

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
(ФИЦ КНЦ РАН)

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И.В. ТАНАНАЕВА
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)

На правах рукописи



Цырятьева Анна Васильевна

**НАНОПОРИСТЫЕ ТИТАНОСИЛИКАТНЫЕ ПОРОШКИ
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО И СТРУКТУРИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ В СОСТАВЕ
ЦЕМЕНТНЫХ ВЯЖУЩИХ**

Специальность – 2.6.7
«Технология неорганических веществ»

*Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук*

Научный руководитель:
кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
Тюкавкина В.В.

Апатиты 2024

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА.....	13
1.1 Структура и свойства диоксида титана.....	13
1.2 Влияние TiO_2 на гидратацию, реологические и механические свойства цементных композиций.....	16
1.3 Фотокаталитическая активность TiO_2 и цементных композитов на его основе.....	21
1.4 Структура и свойства диоксида кремния.....	24
1.5 Влияние SiO_2 на гидратацию, реологические и механические свойства цементных композиций.....	25
1.6 Структура и свойства наночастиц TiO_2-SiO_2	29
1.7 Фотокаталитическая активность наночастиц TiO_2-SiO_2 и цементных композитов на их основе.....	31
1.8 Влияние наночастиц TiO_2-SiO_2 на гидратацию, реологические и механические свойства цементных композиций.....	35
Выводы главы 1.....	37
ГЛАВА 2. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ TiO_2-SiO_2 И ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ.....	39
2.1 Применяемые материалы.....	39
2.1.1 Нанопористые добавки структурирующего и фотокаталитического действия.....	39
2.1.2 Вяжущее.....	42
2.1.3 Заполнитель.....	44
2.1.4 Пластифицирующие добавки.....	44
2.1.5 Коммерческий диоксид титана	45
2.1.6 Органический краситель.....	45
2.1.7 Олеиновая кислота.....	45
2.2 Методы исследований нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 и цементных композитов на их основе.....	46
2.2.1 Методика приготовления цементных композитов, модифицированных частицами TiO_2-SiO_2	46
2.2.2 Физико-химические методы исследования цементных композиций и мелкозернистых бетонов, модифицированных частицами TiO_2-SiO_2	47

2.2.3 Методы определения фотокаталитической активности $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и цементных композитов на их основе.....	48
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ НАНОПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ СТРУКТУРИРУЮЩЕГО И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ.....	52
3.1 Изучение фазового состава нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ методом рентгенофазового анализа.....	52
3.2 Поверхностные свойства нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	56
3.3 Исследование распределения частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ по размерам.....	57
3.4 Исследование морфологии поверхности нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	58
3.5 Исследование нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ИК-спектроскопией.....	61
3.6 Фотокаталитические свойства частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	64
3.7 Сравнительный анализ основных свойств нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	72
Выводы главы 3.....	74
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНЫХ ПАСТ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОПОРИСТЫМИ ЧАСТИЦАМИ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.....	76
4.1 Составы цементных смесей, содержащих нанопористые порошки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	77
4.2 Влияние добавки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в составе цементной композиции на прочность и кинетику твердения.....	79
4.2.1 Влияние нанопористой добавки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, являющейся отходом производства ТСС.....	79
4.2.2 Влияние нанопористой добавки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученной с использованием отходов обогащения апатито-нефелиновых руд.....	82
4.2.3 Влияние нанопористой добавки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, синтезированной на основе кремнийсодержащих остатков выщелачивания магнезиально-железистых шлаков и раствора сульфата титана.....	84
4.2.4 Сравнение влияния удельной поверхности титаносиликатных порошков на прочность при сжатии цементного камня.....	88

4.3 Влияние нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 на водопотребность, сроки схватывания и плотность цементной смеси.....	89
4.4 Отработка технологии получения цементных композитов, модифицированных TiO_2-SiO_2 добавками.....	92
Выводы главы 4.....	94
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОПОРИСТЫМИ ЧАСТИЦАМИ TiO_2-SiO_2.....	95
5.1 Исследование механизма структурообразования цементного камня и МЗБ, модифицированных нанопористыми частицами TiO_2-SiO_2 методом дифференциально-термического анализа.....	95
5.2 Исследование механизма структурообразования цементного камня, модифицированного нанопористыми частицами TiO_2-SiO_2 методом рентгенофазового анализа.....	101
5.3 Исследование механизма структурообразования цементного камня и МЗБ, содержащего нанопористые частицы TiO_2-SiO_2 с помощью сканирующего электронного микроскопа.....	104
Выводы главы 5.....	111
ГЛАВА 6. ИЗУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОПОРИСТЫМИ ЧАСТИЦАМИ TiO_2-SiO_2.....	113
6.1 Определение фотокаталитической активности поверхности цементного камня по степени разложения органического красителя – метиленового синего.....	114
6.2 Определение способности к самоочищению поверхности методом измерения краевого угла смачивания.....	121
Выводы главы 6.....	126
ГЛАВА 7. ИЗУЧЕНИЕ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА, СОДЕРЖАЩЕГО ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ ДОБАВКУ TiO_2-SiO_2.....	128
Выводы главы 7.....	133
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	137
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	165

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

СП	Суперпластификатор
УФ	Ультрафиолетовый свет
ФКА	Фотокаталитическая активность
ВС	Видимый свет
КУС	Краевой угол смачивания
ТСС	Титаносиликатный сорбент
АНР	Апатито-нефелиновая руда
МЖШ	Магнезиально-железистый шлак
$S_{уд}$	Площадь удельной поверхности
C-S-H / CSH	Гидросиликат кальция ($CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$)
$Ca(OH)_2$ / CH	Портландит
C_2S	Белит
C_3S	Алит
AFt	Этtringит
ДТА	Дифференциально-термический анализ
ДСК	Дифференциально-сканирующая калориметрия
РФА	Рентгенофазовый анализ
ИКС	Инфракрасный спектр
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ПАВ	Поверхностно-активное вещество
УЗД	Ультразвуковая диспергация
МЗБ	Мелкозернистый бетон
В/Ц	Водоцементное соотношение
Δm	Потеря массы при прокаливании

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

В последние годы экологические проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды и истощением ресурсов, стали основными проблемами общества. Вместе с тем, уменьшить концентрацию вредных веществ в воздухе, а также сохранить долговечность и эстетический вид зданий, можно с помощью использования в строительных материалах фотокатализаторов – соединений, активизирующих процессы окисления органических и неорганических загрязнителей, присутствующих в воздушной и водной средах.

Актуальность развития данного направления соответствует основным национальным интересам РФ в Арктике, перечень которых утвержден Указом Президента РФ от 5 мая 2020 г.: охрана окружающей среды в Арктике и обеспечение экологической безопасности.

Одним из самых используемых фотокаталитических материалов является диоксид титана, поскольку помимо высоких функциональных свойств, он характеризуется повышенной химической стабильностью, нетоксичностью и при этом низкой стоимостью. Однако склонность наночастиц TiO_2 к агрегации и активность под действием только ближнего ультрафиолетового (УФ) света препятствуют широкому использованию диоксида титана в производстве строительных материалов. Дальнейшие успехи в расширении и применении фотокатализаторов в составе бетона в значительной мере зависят от эффективности нанокатализаторов и их доступности.

В настоящее время интенсивно развиваются исследования в области применения смешанных диоксидов титана и кремния в фотокаталитических процессах. Наноструктуры кремнезем-диоксид титана проявляют более высокую фотокаталитическую активность. Наличие связи Ti-O-Si активизирует каталитические центры композитных оксидов в реакциях окисления органических соединений [1, 2]. Образование слоя диоксида кремния на частицах диоксида титана приводит к формированию электрон-дырочных пар на границе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, что может способствовать улучшению фотокаталитической активности [3-4]. Образовавшийся поверхностный слой эффективно снижает агрегацию наночастиц- TiO_2 [2]. Использование нанокомпозитов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в составе цементной матрицы ускоряет гидратацию, снижает пористость, повышает прочность, а также придает цементному камню самоочищающиеся и бактерицидные свойства [5-10]. Однако широкое промышленное применение нанокомпозитов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в строительных материалах ограничено сложностью их производства и, как следствие, их высокой стоимостью. В большинстве случаев нанокомпозиты $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ получают из дорогостоящих реагентов, а

также такое производство требует достаточно сложного оборудования, вакуума и высокой температуры [11-12].

В связи с этим, разработка фотокаталитически активных строительных материалов с самоочищающейся поверхностью и улучшенными технико-эксплуатационными свойствами с использованием недорогих нанодисперсных титаносиликатных добавок, полученных на основе доступного сырья, является актуальной задачей.

Диссертационная работа выполнялась в рамках тематики НИР ИХТРЭМС КНЦ РАН по теме FMEZ-2022-0018 «Физико-химические основы получения композиционных строительного-технических материалов на основе техногенного и природного сырья для развития Арктической зоны Российской Федерации» и частичной финансовой поддержке в форме гранта Фонда содействия инновациям «УМНИК-19», проект 14999ГУ/2019.

Степень разработанности темы исследования. Анализ литературных источников показал эффективность титаносиликатных порошков ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) в качестве фотокатализатора, проявляющего свои свойства как в УФ, так и в видимом свете (ВС). Работ, посвящённых применению частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в качестве добавки в цементные композиции и бетонные растворы с целью придания им способности к самоочищению и улучшению механических и физических свойств, небольшое количество. В основном это зарубежные работы, которые направлены на нанесение слоя $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на поверхность цементных композитов. Исследования, в которых $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ вводили в состав цементного композита, практически отсутствуют и, главным образом, посвящены определению физико-механических свойств цементных композитов, фотокаталитическая активность (ФКА) не изучалась.

Вследствие разнообразия исходного сырья и способов получения наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, их химический и фазовый составы изменяются в широких пределах, также они отличаются дисперсностью и морфологией. Помимо этого, нет единого мнения о дозировке наночастиц и способах их введения в состав цементной матрицы. Остаются открытыми вопросы влияния титаносиликатных добавок на процессы фазо- и структурообразования, физико-механические характеристики, способность к самоочищению цементных композитов. Разработка композиционных фотокаталитически активных строительных материалов, обладающих самоочищающейся поверхностью, на основе наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных с использованием промышленных отходов, является новым направлением и в литературе практически не отражено.

Цель работы:

Разработать научные основы получения композиционных строительных материалов с самоочищающейся поверхностью и улучшенными технико-эксплуатационными свойствами на основе нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, являющихся отходами производства, или полученными с использованием техногенного сырья.

Для реализации поставленной цели в диссертационной работе необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить и обобщить литературные данные о физико-химических особенностях нанопористых частиц в системе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, об их влиянии на процессы гидратации, технико-эксплуатационные и фотокаталитические свойства цементного камня.

2. Исследовать состав, структуру и свойства нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных на основе промышленных отходов Кольского полуострова. Определить ФКА исследуемых нанопористых частиц при воздействии УФ и ВС.

3. Оценить влияние нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на физико-механические свойства цементных композитов.

4. Изучить процессы гидратации в системе портландцемент - $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и установить роль титаносиликатной добавки в процессах фазо- и структурообразования цементного камня.

5. Определить способность к самоочищению цементных композиций, модифицированных порошками $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, под УФ и видимым спектром света.

6. Установить зависимость между химическим, фазовым и дисперсным составами, ФКА исследуемых нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и физико-механическими, физико-химическими и самоочищающимися свойствами цементных композиций.

7. Разработать оптимальные составы мелкозернистого бетона (МЗБ), модифицированного частицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, с самоочищающейся поверхностью и улучшенными технико-эксплуатационными свойствами. Изучить свойства МЗБ на соответствие требованиям соответствующих ГОСТов.

Научная новизна. Впервые на основе нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных с использованием техногенного сырья, разработаны фотокаталитически активные цементные композиционные материалы с улучшенными технико-эксплуатационными свойствами и с самоочищающейся поверхностью не только под воздействием ультрафиолетового, но и видимого света.

Определено, что состав и свойства исследуемых нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ изменяются в широких пределах. Несмотря на различия, наблюдаемые в химическом и фазовом составе, удельной поверхности ($S_{уд.}$), морфологии и

распределении частиц по размерам, все добавки проявляют ФКА в реакции разложения метиленового синего при облучении УФ и ВС.

Установлена зависимость между химическим, фазовым и дисперсионным составом исследуемых титаносиликатных порошков и физико-механическими, физико-химическими и самоочищающимися свойствами цементных композитов. Определено, что исследуемые $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошки ускоряют гидратацию и повышают прочность цементного камня. Эффективность их применения зависит от состава, свойств, количества и способа введения нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в состав цементного композита.

Выявлены закономерности влияния нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на процессы фазо- и структурообразования цементного теста и МЗБ, в частности показано, что исследуемые $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошки играют роль модификатора, способствуют дополнительному образованию преимущественно низкоосновных гидросиликатов кальция, уменьшению количества портландита, что приводит к снижению дефектности структуры и повышению плотности и прочности цементного камня.

Практическая значимость. Использование порошков $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, в которой совмещаются сорбционные и свойства фотокаталитические свойства TiO_2 , а также пуццолановая активность SiO_2 , приводит к повышению эффективности процесса самоочищения строительных материалов на их основе. Материалы на основе нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ обладают способностью к самоочищению под воздействием ультрафиолетового и видимого света, что позволяет использовать данную технологию в городских условиях, без применения искусственного освещения.

Разработанные составы МЗБ, модифицированного $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошками, обладают высокими показателями прочности и долговечности, а именно, более низкими значениями истираемости и водопоглощения, повышенной морозостойкостью. Для бетона, содержащего 1-2% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, прирост марочной прочности при сжатии составил 50-57%, уменьшение водопоглощения – 31-32%, уменьшение истираемости по изменению массы – 30-33%, по изменению высоты – 30-36%, морозостойкость повысилась на 3 марки, по сравнению с МЗБ без добавки.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Титаносиликатные порошки проявляют фотокаталитическую активность под воздействием ультрафиолетового и видимого света, которая зависит от степени кристалличности, наличия связи Si-O-Ti, соотношения $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, фазового состава и поверхностных свойств. Образцы с удельной поверхностью более 300 м²/г проявляют фотокаталитическую активность только

после ультразвуковой диспергации в присутствии поверхностно активных веществ.

2. Введение титаносиликатных порошков в состав цементного камня приводит к ускорению процесса гидратации и способствует повышению прочности цементного камня. Эффективность применения $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ зависит от степени кристалличности, удельной поверхности, химического состава, количества и способа введения в состав цементного камня. Оптимальное содержание $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с удельной поверхностью менее $300 \text{ м}^2/\text{г}$ должно составлять 0,5-2,0 мас.% в составе цементного теста, а при более высокой $S_{\text{уд}}$ - не превышать 0,5 мас.%, при этом необходимо вводить их цементный раствор совместном с суперпластификатором или предварительно подвергать ультразвуковому диспергированию в присутствии поверхностно активных веществ.

3. Использование $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошков в составе цементной матрицы способствует ускорению процессов гидратации клинкерных минералов, снижению содержания портландита, увеличению количества низкоосновных гидросиликатов кальция, а также уменьшению размеров пор, снижению дефектности структуры.

4. Модифицирование цементного камня титаносиликатной добавкой придает его поверхности самоочищающиеся свойства под воздействием ультрафиолетового и видимого спектра света. Установлен прямолинейный характер зависимости между фотокаталитической активностью нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и самоочищающейся способностью поверхности цементного камня.

Методы исследования. Осуществление поставленных целей диссертационной работы реализовано с применением комплекса экспериментальных физико-механических и химических методов исследования: дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии, оптической спектроскопии, цифровой сканирующей электронной микроскопии, а также с применением математических функций для расчета интенсивности окраски. Физико-механические свойства цементных композитов и МЗБ изучали по требованиям соответствующих ГОСТов.

Достоверность полученных результатов. Результаты исследований, изложенные в диссертации, запатентованы и опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах, в которых описаны способы получения порошков $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и свойства композиционных фотокаталитически активных материалов строительного назначения на их основе.

Физико-механические свойства цементных композитов и мелкозернистых бетонов изучали при помощи приборной базы Кольского испытательного центра строительных материалов и изделий (КИЦСМИ) – подразделения ОТСМ

ИХТРЭМС КНЦ РАН, имеющего заключение о состоянии измерений в лаборатории №15/2021, удостоверяющее наличие необходимых условий для выполнения измерений в закрепленной за Центром области деятельности.

Достоверность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечена применением комплекса взаимодополняющих методик, соответствующих целям и задачам данного исследования, использованием аттестованного современного оборудования, корректным применением методик экспериментальных исследований, согласно действующим ГОСТам, а также использованием современных методов статистической обработки данных.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

Диссертационная работа соответствует пункту №6 формулы специальности 2.6.7 («Технология неорганических веществ») – «Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами», пункту №8 области исследований – «Разработка теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов», пункту №9 области исследований – «Разработка оптимальных структур и конструкций, а также инновационных технологий изготовления материалов с заданными потребительскими и технико-экономическими показателями для обеспечения снижения затрат на организацию их производства и повышение качества продукции».

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на 9 научных конференциях различного уровня и направлений. Конференции, наиболее близкие к теме диссертации: «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023); VII Всероссийская науч. конф. с межд. участием, посвящ. 30-летию Института проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН и 75-летию со дня рождения д.б.н., проф. В.В. Никонова (Апатиты, 2019); Ферсмановская научная сессия ГИ КНЦ РАН (Апатиты, 2019, 2023); IV Всеросс. конф. с межд. участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов», посвящ. 65-летию ИХТРЭМС КНЦ РАН, 2023.

Разработка в области использования титаносиликатных порошков в составе цементных композиций экспонировалась на торгово-промышленной выставке «ИМАНДРА-2019» (Апатиты, 2019). Научная работа по теме диссертации представлена на конкурсе научных работ молодых ученых и специалистов Мурманской области в 2021 году, где заняла 1 место в номинации «Технические и естественные науки». Получен грант «УМНИК» 2019-2021 на

проект «Разработка композиционных материалов улучшенных технико-эксплуатационных характеристик с самоочищающейся поверхностью с использованием титаносиликатных отходов для применения в строительстве». Работа по теме диссертации представлена на конкурсе Startup Tour «OPEN INNOVATIONS STARTUP TOUR ONLINE 2021», 2021 с проектом «Использование титаносиликатных отходов для получения фотокаталитических цементных материалов с повышенной прочностью» и на питч-сессии с представителями фонда Сколково, 2020.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ, из которых 3 статьи опубликованы в журналах, рекомендуемых ВАК РФ. В журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, опубликовано четыре статьи. По результатам исследований зарегистрировано 3 российских патента.

Личный вклад автора. Большинство результатов получены автором или при его непосредственном участии. Автор принимал участие в постановке экспериментов, в получении и обработке экспериментальных данных, анализе и обсуждении полученных результатов, в корректировке поставленных задач и путей их решения. Обработка и интерпретация ИК-спектров, данных РФА и ДТА выполнена совместно с научным руководителем. Самостоятельно выполнено определение фотокаталитической активности титаносиликатных порошков и цементных композитов на их основе с помощью аддитивных цветовых моделей RGB и CIE LAB, позволяющих выразить общую интенсивность цвета значением математической функции.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из списка сокращений, введения, 7-ти глав, основных выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 179 страницах, включая 42 рисунка, 26 таблиц, 317 литературных источников.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, к.т.н., с.н.с. Тюкавкиной В.В. за оказанную помощь в постановке проблемы, проведении исследований, обсуждении результатов и научно-методическую помощь на отдельных этапах настоящей работы. Автор благодарит д.т.н. Герасимову Л.Г., к.х.н. Касикова А.Г., к.т.н. Щелокову Е.А., к.т.н. Щукину Е.С., за помощь при выполнении работы, а также за предоставление образцов нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ для исследований.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

1.1. Структура и свойства диоксида титана

Диоксид титана представляет собой неорганическое соединение с химической формулой TiO_2 , принадлежит к классу переходных металлов, имеет форму порошка, золя или суспензии, а его частицы имеют сферическую или эллипсоидальную форму. Это синтетический неорганический пигмент белого цвета, получаемый в результате гидролиза раствора сернокислого титана с последующим прокаливанием гидратированной двуокиси титана.

TiO_2 химически инертен, слабо растворим в растворах щелочей, обладает высокой стойкостью к действию органических и большинству неорганических кислот. Диоксид титана термостабилен до 600°C , повышение температуры выше 700°C приводит к спеканию частиц и ухудшению оптических свойств пигмента.

TiO_2 обладает высокой прочностью и твердостью, диэлектрической проницаемостью, полупроводниковыми характеристиками, способностью к защите от УФ излучения и атмосферных воздействий, а также противомикробными, супергидрофобными, самоочищающимися и фотокаталитическими свойствами [21, 22, 23]. Благодаря этим характеристикам добавление TiO_2 в состав цементных композиций может придать им многофункциональные свойства.

Интерес к применению строительных материалов, содержащих наночастицы диоксида титана, растет благодаря их возможности к самоочищению поверхностей и фасадов зданий, что может способствовать эффективному решению проблемы загрязнения атмосферного воздуха в городах [24-27] и улучшению экологической ситуации в мегаполисах в целом [25, 26].

Диоксид титана является одним из наиболее распространенных полупроводниковых материалов, применяющихся в фотокатализе. Поэтому значительный интерес представляет фотокаталитический метод, основанный на использовании процессов гетерогенного фотокатализа на полупроводниках [28].

TiO_2 привлек большое количество исследований из-за его высокой фотокаталитической активности, высокой эффективности, относительно невысокой стоимости [29], биологической и химической инертности в различных условиях эксплуатации [30], а также благодаря способности полностью разложить органические загрязнители до диоксида углерода и неорганических кислот [31]. При воздействии солнечного света наночастицы TiO_2 окисляют различные виды загрязняющих веществ, которые затем осаждаются на близлежащих поверхностях и удаляются дождем [32]. Эффективность их применения выражается в реакциях разложения основных

загрязнителей – оксидов азота [28, 32], монооксида углерода, летучих органических веществ, а также ряда неорганических веществ, таких как Co , H_2S , HCN , NH_3 , NO_x и др. [33]. Кроме окисления органических загрязнителей, фотокатализаторы на основе TiO_2 применяются для восстановления токсичного Cr (VI) до менее токсичного Cr (III), для окисления CO до CO_2 , окисления NO [34]. Ежегодная эмиссия углекислого газа составляет 20 гигатонн. TiO_2 позволяет фотокаталитически восстанавливать его до формальдегида, метанола, муравьиной кислоты, метана [35].

Стадии механизма фотокаталитических реакций на твердых частицах TiO_2 изучены и описаны в ряде работ [36, 37]. При их протекании энергия света, превосходящая энергию запрещенной зоны, попадает на поверхность катализатора и возбуждает электрон, способный перейти из валентной зоны в зону проводимости. В валентной зоне генерируется пазон, а атом Ti^{3+} переносится к поверхности и активирует реакцию восстановления. Пазионы валентной зоны и электроны зоны проводимости рекомбинируют в объеме материала и на поверхности с высвобождением энергии, получаемой при возбуждении электрона, в виде тепла.

