

一种具有光催化活性的水泥的新制备方法

伊维琳娜·杰纳斯, 卡米拉·内杰曼

所属单位: 波兰土木与环境工程学院

摘要: 本文介绍了对具有光催化活性的新型水泥的一些机械性能和光催化活性的研究。这些新的建筑材料是通过添加钛白粉生产的半成品获得的。半成品在300和600℃下煅烧1、3和5小时,然后将这种材料以1和3wt.%的量加入到水泥基体中。通过测量抗折和抗压强度以及初凝和终凝时间,作者对新材料进行表征。在氮氧化物的光氧化过程中测试了光催化活性。具有光催化活性的水泥也通过测量硫含量进行了表征。本文还进行了与原始水泥和在600℃下煅烧的TiO₂光催化剂相比,TiO₂负载水泥的反射率的测量。应该强调的是,尽管在某些情况下,光催化剂的加入降低了改性水泥的抗折和抗压强度,但这些数值仍在PN-EN197-1:2012标准范围内。研究还发现,初凝和终凝时间与锐钛矿的晶体大小有关,较大晶体的存在大大延迟了终凝时间。这可能是由于锐钛矿晶体表面对水的吸附造成的。

关键词: 光活性水泥; 钛白; 机械性能; 氮氧化物

A New Preparation Method of Cement with Photocatalytic Activity

Ewelina Janus, Kamila Nejman

Affiliation: Faculty of Civil and Environmental Engineering, Poland

Abstract: The studies of some mechanical properties and photocatalytic activity of new cements with photocatalytic activity are presented. The new building materials were obtained by addition of semi-product from titanium white production. Semi-product was calcined at 300 and 600 °C for one, three, and five hours and then this material was added to cement matrix in an amount of 1 and 3 wt.%. New materials were characterized by measuring the flexural and compressive strength and the initial and the final setting time. The photocatalytic activity was tested during NO_x photooxidation. The cement with photocatalytic activity was also characterized by sulphur content measurements. The measurement of reflectance percentage of TiO₂-loaded cements in comparison with pristine cement and TiO₂ photocatalyst calcined at 600 °C were also performed. It should be emphasized that although in some cases, the addition of photocatalyst reduced the flexural and the compressive strength of the modified cements, these values were still within the norm PN-EN 197-1:2012. It was also found that the initial and the final setting time is connected with the crystal size of anatase, and the presence of larger crystals significantly delays of the setting time. This was probably caused by a water adsorption on the surface of anatase crystals.

Keywords: photoactive cement; titanium white; mechanical properties; NO_x

引言:

水泥基材料/复合材料已经在土木工程结构中使用了很多个世纪,并且仍然是建筑行业的主导材料。然而,在其现代应用中,它们不仅被用作结构材料,而且还被用作设计和制造智能结构的功能材料。智能材料是能够代表对外部刺激的独特有益反应的工程材料。有一些关于智能材料及其能力的例子。例如,自清洁砂浆/混凝土能够在恶劣的城市环境中长期保持建筑物的美学特征,如颜色。在这方面,纳米技术对建设功能性建筑具有重

要意义。通过在传统的结构材料中加入纳米材料,不仅可以促进胶凝材料的基本特性,还可以为其增加某些功能,包括自清洁、抗菌和减少污染的特性。另一方面,来自太阳光的巨大能源资源和对清洁环境的迫切需求,使建筑师和结构工程师重新设计结构,以便利用太阳光与功能性工程结构材料相结合,降低能源使用 and 环境污染。通过受益于纳米技术的特权,可以在耐久性和强度方面改进水泥材料,从而提高结构的质量和寿命,并降低更新民用基础设施的成本。

最近,人们对光催化剂在建筑材料中的使用产生了很大的兴趣。在建筑元素中加入纳米级的光催化剂可以诱导出特定的功能,如光催化、超亲水和一些抗菌特性。阳光的利用与功能工程材料的结合有助于提高建筑元素的美学耐久性,并减少环境污染。光催化材料的光诱导超亲水性使一些水滴散开,产生一层薄薄的水膜,从而消除了表面的灰尘,限制了光催化玻璃窗上的光学干扰。在光催化领域,大多数应用涉及水和空气的净化或不同材料的自清洁特性。在TiO₂改性材料用于自清洁窗户和建筑表面方面已经做了相当多的工作。

