use of the Photocatalytic Composite Material in the Cement System [Ispol'zovanie fotokataliticheskogo kompozicionnogo materiala v cementnoj sisteme]. Stroitel'nye materialy (Construction materials). 2019. No. 5. Pp. 16−21. (rus)

15. Chen J., Poon C. Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications. Building and Environment. 2009. Vol. 44. Pp. 1899–1906.

16. Hela R., Bodnarova L. Research of Possibilities of Testing Effectiveness of Photoactive TiO_2 in Conrete [Issledovanie vozmozhnosti testirovaniya effektivnosti fotokataliza – TiO_2 v betone]. Stroitel'nye materialy (Construction materials). 2015. No. 2. Pp. 77–81. (rus)

17. Faraldos M., Kropp R., Anderson M.A., Sobolev K. Photocatalytic hydrophobic concrete coatings to combat air pollution. Catalysis Today. 2015. Vol. 259. Pp. 228–236.

18. Lukuttsova N.P., Postnikova O.A., Soboleva G.N., Rotar D.V., Ogloblina E.V. Photo-Catalytic Pavement on the Basis of Additive of Nano-Disperse Titanium Dioxide [Fotokataliticheskoe pokrytie na osnove dobavki nanodispersnogo dioksida titana]. Stroitel'nye materialy (Construction materials). 2015. No. 11. Pp. 5–8. (rus)

19. Lukuttsova N.P., Postnikova O.A., Pykin A.A., Lasman I.A., Soloduhina M.Yu., Bondarenko E.A., Suleymanova L.A. Efficiency of Use of Nanodisperse Powder of Dioxide of the Titan in the Photocatalysis [Effektivnost' primeneniya nanodispersnogo dioksida titana v fotokatalize]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2015. No. 3. Pp. 54−57. (rus)

20. Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature. 1972. Vol. 238. Pp. 37–38.

21. Chen M, Chu J.W. NO_x photocatalytic degradation on active concrete road surface-from experiment to real-scale application. Journal of Cleaner Production. 2011. Vol. 19. Pp. 1266–1272.

22. Aissa A.H., Puzenat E., Plassais A., Herrmann J.M., Haehnel C., Guillard C. Characterization and photocatalytic performance in air of cementitious materials containing TiO_2. Case study of formaldehyde removal. Applied Catalysis B: Environment. 2011. Vol. 107 (1−2). Pp.1–8.

23. Diamanti M.V., Lollini F., Pedeferri M.P., Bertolini L. Mutual interactions between carbonation and titanium dioxide photoactivity in concrete. Building and Environment. 2013. Vol. 62. Pp. 174–181.

24. Fiore A., Marano G.C., Monaco P., Morbi A. Preliminary experimental study on the effects of surface-applied photocatalytic products on the durability of reinforced concrete. Construction and Building Materials. 2013. Vol. 48. Pp. 137–143.

25. Timokhin D.K., Geranina Yu.S. Titanium Dioxide as a Photocatalyst in Cement Concrete [Dioksid titana kak fotokatalizator v cementnom betone]. Scientific Review. 2015. No. 8. Pp. 46–50. (rus)

26. Wong Y.Q., Meng H.F., Wong H.Y., Tan C.S., Wu C.Y., Tsai P.T., Zan H.W. Efficient semitransparent organic solar cells with good color perception and good color rendering by blade coating. Organic Electronics: physics, materials, applications. 2017. Vol. 43. Pp. 196–206.

27. Yang J., Wang G., Wang D., Liu C., Zhang Z. A self-cleaning coating material of TiO_2 porous microspheres/cement composite with high-efficient photocatalytic depollution performance. Materials Letters. 2017. Vol. 200. Pp. 1–5.

28. Wang D., Hou P., Zhang L., Xie N., Yang P., Cheng X. Photocatalytic activities and chemically-bonded mechanism of SiO_2@TiO_2 nanocomposites coated cement-based materials. Materials Research Bulletin. 2018. Vol. 102. Pp. 262–268.

29. Boonen E., Akylas V., Barmpas F., Boreave A., Bottalico L., Cazaunau M., Chen H., Daele 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., Beeldens A. Photocatalytic de-pollution in the Leopold II tunnel in Brussels, Part I: Construction of the field site. Journal of Environmental Management. 2015. Vol. 155. Pp. 136–144.

30. Gallus M., Akylas V., Barmpas F., Beeldens A., Boonen E., Boreave A., Cazaunau M., Chen H., Daele 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., Kleffmann J. Photocatalytic de-pollution in the Leopold II tunnel in Brussels, Part II: NO_x abatement results. Building and Environment. 2015. Vol. 84. Pp. 125–133.