В природе TiO_2 существует в основном в трех полиморфных формах: анатаз (тетрагональная пространственная группа), рутил (тетрагональная пространственная группа) и брукит (ромбическая пространственная группа) [38]. Ширина запрещенной зоны анатаза (3,2-3,3 эВ) немного шире, чем у рутила (3,0-3,1 эВ) и край зоны проводимости анатаза расположен на 0,2 эВ выше, чем у рутила. В результате этого наблюдаются отличия в их фотокаталитической активности [39].

Мировой опыт показывает, что диоксид титана со структурой анатаза является широкоцелевым и наиболее часто используемым фотокатализатором, по сравнению с рутилом и брукитом, за счет более высокого положения уровня Ферми, что снижает способность к поглощению кислорода и повышает степень гидроксирования (больше OH -групп на поверхности), в результате чего увеличивается ФКА [40]. В работе [41] было показано, что повышенной активностью обладают мезопористые наночастицы TiO_2 с высоким содержанием кристаллической фазы анатаза, малым размером кристаллов и высокой удельной поверхностью, а также при отсутствии агрегатов. В то же время существуют работы, в которых приводятся данные о более высокой фотокаталитической активности рутила [42], а также мнение, что обе кристаллические фазы проявляют одинаковую ФКА [43] или их смесь [44]. Диоксид титана в форме брукита изучен в существенно меньшей степени, но авторы работы [45] показали, что его фотокаталитические характеристики могут превосходить таковые для анатаза.

Имеются данные, что сочетание двух полиморфных модификаций, например, анатаз/рутил [44], брукит/рутил [46], анатаз/брукит [47] или всех трех фаз [48, 49] позволяет улучшить ФКА за счет более эффективного пространственного разделения фотоиндуцированной пары электрон-дырка так же, как и при контакте двух полупроводников в композите [50]. Наличие более чем одной фазы приводит к снижению скорости рекомбинации носителей заряда по сравнению с однофазным TiO_2 [51]. Например, одним из наиболее эффективных современных коммерческих фотокатализаторов является порошок марки Degussa P25 («Evonik») [52], представляющий собой смесь анатаза и рутила, как правило, в соотношении 3:1 [44]. В последние годы появился ряд работ [53-55], в которых экспериментально была продемонстрирована высокая каталитическая активность нанокристаллических композитов на основе сочетания анатаз/брукит. В отличие от рутила, в запрещенной зоне брукита отсутствуют «глубокие ловушки» электронов [51], что позволяет улучшить характеристики катализатора как в случае окислительных, так и восстановительных реакций. В работе [53] было показано, что при соотношении анатаза и брукита 3:1 в полифазном TiO_2 достигается наибольшая скорость восстановления CO_2 [40].

Как известно, свойства фотокатализатора зависят от адсорбционных свойств поверхности частицы TiO_2 , которые, в свою очередь, зависят от соотношения аморфных и кристаллических частиц в образце. Высокими адсорбционными свойствами обладают аморфные частицы гидратированного TiO_2 [56].

Применение TiO_2 в качестве фотокатализатора имеет также ряд недостатков: зависимость фотокаталитической активности от структуры, размера частиц и удельной поверхности [57, 58] и неспособность поглощать кванты видимого света [59].

Несмотря на обилие работ по фотокатализу с участием наночастиц TiO_2 , на сегодняшний день не определены оптимальные характеристики TiO_2 , в частности, размер, морфология, кристаллическая структура, при которых наблюдается наибольшая ФКА. Помимо этого, склонность наночастиц диоксида титана к агломерации и его активность под действием только ближнего ультрафиолетового света сдерживает широкое использование TiO_2 в производстве строительных материалов.

1.2 Влияние TiO_2 на гидратацию, реологические и механические свойства цементных композиций

Значительный интерес представляют исследования по созданию новых композиционных материалов с использованием наноразмерных частиц. Большинство материалов с наноразмерной структурой демонстрируют положительное усиливающее влияние на свойства цементных композитов благодаря их мелкодисперсному размеру частиц, высокой реакционной способности и специфическим функциональным свойствам.

Большие результаты в нанотехнологии были достигнуты благодаря применению оксида титана за счет высокой реакционной способности нанокристаллической структуры, а также его фотокаталитической активности. В свою очередь, наноразмерный TiO_2 широко используется в реакциях фотохимического разложения многих органических и неорганических загрязнителей в качестве катализатора. Строительная отрасль имеет широкие перспективы применения фотокатализаторов на основе диоксида титана в промышленности строительных материалов. Добавление TiO_2 в строительные материалы, помимо придания цементным композитам фотокаталитических и самоочищающихся свойств, оказывает влияние на гидратацию, прочность, пористость, стойкость к истиранию, огнестойкость, морозостойкость, карбонизацию и др. [60-64]. Введение наночастиц TiO_2 в состав цементной композиции может придать им высокотехнологические и многофункциональные свойства. Много работ было посвящено применению наноразмерного диоксида титана в качестве добавки в цементные композиции и бетонные растворы с целью улучшения их механических и физических свойств, рассмотрено влияние диоксида титана на структуру пор цементных композитов, на реологические и механические свойства, процессы гидратации, а также на функциональные свойства, но эти данные противоречивы.

Несмотря на существующие работы о влиянии нано- TiO_2 на свойства цементных паст и растворов, остается до сих пор не полностью изученным вопрос, обладает ли добавление TiO_2 определенной пуццолановой активностью или действует только как мелкодисперсный неактивный наполнитель [65]. В работах [66-75] повышение прочности цементных композитов объясняется пуццолановым эффектом наночастиц TiO_2 . Однако, существуют работы, в которых отмечено, что нано- TiO_2 инертен и стабилен в процессе гидратации цемента и действует как катализатор в реакциях гидратации цемента [76-78]. Результаты их исследований показали, что изменение структуры пор и улучшение прочности при сжатии можно отнести только к эффекту микронаполнения мелкодисперсных порошков. В тоже время в работах [67, 79,

80] указано, что нано- TiO_2 улучшает прочность и ударную вязкость цементных композитов, благодаря объединению эффекта нуклеации и эффекта заполнения. Кроме этого, существует ряд исследований, где показано, что TiO_2 действует как неактивный мелкодисперсный наполнитель и не обладает пуццолановой активностью, а действует как потенциальное место зарождения для накопления продуктов гидратации [81, 65, 71, 77].

Также остается открытым вопрос о влиянии наночастиц TiO_2 на механические свойства цементных композиций. В ряде работ показано, что применение наночастиц TiO_2 способствует повышению механических свойств цементных композитов, таких как прочность при сжатии, изгибе, растяжении и разрыве, износостойкость, огнестойкость, морозостойкость [45, 65, 72, 79, 80-82]. Однако в некоторых исследованиях сообщается, что нано- TiO_2 не увеличивает прочность цементных композитов [66, 82, 83], а в некоторых случаях показания прочности даже ниже контрольных значений [10]. Так, в работе [84] отмечено, что прочность на сжатие в возрасте 28 суток была выше у бетона, содержащего 5 мас.% нано- TiO_2 , чем у бетона без нано- TiO_2 и составила 22,12 и 11,5 МПа, соответственно. Наибольшее увеличение прочности при сжатии на 28 суток твердения при использовании нано- TiO_2 в работах достигло 71,25% [66], 68,2% [45], 66,7% [84] и 61,9% [81], при содержании добавки 2, 3, 4 и 5 мас.%, соответственно. По мнению авторов работ [85, 86], повышение прочности цементных композитов, содержащих наночастицы TiO_2 , вызвано тем, что продукты гидратации цементных композитов осаждаются на наночастицах TiO_2 и увеличиваются, образуя конгломераты, содержащие наночастицы в качестве «ядра», что приводит к повышению плотности цементной композиции. Также нано- TiO_2 препятствует появлению и расширению трещин, что способствует упрочнению структуры композиции [87].

Помимо влияния на прочностные и фотокаталитические характеристики отмечено, что введение нано- TiO_2 в структуру цементного камня способствует снижению дефектности структуры [88], уменьшению количества трещин в цементной матрице, приводит к образованию иглообразных продуктов гидратации и волокон тоберморитового геля, которые заполняют трещины в цементных композитах [68], а также влияет на антиусадочные свойства [89]. В работе [79] было отмечено увеличение усадки цементных композитов, модифицированных нано- TiO_2 , только в раннем возрасте (первые 6 дней), а в дальнейшем (от 6 до 30 дней) усадка становится меньше, чем у контрольных образцов. Такой эффект может быть связан с улучшением структуры пор за счет добавления частиц нано- TiO_2 [79], что способствует снижению скорости потери воды цементными композитами. Авторами работы [75, 90] было отмечено, что при добавлении 3% нано- TiO_2 и снижении относительной влажности от 100% до

40% усадка цементных композитов увеличивается. Предполагается, что усадка C-S-H связана с уменьшением размера кристалла СН.

В работах [10, 45, 66-68, 79, 81, 83, 91] изучено влияние нано-TiO₂ на структуру пор цементных композитов при различных сроках твердения. Результаты исследований показали, что введение нано-TiO₂ в структуру цементного камня способствует снижению общей пористости, среднего размера пор и общего объема пор [69, 92]. Повышение долговечности цементных композитов в основном связано с тем, что происходит перераспределение пор по размерам, уменьшение размера пор и объема капиллярных пор, увеличение доли гелевых пор [10, 81, 68, 93, 94]. Уменьшение объема микропор объясняется заполнением крупных пор частицами диоксида титана [70, 95] а также изменением характера адсорбционных процессов на границе раздела твердая фаза – поровая жидкость. Установлено, что наночастицы действуют как эффективные наполнители пустот [81]. По мере продолжения гидратации, конгломераты, содержащие наночастицы в виде ядра, постепенно расширяются и заполняют поровое пространство. Наличие этих «ядер» значительно ускоряет скорость реакции гидратации, поэтому гидраты быстро накапливаются и растут наружу в заполненные водой пустоты, что приводит к снижению пористости [96]. За счет уменьшения объема пор цементных композитов, содержащих нано-TiO₂, происходит увеличение их плотности. В работе [79] было показано, что при добавлении 3% нано-TiO₂ происходит увеличение плотности цементных композитов на 5,5%. За счет уменьшения размера и количества пор нано-TiO₂ способствует уменьшению количества загрязняющих веществ, проникающих в поры [24], обеспечивая повышение устойчивости цементной композиции к эрозии. За счет включения нано-TiO₂ в состав цементной композиции также повышается стойкость цементных композитов к химическому воздействию [67, 92, 70, 74].

Анализ литературы показал, что влияние нано-TiO₂ на ранние и поздние сроки твердения цементных композиций все еще остается спорным. Существуют работы, в которых отмечается влияние только на ранние сроки гидратации [67, 77, 80, 84, 88, 97]. В работах [77, 80, 97] показано, что наночастицы диоксида титана способствуют улучшению прочности на сжатие только на ранних стадиях твердения, а по достижению марочной прочности (28 суток) показатели снижаются. Авторы работы [81] отметили, что при содержании 5 и 10% нано-TiO₂ прочность при сжатии увеличивается на всех сроках твердения, но наибольший прирост отмечается на ранних сроках твердения. Авторы предполагают, что добавление наночастиц TiO₂ влияет только на раннюю гидратацию C₃A и C₃S, а более высокие показатели прочности на поздних сроках твердения цементных паст обусловлены гидратацией C₂S. Также в работах [67,

88, 84] было отмечено ускорение образования гидросиликатов кальция и уменьшение содержания портландита в раннем возрасте. В работе [24] показано, что прочность на изгиб через 3 суток увеличилась в 2,8 раза, через 28 суток в 1,2 раза; прочность на сжатие через 3 суток увеличилась в 1,7 раза, а через 28 суток в 1,5 раза. Противоречивый результат был получен в работе [10], где было отмечено, что нано- TiO_2 оказывает влияние только на 28 суток твердения и не способствует увеличению ранней прочности бетона. При содержании 1, 3 и 5% нано- TiO_2 в составе цементной композиции показатели прочности были ниже, чем у контрольных образцов через 3 суток твердения. С увеличением возраста твердения прочность на сжатие постепенно приближается к показанию контрольного состава. Прочность на сжатие с 3% нано- TiO_2 после 28 суток твердения превысила показатели контрольного состава на 9%. Помимо этого, есть работы, где добавление 5% нано- TiO_2 ускоряет процесс гидратации цемента как на ранних сроках твердения, так и на поздних [79].

Известно, что влияние нано- TiO_2 на свойства цементного камня и бетона зависит от его дозировки [71, 98-100], но нет единого мнения об оптимальном количестве добавки, так как все они характеризуются различной удельной поверхностью, а соответственно и реакционной способностью. Анализ литературных источников показал, что оптимальное количество нано- TiO_2 в цементной матрице изменяется от 0,5 до 5 мас.% [10, 81, 101, 102]. Так, в работе [101] выявлено, что оптимальная дозировка, при которой наблюдается максимальная прочность цементного камня, составляет 1 %, а введение добавки в количестве 5% оказало негативное влияние и привело к уменьшению прочности на изгиб [101]. В работах [81, 102] оптимальным количеством нано- TiO_2 в цементной матрице является 2 мас.%, а в работе [10] – 3 мас.%.

Как известно, реологические свойства цементной смеси тесно связаны с количеством и типом наполнителей, водоцементным соотношением, содержанием суперпластификатора и равномерностью распределения наночастиц в объеме материала [81, 103]. На реологические свойства цементной смеси оказывает влияние степень кристалличности, размер частиц и площадь поверхности TiO_2 [104]. Авторы работ [67, 79, 70, 105-107] отметили, что с введением нано- TiO_2 уменьшается вязкость и подвижность смеси, т.е. происходит снижение удобоукладываемости цементной композиции. Это вызвано малым размером частиц нано- TiO_2 , соответственно большой удельной поверхностью, приводящей к увеличению водопотребности смеси [106, 107]. Также отмечено, что вязкость цементной пасты уменьшается с увеличением количества нано- TiO_2 , поскольку сферические частицы играют роль смазки среди цементных флокуляционных структур [103]. Имеется работа, в которой наоборот указывается, что благодаря высокой удельной поверхности диоксида

титана, и как следствие, увеличению площади смачиваемой поверхности и количества воды, происходит увеличение вязкости цементной пасты [81]. В наноразмерном состоянии многие вещества приобретают новые свойства, увеличивается их химическая и топохимическая активность, что позволяет снизить их расход при применении в составе бетона. Но при помещении в жидкую среду наноматериалы подвергаются агрегации и агломерации, что затрудняет их равномерное распределение в объеме [108, 109] и уменьшает удельную площадь поверхности наночастиц. Присутствие агломератов внутри цементных смесей приводит к созданию «слабых» зон в структуре цементного композита [110], появлению дефектов на стыке между зернами цемента и нано- TiO_2 [66, 111, 112], что отрицательно отражается на механических свойствах цементного композита.

Решению проблем агломерации наноразмерных частиц TiO_2 посвящено несколько работ [88, 98, 109, 113-115]. Как показали исследования, наиболее эффективным способом деагломерации частиц TiO_2 является обработка ультразвуком (УЗД). В работах [116, 117] отмечено, что при обработке наночастиц ультразвуком может возникнуть такое явление как реагломерация, поэтому важно установить оптимальную среду и время диспергирования. В работе [98] показана эффективность проведения УЗД диоксида титана рутильной модификации в водно-спиртовой среде в течение 10 минут. При этом отмечено интенсивное гетерогенное зародышеобразование этtringита и портландита в суточном возрасте за счет образования отрицательно заряженных наноструктурированных частиц. В работе [88] в качестве сред для УЗД диоксида титана применяли ацетон, воду и этиловый спирт, наилучшая степень распределения была получена путем диспергации в течении 5 минут в этиловом спирте. Также отмечена эффективность использования УЗД нанодисперсного диоксида титана в структурной форме анатаза в водной среде олеата натрия [115]. Анализ литературных источников показал, что УЗД нанодисперсного диоксида титана в водной среде совместно с ПАВ имеет наибольшую эффективность при создании устойчивых дисперсий [118, 119].

Также нет единого мнения о влиянии нано- TiO_2 на сроки схватывания цементных композитов. Так, в работах [81, 71, 78, 99, 120] установлено, что при добавлении нано- TiO_2 происходит сокращение сроков начала и конца схватывания в результате увеличения требуемого количества воды из-за высокой удельной поверхности нано- TiO_2 , а также благодаря влиянию диоксида титана на гидратацию цемента путем ускорения гетерогенного зародышеобразования. При использовании 1%, 3% и 5% нано- TiO_2 отмечено сокращение сроков начала схватывания цементной композиции на 37,9; 63,4 и 76,5%, а сроков конца схватывания на 15,7%; 37,4% и 46,2%, соответственно [79].

Кроме того, введение нано-TiO₂ в структуру цементной композиции значительно снижает коэффициент водопоглощения и глубину капиллярного поглощения [69]. Снижение водопоглощения приводит к увеличению морозостойкости бетона [121]. В работе [73] указано, что добавление 2% нано-TiO₂ значительно снижает водопоглощение и приводит к потере прочности цементных композитов только после 300 циклов замораживания-оттаивания.

Таким образом, несмотря на большое количество работ, в настоящее время не установлено однозначного мнения о влиянии нано-TiO₂ на свойства цементных композиций, структуру пор цементных композитов, реологические и механические свойства, процессы гидратации. Поскольку нано-TiO₂ характеризуется большим разбросом структурных и поверхностных параметров, то нет единого мнения о способе введения и дозировке наночастиц в состав цементной матрицы.

1.3. Фотокаталитическая активность TiO₂ и цементных композитов на его основе

Строительные материалы с фотокаталитическими свойствами являются отличным способом снижения негативного воздействия на окружающую среду. Цементные композиции, модифицированные фотокаталитической добавкой на основе диоксида титана, могут успешно бороться с такими загрязнениями, как NO_x, CO, автомобильная пыль, органические хлориды, бензол, толуол, аммиак, альдегиды, конденсированные ароматические соединения, загрязнители (сажа, масло, органические частицы) [122, 123]. Цементные композиты, содержащие TiO₂, обладают не только свойствами самоочищения поверхности из-за его фотоиндуцированной супергидрофильности [124], а также эффективны в очистке атмосферного воздуха [28, 121, 123]. Загрязняющие вещества могут быть смыты водой с поверхности цементных композитов, содержащих наноструктурированный TiO₂, что улучшает эстетический вид зданий и облегчает уход за фасадами. Использование TiO₂ в составе цементных композитов в качестве фотокатализатора показало эффективность применения благодаря их высокой фотокаталитической эффективности, высокой стабильности и низкой цене [109, 113, 65, 71, 24, 27].

Но на фотокаталитические свойства бетона, содержащего частицы TiO₂, влияют многие факторы, такие как: тип используемого цемента (рН, фазовый состав), пористость, микроструктура, шероховатость поверхности, цвет бетона, вид и количество TiO₂ [28, 125, 126].

В ряде работ было установлено, что цементные композитные плитки для дорожного покрытия, модифицированные нано-TiO₂, могут разрушать NO_x под

воздействием УФ света [26, 28, 32, 126, 127]. Также nano-TiO₂ при содержании 10 мас.% в составе цементных композитов снижает рост зеленых водорослей на 66% [128]. В работе [28] измерили скорость удаления загрязнения бетонных тротуарных плиток, и она составила 4,01 мг/см² при содержании nano-TiO₂ в количестве 10 мас.%. Установлено, что фотокаталитическая эффективность синтезированных мезопористых наночастиц TiO₂ (S_{уд}-284м²/г) в составе цементных композиций при дозировке 5 мас.% в 1,5-1,7 раз выше, чем у коммерческого диоксида титана P25 (Evonik Degussa GmbH, Германия) [27].

На данный момент известно несколько технологий получения фотокаталитических материалов на основе цемента с использованием TiO₂: непосредственное введение фотокатализатора в объем бетонных изделий на этапе производства [80, 123, 129, 130-132]; нанесение фотокаталитического покрытия на поверхность бетонных изделий [133]; создание двухслойных бетонных изделий, состоящих из бетонного слоя и поверхностного слоя, содержащего фотокатализатор [134, 135].

Во многих исследованиях сообщалось, что покрытия содержащие частицы TiO₂ нанесенные на поверхности цементных композитов обеспечивают им фотокаталитические свойства. В работах [136, 137], при исследовании поверхности бетона, покрытого слоем TiO₂ на стабильность и устойчивость к атмосферным воздействиям, было отмечено уменьшение содержания TiO₂ на поверхности и потеря бактерицидных свойств в процессе имитации выветривания. Поэтому проблема слабой адгезии между покрытием TiO₂ и поверхностью бетона остается нерешенной.

Работ, где была изучена способность к самоочищению цементных композитов, содержащих в своей структуре TiO₂ небольшое количество, но все они показывают высокую эффективность синтезированных частиц TiO₂ в составе цементных композиций в качестве фотокатализатора [123, 130-132].

В то же время в работе [132] отмечено, что эффективность фотокатализатора TiO₂ уменьшается с возрастом бетонных образцов, связывая это с протеканием процессов гидратации в цементной композиции, а также увеличением относительной влажности. Однако в работе [87] показано, что мытье плиточного покрытия, содержащего TiO₂, восстанавливает фотокаталитическую активность. Поэтому для практического применения фотокаталитического бетона в местах с интенсивным движением необходимо тщательное изучение состава бетона для обеспечения сопротивляемости давлению и изнашиванию.

В реальных условиях имеется несколько примеров применения TiO₂ в качестве фотокатализатора в бетонных конструкциях с целью снижения уровня загрязнения NO_x в атмосфере [26, 32, 126]. В Италии был создан квартал с

использованием цементных композитных тротуарных блоков, содержащих нано- TiO_2 . Результат мониторинга воздуха показал, что NO_x снижался на 45% в течение светового дня по сравнению с улицами без использования данных блоков. Во Франции стены здания были покрыты цементными композитами с нано- TiO_2 . Результаты испытаний показали, что концентрация газа NO_x снизилась на 36,7-82,0% [138]. В Бельгии, Нидерландах и США бетонные блоки дорожных покрытий за 1 год обеспечили снижение концентрации NO_x на 20 %, 38 % и 85 %, соответственно [139]. Помимо этого, в Италии [127] дорожными кирпичами, содержащими нано- TiO_2 , были выложены парковочные ряды. Измерение содержания NO_x проводились в различных условиях (температура, влажность, интенсивность УФ света и время облучения). Результаты показали, что уменьшение NO_x более значительно в условиях высокой температуры, низкой влажности, высокой интенсивности УФ света и длительного времени контакта.