研究已经发现TiO₂的光催化活性与催化剂的表面特性有关。一些已知的影响光催化活性的颗粒特性是颗粒大小、晶体结构、缺陷的数量和特性以及制备方法。除了二氧化钛具有光降解有机污染物的能力外,人们还发现,紫外线照射二氧化钛表面会诱发超亲水性,从而使表面的性质从疏水变为亲水。二氧化钛薄膜的光矿化能力的机制已被公认,然而,对于导致超亲水性的机制,人们提出了不同的模型。光催化材料的消毒活性包括破坏细菌的细胞膜。光催化的抗菌和抗真菌作用被用于控制建筑表面的生物生长。污染物的光催化降解有助于建筑表面的自我清洁,也有助于去除其他工业部门的空气污染物。

在各种半导体中,最广泛使用的光催化剂是二氧化钛。在二氧化钛的众多优点中,应该提到它的催化寿命、可用性和在环境条件下易于激活以及与传统建筑材料的兼容性。光催化现象的基本原理是通过适当的辐照来激活光催化剂颗粒。光催化剂颗粒吸收一个能量等于或大于半导体带隙能(E_g)的光子(对于TiO₂的基本形式,它归因于紫外线照射)。电子从充满的传导带被提升到空的价带,产生电子-空穴对(e^-h^+)。然后,连续的反应导致一些活性氧物种的形成(例如, $-OH$ 、 HO_2^- 、 O_2^-),这可以有效地将污染物分解成简单的无机化合物。一般来说,光催化过程的高效率与以下几个方面直接相关:(1)光催化剂对辐照的高度吸收;(2)污染物分子在光催化剂表面的高度吸附;(3)快速电荷分离;(4)低电荷重组。

氮氧化物降解的例子可以说明TiO₂对空气污染的光催化作用。在城市地区,氮氧化物是影响人类健康的最棘手的污染物。在光催化过程的开始,其机制涉及到一些氧化性物种的产生。羟基自由基 $-OH$ 和超氧离子 O_2^- 通过与氮氧化物反应,形成无害的硝酸盐。也就是说, $-OH$ 自由基与吸附的NO反应,形成HNO₂。形成的HNO₂进一步与 $-OH$ 自由基反应,生成NO₂和水。接下

来,NO₂与 $-OH$ 反应,生成HNO₃。同时, O_2^- 与氧化氮反应,形成硝酸盐。值得指出的是,中间的NO₂比NO的毒性大得多。因此,达到NO对NO₃-比NO对NO₂更高的选择性是有利的。

建筑业的主导材料多年来一直是水泥基材料或复合材料。然而,除了它们的结构功能外,最近,通过添加钢纤维加固、纳米添加剂或添加自密实物质,增加了现代性能。在20世纪90年代初,日本首次制备了光催化水泥。目前,已有人设想用光催化水泥制作外墙、街道和路面。到目前为止,含有TiO₂的水泥基材料是用不同的技术制备的,这仍然面临着一个严重的限制。

异质性光催化是一个表面过程。因此,纳米材料通常被固定在一个合适的建筑基材上。建筑材料的光催化涂层是通过使用浸涂、旋涂、喷涂或刷涂获得的。Feng等人通过涂抹法将TiO₂的乳液漂浮在水泥砂浆的预湿表面,制备了光催化TiO₂/水泥复合材料。他们表明,TiO₂颗粒平均分散在水泥基材料的表面,所制备的砂浆具有良好的循环光催化性能。Baltes等人表明,应用浸涂技术导致了高的光催化活性,但得到的是低的机械抗力层。由于光催化涂层和建筑材料之间的附着力较弱,使用TiO₂表面处理水泥基材料的方法似乎有问题。抗风化能力差就是证明,特别是在一些侵蚀性的户外环境中。防止TiO₂颗粒从建筑表面释放的一个有价值的资源是二氧化硅,因为它与水泥基材料有灰岩活性。Wang等人制备了SiO₂/TiO₂复合材料,在SiO₂球体上沉积了不同密度的TiO₂,用于水泥基材料的表面涂层。作者显示了良好的光催化活性和SiO₂/TiO₂复合材料的耐久性。然而,Mendoza等人指出,尽管SiO₂作为TiO₂和基材之间的夹层发挥作用,但它不能有效地稳定TiO₂涂层。