31. Stepanov A.Y., Sotnikova L.V., Vladimirov A.A., Dyagilev D.V., Larichev T.A., Pugachev V.M., Titov F.V. Synthesis and Research of Photocatalytic Properties of TiO_2-based Materials [Sintez i issledovanie fotokataliticheskih svojstv materialov na osnove TiO_2]. Bulletin of Kemerovo State University. 2013. No. 2 (54). Pp. 249–255. (rus)

32. Tyukavkina V.V., Tsyryatyeva A.V. The structure of the cement stone modified by nanodispersed titanium-bearing additive [Struktura cementnogo kamnya, modificirovannogo nanodispersnoj titanosoderzhashchej dobavkoj]. Proceedings of the Fersman Scientific Session of the Geological Institute of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. 2019. No. 16. Pp. 597–601. (rus)

33. Slesarev M.Y., Popov K.V. Study of efficiency of photo-catalytic concrete application in urban construction [Issledovanie effektivnosti primeneniya fotokataliticheskih betonov v gorodskom stroitel'stve]. Modern construction and architecture. 2017. No. 3 (07). Pp. 18–20. (rus)

34. Bogutyn S., Arboleda C., Bordelon A., Tikalsky P. Rejuvenation techniques for mortar containing photocatalytic TiO_2 material. Construction and Building Materials. 2015. Vol. 96. Pp. 96–101.

35. Khataee R., Heydari V., Moradkhannejhad L., Safarpour M., Joo S.W. Self-cleaning and mechanical properties of modified white cement with nanostructured TiO_2. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2013. Vol. 13. Pp. 5109–5114.

36. Lukuttsova N.P., Pykin A.A., Postnikova O.A., Golovin S.N., Borovik E.G. The structure of cement stone with dispersed titanium dioxide in daily age [Struktura cementnogo kamnya s dispergirovannym dioksidom titana v sutochnom vozraste]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2016. No. 11. Pp. 13–17. (rus)

37. Jayapalan A.R., Lee B.Y., Kurtis K.E. Effect of Nano-sized Titanium Dioxide on Early Age Hydration of Portland Cement. In: Bittnar Z., Bartos P.J.M., Nemecek J., Smilauer V., Zeman J., editors. Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction). Prague, Czech Republic. 2009. Pp. 267−273.

38. Lee B.Y., Kurtis K.E. Influence of TiO_2 Nanoparticles on Early C_3S Hydration. Journal of the American Ceramic Society. 2010. Vol. 93. Pp. 3399–3405.

39. Lee B.Y. Effect of titanium dioxide nanoparticles on early age and long term properties of cementitious materials. PhD thesis, School of Civil & Environmental Engineering, Georgia Institute of Technology, August 2012. 227 p.

40. Li H., Zhang M., Ou J. Flexural fatigue performance of concrete containing nano-particles for pavement. International Journal of Fatigue. 2007. Vol. 29. Pp. 1292–1301.

41. Zhang M., Li H. Pore structure and chloride permeability of concrete containing nano-particles for pavement. Construction and Building Materials. 2011. Vol. 25. Pp. 608–616.

42. Rashad A.M. A synopsis about the effect of nano-titanium dioxide on some properties of cementitious materials − A short guide for civil engineer. Reviews on Advanced Materials Science. 2015. Vol. 40. Pp. 72–88.

43. Lackhoff M., Prieto X., Nestle N., Dehn F., Niessner R. Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement-influence of semiconductor type and cement ageing. Applied Catalysis B: Environmental. 2003. Vol. 10. Pp. 205–216.

44. Maggos T., Plassais A., Bartzis J.G., Vasilakos C., Moussiopoulos N., Bonafous L. Photocatalytic degradation of NO_x in a pilot street canyon configuration using TiO_2-mortar panels. Environmental Monitoring and Assessment. 2008. Vol. 136. Pp. 35–44.

45. Beeldens A. Environmental Friendly concrete pavement blocks: air purification in the centre of Antwerp. 8th International Conference on Concrete Block Paving, November 6−8, 2006 San Francisco, California USA. 2006. Pp. 277–284.

46. Ballari M.M., Brouwers H.J.H. Full scale demonstration of air-purifying pavement. Journal of Hazardous Materials. 2013. Vol. 254–255. Pp. 406–414.

47. Cackler T., Alleman J., Kevern J., Sikkema J. Technology Demonstrations Project: Environmental Impact Benefits With “TX Active” Concrete Pavement in Missouri DOT Two-Lift Highway Construction Demonstration. Final Report I, Iowa State University. 2012. 119 p.

Information about the authors

Antonenko, Marina V. Researcher. E-mail: labuzova326@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, 46 Kostyukova st.

Ogurtsova, Yulia N. PhD, Assistant Professor. E-mail: ogurtsova.y@yandex.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, 46 Kostyukova st.

Strokova, Valeria V. DSc, Professor. Email: vvstrokova@gmail.com. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, 46 Kostyukova st.

Gubareva, Ekaterina N. Engineer. E-mail: ekaterina.bondareva@rambler.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, 46 Kostyukova st.

Received in Desember 2019

Для цитирования:
Антоненко М.В., Огурцова Ю.Н., Строкова В.В., Губарева Е.Н. Фотокаталитически активные самоочищающиеся материалы на основе цемента. Составы, свойства, применение // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2020. № 3. С. 16–25. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-3-16-25

For citation:
Antonenko M.V., Ogurtsova Yu.N., Strokova V.V., Gubareva E.N. Photocatalytic active self-cleaning cement-based materials. Compositions, properties, application. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2020. No. 3. Pp. 16–25. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-3-16-25