Анализируя работы по теме исследования можно сформулировать основные требования, предъявляемые к фотокатализатору: он должен быть химически и биологически инертным, фотокаталитически стабильным, дешевым в производстве и активным под действием видимого света. Диоксид титана близок к идеальному фотокатализатору из-за его высокой окислительной способности, высокой стабильности, нетоксичности и дешевизны [140, 141]. Его недостатками является отсутствие активности в видимом диапазоне солнечного излучения [142]. В связи с этим, промышленные фотокатализаторы типа TiO_2 Degussa (Evonik) P25 проявляют свою ФКА только при облучении УФ-светом ($\lambda = 315-390$ нм). Кроме этого, у TiO_2 высокая скорость электрон-дырочной рекомбинации, из-за чего возникает большая вероятность рекомбинации фотогенерированных зарядов, что снижает квантовый выход реакции [143].

Таким образом, улучшение поглощающей способности света и фотокаталитической активности TiO_2 в ближней ультрафиолетовой и видимой области солнечного спектра является актуальным направлением.

1.4. Структура и свойства диоксида кремния

Диоксид кремния (SiO_2), также известный как кремнезем – это порошок белого цвета без вкуса и запаха с нанопористой структурой частиц, с выраженными сорбционными свойствами. Он существует в аморфной и кристаллической формах, но наиболее распространенным минералом на нашей планете является кристаллический кремнезем, его основные формы – кварц, тридимит, кристобалит. Аморфный кремнезем в чистом виде практически не существует и встречается в природе в виде минералов - гидратов диоксида кремния, таких как опал. В чистом виде его можно получить только технологическим способом. Наиболее эффективным методом синтеза наночастиц кремнезема считается золь-гель, представляющий химический конденсационный метод синтеза в жидкой фазе. Золь-гель метод позволяет проводить процесс в оптимальных условиях с точки зрения эффективности управления свойствами конечного продукта, энергетических затрат и производительности процесса [144].

Синтетический кремнезем незаменим во многих отраслях современной промышленности благодаря своим преимуществам: нейтрален по отношению к большинству минеральных и органических соединений; обладает высокой удельной поверхностью из-за того, что частица аморфного диоксида кремния содержит огромное количество наноразмерных пор. Эта сложнопространственная нанопоровая структура частиц обуславливает прекрасные сорбционные свойства синтетического кремнезема. Данные свойства диоксида кремния способны придавать новые физические характеристики различным составам, материалам, продуктам, не меняя их химических свойств. Нанодисперсный аморфный кремнезем является многоцелевым материалом и применяется в различных отраслях промышленности, наиболее широко используется для повышения вязкости жидких составов (при производстве клеев, лаков, красок, герметиков, паст), увеличения сыпучести и предотвращения комкования порошкообразных материалов, повышения прочностных характеристик и износостойкости материалов (бетон, резина, пластики и т. д.), придания материалам высоких гидрофобных или водоотталкивающих свойств [145].

Сфера применения высокочистого аморфного диоксида кремния в мировой экономике с каждым годом расширяется, растет его роль в развитии современных отраслей промышленности и в создании новых материалов.

1.5. Влияние SiO₂ на гидратацию, реологические и механические свойства цементных композиций

В последние десятилетия с целью улучшения прочностных показателей, а также для обеспечения долговечности строительных изделий на основе цемента, широко применяются частицы SiO₂. В составе цементных композиций они выступают в качестве модификатора реологических свойств, повышают реакционную способность мелкодисперсных минеральных порошков, способствуют повышению показателей долговечности и прочностных характеристик [21, 22, 81, 96, 99, 146-148]. Показано, что наноразмерные частицы SiO₂ выполняют роль как наполнителя пор для обеспечения мест нуклеации и модификации микроструктуры, так и способствуют протеканию пуццолановой реакции благодаря своей высокой поверхностной активности [101, 149]. Нано-SiO₂ в составе цементной композиции улучшает поровую структуру бетона, способствует образованию более однородной и компактной цементной матрицы [101], в частности приводит к уменьшению общей пористости [150, 151], количества капиллярных пор [151, 152] и диаметра пор [104, 82]. Отмечено [153], что общая капиллярная пористость цементных паст уменьшается, в то время как средняя капиллярная пористость повышается с увеличением количества нано-SiO₂. Уменьшение размера и количества пор приводит к повышению механических, прочностных и микроструктурных свойств высокоэффективного самоуплотняющегося бетона [154]. В работе [155] указывается, что пористость цементной композиции, содержащей 3 мас.% нано-SiO₂ снизилась на 54,1% через трое суток твердения.

В работах [147, 156, 157] отмечено, что во время гидратации цемента равномерно распределенные наночастицы SiO₂ могут выступать в качестве гидратированных продуктов, способствуя увеличению скорости гидратации. Установлено, что использование нанокремнезема в составе цементных композиций способствует ускорению реакции гидратации трехкальциевого силиката (C₃S) [81, 158, 159].

В работах [148, 156, 160] исследовали теплоту гидратации цементного теста. Было обнаружено, что нано-SiO₂ повышает теплоту цементного раствора. Теплота гидратации цементных паст с 10% нано-SiO₂ за 72 ч составляет 14,4 Дж/г, что на 6,2% выше по сравнению с контрольным образцом. Определено, что при добавлении 4% нано-SiO₂ в бетон увеличивается максимальная температура на 10°C (24,4%) [148]. При введении 2% нано-SiO₂ в цементных растворах уменьшается время достижения максимальной температуры на 51% [156]. В работах [147, 158, 161, 162] также отмечено, что при добавлении нано-SiO₂

наблюдается уменьшение сроков схватывания, сокращение продолжительности покоя и индукционного периода гидратации.

По мере введения нано-SiO₂ отмечается уменьшение количества кристаллов СН в продуктах гидратации [147, 163, 164]. В процессе гидратации цемента наночастицы SiO₂ вступают в реакцию с гидроксидом кальция (Ca(OH)₂), образуя дополнительные однородные гидраты силиката кальция (C-S-H), в результате чего образуется более плотная и компактная микроструктура [165]. Добавление нано-SiO₂ приводит к уменьшению количества и размера кристаллов гидроксида кальция, что способствует уплотнению межфазной переходной зоны агрегатов, а также уплотнению цементной матрицы [166, 167].

Нано-SiO₂ выступает в роли модификатора реологических свойств [168, 169] и приводит к улучшению консистенции бетона, к уменьшению водоотделения и сегрегации. В монографии [170] авторами были обобщены основные параметры, влияющие на реологию цементной композиции, содержащей нано-SiO₂. Это количество нано-SiO₂, водоцементное соотношение, количество суперпластификатора, время ультразвуковой обработки, скорость перемешивания. Установлено, что с увеличением количества нано-SiO₂ снижается значение пластической вязкости цементных паст, а частицы нано-SiO₂ оказывают сдвигающее воздействие на структуры коагуляции, образованные в процессе гидратации цемента [171]. Происходит ослабление микроструктуры, вследствие чего уменьшается пластическая вязкость. С увеличением водоцементного соотношения значительно снижается предел текучести цементного теста. Нано-SiO₂ обладает высокой адсорбирующей способностью: чем больше воды адсорбировано частицами, тем более высокой пластической вязкостью обладает цементная паста. Также много работ посвящено проблеме перемешивания нано-SiO₂ с целью равномерного распределения частиц [111, 160, 153, 172, 173], так как из-за высокой удельной поверхности частицы нано-SiO₂ часто находятся в виде крупных агломератов и агрегатов с размерами от 1 мкм до 100 мкм [92, 153, 172]. Анализ литературы показал, что наиболее эффективным способом деагломерации является УЗД, проводимая в водном растворе совместно с суперпластификаторами (СП) [147, 174, 175].

В различных работах изучались физико-механические свойства цементных растворов, содержащих нано-SiO₂. Отмечено, что введение SiO₂ способствует значительному снижению водопоглощения [176], увеличению морозостойкости [177, 178], истираемости [111], огнестойкости [179], стойкости к химическому воздействию, повышению стойкости к проникновению хлоридов [151, 178] и выщелачиванию кальция [180], а также повышению коррозионной стойкости бетона [154]. Исследование водопоглощения и капиллярного поглощения показало довольно значительное снижение этих показателей при введении

добавок микро- и нанокремнезема, наибольший эффект принадлежал смеси (10%+2%, соответственно) [154]. В исследованиях [106] были рассмотрены особенности усадки цементных растворов, содержащих нано-SiO₂ на разных сроках твердения. Было определено, что с увеличением содержания нано-SiO₂, усадка цементного раствора постепенно увеличивается, особенно на ранних сроках (3 сутки). В работе [181] было обнаружено, что наличие нано-SiO₂ наоборот уменьшает усадку самоуплотняющегося бетона. В работе [182] обнаружили, что после 300 циклов замораживания-оттаивания уменьшается потеря массы бетона, в то время как динамический модуль упругости увеличивается. В процессе изучения морозостойкости самоуплотняющегося бетона с различными формами нано-SiO₂ (порошковыми и коллоидными) было определено, что нано-SiO₂ в коллоидном состоянии может значительно повысить устойчивость бетона к замерзанию и оттаиванию [178]. Отмечено, что с увеличением содержания нано-SiO₂ возрастает стойкость бетона к истиранию [154]: при введении 1% и 3% нано-SiO₂ показатели истираемости увеличиваются на 157% и 100%, соответственно [111]. Авторы работ [92, 183] объясняют это более компактной и однородной поверхностью цементной матрицы, обусловленной присутствием наночастиц SiO₂ [184]. В работах [153, 185-187] исследовали сроки схватывания цементных паст с различным содержанием нано-SiO₂. В результате определено, что с увеличением количества нано-SiO₂ сокращаются начальные и конечные сроки схватывания цементных паст.

Многими исследователями изучались прочностные свойства бетона, содержащего нано-SiO₂. При сравнении прочностных характеристик бетона, содержащего нано-SiO₂, а также бетона, содержащего нано-TiO₂, было определено, что прочность бетона на сжатие, содержащего нано-SiO₂, была на 17%, 52% и 45% больше, чем у тех, которые содержали нано-TiO₂ в дозировке 1%, 3% и 5% соответственно [10]. В других работах отмечено, что механические свойства бетона, содержащего 3% нано-SiO₂ по массе, лучше, чем у бетона, содержащего такое же содержание феррита Cu-Zn, феррита Ni [188] и наноглины [189]. Механизм воздействия нано-SiO₂ на прочность цементных композитов в основном обусловлен его высокой пуццолановой активностью [92, 190-192]. В составе цементного раствора нано-SiO₂ поглощает кристаллы СН, ограничивает ориентацию кристаллов СН и уменьшает их размер на границе раздела, улучшая структуру поверхности цементных композитов [154, 165]. Кроме того, нано-SiO₂ действует как ядро и повышает степень гидратации цемента, что приводит к увеличению количества гелей C-S-H с низким содержанием CaO/SiO₂ в цементных композитах [193]. Существует много работ, в которых показано, что использование нанокремнезема в составе цементных композиций способствует увеличению прочностных характеристик цементной системы, таких как

прочность при сжатии [147, 148, 151, 154, 156, 159, 160, 194-197] и прочность при растяжении [149, 198].

В литературе описывается положительное влияние наноразмерных частиц SiO_2 на свойства цементных композитов и бетонов при дозировке от 0,005 до 5 мас.% [154, 157, 194, 199-201]. Так, с добавлением 3% нано- SiO_2 средняя прочность раствора на сжатие увеличилась на 11,5%, 17,4%, 23,1%, 27,7% на 3, 7, 28 и 90 сутки твердения, соответственно. В работе [148] отмечено, что с добавлением 3% и 5% SiO_2 в цементные растворы прочность на сжатие в течение 28 дней увеличивается на 13,8% и 17,5%, соответственно. В работе [199] исследователям удалось увеличить прочность на сжатие до 70% с добавлением 4 мас. % нано- SiO_2 . В работах [202, 203] показано, что даже при невысоком содержании нанокремнезем улучшает механические свойства цементных смесей: добавление 0,6% коллоидного нано- SiO_2 привело к увеличению прочности при сжатии на 43,8%. Наименьшее количество добавки, показавшее прирост прочности при сжатии, отмечено в работе [157] и составило 0,005-0,1 мас.%. Такая высокая реакционная способность нано- SiO_2 обусловлена высокой удельной поверхностью - 502 м²/г. При таком содержании марочная прочность цементного камня повысилась на 15-17%, при увеличении добавки до 5 мас.% прирост прочности составил 25%. Помимо количества добавки, важную роль в повышении механических свойств цементных смесей, содержащих нано- SiO_2 , играет равномерность распределения наночастиц в структуре цементной матрицы, особенно при таких невысоких количествах содержания добавки.

Данные о влиянии нано- SiO_2 на разные сроки твердения в данных работах не однозначны. В некоторых из них указывается влияние только на раннюю прочность цементного композита, в других работах отмечено увеличение прочности с 3 до 28 суток, а также с 3 до 90 суток твердения. Так, в работе [10] показано, что при содержании 3% нано- SiO_2 прочность на сжатие увеличивается в возрасте 3 суток, а при достижении марочной прочности снижается. Влияние нано- SiO_2 на процесс ранней гидратации цемента рассмотрено в работах [155, 204, 205]. В работах [10, 151, 154, 157] напротив, увеличение прочности на сжатие отмечается как через 3, так и через 28 суток твердения. Для образцов с 3% нано- SiO_2 прочность увеличилась на 28% и 16%, соответственно. В работе [157], введение от 0,3 до 3 мас.% нано- SiO_2 , полученного на основе промышленных отходов при выщелачивании магнезиально-железистого шлака в составе мелкозернистого бетона, привело к повышению прочности при сжатии после 28 суток твердения на 35-46%, при изгибе на 32-41%. Но наибольший прирост прочности наблюдался в начальные сроки твердения: после 3 суток твердения прочность при сжатии увеличилась на 56-80%, при изгибе на 15-55%. Некоторые исследователи [106, 154, 194, 200, 203] отметили пик прочности, при

котором дальнейшее увеличение содержания нанокремнезема приводит к снижению прочности. Этот факт был объяснен [199] образованием слабых зон, порожденных плохой дисперсностью нанокремнезема или избытком кремнезема, который не может быть объединен с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и в дальнейшем замещает цементирующие материалы без какого-либо вклада в прочность.

В исследовании [154] авторы также установили, что прочность при сжатии и изгибе значительно увеличилась в смесях, содержащих микро- и наночастицы SiO_2 , особенно на дальних сроках твердения (90 сут). При содержании микрокремнезема в количестве 10% прочность на сжатие увеличилась на 34%, 17,5%, 15%, 23% на 3, 7, 28 и 90 суток твердения, соответственно. Замена цемента нанокремнеземом на 2% превысила прочность контрольного состава на 38%, 55%, 56%, 62% на 3, 7, 28 и 90 суток твердения, соответственно. При использовании смеси из 10% микрокремнезема и 2% нанокремнезема увеличение прочности при сжатии составило 52%, 61%, 67% и 73%, при изгибе на 33%, 40%, 27% и 11% на 3, 7, 28 и 90 суток твердения, соответственно. Наибольшее увеличение прочности наблюдается при содержании нанокремнезема в количестве 2%.

Таким образом, анализ литературных источников показал эффективность применения наночастиц SiO_2 в качестве добавки в составе цементных композитов, где они выступают в роли модификатора реологических свойств, способствуют повышению показателей долговечности и прочностных характеристик цементных композитов, что доказывает их эффективность применения в качестве добавки в составе строительных материалов.

1.6. Структура и свойства наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Один из методов повышения фотокаталитической активности TiO_2 является получение смешанных оксидов. При этом свойства TiO_2 изменяются или образуются новые соединения с более эффективными фотокаталитическими свойствами. В последние годы интенсивно развиваются исследования в области применения нанокompозитов диоксидов титана и кремния в фотокаталитических процессах. Наночастицы SiO_2 представляют повышенный интерес в качестве носителя TiO_2 для повышения фотокаталитической активности благодаря их сорбционной способности, мезопористой структуре и высокой удельной поверхности. Однако, диоксид кремния не проявляет фотокаталитическую активность, но благодаря особенностям химического состава, аморфной структуре и высокой сорбционной способности он является эффективным компонентом системы « $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ », в которой совмещаются сорбционные свойства и пуццолановая активность SiO_2 , а также фотокаталитические свойства

TiO₂, что приводит к повышению эффективности процесса самоочищения строительных материалов на их основе [7, 10, 145, 202, 206-212]. Смешанные оксиды диоксида титана и диоксида кремния могут обладать как аддитивными свойствами, т.е. свойствами соединений, из которых они состоят, так и новыми, нехарактерными для индивидуальных оксидов. Наличие связи Ti-O-Si активизируют каталитические центры композитных оксидов в реакциях окисления органических соединений [2]. Образование слоя диоксида кремния на частицах диоксида титана приводит к формированию электрон-дырочных пар на границе SiO₂-TiO₂, что может способствовать улучшению фотокаталитической активности [3-4] и повышению его сорбционных характеристик [210]. Применение SiO₂ в структуре ядро/оболочка способствует улучшению общей стабильности и диспергируемости наночастиц ядра TiO₂ [216-218], повышению удельной поверхности материала, уменьшению размера частиц TiO₂ [219]. Помимо этого, образовавшийся поверхностный слой эффективно снижает агрегацию нано-TiO₂ [2]. В роли оболочки часто используют SiO₂ из-за его химической стабильности и электростатически стабильной отрицательно заряженной поверхности [216, 220, 221]. Микросферы SiO₂ рассматриваются не только как материал-хозяин, но и как электронный модификатор TiO₂ [222].

Наночастицы TiO₂-SiO₂ демонстрируют более высокую адсорбционную способность и термостабильность [223], что позволяет избежать фазового преобразования TiO₂ от анатаза до рутила, при одновременном повышении его термической стабильности [217]. Кроме того, можно регулировать текстурные свойства (размер пор и площадь поверхности) TiO₂-SiO₂, варьируя соотношение между TiO₂ и SiO₂, что может быть полезно для достижения селективной деградации загрязнителей [219]. Легирование SiO₂ в TiO₂ может эффективно уменьшить размер частиц благодаря образованию связей Ti-O-Si и присутствию аморфного SiO₂ вокруг ядра TiO₂, что предотвратит рост частиц TiO₂ [224].

В настоящее время промышленное использование наночастиц TiO₂-SiO₂ в производстве строительных материалов затруднено из-за дорогостоящих реактивов и трудоемкого процесса производства, связанного со сложным оборудованием, вакуумом и высокими температурами.

1.7. Фотокаталитическая активность наночастиц TiO₂-SiO₂ и цементных композитов на его основе

Несмотря на обилие вариантов различных фотокатализаторов, основное предпочтение отдается TiO₂, поверхность которого допирована наночастицами металлов [225-228] и неметаллов [143]. Анализируя литературный обзор по теме исследования можно сформулировать основные требования, предъявляемые к

фотокатализатору: он должен быть химически и биологически инертным, фотокаталитически стабильным, дешевым в производстве и активным под действием видимого света. Как было сказано выше, диоксид титана близок к идеальному фотокатализатору, из-за его высокой окислительной способности, высокой стабильности, нетоксичности и дешевизны [140, 141]. Однако отсутствие фотокаталитической активности (ФКА) в видимом диапазоне солнечного излучения [142] затрудняет его использование. Кроме этого, у TiO_2 высокая скорость электрон-дырочной рекомбинации, из-за этого возникает большая вероятность рекомбинации фотогенерированных зарядов, что снижает квантовый выход реакции [143].

В настоящее время установлено, что серьезное влияние на ФКА, помимо размера [229, 230] и кристалличности [231] частиц TiO_2 , оказывает процесс допирования структуры диоксида титана другими элементами [232, 233]. Внесение добавок позволяет расширить спектр поглощения TiO_2 , а также повысить его ФКА.

Исследования по модификации TiO_2 с целью расширения поглощения света до видимой области, было показано в ряде работ [234, 235-237]. Существуют различные методы сенсбилизации диоксида титана к видимому свету, такие как сенсбилизация красителем, связь с полупроводниками, примесное легирование, использование координационных комплексов металлов и осаждение металлов [238].

Согласно обзору литературы, неметаллическая легирующая добавка уменьшает ширину запрещенной зоны, делая ее активной в видимой области, а металлическая легирующая добавка облегчает разделение зарядов и таким образом, снижает скорость их рекомбинации [239].

В работах показано, что допирование диоксида титана атомами углерода, азота, кремния или серы приводит к появлению спектра поглощения и фотокаталитической активности в видимом диапазоне спектра [240-242]. В частности, мезопористая микросфера SiO_2 с большой площадью поверхности является идеальным материалом в качестве носителя TiO_2 для повышения фотокаталитической активности за счет эффекта межфазной связи Si-O-Ti [243]. Образование слоя диоксида титана на частицах диоксида кремния приводит к формированию электрон-дырочных пар на границе SiO_2 - TiO_2 , что может способствовать улучшению фотокаталитической активности [211].

В последние десятилетия было проведено большое количество исследований, посвященных композитам TiO_2 - SiO_2 в качестве фотокатализаторов и их количество продолжает расти [244-248].

Добавление SiO_2 помогает создавать новые каталитические активные центры благодаря взаимодействию между TiO_2 и SiO_2 [235, 249]. Смешанные

оксиды $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ демонстрируют высокую удельную поверхность материала, более высокую термостабильность, высокую адсорбционную способность по отношению к органическому субстрату [150, 250].

Установлено, что наночастицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ со структурой ядро-оболочка [251] и смешанные оксиды TiO_2 и SiO_2 [5, 252] обладают более высокой ФКА, по сравнению с диоксидом титана. Также отмечено, что нанокompозиты $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ являются более эффективными фотокатализаторами, по сравнению с несвязанными системами TiO_2 и SiO_2 [5, 87, 255].

В работах [172, 173, 186, 256] показано, что нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ эффективны при удалении различных органических красителей, таких как метиленовый синий, сафранин, кристаллический фиолетовый, бриллиантовый зеленый, фуксин и родамин-6G и родамин Б. Наночастицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ также эффективны в отношении микроцистина (класс токсинов, вырабатываемых некоторыми пресноводными сине-зелеными водорослями во время цветения), патогенных бактерий (кишечная палочка *E. Coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Listeria monocytogenes*), вирусов, грибов (*Fusarium solani*, *Candida parapsilosis*), водорослей (*Chlorella*, *Scenedesmus*, *Tetraselmis suecica*, *Amphidium carterae*) в водной и воздушной средах. Фотокаталитический способ обеззараживания воды имеет преимущество перед процессом хлорирования, поскольку не приводит к образованию токсичных хлорсодержащих продуктов реакции. Бактерицидная активность TiO_2 связана с его способностью адсорбироваться на клеточных стенках микроорганизмов и разрушать их. Далее происходит утечка ионов из бактериальной клетки, окисление липидов и нуклеиновых кислот [256, 257].