Hernández-Rodríguez等人提出了用TiO₂部分替代水泥的方法。光催化剂只被纳入到水泥基试样上一厘米厚的表面层中。光催化剂也经常通过两种基材的简单混合被嵌入到水泥基材料的质量中。一方面,由于部分使用TiO₂颗粒,它导致了较低的光催化效率,这些颗粒只有在位于表面时才有活性。另一方面,将TiO₂添加到胶凝材料中的效果不仅导致了光催化活性,而且还改善了胶凝材料的机械性能。通过填充孔隙和与水泥其他成分的相互作用,观察到机械性能的提高。

尽管有多个光催化水泥基材料的例子,但大多数产品都没有足够的竞争力,并在生产和实际应用中造成困难。因此,有必要发现新的光催化材料,包括新的合成方法和新的建筑粘合剂结合策略。本文旨在介绍用水泥和TiO₂的半成品制备光催化水泥基材料。建议的方法可

以降低光活性水泥的价格。对获得的材料进行了详细的光催化和一些机械性能分析。

材料和方法

材料

使用波特兰水泥 CEM I 42.5 N 作为基础材料。根据 EN 196-1 “水泥测试方法” 的标准, 使用标准砂。由 Grupa Azoty Zakłady Chemiczne 'Police' S.A. 提供的钛白生产的半成品被用作起始材料。这种材料是从通过硫酸法生产钛白的装置中下载的; 材料是在煅烧前从滚筒过滤器中取出的。半成品在 300 和 600 °C 下煅烧了 1、3 和 5 小时。

试样制备

40 × 40 × 160 毫米的试样是根据 EN196-1 标准制作的, 水胶比 $w/b=0.4$, 水泥与标准砂的比例为 1: 3。水泥被光催化剂取代, 水泥的重量为 1 和 3wt. %。对于每种类型的砂浆, 都制作了 6 个试样。

结果和讨论

抗压和抗折强度

本文测量了未改性水泥和添加了 1 和 3wt. %TiO₂ 的水泥在 300 和 600 °C 下的抗压和抗弯强度。从结果可以看出, 未改性水泥的抗压强度值为 61.5MPa。抗压强度的最高值是在 300 °C 下煅烧 3 小时的含有 3wt. %TiO₂ 的试样, 达到 66.3MPa。抗压强度的最低值出现在添加了 3wt. %TiO₂ 的试样上, 在 600 °C 下煅烧 5 小时, 达到 56.5MPa。未改性水泥的抗折强度值为 8.1 MPa。添加 1 和 3wt. % 的 TiO₂ 几乎在所有情况下都会降低试样的抗折强度。含有 1 重量 % TiO₂ 的试样在 300 °C 下煅烧 3 小时后, 其抗折强度的最高值为 8.37 MPa。使用添加 3 重量 % 的 TiO₂ 的试样在 300 °C 下煅烧 3 小时, 获得了最低的抗弯强度值, 该值为 7.36MPa。水泥的机械性能 (抗压和抗折强度) 似乎取决于所用二氧化钛的锐钛型晶体大小。在 300 °C 下得到的锐钛矿的晶体尺寸约为 8nm, 可以看出, 加入这种材料后, 抗压和抗折强度的值接近于未改性水泥的这些参数值。当锐钛矿的晶体尺寸增加时, 抗压和抗折强度下降。

这种行为在加入 3wt. % 的 TiO₂ 在 600 °C 下改性的情况下尤其明显。虽然随着煅烧时间的增加, 锐钛矿的结晶尺寸也在增加, 但抗压和抗折强度却在下降。应该强调的是, 尽管在某些情况下, 光催化剂的加入降低了改性水泥的抗折和抗压强度, 但这些数值仍在 PN-EN 197-1: 2012 标准范围内。

初始和最终凝固时间

根据测试试样的初凝和终凝时间值, 可以看出, 在

1wt. % 的情况下, 与未改性的水泥相比, 添加 TiO₂ 的初凝时间略有延长。在 TiO₂ 在 300 °C 下改性的情况下, 无论改性时间如何, 初凝时间比未改性水泥的初凝时间晚 30 分钟, 终凝时间约为 50 分钟。在 600 °C 下改性的 TiO₂ 的初凝时间为中等, 比未改性水泥的初凝时间晚 40 分钟, 而终凝时间约为 70 分钟。在添加 1wt. % 的光催化剂的情况下, 我们没有观察到 TiO₂ 在 300 和 600 °C 温度下的初凝和终凝时间与煅烧时间之间的任何关系。