Наночастицы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ в виде ядро/оболочка в последнее время привлекают большое внимание благодаря своим уникальным свойствам и возможностью регулирования оптических и фотокаталитических свойств [258]. В ряде работ использовали синтез-метод, поскольку он определяет морфологию TiO_2 и химическую связь между TiO_2 и SiO_2 [244, 259-263, 246-248]. В работах [259-262] авторы синтезировали наносферы ядро/оболочка $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, в которых TiO_2 были нанесены на поверхность наносфер SiO_2 с помощью простого метода, сочетающего процессы золь-гель и термической обработки, которые продемонстрировали отличные характеристики фотодегradации Родамина Б. В ряде работ [248, 264-265] установлено, что фотокаталитическая деградация МС усиливается с добавлением частиц TiO_2 в мезопористую структуру SiO_2 , более слабый эффект наблюдался при интеграции частиц в плотную микропористую матрицу SiO_2 . Множество работ направлено на сдерживание перехода анатаза в рутил при термической обработке из-за его высокой фотокаталитической активности. Добавление кремнезема увеличивает термическую стабильность

частиц титана по отношению к полиморфному превращению анатаз-рутил [45], смещая его в сторону более высоких температур [266], что позволяет обеспечить необходимую степень кристалличности и размер кристаллов диоксида титана [267]. Также отмечено, что благодаря присутствию высоко стабильного кремнезема срок службы композитов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ склонен превосходить срок службы чистого титана [250].

Обзор литературных источников показал, что ФКА наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ определяется фазовым составом, наличием примесей на поверхности и в объеме катализатора, а также первоначальным размером частиц [260, 261] и их формой [248]. Определено, что введение крупных и острых частиц TiO_2 в количестве 4 мас.% в матрицу кремнезема значительно повышает эффективность самоочищения за счет повышения доступности поверхностных фотоактивных участков. В ряде работ было определено, что ФКА наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ также зависит от соотношения $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, так как комбинация количества TiO_2 и SiO_2 может ингибировать или усиливать ФКА $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ путем образования рекомбинационных центров [268-270]. Помимо этого, соотношение $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ влияет на значение удельной поверхности и размер пор смешанных оксидов, полученных золь-гель методом [271]. В работе [252] установлено оптимальное соотношение $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ равное 50/50, при котором композитный оксид обладает лучшей ФКА. В то же время в работе [252] показано, что разложение родамин-6G наночастицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в соотношении 30/70 обеспечивает самую высокую активность, примерно в три раза превышающую активность диоксида титана P25. Авторы работы [248] отметили, что уменьшение содержания TiO_2 в системе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ до 10 мас.% приводит к снижению фотокаталитической эффективности, поскольку уменьшается объём пор, что затрудняет доступ к фотоактивным участкам. В работе [250] определено, что композит $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, содержащий всего 15% TiO_2 , показал более высокую ФКА (82,3%), чем эталонный P25 (78,9%). Этот факт объясняется большой удельной поверхностью композита $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, большим количеством связей Ti-O-Si, малыми размерами кристаллов (10-20 нм). Модельные расчеты, приведенные авторами в работе [5] показали, что увеличение окислительной способности TiO_2 за счет снижения края валентной зоны с образованием межфазной связи является источником повышенной фотокаталитической активности.

Несмотря на широкие перспективы использования наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в качестве фотокатализатора, работ, в которых изучали ФКА системы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в составе цементных композиций немного и в основном они направлены на нанесение слоя титаносиликатного порошка на поверхность цементного композита. Работы, где $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ наносили на поверхность, показали эффективность применения и высокую ФКА [136, 249, 272], но, как указывалось

ранее, остается нерешенным вопрос слабой адгезии между покрытием и поверхностью бетона.

Исследований, в которых наночастицы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ вводятся в состав цементной матрицы для придания поверхности способности к самоочищению очень мало и в основном они зарубежные [207, 5, 248, 273-275]. В нашей стране фотокаталитическая активность систем $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ в составе цементных композитов и бетонов рассмотрена всего лишь в нескольких работах [16, 17, 206, 212]. Авторы работ [5, 275] изучали реакцию фотокаталитического разложения красителя Родамина В на поверхности цементного композита, модифицированного нанокompозитной структурой $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, и обнаружили, что после 120 мин УФ-освещения поверхности образцов Родамин В полностью разложился. В работе [5] были исследованы бактерицидные свойства цементных растворов, модифицированных $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, в качестве тест-штамма использовалась устойчивая к УФ излучению грамотрицательная бактерия *E. coli* K12. Было установлено, что в результате облучения УФ светом спустя 120 минут было нейтрализовано 67% бактерий, а без облучения 42%.

В исследовании [276] определяли ФКА растворов на цементной основе, содержащей композит $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, по адсорбции NO_2 . Определено, что скорость фотокаталитического окисления $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ была немного ниже, чем для промышленного фотокатализатора AEROXIDE TiO_2 . Авторы объяснили это тем, что композит $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ образовал агломераты, что привело к ограниченной активности.

Выполненный обзор работ показал, композиты $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ обладают более высокой фотокаталитической активностью в УФ области спектра по сравнению с коммерческим диоксидом титана. Однако работ по изучению способности к самоочищению бетонных поверхностей, модифицированных $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, при воздействии видимого света нами не обнаружено.

1.8. Влияние наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на гидратацию, реологические и механические свойства цементных композиций

Анализ литературных источников показал, что строительная отрасль имеет широкие перспективы применения $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в качестве добавки в цемент и бетон [207-209]. Прочная связь Ti-O-Si наделяет нано- TiO_2 большим количеством отрицательных зарядов, которые благодаря электростатическому отталкиванию способствуют равномерному распределению частиц в воде при диспергации [5, 87]. Таким образом, нанесение частиц диоксида титана на кремнеземный носитель методом осаждения [8, 277] способствует решению проблемы равномерного распределения наночастиц TiO_2 в объеме цементной массы [254, 278].

Отмечается, что наночастицы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ имеют значительно большую площадь поверхности, чем нано- SiO_2 [147], что приводит к увеличению степени и скорости гидратации [81]. Авторы работы [5] также отмечают положительное влияние нанокремнезема на скорость реакции вследствие его высокой поверхностной активности [279], что способствует образованию дополнительных количеств C-S-H , и как следствие, повышению прочности при сжатии. Кроме того, образованный в процессе реакции C-S-H прилипает к поверхности TiO_2 , способствуя реакции нуклеации, что тоже способствует повышению плотности матрицы [87]. Также мелкие нанокомпозитные частицы выступают в качестве наполнителя в порах матрицы цементной пасты, сводя к минимуму количество пор, что способствует дополнительному повышению прочности при сжатии [207].

Применение смешанных оксидов $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ в качестве добавки в цемент и бетон рассматривалось в работах [5, 87, 207-210, 253]. Показано, что система $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ способствует повышению прочности при изгибе и сжатии. Оптимальное количество $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ в составе цементной композиции в разных работах варьируется от 1-5%, что связано с их отличиями в технологии получения, удельной поверхности и других параметрах. В работе [304] при установленном оптимальном содержании нано- $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 3,88% наблюдалось увеличение прочности при изгибе как в раннем, так и в более позднем возрасте. Увеличение составило 83% и 87% на 3 и 28 сутки твердения, соответственно, по сравнению с контрольным составом. В работе [191] оптимальное содержание $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ составило 3%: при таком содержании прочность при сжатии на 28 сутки достигла своего максимума 112 МПа и увеличилась на 12% по отношению к контрольному составу. В работе [87] показано, что по мере увеличения содержания $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (от 1 до 5%) степень гидратации цемента увеличивается, особенно на ранних сроках твердения. Также происходит уменьшение размеров

кристаллов СН за счет того, что SiO_2 , обладает пуццолановым эффектом и потребляет некоторое количество СН [5].

В работе [225] показано, что помимо увеличения прочностных характеристик, наночастицы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ в составе цементных композиций способствуют увеличению сопротивления к истираемости, стойкости против выветривания, динамической вязкости при сжатии, ударной вязкости, стойкости к проникновению хлоридов. Авторы работы установили, что увеличение содержания $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ от 0,78 до 2,32% приводит к уменьшению потерь массы цементного камня при истирании с 0,44 до 0,43 кг/м², по сравнению с контрольными образцами. Также отмечается повышенная стойкость к деформации цементных композитов, содержащих нано- $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Это вызвано тем, что уменьшенный размер кристаллов СН и их расположение делают траекторию распространения трещин извилистыми, что препятствует их развитию. Кроме того, мелкие частицы нано- $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ заполняют поры, уплотняя композит.

Анализ литературных источников показал целесообразность допирования диоксид титана, обладающего фотокаталитической активностью только в УФ спектре света, оксидом кремния, который способствует расширению спектра поглощения TiO_2 до видимого спектра света. Данная технология делает привлекательными композиты, содержащие $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, для получения фотокаталитических строительных материалов, которые обладают улучшенными технико-эксплуатационными характеристиками за счет введения SiO_2 .

Выводы главы 1

Наряду с достоинствами TiO_2 , такими как высокая окислительная способность, стабильность и нетоксичность, его недостатком в качестве фотокатализатора является отсутствие активности в видимом спектре света и высокая степень агломерации частиц. Соответственно, расширение поглощающей способности TiO_2 от УФ до видимой области солнечного спектра и решение вопросов равномерного распределения наночастиц TiO_2 в цементной матрице является актуальным направлением.

Анализ литературных источников показал более высокую эффективность применения наночастиц $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ по сравнению с TiO_2 в качестве фотокатализатора благодаря расширению фотокаталитической активности от УФ до видимого спектра света. Помимо этого, наночастицы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ меньше подвержены агрегации, чем чистый TiO_2 , что способствует решению проблемы равномерного распределения наночастиц TiO_2 в объеме цементной массы и позволяет получать цементные композиции с улучшенными физико-механическими свойствами.

Но в настоящее время не установлено однозначного мнения о влиянии наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на реологические и механические свойства цементных композиций, а также на функциональные свойства, такие как ФКА. Также нет единого оптимального количества добавки и условий ее введения в состав цементной композиции для достижения максимальных фотокаталитических и прочностных характеристик. Это связано с большим разнообразием структурных параметров наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, таких как площадь поверхности, объем, размер и структура пор, состав и соотношение исходных компонентов. Соответственно, это требует дополнительного изучения свойств наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и их влияния на свойства цементных композитов.

Исследования, посвященные влиянию титаносиликатного порошка на ФКА модифицированных цементных композиций и в особенности мелкозернистых бетонов немногочисленны, в основном это зарубежные исследования, отечественные практически отсутствуют или поверхностны. Также немногочисленны исследования о фотокаталитической активности титаносиликатных порошков и самоочищающейся способности модифицированных цементных композиций под видимым источником света, в основном работы проведены с использованием УФ источника облучения, что сужает спектр их использования.

В связи с тем, что промышленное освоение использования частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в производстве строительных материалов затруднено из-за сложности их производства и, как следствие, их дороговизны, проблема получения титан-

кремниевых композитов с использованием недорогого и доступного сырья простым и недорогим способом является актуальной.

Данная работа направлена на восполнение этих пробелов как с точки зрения изучения механизмов гидратации цементного камня, модифицированного наночастицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, отличающихся способом получения и сырьевыми материалами, так и на определение самоочищающейся способности поверхности модифицированного цементного камня под воздействием УФ и видимого света.

ГЛАВА 2. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ TiO_2-SiO_2 И ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

2.1. Применяемые материалы

При исследовании цементных композитов на основе нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 использовались следующие материалы: в качестве вяжущего использовался портландцемент, в качестве наполнителя полифракционный песок, в качестве пластифицирующих добавок применялись гексаметафосфат натрия и поликарбосиловый эфир, а также коммерческий диоксид титана, органический краситель метиленовый синий и олеиновая кислота, характеристики которых приводится в соответствующих разделах.

2.1.1. Нанопористые добавки структурирующего и фотокаталитического действия

Исходя из анализа литературного обзора, в качестве добавок фотокаталитического и структурирующего действия, способствующих получению цементных композитов с улучшенными технико-эксплуатационными и специальными свойствами, рассматривались титаносиликатные материалы различного происхождения и состава, полученные с использованием техногенного сырья Кольского полуострова, либо являющиеся отходами производства. Для проведения исследования были использованы:

1. *Нанопористые частицы TiO_2-SiO_2 , являющиеся отходами производства щелочного титаносиликатного сорбента (ТСС) – образцы ТСС-1 – ТСС-3.* Данные TiO_2-SiO_2 порошки, имеющие отличия в структуре, химическом составе и удельной поверхности были синтезированы по методике, описанной в работе [281]. Получаемый при синтезе сорбент должен состоять из одной фазы и обладать определенными свойствами и структурой [281, 282], в случае отклонений от этих требований продукт не может использоваться по назначению.

2. *Нанопористые частицы TiO_2-SiO_2 , полученные с использованием отходов обогащения апатито-нефелиновых руд (АНР) – образцы АНР-1 – АНР-3.*

3. Данные частицы представляют собой смесь оксидов титана и кремния, синтезированную по методике [13] совместным осаждением титансодержащего минерального концентрата (минерал – титанит – $CaTiSiO_5$) с соляной кислотой. В качестве титанита были использованы отходы переработки апатит-

нефелиновой руды. Полученные образцы отличаются температурой сушки: АНР-1 сушили на воздухе, АНР-2 при 100°C, АНР-3 при 200°C.

Нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, являющиеся отходами производства ТСС, а также полученные с использованием отходов обогащения АНР, были синтезированы в секторе функциональных материалов из титаносодержащего сырья и техногенных отходов в ИХТРЭМС КНЦ РАН.

3. *Нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, синтезированные на основе кремнийсодержащих остатков солянокислотного и сернокислотного выщелачивания магнезиально-железистых шлаков (МЖШ) комбината «Печенганикель» АО «Кольская ГМК» и раствора сульфата титана – образцы МЖШ-1 – МЖШ-4.* Нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ были получены в секторе гидрометаллургии кобальта, никеля и благородных металлов ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Первая серия была приготовлена по методике, описанной в работе [16]. Образцы были получены на основе кремнийсодержащих остатков полученных при солянокислотном выщелачивании МЖШ медно-никелевого производства (МЖШ-1 и МЖШ-2). Используемые в работе образцы отличались содержанием кремния в исходном кремнийсодержащем растворе и удельной поверхностью: в МЖШ-1 ($S_{\text{уд.}} 183 \text{ м}^2/\text{г}$) оно составило $40 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, в МЖШ-2 ($S_{\text{уд.}} 534 \text{ м}^2/\text{г}$) - $90 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$.

Вторая серия нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ была изготовлена по методике [15, 18] с использованием растворов сульфата титана и натриевого жидкого стекла, полученного из кремнийсодержащих отходов сернокислотного выщелачивания МЖШ (образцы МЖШ-3 и МЖШ-4). Полученные порошки отличаются температурой прокаливания и удельной поверхностью – МЖШ-3 при 100°C ($S_{\text{уд.}} 553 \text{ м}^2/\text{г}$) и МЖШ-4 при 800°C ($S_{\text{уд.}} 307 \text{ м}^2/\text{г}$).

Химический состав исследуемых $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошков представлен в табл. 2.1. Как видно из приведенных данных, они значительно отличаются по содержанию основных компонентов (соотношение $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ изменяется от 0,70 до 3,98), а также характеризуются присутствием разнообразных примесей.

Таблица 2.1 – Химический состав нанопористых частиц TiO₂-SiO₂

Вид TiO ₂ - SiO ₂	Химический состав, мас.%												TiO ₂ / SiO ₂
	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	S	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	п.п.п. (по ДТА)	прочее	
ТСС-1	21,10	39,50	-	0,70	-	12,40	4,10	-	-	-	21,5	0,70	1,87
ТСС-2	36,50	38,70	-	-	-	14,10	1,10	-	-	-	9,40	0,20	1,11
ТСС-3	38,20	26,50	-	-	-	11,60	3,20	-	-	-	20,2	0,30	0,70
АНР-1 – АНР-3	44,11	54,19	0,16	0,08	0,47	-	-	-	0,23	0,34	10,05	-	1,23
МЖШ-1	43,04	55,36	0,07	-	0,94	-	-	0,59	-	-	-	-	1,29
МЖШ-2	18,32	72,97	8,19	-	-	-	-	0,51	-	-	-	0,02	3,98
МЖШ-3 МЖШ-4	48,30	50,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,60	1,04

2.1.2. Вяжущее

В качестве вяжущего вещества в исследованиях применялся:

- портландцемент производства ЗАО «Липецкцемент» (г. Липецк, Россия) марки ЦЕМ I 42,5Н по ГОСТ 31108-2020: портландцемент типа ЦЕМ I класса прочности 42,5, нормальнотвердеющий, бездобавочный), $S_{уд.} = 330 \text{ м}^2/\text{кг}$;
- портландцемент производства ООО «Петербургцемент» (г. Санкт-Петербург, Россия) марки ЦЕМ I 42,5Н по ГОСТ 31108-2020: портландцемент типа ЦЕМ I класса прочности 42,5, нормальнотвердеющий, бездобавочный), $S_{уд.} = 402 \text{ м}^2/\text{кг}$;
- портландцемент «Хайдельберг Цемент Рус» (г. Стерлитамак, республика Башкортостан) марки ЦЕМ I 52,5Н, по ГОСТ 31108-2020: портландцемент типа ЦЕМ I класса прочности 52,5, нормальнотвердеющий, бездобавочный) $S_{уд.} = 318 \text{ м}^2/\text{кг}$;
- портландцемент «Мордовцемент» (р.п. Комсомольский, Чамзинский район, Республика Мордовия) марки ЦЕМ I 42,5Н ЖИ по ГОСТ 55224-2020: портландцемент типа ЦЕМ I класса прочности 42,5, нормальнотвердеющий, для железобетонных изделий, бездобавочный), $S_{уд.} = 328 \text{ м}^2/\text{кг}$;
- портландцемент «Сухоложцемент» (г. Сухой Лог, Свердловская область), ЦЕМ I 52,5Н по ГОСТ 31108-2020: портландцемент типа ЦЕМ I класса прочности 52,5, нормальнотвердеющий, бездобавочный), $S_{уд.} = 320 \text{ м}^2/\text{кг}$;
- белый цемент ООО «Стройторг+» (д.Синьково, Московская область), ЦЕМ I 52,5Н по ГОСТ 965-89 «Портландцементы белые. Технические условия».

Данные цементы соответствуют требованиям ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия» и ГОСТ 30515-2013 «Цементы. Общие технические условия». Химический и минеральный составы используемых цементов представлены в табл. 2.2 и 2.3.

Таблица 2.2 – Химический состав цементов

Вид и марка цемента	Содержание оксидов, мас.%											
	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Al ₂ O ₃	MgO	Cl	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	п.п.п.
«Липецк-цемент» ЦЕМ I 42,5Н	21,4	63,5	3,1	3,1	4,8	1,6	0,01	0,3	0,9	0,2	0,2	0,8

Продолжение таблицы 2.2

Вид и марка цемента	Содержание оксидов, мас.%											
	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Al ₂ O ₃	MgO	Cl	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	п.п.п.
«Петербург-цемент» ЦЕМ I 42,5Н	20,3	63,5	4,2	1,3	4,5	2,9	-	1,2	-	0,2	-	1,3
«Хайдельберг Цемент Рус» ЦЕМ I 52,5Н	21,1	63,8	4,0	3,0	4,3	2,0	0,06	0,6	-	0,2	-	1,4
«Мордовцемент» ЦЕМ I 42,5Н ЖИ	21,4	63,2	3,8	3,0	4,4	2,5	-	0,8	0,7	0,2	-	-
«Сухоложцемент» ЦЕМ I 52,5Н	21,1	63,1	3,6	4,4	3,7	2,6	-	0,7	0,7	0,1	0	-
«Стройторг+» белый цемент ЦЕМ I 52,5Н	21,4	66,0	0,33	3,6	4,5	2,4	-	0,7	0,4	0,1	0	0,6

Таблица 2.3 – Минеральный состав цемента

Вид и марка цемента	Содержание оксидов, мас.%			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	SO ₃
«Липецкцемент» ЦЕМ I 42,5Н	66,4	11,1	7,3	11,9
«Петербургцемент» ЦЕМ I 42,5Н	64,5	9,8	4,9	12,6
«Хайдельберг Цемент Рус» ЦЕМ I 52,5Н	65,8	11,3	5,0	12,2
«Мордовцемент» ЦЕМ I 42,5Н ЖИ	64,3	12,7	6,2	3,1
«Сухоложцемент» ЦЕМ I 52,5Н	65,9	11,4	6,3	11,6
«Стройторг+» белый цемент ЦЕМ I 52,5Н	64,6	11,2	6,2	11,9

2.1.3. Заполнитель

В качестве заполнителя использовали стандартный полифракционный песок (ООО «Цемсэнд», г. Подольск) по ГОСТ 6139-2020, песок соответствует требованию EN 196-1. Содержание SiO_2 – 98,2%, влажность – 0,1%, п.п.п. – 0,4%, содержание глинистых и илистых примесей – 0,4%. Фракционный состав (полные остатки на ситах): 2,00 мм – 0%; 1,60 мм – 6%; 1,00 мм – 34%; 0,50 мм – 87%; 0,08 мм – 99%.

2.1.4. Пластифицирующие добавки

Для равномерного распределения нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, а также с целью снижения водопотребности цементной смеси, использовали суперпластификатор (СП) в виде модифицированного поликарбоксилового эфира – Glenium 51 ООО «БАСФ Строительные смеси». Технические данные представлены в табл. 2.4.

Для предотвращения агломерации частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ проводили ультразвуковую диспергацию (УЗД) в растворе поверхностно-активного вещества (ПАВ) в виде гексаметафосфата натрия ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{PO}[\text{NaPO}_3]_n\text{PO}_3\text{Na}_2$) с плотностью 2,181 г/см³ и pH 6,0-7,7. ПАВ содержит не менее 68 мас.% полифосфата натрия в пересчете на P_2O_5 и нерастворимых в воде веществ не более 0,1 мас.%. Технические характеристики гексаметафосфата натрия представлены в табл. 2.5.

Таблица 2.4 – Технические характеристики СП Glenium 51

Наименование показателя	Характеристика
Плотность (при 20°C)	1,10±0,02 г/см ³
pH (при 20°C)	7±1
Максимальное содержание хлоридов	<0,1%
Максимальное содержание щелочей (Na_2O)	<5%

Таблица 2.5 – Технические характеристики гексаметафосфата натрия

Наименование показателя	Характеристика
Массовая доля полифосфата натрия в пересчете на оксид фосфора (V), %, не менее	61,5
Массовая доля неактивных фосфатов в пересчете на оксид фосфора (V), %, не более	7,0
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более	0,07

2.1.5. Коммерческий диоксид титана

Для сравнения при определении фотокаталитической активности TiO_2 - SiO_2 порошков был взят коммерческий фотокатализатор фирмы Degussa P25 (Evonik). Соотношение анатаз:рутил – 80:20, чистота 99,9%, $S_{\text{уд}}$ – 50,1 м²/г, плотность – 4,26 г/см³, средний размер пор – 20 нм.