当光催化剂的添加量为 3wt. % 时, 观察到不同的情况。当这个量的光催化剂被添加到水泥中时, 可以看到 TiO₂ 的煅烧温度对初凝和终凝时间的影响。对于在 600 °C 下改性的 TiO₂, 不可能给出初凝时间和终凝时间的中间值, 因为煅烧时间会影响终凝时间。当光催化剂的煅烧时间从 1 小时增加到 5 小时, 初凝时间也从 232 分钟增加到 255 分钟, 终凝时间从 315 分钟增加到 366 分钟。我们早期关于在 CEM I 42.5 N 中加入氮改性 TiO₂ 的研究和 Hernández-Rodríguez 等人关于在 CEM I 52.5 R 中加入商用 TiO₂ P25 的研究表明, 光催化剂起到了加速凝固的作用。在这些研究中, 出现了相反的情况, 这些光催化剂是凝固延缓剂。

延缓凝固时间的原因之一可能是 TiO₂ 表面存在硫酸盐物种。硫酸盐基团的存在是因为这种材料取自硫酸法生产钛白的技术路线。有许多文献描述了硫磺对水泥的影响。Gies 等人发现, 在没有碱的情况下, 富含白云石的水泥熟料中硫酸盐含量的增加会引起白云石含量的明显增加, 这与白云石含量的减少有关, 因此, 所产生的水泥在 2 天后的抗压强度会降低。熟料中的 SO₃ 对水泥性能的影响可能取决于水泥的 C₃A 含量, 因为 SO₃ 可以在老化的早期阶段与水泥孔隙溶液中的 C₃A 发生反应。然而, 很少有研究关注不同 C₃A 含量的高硫酸盐熟料和添加石膏的波特兰水泥的水化热和干燥收缩率。

根据在 300 和 600 °C 下改性的 TiO₂ 的锐钛矿和金红石晶体 1、3 和 5 小时的晶体尺寸的计算值, 可以看出, 改性温度影响了锐钛矿的晶体尺寸。在 300 °C 下改性的 TiO₂ 比在 600 °C 下改性的 TiO₂ 有更小的晶体尺寸 (约 8 纳米)。在 600 °C 改性的 TiO₂ 的情况下, 甚至可以看到改性时间影响了锐钛矿的晶体尺寸。在 600 °C 的 TiO₂ 煅烧 1 小时后, 晶体尺寸达到 24nm, 而在煅烧 5 小时后, 晶体尺寸增加到 33nm。初始和最终凝固时间与锐钛矿的晶体尺寸有关, 较大晶体的存在成功地延迟了凝固时间。这可能是由于在锐钛矿表面吸附了水造成的。吸附在锐钛矿表面的水不能立即被水泥颗粒利用, 这也是延迟凝固时间的一个原因。

氮氧化物的分解

根据测量反射率的基础上确定的负载TiO₂的水泥与原始水泥和在600℃煅烧的TiO₂光催化剂之间的吸收能力,改性水泥的UV-Vis/DR光谱的特征与未改性水泥的光谱相似。发现光催化剂的光谱是典型的白色TiO₂基纳米粉末。尽管添加了少量的TiO₂光催化剂(1和3wt.%),但可以发现一个特征带,就像原始光催化剂的情况一样。更重要的是,由于添加了白色的TiO₂,改性水泥板的颜色变浅了,而且随着添加的光催化剂数量的增加,对紫外线范围内的辐射的吸收也增加。在可见光区域则发现了相反的观察结果。根据纯水泥和改性水泥在辐照下的比较,以及在选定的水泥样品上分解氮氧化物过程中黑暗和辐照条件的影响比较,对所获得的材料在去除氮氧化物过程中的活性进行了测试。参考样品,未改性水泥CEM I显示出对氮氧化物的去除率约为6.3%。

Xu等人对空白样品进行了同样的观察。他们发现,使用没有任何TiO₂的参考水泥复合材料,在15分钟的辐照过程中,氮氧化物浓度缓慢下降了6%。值得指出的是,在我们的研究中,在相同的条件和相同的辐照源下,测试气体的光解率达到了1.3%。TiO₂在水泥砂浆中的应用涉及到氮氧化物在光催化路径上的降解,这可以观察到在开启辐照后氮氧化物的浓度直接明确下降。装入水泥基体的TiO₂的煅烧温度的增加导致了氮氧化物降解率的增加。在水泥中加入3wt.%的光催化剂,在300℃下煅烧3小时,使该材料去除10.9%的NO,而加入3wt.%的光催化剂,在600℃下煅烧3小时,使该材料去除25.3%的NO。有一个典型的行为,即水泥基体中更多的TiO₂会导致更多的NO(II)去除量。例如,当使用1wt.%的TiO₂在300℃下煅烧1小时作为水泥添加剂时,10.4%的NO被成功氧化,而使用3wt.%的同一光催化剂则导致17.4%的NO去除。

结论

用硫酸法生产钛白的装置所产生的半成品在煅烧后可以作为水泥砂浆的添加剂,使这些材料具有光催化特性。所有的光催化样品在辐照时间内都能降解氮氧化物,随着水泥材料中TiO₂用量的增加,达到更高的氮氧化物去除率。加入水泥砂浆后,机械性能有时略微下降,有时略微上升,但这些数值仍在PN-EN 197-1:2012的规范之内。在300和600℃煅烧后使用的半成品包括0.67至2.48 wt.%的硫,但这一数量对获得的砂浆的初凝和终凝时间没有影响。获得的材料具有光催化活性,它们的活性在NO(II)分解过程中被测试。添加了3wt.%的TiO₂的水泥在300℃下煅烧5小时,在紫外光照射下分解了

17.4%的NO(II)。

参考文献:

- [1]Mendoza, C.; Valle, A.; Castellote, M.; Badamonde, A.; Faraldos, M. TiO₂ and TiO₂-SiO₂ coated cement: Comparison of mechanic and photocatalytic properties. *Appl. Catal. B Environ.* 2015, 178, 155 – 164.
- [2]Hernández-Rodríguez, M.J.; Santana Rodríguez, R.; Darias, R.; González Díaz, O.; Pérez Luzardo, J.M.; Doña Rodríguez, J.M.; Pulido Melián, E. Effect of TiO₂ addition on mortars: Characterization and photoactivity. *Appl. Sci.* 2019, 9, 2598.
- [3]Zhao, A.; Yang, J.; Yang, E.H. Self-cleaning engineered cementitious composites. *Cem. Concr. Compos.* 2015, 64, 74 – 83.
- [4]Folli, A.; Pade, C.; Hansen, T.B.; De Marco, T.; Macphée, D.E. TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: Insight into self-cleaning and depolluting chemistry. *Cem. Concr. Res.* 2012, 42, 539 – 548.
- [5]Tyukavkina, V.V.; Gerasimova, L.G.; Semushin, V.V. Properties of compositions based on cement and modified nanodispersed titanium dioxide. *Inorg. Mater.* 2019, 10, 122 – 126.
- [6]Zajac, K.; Janus, M.; Kuz'min'ski, K.; Morawski, A.W. Preparation of gypsum building materials with photocatalytic properties. A strong emphasis on waste gypsum from flue gas desulfurization. *Przem. Chem.* 2016, 95, 2222 – 2226.
- [7]Janus, M.; Zajac, K.; Ehm, C.; Stephan, D. Fast Method for Testing the Photocatalytic Performance of Modified Gypsum. *Catalysts* 2019, 9, 693.
- [8]Janus, M.; Ma draszewski, Sz.; Zajac, K.; Kusiak-Nejman, E.; Morawski, A.; Stepan, D. Photocatalytic activity and mechanical properties of cements modified with TiO₂/N. *Materials* 2020, 12, 3756.
- [9]Gies, A.; Knöfel, D. Influence of sulfur on the composition of belite-rich clinkers and the technological properties of the resulting cements. *Cem. Concr. Res.* 1987, 17, 317 – 328.
- [10]Yamashita, M.; Harada, T.; Sakai, E.; Tsuchiya, K. Influence of sulfur trioxide in clinker on the hydration heat and physical properties of Portland cement. *Constr. Build. Mater.* 2020, 250, 118844.
- [11]Xu, M.; Bao, Y.; Wu, T.; Xia, T.; Clark, H.L.; Shi, H.; Li, V.C. Influence of TiO₂ incorporation methods on NO_x abatement in Engineered Cementitious Composites. *Const. Build. Mater.* 2019, 221, 375 – 383.