2.1.6. Органический краситель

В качестве модельного компонента органических загрязнений был использован метиленовый синий ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$), ЧДА, производства «Loba Chemie» (Индия). Данный органический пигмент малорастворим в воде, этаноле, практически нерастворим в диэтиловом эфире и хлороформе. Молярная масса 319,85 г/моль. Легко восстанавливается: $E_0 = +0,53$ В. В водных растворах мономерная форма поглощает свет при длине волны $\lambda_{\text{max}} = 668$ нм, димеризация в $\lambda_{\text{max}} = 612$ нм; константа димеризации $K_{\text{дим}} = 5,00 \cdot 10^3$ (рН 4-5,5).

2.1.7 Олеиновая кислота

В качестве реагентов для оценки фотокаталитической активности композиционного материала использовали олеиновую эталонную кислоту (ГОСТ Р 57255–2016) (табл. 2.6).

Таблица 2.6 – Свойства олеиновой кислоты

Наименование показателя	Характеристика
Внешний вид	Бесцветная маслянистая жидкость
Молекулярная масса, а.е.м.	282,46
Плотность (18°C), кг/м ³	895
Температура плавления, °C	16,3
Температура кипения, °C	360
Динамическая вязкость (30 °C), МПа·с	25,6
Растворимость	Не растворяется в воде, растворяется в бензоле и хлороформе, смешивается с этанолом и диэтиловым эфиром

2.2. Методы исследований нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и цементных композитов на их основе

2.2.1. Методика приготовления цементных композитов, модифицированных частицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Влияние нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на свойства цементного камня изучали в образцах пластичной консистенции состава 1:0, составы смесей цементных композиций приведены в табл. 4.1. В процессе исследования для каждой серии добавок использовался разный цемент, поэтому изменение прочности при сжатии относительно контрольного состава пересчитывалась относительно контрольного значения в процентах. Содержание добавки в цементной пасте составляло 0,05-6 мас.% для разных видов добавок. Для максимального разделения добавки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в объеме цементной матрицы порошки предварительно подвергали УЗД при помощи ультразвукового диспергатора USD 2-0,1/22 (ФГУП ВНИТВЧ, Санкт-Петербург, Россия), генерирующий ультразвуковое поле с частотой 22 кГц и мощностью 0,2 кВт.

Было использовано два способа приготовления цементных композиций, содержащих нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. При первом способе УЗД проводилась в течение 10 минут в присутствии ПАВ (концентрация гексаметафосфата натрия в воде составляла 0,15 мас.%). Полученную при диспергировании суспензию смешивали с цементом и водой в лабораторном автоматическом растворосмесителе E093 (BeraTest AG, Швейцария) в течение 180 сек со скоростью 140 ± 5 об/мин, а затем со скоростью 285 ± 10 об/мин в течение 90 сек.

При втором способе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошки подвергали УЗД в водной среде в течение 10 мин. Затем полученную суспензию добавляли в цемент и смешивали в растворосмесителе также со скоростью 140 ± 5 об/мин в течение 180 сек. Затем в состав цементного теста вводился СП Glenium® 51, далее проводилось перемешивание 30 сек со скоростью 285 ± 10 об/мин.

Из цементного теста нормальной густоты формовали образцы размерами 2x2x2 см, которые твердели при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха 90-95%. Образцом сравнения служил состав без $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (контрольный состав).

Влияние $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошков на свойства мелкозернистого бетона изучали на образцах-балочках размером 2x2x10 см, которые твердели при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха 90-95%. Содержание $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ составляло от 0,5 до 3% от массы цемента, при этом их вводили совместно с СП на основе поликарбонилатного эфира Glenium® 51(FM)/(BV). В качестве

вяжущего использовался портландцемент «ООО «Петербургцемент», (г. Санкт-Петербург, Россия), в качестве заполнителя песок для строительных работ (ООО «Цемсэнд», г. Подольск), при соотношении цемента к песку 1:3. Для предотвращения агломерации нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ предварительно подвергали УЗД в водной среде, либо в присутствии ПАВ в виде гексаметафосфата натрия, в течение 10 мин.

2.2.2. Физико-химические методы исследования цементных композиций и мелкозернистых бетонов, модифицированных частицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Исследование состава и свойств нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, а также процессов структурообразования цементных образцов на их основе, проводилось в соответствии с действующими ГОСТами, а также с помощью специальных методик, ссылки на которые приведены в работе.

Стандартное исследование каждого вида синтезированных нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ включало химический анализ, РФА, ДТА, ИКС, СЭМ, определение удельной поверхности и общего объема пор, распределения частиц по размерам, фотокаталитической активности. Для проведения исследований методом сканирующей электронной микроскопии гидратацию цементных образцов прекращали путем погружения образцов в изопропиловый спирт и выдерживания в нем в течение 96 часов с последующей сушкой при 40°C .

Химический состав материалов определяли на атомно-эмиссионном спектрометре ICPE 9000, Shimadzu. Рентгенограммы образцов были получены на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 с источником излучения Cu_K , также на приборе ДРОН-2 со скоростью 2 град/мин в диапазоне $2\theta=6\text{-}80^\circ$. ДТА проводили на приборе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдеи (ОД 102-568/с). Инфракрасные спектры с Фурье-преобразованием (FT-IR) нанопористых частиц были получены на Nicolet 6700 с использованием метода KBr. Термические исследования проводились на ТГ/ДСК-анализаторе STA 409 PC/PG («NETZSCH», Германия) в воздушной атмосфере при скорости продувки 100 мл/мин со скоростью нагрева 15 град/мин в корундовом тигле в интервале температур 30-1000 $^\circ\text{C}$. Скорость нагрева – 20 $^\circ\text{C}$ /мин. Определение удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) и общего объема пор $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ проводилось методом БЭТ по изотермам сорбции/десорбции азота на приборе TriStar II 3020 V.1.03. Распределение частиц по размерам изучали с помощью лазерного дифракционного анализатора SALD-201V фирмы SHIMADZU. Измерение оптической плотности выполняли на спектрофотометре UNICO 1201, Unico Sys, США. При изучении процессов формирования структуры и состава продуктов гидратации цементной пасты, содержащей нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$,

была использована центральная часть образца. Микроструктуру цементной пасты анализировали с помощью цифровой сканирующей электронной микроскопии (SEM) SEM LEO 420 (ZEISS, Германия), оснащенной твердотельным детектором обратного рассеивания и микроанализатором INCA Energy 400 (OXFORD Instrument, Великобритания). Микроструктурная характеристика была измерена с помощью ртутной интрузионной поросиметрии (МИП), выполненной на ртутном поросиметре AutoPore IV серии (Micromeritics) для образцов в возрасте 28 суток.

Технико-эксплуатационные свойства цементных композитов, модифицированных нанопористых частицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, исследовали в соответствии с требованиями соответствующих ГОСТов. Оценка водопоглощения модифицированного бетона проводилась в соответствии с ГОСТ 12730.3-2020 «Бетоны. Методы определения водопоглощения». Определение истираемости проводилось в соответствии с ГОСТ Р 58766-2019 «Растворы строительные. Общие технические условия». Определение морозостойкости в соответствии с ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Методы определения морозостойкости», по второму ускоренному методу в 5%-ном водном растворе хлорида натрия.

Механические свойства мелкозернистого бетона, содержащего добавку $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, определяли в соответствии с ГОСТ 10180-2012 путем измерения прочности на сжатие через 3, 7, 28 и 180 суток твердения с использованием испытательного гидравлического пресса компактного ПГМ-100МГ4 (КТБ Стройприбор, Челябинск, Россия). За окончательный результат принималось среднее арифметическое значение от 4 до 6 результатов, отличающихся между собой менее чем на 10%. Состав без добавления $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ использовался в качестве контрольного образца для сравнения.

2.2.3. Методы определения фотокаталитической активности $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и цементных композитов на его основе

Оценку фотокаталитической эффективности синтезированных нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ проводили в сравнении с высокодисперсным диоксидом титана с кристаллической модификацией анатаза Degussa P25 (TiO_2), используя методику, основанную на разложении красителя метиленового синего (МС) в водном растворе. МС выступает как модельный компонент органических загрязнений, спектрофотометрическое определение его количества в растворе позволяет контролировать процесс фотокаталитической реакции. Из литературных источников [95] известно, что определение фотокаталитической активности проблематично, если органический краситель имеет низкую

оптическую плотность раствора (метиловый желтый, ализарин), низкую устойчивость к УФ излучению (эозин) или, наоборот, слишком высокую стабильность (метиловый красный). В качестве модельного компонента органических загрязнений был выбран МС, так как он обладает оптимальным сочетанием свойств для использования в фотокаталитических испытаниях.

Концентрация $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в растворе составляла 125 мг/л. Для равномерного распределения частиц растворы подвергали УЗД в течение 10 минут, при полном отсутствии источников света. Далее раствор облучали УФ-светом в течение 270 мин, при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Раствор образца отделяли от катализатора центрифугированием со скоростью 7000 оборотов/мин в течение 15 мин. Концентрацию МС определяли путем измерения оптической плотности при длине волны $\lambda = 664$ нм с использованием спектрофотометра в УФ и видимой области спектра. Расчет степени разложения МС производился по формуле:

$$\text{Степень разложения} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100, \quad (2.1)$$

где C_0 – исходная концентрация, C – концентрация через определенный промежуток времени.

Определение фотокаталитической активности цементных композитов и бетонов на их основе, модифицированных $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошками, проводили двумя методами.

Для определения способности к самоочищению применяли метод нанесения органического красителя метиленового синего (МС) (0,5 мас.% спиртовой раствор) на поверхность цементных образцов, затем образцы подвергались облучению в видимой области спектра (дневной свет) и при освещении ультрафиолетом (УФ-лампа с интенсивностью излучения $85 \text{ м}^3/\text{ч}$ и длиной волны 254 нм). Расстояние от УФ источника до поверхности образцов составляло 25 см, другие источники света отсутствовали. Изменение интенсивности окраски МС фиксировали через каждые 2 часа в течение 24 часов при помощи цифрового фотоаппарата. Так как интенсивность цвета - это качественный параметр, для обработки цифровых фотографий использовались различные аддитивные цветовые модели - RGB и CIE LAB, позволяющие выразить общую интенсивность цвета значением математической функции. При работе с моделью RGB использовалось программное обеспечение ImageJ, где определялись составляющие трехмерного вектора, описывающего интенсивность окраски - I (величины R, G, B).

Интенсивность окраски рассчитывали по формуле:

$$I = aR + bG + cB, \quad (2.2)$$

где a , b , c – коэффициенты линейной комбинации, $a= 0,299$; $b= 0,587$; $c=0,114$.

При работе с моделью CIE LAB изменение интенсивности окраски МС фиксировали через каждые 8 часов в течение 136 часов при помощи портативного спектрофотометра (Capsure RM200, X-Rite). При помощи программного обеспечения Adobe Photoshop CS2 определялись составляющие трехмерного вектора, описывающего интенсивность окраски – E (величины L^* , a^* , b^*), представляющие красно-зеленую, желто-голубую и белую части образца. Разница в цвете (ΔE) оценивалось по уравнению:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (2.3).$$

Второй метод оценки способности к самоочищению поверхности модифицированного бетона проводился с помощью измерения краевого угла смачивания (КУС) в соответствии с ГОСТ Р 57255-2016 «Бетоны фотокаталитически активные самоочищающиеся. Технические условия». Подготовка цементных образцов к испытаниям включала в себя предварительную обработку УФ светом (УФ-лампа с интенсивностью излучения $85 \text{ м}^3/\text{ч}$ и длиной волны 350 нм) в течение 24 часов для удаления органических веществ. Затем на поверхность образцов нанесли олеиновую кислоту, выполняющую роль модельного загрязнителя. Определение самоочищающей способности поверхности цементного композита проводилось с помощью измерения краевого угла смачивания путем дозирования 5 капель дистиллированной воды в 5 разных точках до облучения УФ светом. После облучения УФ светом фиксировали изменение КУС не менее чем в 5 точках для пяти образцов. Поверхность с каплей проецировалась на экран, где замерялся угол смачивания с помощью программного обеспечения ImageJ, после чего был рассчитан коэффициент вариации КУС для трех последовательных измерений всех образцов.

Начальный и окончательный контактный угол смачивания θ_f , град, рассчитывали по формуле:

$$\theta_f = x, \quad (2.4)$$

где x – среднее значение результатов измерения контактного угла смачивания в пяти последовательных точках, град, рассчитываемое по формуле:

$$x = \frac{(\theta_{n1} + \theta_{n2} + \theta_{n3})}{3}, \quad (2.5)$$

где θ_{n1} – контактный угол смачивания после n_1 часов облучения, град;

θ_{n2} – контактный угол смачивания после n_2 часов облучения, град;

Затем рассчитывался коэффициент вариации контактного угла смачивания для трех последовательных измерений всех образцов. Измерения заканчивали, когда значения коэффициентов вариации стали меньше 10 %.

Коэффициенты вариации контактного угла смачивания K рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{s}{x} \leq 10\%, \quad (2.6)$$

где s – стандартное отклонение результатов измерения в трех последовательных точках, град.

Среднее арифметическое значение результатов трех измерений контактного угла смачивания принималось за окончательный контактный угол смачивания.

Согласно требованиям ГОСТ Р 57255-2016 способность к самоочищению не должна превышать 80 часов.

Также с помощью измерения КУС был определена скорость уменьшения капли на поверхности мелкозернистого бетона контрольного состава и модифицированного титаносиликатным порошком, с целью определения скорости смачивания поверхности водой. Для этого на подготовленную поверхность (облучение УФ в течение 24 часов и нанесение олеиновой кислоты) наносились капли дистиллированной воды, через 3-5 секунд фиксировался начальный угол смачивания. Затем образцы подвергались обработке УФ и ВС, при этом каждые 5 минут облучение приостанавливали в среднем на 10 секунд и фиксировали изменение угла смачивания. Время, за которое начальный КУС достиг значения менее 5° принималось за скорость смачивания (растекания) поверхности водой. Контактный угол смачивания θ_f также рассчитывали по формуле 2.4 и 2.5.

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ НАНОПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ СТРУКТУРИРУЮЩЕГО И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

3.1. Изучение фазового состава нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ методом рентгенофазового анализа

Нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, являющиеся отходами производства щелочного титаносиликатного сорбента.

Выполненный рентгенофазовый анализ показал, что нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, являющиеся отходами производства ТСС, представлены различными минералами: ТСС-1 – минералом, подобным слабо раскристаллизованному иванюкиту с формулой $(\text{Na}_2\text{Ti}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$; ТСС-2 – смесью синтетических титаносиликатов, подобных минералам зорит $(\text{Na}_4(\text{Ti}_2\text{O}_2)(\text{Si}_2\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, натистит $(\text{Na}_2(\text{TiO})(\text{SiO}_4))$ и иванюкит (менее 5 мас.%); ТСС-3 – кристаллическим соединением с формулой $\text{Na}_{8.72}\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{15.4}$ (рис. 3.1).

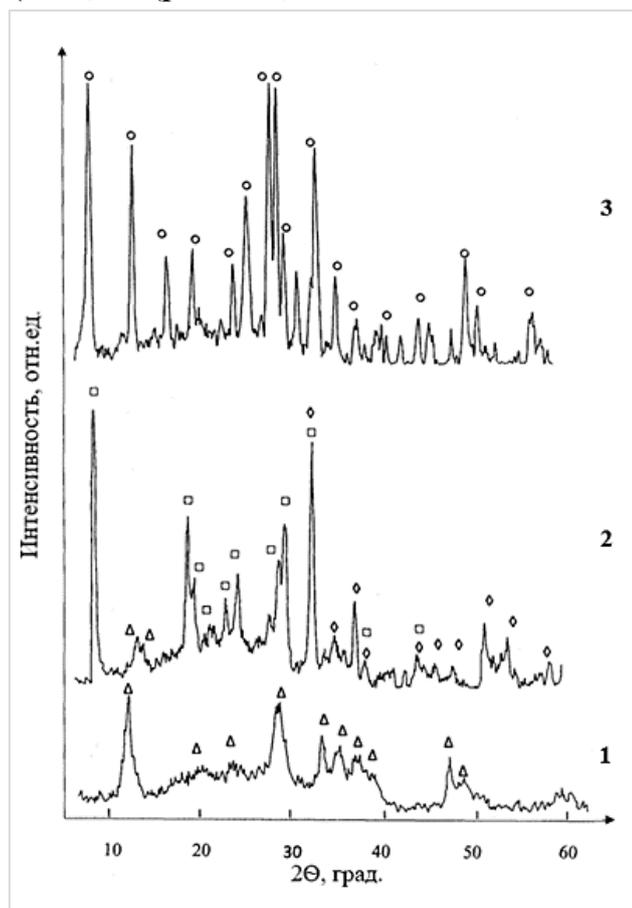


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, являющихся отходами производства щелочного ТСС. Кривые 1-3 соответствуют образцам ТСС-1, ТСС-2, ТСС-3; Δ - иванюкит, \square - зорит, \diamond - натистит, \circ - $\text{Na}_{8.72}\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{15.4}$

Нанопористые частицы TiO_2-SiO_2 , полученные с использованием отходов обогащения апатито-нефелиновых руд (АНР).

Рентгенограммы нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 , полученных с использованием отходов обогащения апатито-нефелиновых руд, показали, что фазовый состав исследуемых нанопористых частиц, отличающихся температурой прокаливания (АНР-1 – АНР-3), одинаковый и представлен кристаллической фазой, соответствующей рутилу. На рентгенограммах также фиксируется диффузный гало эффект, указывающий на образование аморфной фазы - кремнезема (рис. 3.2).

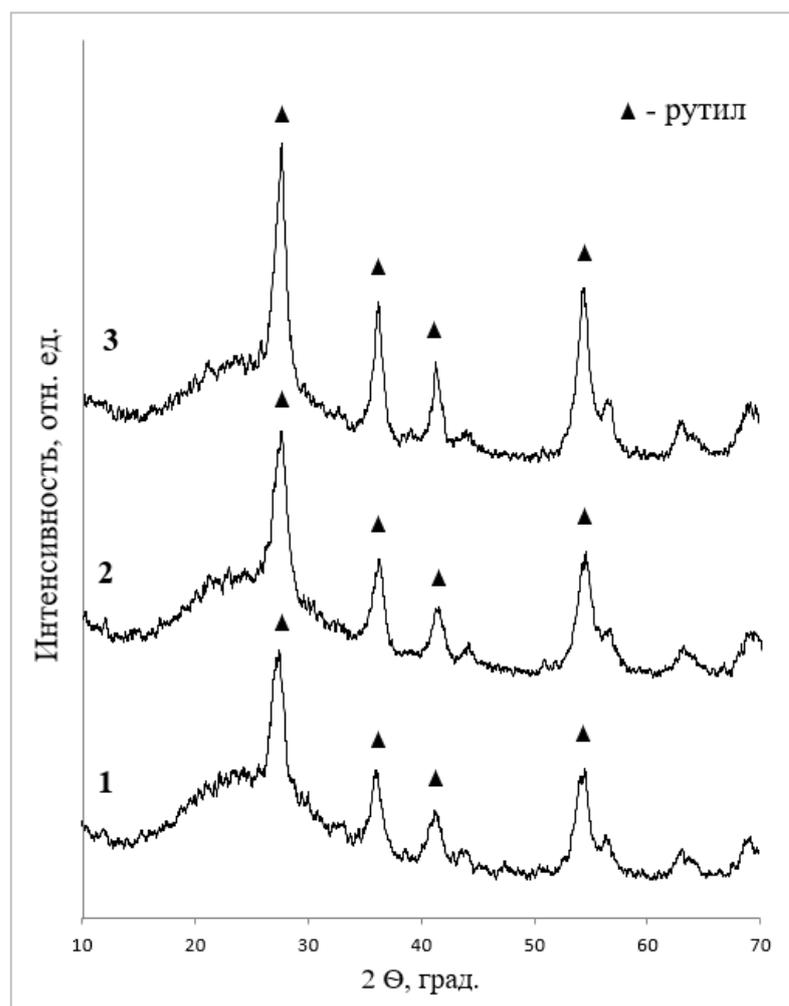


Рисунок 3.2 – Рентгенограммы нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 , полученных с использованием отходов обогащения АНР: кривые 1-3 соответствуют образцам АНР-1 - АНР-3, соответственно

Нанопористые частицы TiO_2-SiO_2 , синтезированные на основе кремнийсодержащих остатков соляно- и сернокислотного выщелачивания магнезиально-железистых шлаков и раствора сульфата титана.

Рентгенограммы образцов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, синтезированных на основе кремнийсодержащих остатков солянокислотного выщелачивания магниально-железистых шлаков и раствора сульфата титана (МЖШ-1 и МЖШ-2), приведены на рис. 3.3; образцов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных на основе кремнийсодержащих остатков сернокислотного выщелачивания магниально-железистых шлаков (МЖШ-3 и МЖШ-4) – на рис. 3.4.

Установлено, что исследуемые порошки отличаются фазовым составом. Так, для МЖШ-1 характерно образование аморфной фазы – кремнезема, кристаллическая фаза TiO_2 представлена анатазом (межплоскостное расстояние d – 3,50; 2,47; 2,175; 1,684). Порошок МЖШ-2 представлен аморфной фазой с отсутствием четких пиков, характерных для кристаллического TiO_2 , что указывает на то, что небольшие размеры наночастиц TiO_2 были успешно включены в каркас из диоксида кремния [15].

Рентгенограммы нанопористых частиц, синтезированных с использованием растворов сульфата титана и натриевого жидкого стекла, полученного из кремнийсодержащих отходов сернокислотного выщелачивания (МЖШ-3 и МЖШ-4) показали, что при прокаливании в температурном диапазоне 100-400°C появляется широкий дифракционный пик при $2\theta=25,30^\circ$, что соответствует отражению фазы анатаза. Другие слабые пики анатаза также были отражены при $2\theta = 38,10^\circ$, $48,30^\circ$ и $54,40^\circ$. На рентгенограммах отмечен пик при 21° , соответствующий аморфной фазе SiO_2 , что подтверждает внедрение наночастиц TiO_2 в каркас кремнезема. Как видно, при прокаливании образцов свыше 650°C увеличивается кристалличность образца [15], в результате чего происходит не только сдвиг температуры начала кристаллизации в сторону более высоких температур, но и фазовое превращение анатаза в рутил [283]. Для проведения исследования были использованы нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, отличающиеся температурой прокаливания и удельной поверхностью (МЖШ-3 - $S_{\text{уд.}}$ 553 м²/г, 100°C и МЖШ-4 - $S_{\text{уд.}}$ 307 м²/г, 800°C).

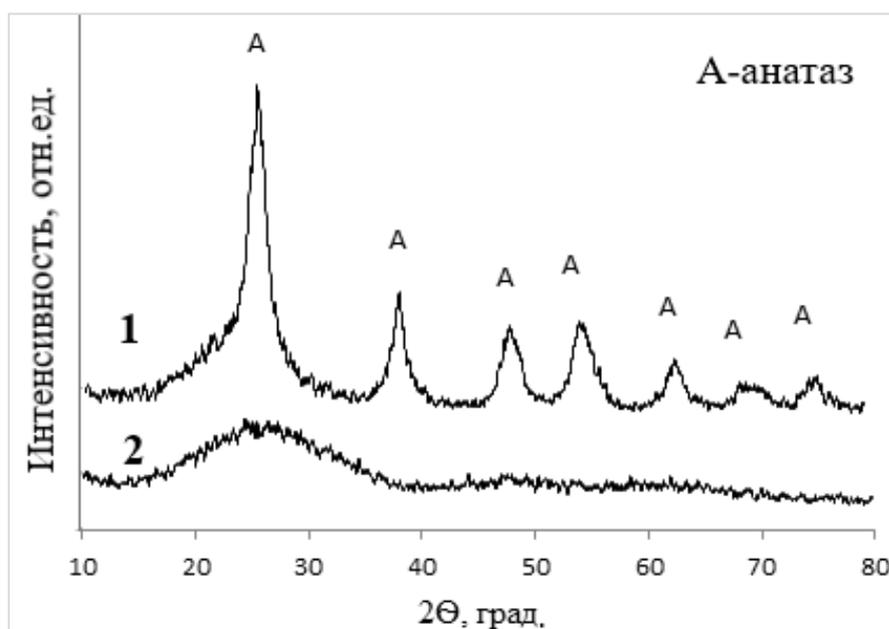


Рисунок 3.3 – Рентгеновские спектры нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных на основе кремнийсодержащих остатков солянокислотного выщелачивания МЖШ: кривая 1 - МЖШ-1, кривая 2 - МЖШ-2

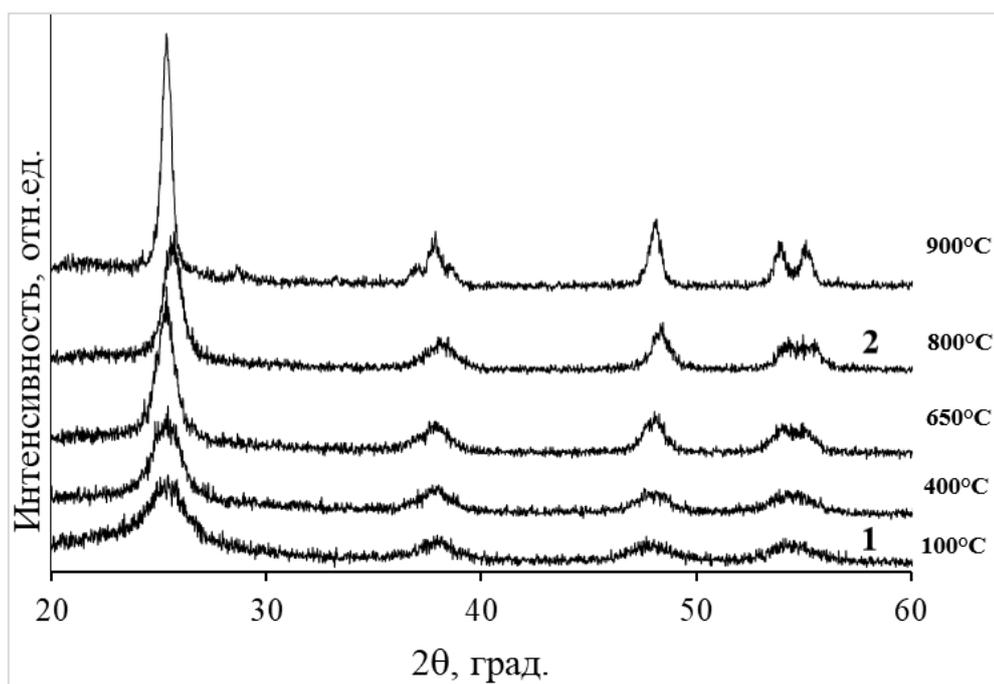


Рисунок 3.4 – Рентгеновские спектры нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, синтезированных с использованием растворов сульфата титана и натриевого жидкого стекла, полученного из кремнийсодержащих отходов сернокислотного выщелачивания МЖШ: кривая 1 - МЖШ-3; кривая 2 - МЖШ-4

Таким образом, по данным РФА установлено, что нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученные с использованием техногенного сырья, либо являющиеся отходами производства, характеризуются разнообразием минерального состава.

Фазовый состав образцов ТСС представлен синтетическими титаносиликатными минералами различного состава, АНР – рутилом и аморфным кремнеземом, МЖШ – анатазом и аморфным кремнеземом, либо аморфными фазами TiO_2 и SiO_2 .

3.2. Поверхностные свойства нанопористых частиц TiO_2-SiO_2

Важнейшими характеристиками нанопорошков являются удельная поверхность, распределение пор по размерам, объем пор. Удельная поверхность исследуемых нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 варьировалась в широких пределах от 14 до 553 m^2/g (табл. 3.1). Из приведенных данных видно, что с увеличением удельной поверхности происходит уменьшение диаметра и глубины пор. Исследуемые TiO_2-SiO_2 относятся к мезопористым порошкам с размером пор 3,19–13,3 нм в диаметре. Наиболее высокие значения площади поверхности (183, 307, 534 и 553 m^2/g) и меньший диаметр и глубину пор имеют TiO_2-SiO_2 , полученные на основе кремнийсодержащих остатков соляно- и сернокислотного выщелачивания МЖШ и раствора сульфата титана.

Таблица 3.1 – Поверхностные свойства нанопористых частиц TiO_2-SiO_2

Вид TiO_2-SiO_2	Площадь удельной поверхности, m^2/g	Диаметр пор по адсорбции, нм	Объем пор по адсорбции, cm^3/g	Глубина пор, нм
ТСС-1	50,20	11,31	0,41	6,83
ТСС-2	38,60	11,80	0,12	6,79
ТСС-3	14,10	13,30	0,04	6,94
АНР-1	54,00	10,34	0,12	7,21
АНР-2	49,00	11,58	0,11	6,84
АНР-3	44,00	10,64	0,10	6,15
МЖШ-1	183,00	3,87	0,19	2,60
МЖШ-2	534,00	3,19	0,16	2,39
МЖШ-3	553,00	2,68	0,17	2,42
МЖШ-4	307,00	3,14	0,14	2,93

3.3. Исследование распределения частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ по размерам

С помощью лазерного дифракционного анализатора было определено распределение частиц по размерам $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, подвергнутых УЗД (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Распределение частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ по размерам

Вид $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	Размер частиц, мкм	25% от общего числа составляют частицы размером менее ... мкм	50% от общего числа составляют частицы размером менее... мкм	75% от общего числа составляют частицы размером менее... мкм
ТСС-1	1-100	17,0	31,0	48,0
ТСС-2	0,9-35	5,0	10,0	16,0
АНР-1	0,3-11	1,0	2,0	4,0
АНР-3	0,3-8	1,0	2,0	3,0
МЖШ-1	0,5-100	20,0	9,0	3,5
МЖШ-2	0,5-100	19,0	5,0	1,5
МЖШ-3	0,5-70	4,0	11,0	24,0
МЖШ-4	0,8-60	4,0	10,0	23,0

Результаты, приведенные в табл. 3.2 показывают, что наибольший размер частиц имеют образцы, полученные на основе кремнийсодержащих остатков солянокислотного выщелачивания МЖШ и раствора сульфата титана (МЖШ-1 и МЖШ-2) и образцы, полученные в процессе производства щелочного ТСС (ТСС-1), представленные синтетическим минералом, подобным слабо раскристаллизованному иванюкиту. Но, как показано в табл. 3.2, МЖШ-1 и МЖШ-2 имеют высокую удельную поверхность (183 и 553 $\text{м}^2/\text{г}$), а соответственно высокую поверхностную энергию, из-за чего частицы склонны к агломерации, и вероятнее всего, в таблице 3.2 представлен не размер частиц, а размер их агломератов. Также необходимо отметить влияние температуры прокаливания нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных на основе выщелачивания МЖШ. Результаты показали, что удельная поверхность и средний размер частиц уменьшается с повышением температуры прокаливания (МЖШ-3 при 100°C, МЖШ-4 при 800°C), что связано с разрушением агломератов на отдельные частицы с ростом температуры прокаливания (табл. 3.1, табл. 3.2).

Наименьший размер частиц принадлежит нанопористым частицам $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученным с использованием отходов обогащения АНР, представляющих собой смесь рутила и кремнезема (рис. 3.3). Как показано на рис. 3.7, частицы данной пробы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ имеют сферическую форму и не склонны к агрегации. Помимо этого, установлено, что размер частиц АНР-3, подверженных термообработке, незначительно меньше по сравнению с исходным размером нанопористых частиц АНР-1, что указывает на меньшую агломерацию после термообработки. Соответственно, в результате термообработки происходит постепенное уплотнение частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с формированием стабильной структуры диоксида титана рутильной модификации, что способствует уменьшению размера частиц.

Проведенные исследования показали, что размер частиц представленных титаносиликатных порошков варьируется в широких пределах. Установлено, что данные отличия связаны с различной морфологией частиц и различной степенью агломерации.

3.4 Исследование морфологии поверхности нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

С помощью данных сканирующей электронной микроскопии установлено, что исследуемые нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ имеют отличия в морфологии поверхности. Нанопористые $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошки, полученные в процессе производства щелочного титаносиликатного сорбента (ТСС-1 и ТСС-2), представлены отдельными кристаллами тетрагональной формы, размер которых достигает 4,6-5,2 нм. Поверхность нанопористых частиц, полученных с использованием отходов обогащения АНР (АНР-1 и АНР-3), состоит в большей мере из сферических частиц слабой агрегации. Нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученные с использованием кремнийсодержащих остатков соляно- и сернокислотного выщелачивания МЖШ и раствора сульфата титана (МЖШ-1 – МЖШ-4), состоят в основном из крупных рыхловатых агломератов, представляющих собой сильно сросшиеся частицы неправильной формы.

Установлено, что проба МЖШ-1 содержит частицы с высоким содержанием SiO_2 , также для данного порошка отмечено неравномерное распределение мелких частиц TiO_2 на поверхности более крупных частиц SiO_2 . Поверхность частиц у пробы МЖШ-2 является более однородной и рыхлой, что способствует увеличению удельной поверхности $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и согласуется с результатами табл. 3.1.

Данные сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа подтвердили, что состав частиц проб МЖШ-3 и МЖШ-

4 представлен смесью оксидов TiO_2 и SiO_2 переменного состава (рис.3.5). Также определено, что TiO_2 был полностью осажден на поверхность SiO_2 , поскольку самостоятельных фаз указанных оксидов не обнаружено. Определено, что частицы диоксида кремния покрывает однородный титановый слой [15].

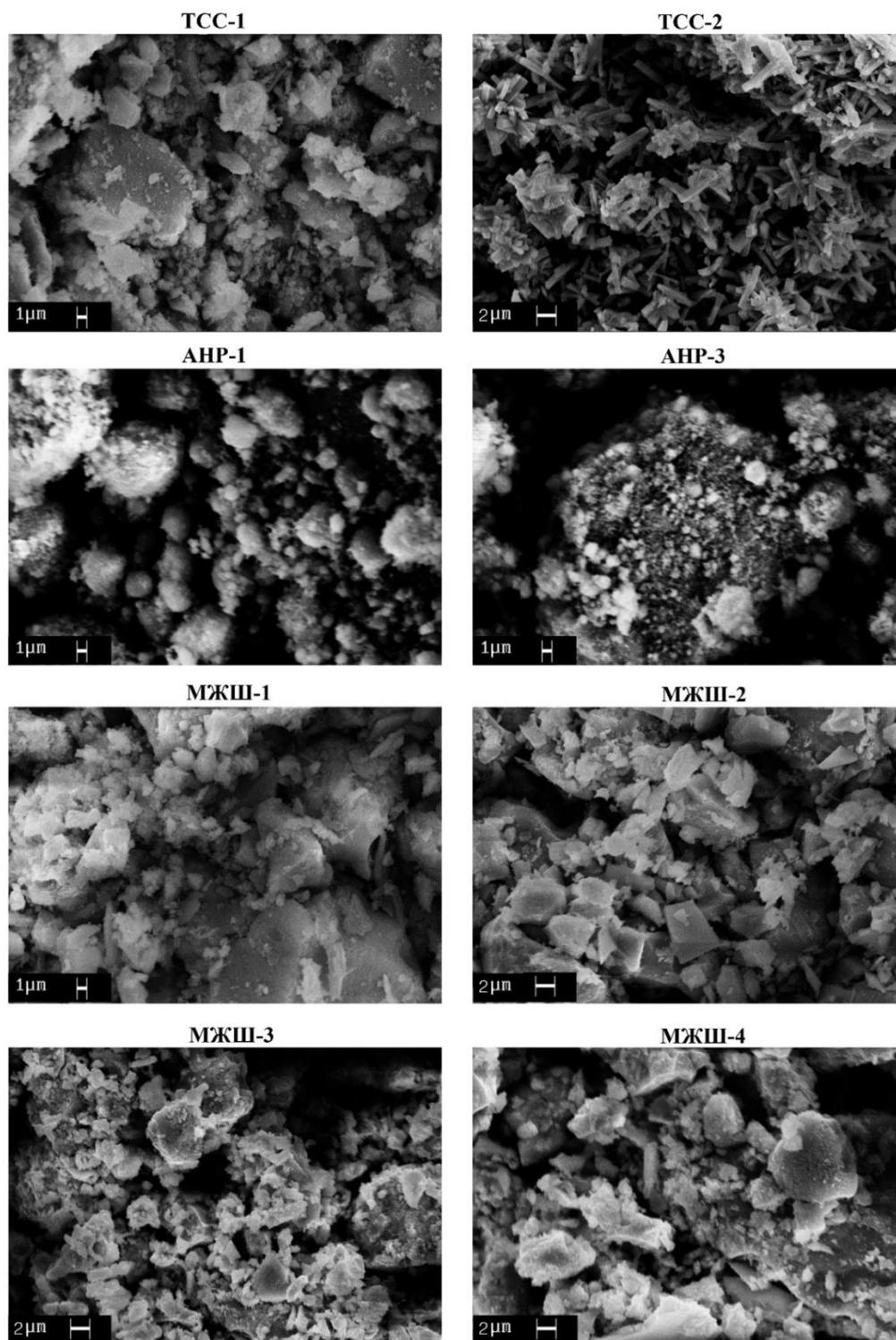


Рисунок 3.5 – Микрофотографии морфологии нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Для определения элементного состава нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ было проведено картирование и определен элементный состав в точке (рис. 3.6, табл. 3.3). Выявлено, что по мере увеличения содержания TiO_2 в исследуемых образцах наблюдается более плотное покрытие поверхности SiO_2 . Из приведенных данных видно, что частицы TiO_2 вошли в структуру нанопористых частиц и отдельных фаз TiO_2 не обнаружено.

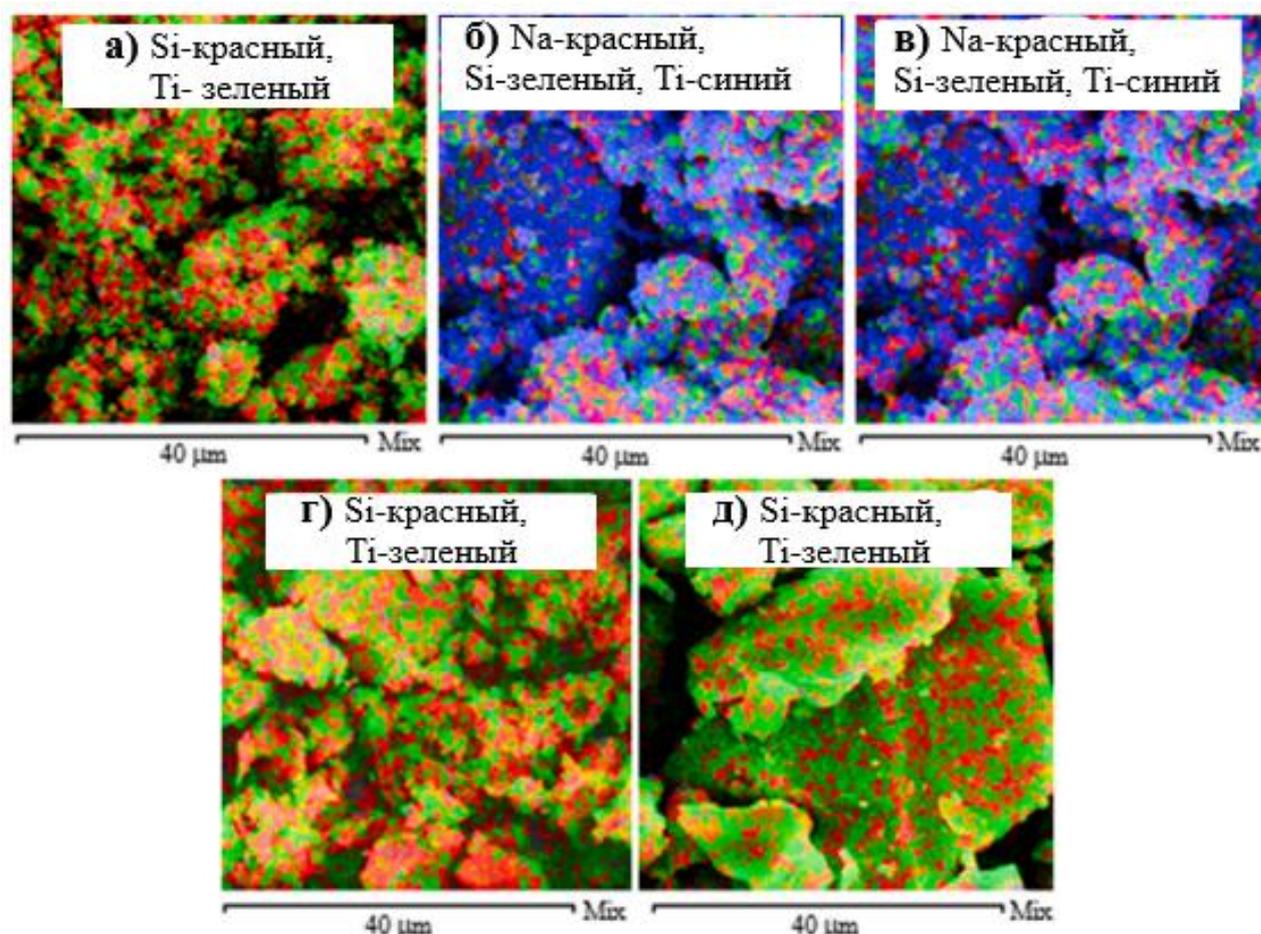


Рисунок 3.6 – Карта распределения элементов: а) в ТСС-1; б, в) в АНР-3; г) в МЖШ-2; д) в МЖШ-3

Таблица 3.3 – Элементный анализ нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, мас.%

Вид $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	O	Na	Si	K	Ti
ТСС-1	69-73	6-8	6-7	1-3	12-18
АНР-1	52-73	-	7-13	-	18-39
АНР-3	55-76	-	10-12	-	14-30

Продолжение таблицы 3.3

Вид TiO ₂ -SiO ₂	O	Na	Si	K	Ti
МЖШ-1	54-77	-	9-10	-	13-36
МЖШ-2	72-80	-	9-12	-	10-17
МЖШ-4	68-75	-	10-15	-	15-22

Таким образом, методом сканирующей электронной микроскопии определено, что условия синтеза, а также содержание основных компонентов (TiO₂ и SiO₂), влияют на морфологию поверхности и форму частиц нанопористых частиц TiO₂-SiO₂.

3.5 Исследование нанопористых частиц TiO₂-SiO₂ ИК-спектроскопией

ИК спектры нанопористых частиц ТСС-1, АНР-1, МЖШ-1 и МЖШ-2 представлены на рис. 3.7. Полосы поглощения в области 3182-3405 см⁻¹ и 1625-1631 см⁻¹ связаны с валентными колебаниями адсорбированной воды. Для ТСС-1 валентные колебания O–H в молекулах воды и группах (OH)⁻ обуславливают появление дублета поглощения при 3182 и 3354 см⁻¹ и 1626, и 1455 см⁻¹, что вызвано высоким содержанием и упорядоченным положением молекул воды внутри каналов [284]. Слабое поглощение при 1373 см⁻¹, обусловленное колебаниями связей Si–OH, зафиксировано только у синтетического титаносиликата (ТСС-1).

Пик в области 1100 см⁻¹ относится к ассиметричным валентным колебаниям связей Si–O–Si в матрице диоксида кремния, он может смещаться в область более низких волновых чисел, в случае, когда атомы кремния в матрице SiO₂ замещены другими атомами металлов [285]. Наибольшее смещение указанной полосы наблюдается на спектре МЖШ-1. Данная полоса поглощения сдвинута в область 1054 см⁻¹, в то время как на спектре АНР-1 и МЖШ-2 заметного смещения не наблюдается. На спектре ТСС-1 пик в области 1100 см⁻¹ отсутствует. В данном случае это говорит о том, что атомы кремния в матрице SiO₂ замещены атомами TiO₂.

Пик в области 943, 942, 985 см⁻¹ на спектрах нанопористых частиц АНР-1, МЖШ-1 и МЖШ-2 соответствует колебаниям связей Si–O–Ti, что также подтверждает образование связи между SiO₂ и TiO₂ [285, 286]. Ярко выраженная полоса при 873 см⁻¹ на спектре ТСС-1 связана с колебаниями связи Si–O. Полосы поглощения в интервале 460-580 см⁻¹ соответствуют валентным симметричным

колебаниям Si-O-Si, валентным асимметричным колебанием мостикового кислорода Si-O-Si и колебаниям Ti-O [286, 287].

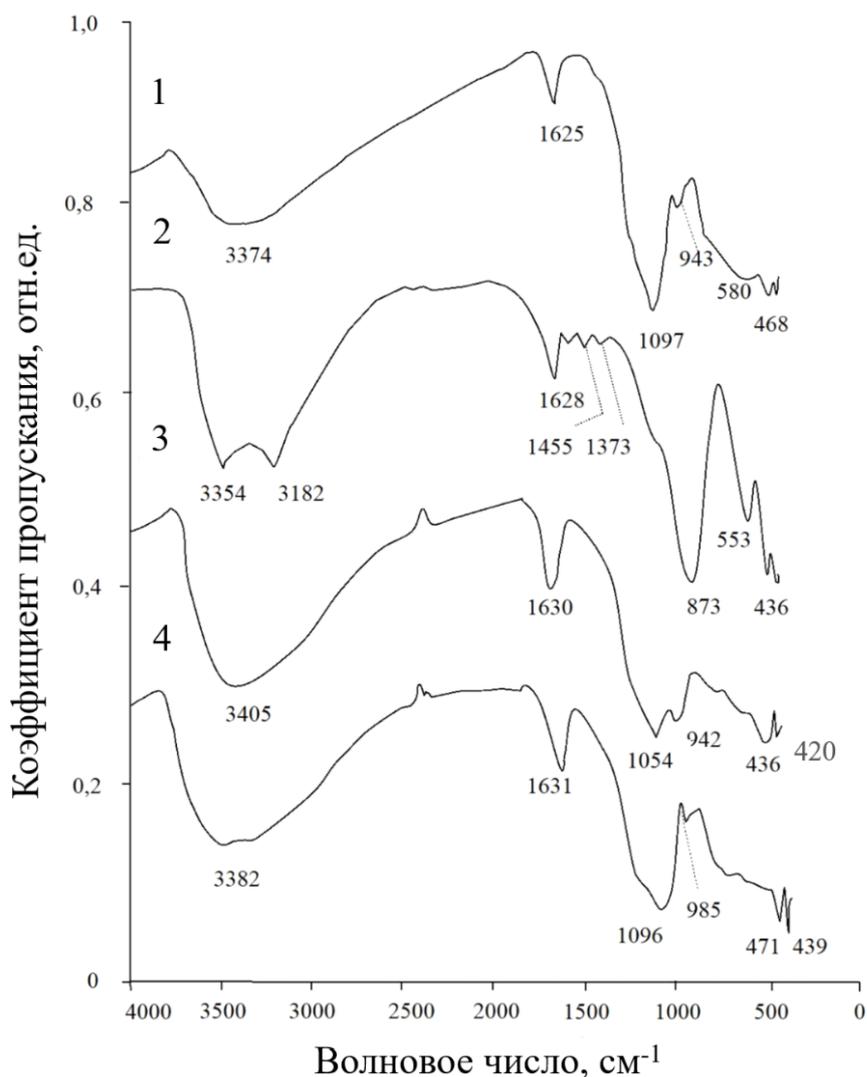


Рисунок 3.7 – ИКС нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ различного происхождения: кривые 1-4 соответствуют образцам АНР-1, ТСС-1, МЖШ-1 и МЖШ-2, соответственно [16]

ИКС нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных на основе кремнийсодержащих остатков сернокислотного выщелачивания МЖШ (МЖШ-3 и МЖШ-4), прокаленных при разных температурах, изображены на рис. 3.8. Полосы, наблюдаемые в диапазоне $3398\text{-}3427\text{ см}^{-1}$ и $1627\text{-}1637\text{ см}^{-1}$, относятся к растягивающим и изгибающим вибрациям O-H от поглощенной воды, соответственно. Согласно Slade et al. [288], полосы в диапазоне $1627\text{-}1630\text{ см}^{-1}$ объясняются изгибающей вибрацией захваченных молекул воды, расположенных в микро- и макропорах. Группа полос поглощения в диапазоне $1081\text{-}1097\text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям связей Si-O-Si, Ti-

O-Ti и Ti-OH. Источником вибраций Ti-OH является аморфный диоксид титана. Прокаливание образца приводит к смещению полосы на 1081 см^{-1} к более высокой волновой цифре. Полосы в области 958-964 см^{-1} являются характерными деформационным колебаниям полос Ti-O-Si, которые подтверждают, что TiO_2 был включен в SiO_2 через химическую связь, возникающую в результате замены Si на Ti [289, 290]. Кроме того, полосы, наблюдаемые в диапазоне волнового числа 900-500 см^{-1} , соответствуют асимметричной вибрации силоксановой связи Si-O-Si, изгибающей вибрации связи Si-O-Si и растягивающим колебаниям Ti-O-Ti, указывающим на образование фазы SiO_2 и TiO_2 [287, 291, 292]. Таким образом, прокаливание SiO_2 - TiO_2 приводит к перераспределению концентрации функциональных групп на поверхности образца и частичной рекристаллизации аморфизированного компонента образца [15].

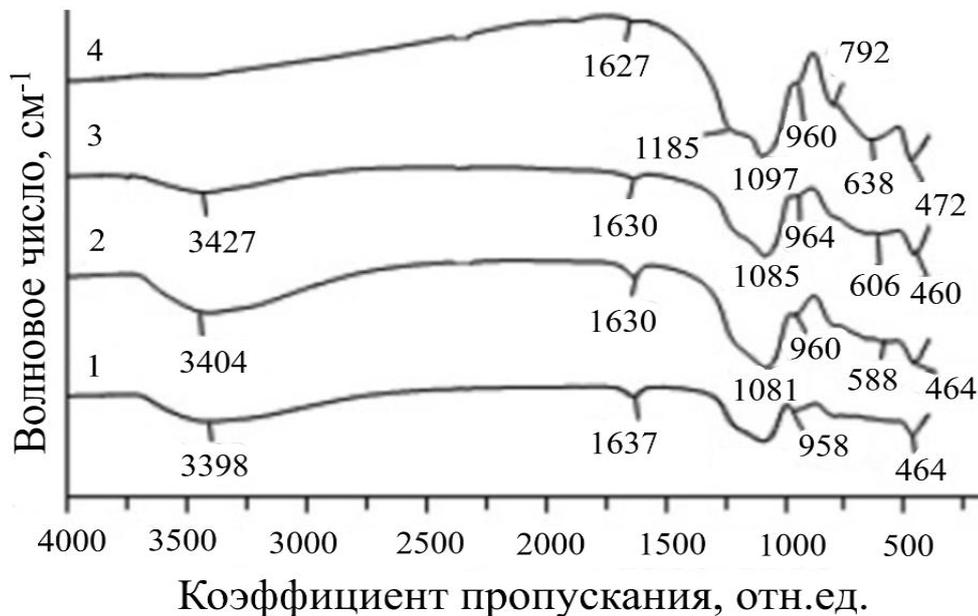


Рисунок 3.8 – ИКС нанопористых частиц TiO_2 - SiO_2 , полученных на основе выщелачивания МЖШ: кривая 1 - прокаленный при 100°C (МЖШ-3), кривая 2 - прокаленный при 400°C, кривая 3 - прокаленный при 650°C, кривая 4 - прокаленный при 800°C (МЖШ-4) [15]

Таким образом, методами ИКС установлено наличие связи Si-O-Ti для нанопористых частиц TiO_2 - SiO_2 , полученных с использованием отходов обогащения АНР (АНР-1) и полученных на основе кремнийсодержащих остатков соляно- и сернокислотного выщелачивания магниезально-железистых шлаков (МЖШ-1 – МЖШ-4), что подтверждает образование связи между частицами SiO_2 и TiO_2 . Для TiO_2 - SiO_2 , являющихся отходом производства ТСС,

представленного синтетическим минералом подобным слабо раскристаллизованному иванюкиту (ТСС-1), отмечено отсутствие связи Si-O-Ti между данными оксидами.

3.6 Фотокаталитические свойства нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Известно, что эффективность действия фотокаталитических добавок во многом зависит от фазового состава, морфологии частиц и удельной поверхности материала. Изменение геометрических размеров частиц диоксида титана оказывает значительное влияние на электронные и оптические свойства материала. В связи с этим, представляло интерес выяснить влияние состава и дисперсности нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на фотокаталитическую активность цементного камня.

ФКА нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ отражается в каталитическом разложении (окислении) органического красителя МС под действием УФ излучения. При поглощении кванта света с длиной волны $\lambda < 390$ нм в объеме частицы TiO_2 происходит перенос электрона из валентной зоны в зону проводимости. При этом формируется электрон-дырочная пара, обладающая ярко выраженными окислительно-восстановительными свойствами, вступающая в реакции с молекулами различных соединений, находящихся вблизи или на поверхности диоксида титана [293].

Все исследуемые в данной работе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошки характеризуются наличием в составе диоксида кремния. Известно, что модифицирование диоксида титана кремнезёмом способствует повышению сорбционных характеристик, увеличивает эффективность фотокатализатора в реакциях разложения органических загрязнителей [294] и приводит к появлению спектра поглощения и фотокаталитической активности в видимом диапазоне спектра [295]. Формирование слоя диоксида кремния на частицах диоксида титана приводит к формированию электрон-дырочных пар на границе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, что способствует улучшению фотокаталитической активности [296].

Ниже рассмотрена ФКА нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных с использованием техногенных отходов Кольского полуострова, отличающихся друг от друга способом приготовления, химическим и фазовым составом, структурой и поверхностными свойствами.

Оценку фотокаталитической активности исследуемых нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ проводили в сравнении с коммерческим диоксидом титана Degussa P25 (88% анатаза и 12% рутила), как наиболее часто используемым фотокатализатором [231].

Нанопористые частицы TiO_2-SiO_2 , являющиеся отходами производства щелочного титаносиликатного сорбента

Кривые изменения степени разложения органического красителя в растворах нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 , являющихся отходами производства ТСС, при облучении УФ и ВС, представлены на рис. 3.9.

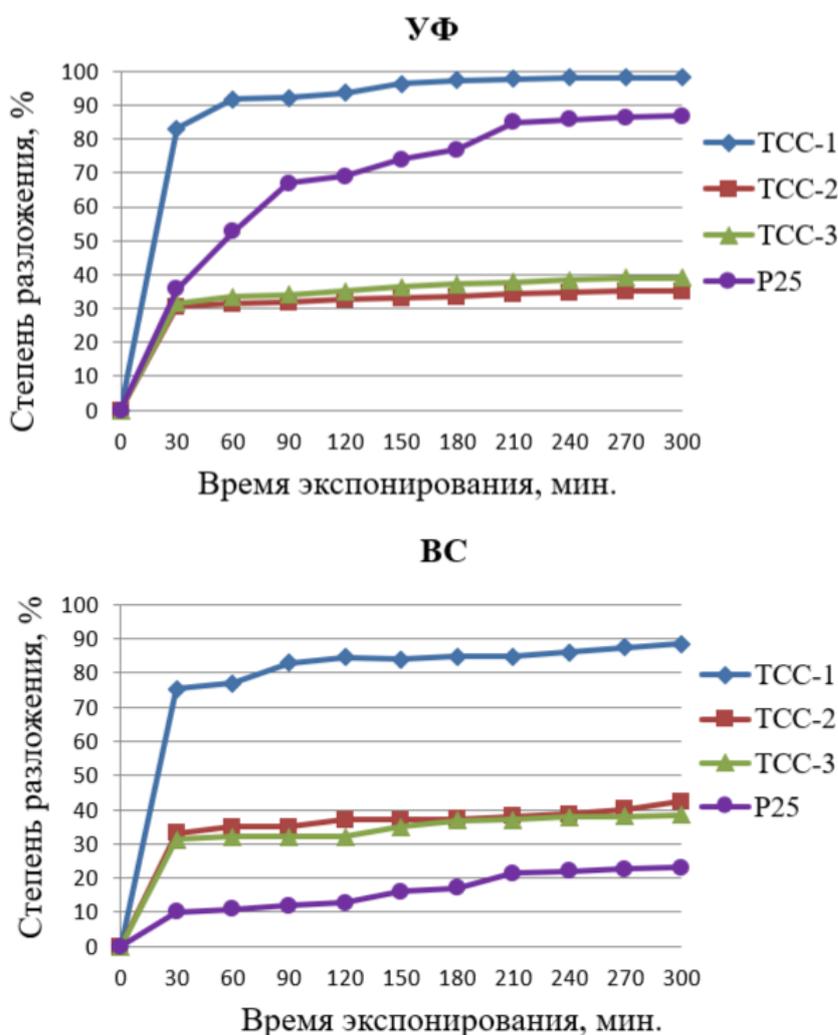


Рисунок 3.9 – Кривые изменения степени разложения МС при облучении УФ и ВС в растворах нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 , являющихся отходами производства ТСС (ТСС-1 – ТСС-3)

Проведенные исследования показали, что среди серии нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 , являющихся отходами производства щелочного титаносиликатного сорбента, наибольшей степенью разложения органического красителя обладает образец, представленный синтетическим минералом, подобным слабо раскристаллизованному иванюкиту (ТСС-1). Степень разложения МС в растворе, содержащем ТСС-1, под воздействием УФ света, составила 98%, что превосходит коммерческий диоксид титана P25 (87%).

Под воздействием ВС все исследуемые нанопористые частицы TiO_2-SiO_2 данной серии проявили высокую степень разложения метиленового синего в ВС, степень разложения которого составила 98%, 39% и 37% для ТСС-1, ТСС-2 и ТСС-3, соответственно. В то время как степень разложения МС в растворе P25 составила всего 23%.

Высокая степень разложения МС в растворе, содержащем ТСС-1 обусловлена мезопористым строением кристаллической структуры данного образца, что оказывает положительное влияние на процесс фотокаталитического разложения [314, 315], по сравнению с компактной структурой диоксида титана, представленного образцом P25 [297]. В работе [316] показано, что мезопористость играет значительную роль в разложении органических загрязнителей усиливая массоперенос объемных молекул в столбчатые цеолиты, способствуя адсорбции молекул загрязнителя для дальнейшего эффективного фотокаталитического разложения загрязняющих веществ [314, 315].

В процессе разложения молекул МС пробой ТСС-1 отмечается неравномерный скачок в начальный период эксперимента (от 0 до 30 мин) как под УФ, так и под видимым светом. Определение сорбционных свойств данной пробы в растворе МС в течение 30 минут перемешивания без источников света показало, что адсорбция молекул МС частицами TiO_2-SiO_2 составляет 28%. При этом пробы ТСС-2 и ТСС-3 практически не обладают сорбционными свойствами (менее 7%), несмотря на большее количество SiO_2 в составе (табл. 2.1). Это связано со структурными отличиями титаносиликатов - проба ТСС-1 имеет каркасную структуру, обладающую более высокими сорбционными свойствами, по сравнению со структурой, относящейся к молекулярному сити у проб ТСС-2 и ТСС-3 [317], применяемой, главным образом, для сорбции газов. Также данные пробы являются некондиционным сырьем при получении щелочного титаносиликатного сорбента и отклонения от условий синтеза приводят к дефектам в структуре титаносиликатов, в результате чего они не проявляют сорбционные или каталитические свойства [281, 282].

Таким образом, установлено, что разложение загрязняющих веществ титаносиликатными порошками происходит через бимодальный путь, основанный на фотокатализе, протекающим совместно с адсорбцией.

Нанопористые частицы TiO_2-SiO_2 , полученные с использованием отходов обогащения апатито-нефелиновых руд (АНР)

Кривые степени разложения МС в растворах, содержащих TiO_2-SiO_2 , полученные с использованием отходов обогащения АНР (АНР-1 – АНР-3), при облучении УФ и ВС, приведены на рис. 3.10.

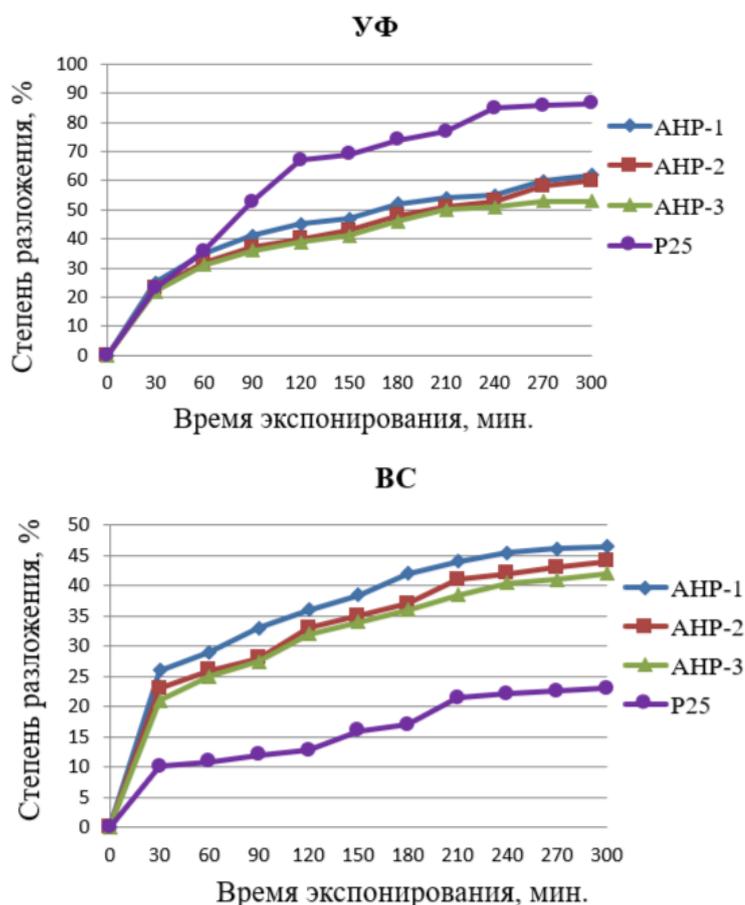


Рисунок 3.10 – Кривые изменения степени разложения МС при облучении УФ и ВС, в растворах нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных с использованием отходов обогащения АНР (АНР-1 – АНР-3)

Сравнение ФКА порошков АНР-1 – АНР-3 с коммерческим диоксидом титана P25 показало, что по степени разложения МС при обработке УФ светом они уступают P25. Это объясняется тем, что диоксид титана в составе данных нанопористых частиц представлен в форме рутила (рис. 3.2), обладающего меньшей ФКА, чем P25, представленный преимущественно анатазной модификацией [39, 40]. Но при обработке видимым светом ФКА нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ наоборот превосходит коммерческий фотокатализатор. Результаты исследований показали - пробы АНР-1 – АНР-3 не обладают сорбционными свойствами, что позволяет исключить влияние данного процесса на очищение раствора.

Высокая ФКА нанопористых частиц под действием ВС связана с наличием связи Si-O-Ti (рис. 3.7), которая способствует активизации каталитических центров композитных оксидов в реакциях окисления и разложения органических соединений [23], что приводит к расширению ширины запрещенной зоны и сдвигу края полосы поглощения TiO_2 в видимую область спектра [2].

Нанопористые частицы TiO_2-SiO_2 , синтезированные на основе кремнийсодержащих остатков соляно- и сернокислотного выщелачивания магнезиально-железистых шлаков и раствора сульфата титана

ФКА нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 , полученных на основе кремнийсодержащих остатков солянокислотного выщелачивания МЖШ и раствора сульфата титана, представлена на рис. 3.11.

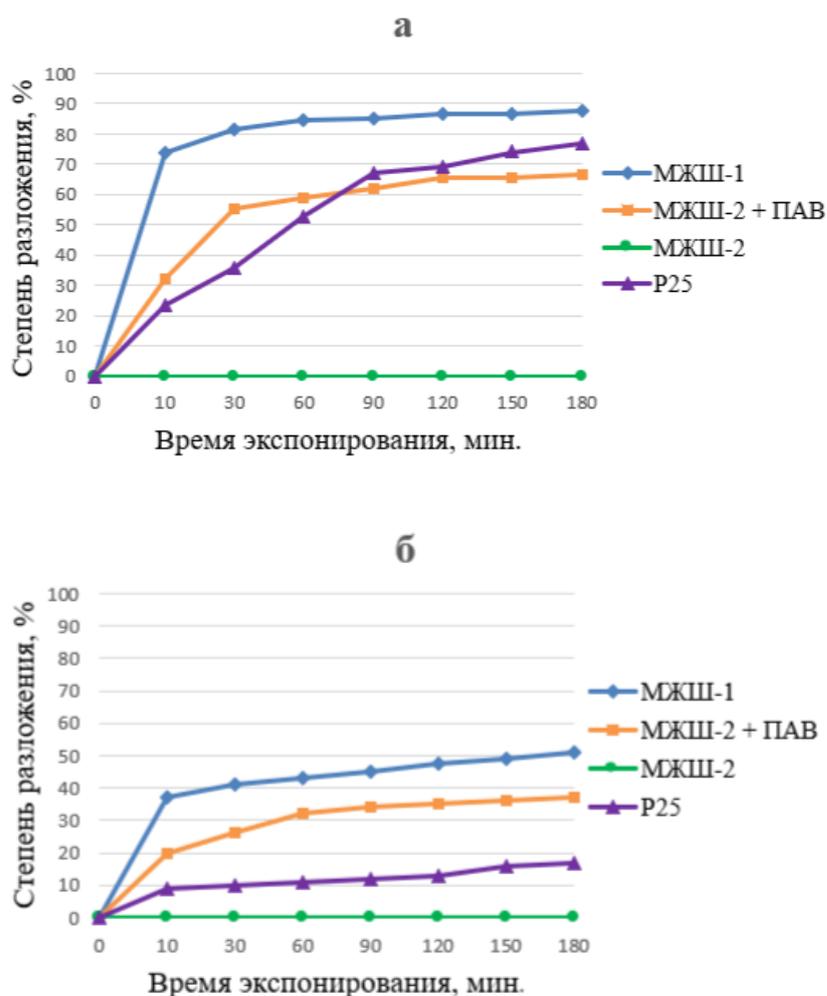


Рисунок 3.11 – Кривые изменения степени разложения МС при облучении УФ и ВС, в растворах нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 , полученных на основе кремнийсодержащих остатков солянокислотного выщелачивания шлаков и раствора сульфата титана (МЖШ-1 и МЖШ-2)

Проведенными исследованиями установлено, что наибольшей ФКА обладает проба МЖШ-1 ($S_{уд}$ 183 m^2/g), а проба МЖШ-2 с удельной поверхностью 534 m^2/g проявляет ФКА только после УЗД в присутствии ПАВ. В среде 0,15%-ного гексаметафосфата натрия степень разложения МС для нанопористых частиц с удельной поверхностью 534 m^2/g достигла 67% в впервые 60 минут

облучения и превысила ФКА коммерческого катализатора P25. При дальнейшем облучении нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ по степени разложения МС они уступили P25, что, по-видимому, связано с повторной агрегацией частиц. Уменьшение размера частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с одной стороны, приводит к увеличению эффективности выхода фотовозбужденных носителей заряда на поверхность частиц TiO_2 , повышая выход электронов под действием света [154, 158], с другой стороны, приводит к неравномерному распределению частиц в объеме материала [154, 169, 170]. Вследствие наличия высокой удельной поверхности, эти частицы обладают повышенной избыточной энергией, которая компенсируется при их слипании (агрегации), что приводит к уменьшению рабочей площади поверхности нанодисперсных частиц [16].

Наличие фотокаталитической активности в видимом спектре света для МЖШ-1 и для МЖШ-2 совместно с ПАВ обусловлено наличием межфазной связи Si-O-Ti, установленной ИКС исследованиями (рис.3.7).

Образец МЖШ-1 проявил невысокие сорбционные свойства (около 20%), проба МЖШ-2 не обладает данными свойствами.

Также было изучено влияние температуры прокаливания на фотокаталитические свойства нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, синтезированных с использованием растворов сульфата титана и натриевого жидкого стекла, полученного из кремнийсодержащих отходов сернокислотного выщелачивания МЖШ (МЖШ-3 и МЖШ-4). Так как данные $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошки отличаются температурой прокаливания (МЖШ-3 – 100°C, МЖШ-4 – 800°C), было изучено влияние температуры прокаливания от 100 до 900°C на их поверхностные свойства и фотокаталитическую активность. Результаты фотодеградаци МС, подвергнутого воздействию УФ-излучения в присутствии раствора нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, прокаленных при разных температурах, приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4 – Влияние температуры прокаливания $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных из кремнийсодержащих отходов сернокислотного выщелачивания МЖШ, на поверхностные свойства и степень разложения МС [15]

Температура, °С	100	400	650	700	800	900
$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	553,3	463,3	425,7	371,2	307,1	2,0
Степень фотодеградаци МС, %	11,5	45,4	76,9	93,8	96,8	12,0

Из представленных результатов видно, что образец, прокаленный при 100°C, обладающий наибольшей удельной поверхностью, проявил наименьшую фотокаталитическую активность. Образец, прокаленный при 800°C, продемонстрировал наибольшую ФКА в реакции разложения МС [15]. Это указывает на то, что степень кристалличности имеет важную роль в степени фотокаталитической активности нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, наряду с наличием связи Si-O-Ti.

Для дальнейших исследований были выбраны пробы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с наибольшей удельной поверхностью и наименьшей ФКА (МЖШ-3) и $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, прокаленные при 800°C, проявившие наибольшую ФКА (МЖШ-4).

Кинетика изменения степени разложения МС в растворах при облучении УФ и ВС, содержащих пробы МЖШ-3 и МЖШ-4, в сравнении с кристаллической модификацией анатаза Degussa P25, представлена на рис. 3.12.

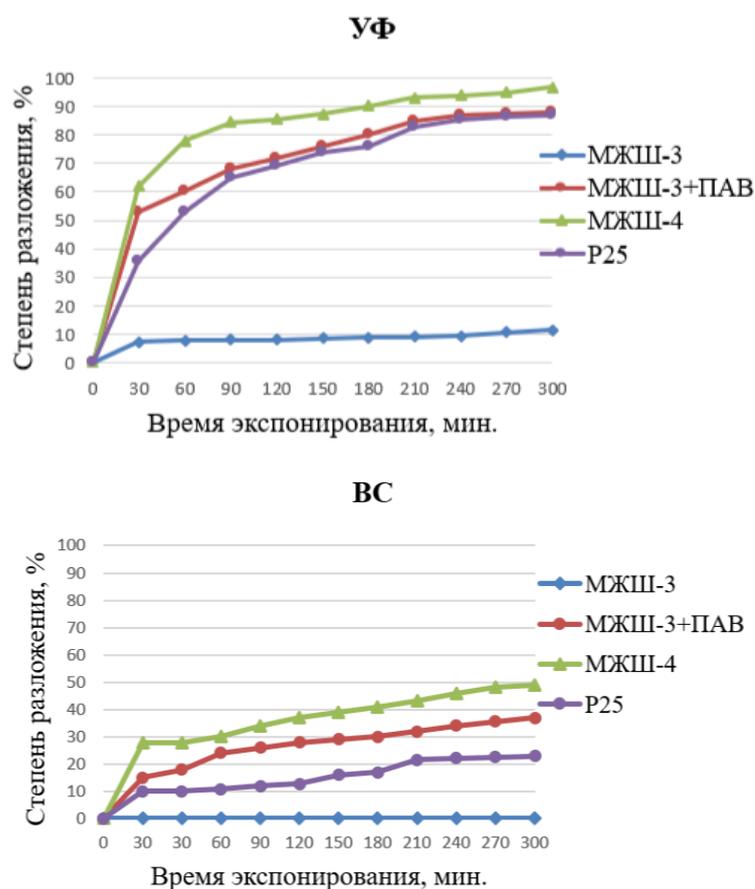


Рисунок 3.12 – Кривые изменения степени разложения МС при облучении УФ и ВС, в растворах нанопористых частиц МЖШ-3 и МЖШ-4

Установлено, что степень разложения органического красителя в растворе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ превышает степень разложения коммерческого диоксида титана P25.

При этом у пробы МЖШ-3 фотокаталитическая активность проявляется только после УЗД в присутствии ПАВ, как в УФ, так и в видимом спектре света. Как было показано выше, это связано с ее высокой удельной поверхностью ($553 \text{ м}^2/\text{г}$) и как следствие склонностью к агломерации. Степень разложения органического красителя в растворе нанопористых частиц, прокаленных при температуре 100°C (МЖШ-3) и 800°C (МЖШ-4), спустя 300 минут облучения видимым спектром света составила 36 и 49%, соответственно, что на 39 и 56% превышает степень разложения коммерческого диоксида титана P25. Роль сорбции в течение первых 30 минут реакции составила до 18% для пробы МЖШ-4, проба МЖШ-3 не обладает сорбционными свойствами.

Как показали результаты проведенных исследований с помощью химического, РФА, ДТА, ИКС анализов, температура прокаливания нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных на основе кремнийсодержащих остатков сернокислотного выщелачивания МЖШ и раствора сульфата титана, влияет на размер частиц, кристаллическую фазу и площадь поверхности частиц, что в свою очередь отразилось на ФКА. По мере повышения температуры прокаливания от 100 до 900°C отмечены изменения в кристаллической структуре анатаза (рис. 3.4), зафиксирована частичная рекристаллизация аморфизированного компонента образца (рис. 3.8), отмечено уменьшение удельной поверхности нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с $553,3$ до $2,0 \text{ м}^2/\text{г}$, увеличение размера кристаллита и стабилизация кристаллической структуры. Наибольшая степень ФКА была достигнута у нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ после их прокаливания при температуре 700°C - 800°C .

Данные о фотокаталитической активности изучаемых $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошков, полученные по изменению степени разложения органического красителя МС под воздействием УФ и видимого спектра света, обобщены в табл. 3.5. Образцы, обладающие наиболее высокой ФКА из каждой серии нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, в сравнении с P25, представлены на рис. 3.13.

Таблица 3.5 – ФКА нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Вид $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	Степень разложения МС, % через 300 мин обработки	
	УФ	ВС
P25	87	23
ТСС-1	98	89
ТСС-2	37	43
ТСС-3	39	37
АНР-1	64	47

Продолжение таблицы 3.5

АНР-2	63	45
АНР-3	55	43
МЖШ-1	88	51
МЖШ-2+ПАВ	68	38
МЖШ-3+ПАВ	90	36
МЖШ-4	97	50

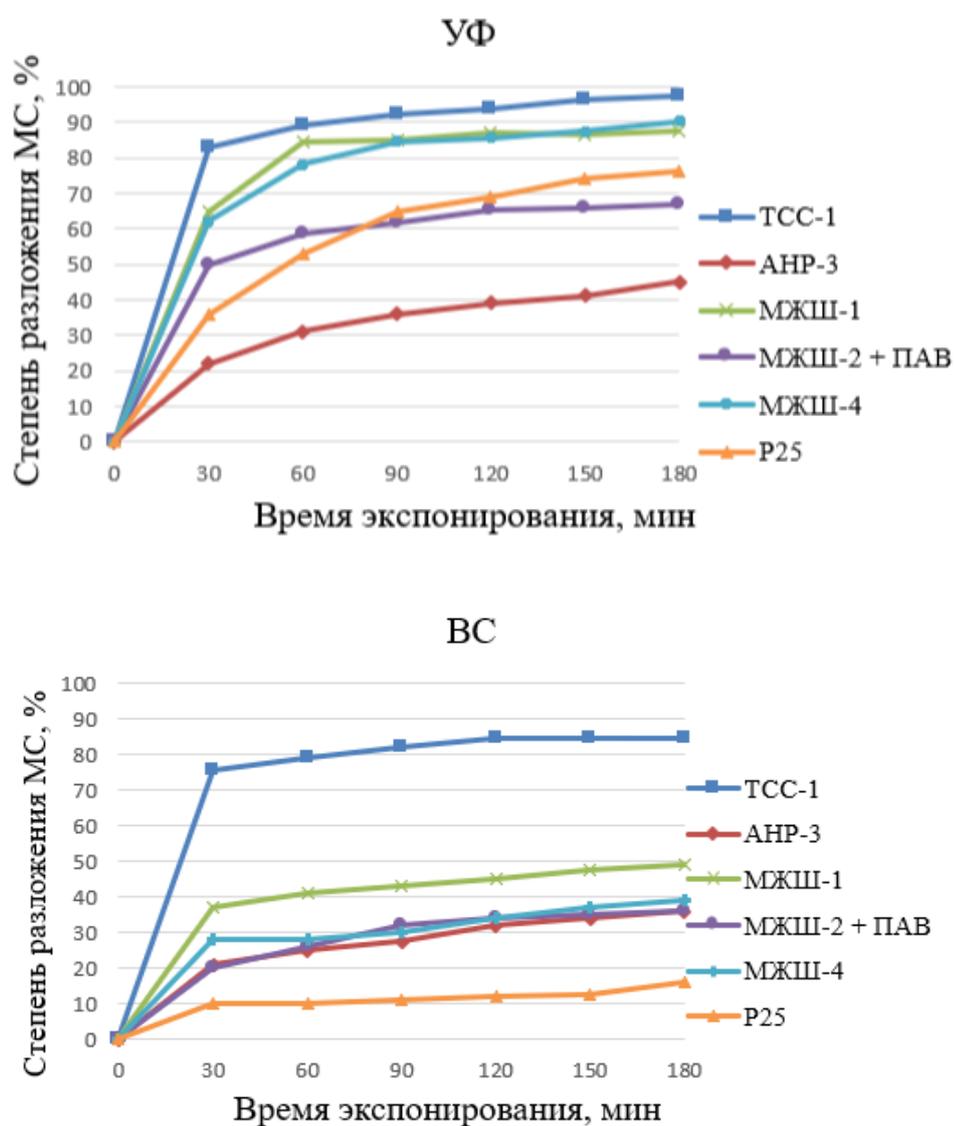


Рисунок 3.13 – Кривые изменения степени разложения МС при облучении УФ и ВС в растворах нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Несмотря на различия в химическом и фазовом составе, морфологии частиц и удельной поверхности, наличии связи Si-O-Ti, все образцы проявляют более высокую ФКА в реакции разложения МС под воздействием ВС, по сравнению с коммерческим фотокатализатором P25. При этом нанопористые частицы с высокой удельной поверхностью (534-553 м²/г), а соответственно и высокой степенью агрегации, необходимо подвергать УДЗ в присутствии ПАВ для повышения реакционной способности порошка.

Расширению полосы поглощения исследуемых нанопористых частиц TiO₂-SiO₂ от УФ до видимой области спектра способствуют различные особенности их строения. Определено, что для TiO₂-SiO₂ порошков, являющихся отходом производства ТСС, представленного слабо раскристаллизованным иванюкитом (ТСС-1), высокая степень ФКА обусловлена высокими сорбционными свойствами и мезопористым строением кристаллической структуры нанопористых частиц TiO₂-SiO₂, по сравнению с компактной структурой диоксида титана. Для нанопористых частиц, полученных с использованием отходов обогащения АНР (АНР-1 – АНР-3), а также полученных на основе кремнийсодержащих остатков соляно- и сернокислотного выщелачивания МЖШ и раствора сульфата титана (МЖШ-1, МЖШ-2, МЖШ-4), этим фактором является наличие связи Si-O-Ti между данными оксидами, которая активизирует каталитические центры композитных оксидов в реакциях окисления и разложения органических соединений. Наибольшая степень разложения органического красителя при этом принадлежит пробе ТСС-1 (отход производства титаносиликатного сорбента) и пробам МЖШ-1 и МЖШ-4 (полученные на основе кремнийсодержащих остатков соляно- и сернокислотного выщелачивания МЖШ и раствора сульфата титана), при этом деградация МС для данных образцов составила 100, 89 и 97% под воздействием УФ света и 90, 50 и 51% под воздействием видимого света, соответственно.

Определено, что процесс разложения МС пробами ТСС-1, МЖШ-1 и МЖШ-4 происходит в первую очередь за счет адсорбции молекул МС частицами SiO₂, а затем благодаря фотокаталитическому разложению частицами TiO₂. Остальные пробы нанопористых частиц TiO₂-SiO₂ сорбционными свойствами не обладают.

Представленные результаты по определению фотокаталитической активности нанопористых частиц TiO₂-SiO₂, отличающихся способом получения и сырьевыми материалами, опубликованы в работах [15, 16].

3.7 Сравнительный анализ основных свойств нанопористых частиц TiO₂-SiO₂

Обобщая представленные в данной главе результаты исследований, можно кратко выделить ряд основных свойств нанопористых частиц TiO₂-SiO₂ (табл. 3.6).

Таблица 3.6 – Основные характеристики нанопористых частиц TiO₂-SiO₂

Вид TiO ₂ - SiO ₂	Характеристики нанопористых частиц TiO ₂ -SiO ₂			
	S _{уд.} , м ² /г	Содержание основных компонентов, мас. %		Фазовый состав
		TiO ₂	SiO ₂	
ТСС-1	50	39,50	21,10	слабораскристаллизованный иванюкит с формулой (Na ₂ Ti ₄ (SiO ₄) ₃ O ₂ (OH) ₂ ·6H ₂ O)
ТСС-2	38	38,70	36,50	зорит (Na ₄ (Ti ₂ O ₂)(Si ₂ O ₆) ₂ ·2H ₂ O), натистит (Na ₂ (TiO)(SiO ₄)) и иванюкит (Na ₂ Ti ₄ (SiO ₄) ₃ O ₂ (OH) ₂ ·6H ₂ O) (менее 5 мас.%)
ТСС-3	14	26,50	38,20	кристаллическое соединение с формулой Na _{8.72} Ti ₅ Si ₁₂ O ₃₈ (OH)·(H ₂ O) _{15.4}
АНР-1	54	54,20	44,10	диоксид титана рутильной модификации и аморфный кремнезем
АНР-2	49			
АНР-3	44			
МЖШ-1	183	55,36	43,04	кристаллическая фаза диоксида титана анатазной модификации и аморфный кремнезем
МЖШ-2	534	72,97	18,32	аморфные фазы диоксида титана и кремнезема
МЖШ-3	553	50,10	48,30	диоксид титана анатазной модификации и аморфный кремнезем
МЖШ-4	307	50,10	48,30	диоксид титана анатазной модификации переходящий в рутильную и аморфный кремнезем

Выводы главы 3

1. С помощью химического, РФА, ДТА, ИКС анализов, сканирующей электронной микроскопии определено, что нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученные с использованием промышленных отходов, отличаются между собой площадью поверхности (от 14 до 553 $\text{m}^2/\text{г}$), объемом, размером и структурой пор, химическим и фазовым составом, морфологией частиц, наличием связи Si-O-Ti , что определяет их отличия в качестве катализаторов и в качестве структурирующей добавки в составе цементных композиций.

Установлено, что фазовый состав исследуемых нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ разный и представлен как кристаллическими соединениями TiO_2 и SiO_2 , так и аморфными фазами данных оксидов, а также сочетаниями кристаллической фазы TiO_2 в форме анатаза, либо рутила с рентгеноаморфной фазой SiO_2 .

Методом ИКС установлено образование связи Si-O-Ti в нанопористых частицах, полученных с использованием отходов обогащения апатито-нефелиновых руд и на основе кремнеземсодержащих остатков выщелачивания магнезиально-железистых шлаков. Наличие связи Si-O-Ti активизирует каталитические центры композитных оксидов в реакциях окисления и разложения органических соединений и способствует улучшению фотокаталитической активности.

Установлено, что несмотря на представленные различия, все исследуемые нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ проявляют более высокую ФКА в реакции разложения МС под воздействием ВС, по сравнению с коммерческим фотокатализатором (Degussa P25). Высокая степень ФКА под воздействием ВС свидетельствует о расширении диапазона спектральной чувствительности нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ до видимого спектра света, благодаря наличию SiO_2 в составе композита.

Фотокаталитическая активность представленных нанопористых частиц понижается в следующей последовательности: $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, являющиеся отходами производства ТСС $\rightarrow \text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученные на основе кремнийсодержащих остатков соляно- и сернокислотного выщелачивания МЖШ и раствора сульфата титана $\rightarrow \text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученные с использованием отходов обогащения АНР.

При этом деградация МС для данных нанопористых частиц составила 63-64%, 88-97% и 98% под воздействием УФ света и 45-47%, 50-51% и 89% под воздействием видимого света, соответственно указанной последовательности.

2. Определено, что расширению фотокаталитической активности нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ от УФ до ВС света способствуют следующие особенности строения исследуемых $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$: высокая степень

кристалличности, мезопористое строение кристаллической структуры, наличие связи Si-O-Ti между TiO_2 и SiO_2 , сферическая форма частиц.

3. Определено, что для предотвращения агрегации частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, характеризующихся высокой удельной поверхностью (более $534\text{-}553\text{ м}^2/\text{г}$) и как следствие, повышенной избыточной энергией, необходимо подвергать их ультразвуковой диспергации в присутствии ПАВ для достижения максимального фотокаталитического эффекта.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНЫХ ПАСТ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОПОРИСТЫМИ ЧАСТИЦАМИ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Известно, что применение смешанных оксидов диоксида титана и диоксида кремния в составе цементных композитов способствует улучшению механических свойств цементного камня и приданию ему фотокаталитических свойств [5]. Отмечается, что улучшению прочности при сжатии способствует присутствие нанокремнезема, а диоксид титана обеспечивает фотокаталитическую активность [5, 87, 207-210, 253]. Показано, что нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ типа ядро – оболочка ускоряют гидратацию цемента, способствуют повышению степени гидратации и снижению пористости камня [207]. Частицы SiO_2 могут ограничивать агломерацию наночастиц TiO_2 в цементной матрице [10], кроме того, они могут реагировать с C_3H с образованием CSH , что будет способствовать созданию более плотной структуры цементной матрицы. Также нанодисперсные частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ выступают в качестве наполнителя в порах матрицы цементной пасты, сводя к минимуму количество пор, что способствует дополнительному повышению прочности при сжатии [207].

Проблемой использования нанодисперсных добавок является агломерация частиц в крупные прочные агрегаты, приводящая к уменьшению удельной поверхности наночастиц и неравномерному распределению их в объеме материала, что приводит к возникновению слабых зон в цементном камне. Получение идеальной дисперсии, в которой нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ полностью отделены друг от друга и отсутствуют агломераты, имеет решающее значение при использовании наночастиц в качестве добавки, способствующей получению вяжущих материалов с улучшенными физико-механическими и специальными свойствами.

Еще одна проблема в использовании нанодисперсных добавок заключается в увеличении водопотребности цементной смеси с повышением количества добавки в смеси и ее удельной поверхности, в результате чего понижается прочность цементного камня.

На решение проблем использования нанодисперсных титаносиликатных порошков в составе цементного композита направлена данная глава. Целью данного исследования является изучение влияния состава, дисперсности, способа введения для каждой серии нанодисперсных добавок $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на физико-механические свойства цементных композитов, а также влияние $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на водопотребность, сроки схватывания и плотность цементной смеси.

4.1 Составы цементных смесей, содержащих нанопористые порошки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

В выше приведенных исследованиях было показано, что нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученные с использованием техногенного сырья, характеризуются разнообразием химического и фазового состава, морфологией частиц, их удельная поверхность изменяется в широких пределах (от 14 до 553 $\text{м}^2/\text{г}$). Вероятнее всего, их влияние на основные физико-механические свойства цементных паст также будет отличаться. Исследуемые нанодисперсные добавки характеризуются высокой удельной поверхностью, обладают повышенной избыточной энергией и имеют способность легко агломерироваться, в результате чего их рабочая площадь поверхности и реакционная способность значительно снижается.

В данной работе с целью равномерности распределения добавки в составе цементной матрицы применялось ультразвуковое диспергирование в водной среде в течение 10 минут, как наиболее распространенный метод. Помимо диспергации, для решения проблемы равномерного распределения добавок в составе цементной смеси применяются эффективные пластифицирующие добавки [306]. При производстве мелкозернистых бетонов в качестве пластификаторов чаще всего используется гексаметафосфат или триполифосфат натрия. Их применение связано с вышеизложенными затруднениями, вызванными неравномерностью распределения добавок в сухих бетонных смесях, а также необходимостью увеличения длительности перемешивания цементного теста для обеспечения равномерного распределения добавок в воде [2, 6]. Ранее, при изучении фотокаталитической активности проб (рис. 3.11) было показано, что пробы с высокой удельной поверхностью – 534 и 553 $\text{м}^2/\text{г}$ (МЖШ-2 и МЖШ-3) проявляли фотокаталитическую активность только после УЗД в присутствии ПАВ. В связи с этим, с целью предотвращения агрегации и максимального разделения нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в объеме цементной матрицы, титаносиликатные порошки подвергали ультразвуковому диспергированию в водной среде в присутствии ПАВ в виде 0,01% - ого раствора гексаметафосфата натрия, либо вводили совместно с суперпластификатором на основе поликарболксилатного эфира Glenium 51. Механизм действия СП Glenium 51 основан на адсорбции его молекул на поверхности цементных частиц и образованием на них отрицательного заряда. За счет кулоновских сил электростатического отталкивания не происходит сближение частиц и образование конгломератов, что и приводит к эффекту диспергации (разжижению бетонной смеси). В результате для получения бетонных смесей с

заданными характеристиками, необходимо снижать количество воды затворения, что является дополнительным преимуществом использования СП.

В таблице 4.1 представлены составы смесей, на которых проводилось исследование влияния нанодисперсных добавок и способа их введения на физико-механические свойства цементного камня. Далее по тексту представлены ссылки на соответствующие составы. Физико-механические характеристики цементного камня изучали на образцах-кубиках 2x2x2 см пластичной консистенции (состав 1:0), в которых часть цемента заменялась добавкой. В таблице приведено количество TiO_2-SiO_2 , которое изменялось от 0,05 до 6,0 мас.%. Количество добавки в пересчете на TiO_2 составляло 0,02-2,28 мас.%, на SiO_2 - 0,02-2,16 мас.%.

В качестве вяжущего использовался портландцемент «Липецкцемент» ЦЕМ I 42,5Н для составов № 2-22, «Хайдельберг Цемент Рус» ЦЕМ I 52,5Н для составов № 23-30.

Таблица 4.1 – Состав смесей цементных композиций

Маркировка TiO_2-SiO_2	№ состава	Цемент, мас.%	Кол-во добавки, мас.%	Кол-во добавки в пересчете на TiO_2 , мас.%	Кол-во добавки в пересчете на SiO_2 , мас.%	ПАВ, мас. %	СП, мас.%	В/Ц
Б/д	1	100,00	0	0	0	0	0	0,26
ТСС-1	2	99,50	0,50	0,19	0,10	-	0,40	0,27
	3	99,00	1,00	0,39	0,21	0,03	0,43	0,27
	4	99,00	1,00	0,39	0,21	-	-	0,27
ТСС-2	5	99,00	1,00	0,38	0,36	-	-	0,28
	6	98,00	2,00	0,76	0,72	-	-	0,29
	7	96,00	4,00	1,55	1,44	-	-	0,32
	8	96,00	6,00	1,55	1,44	-	-	0,32
	9	94,00	6,00	2,28	2,16	0,06	-	0,27
ТСС-3	10	99,00	1,00	0,26	0,38	0,06	-	0,27
АНР-1	11	99,00	1,00	0,54	0,44	0,06	-	0,23

Продолжение таблицы 4.1

Маркировка TiO ₂ -SiO ₂	№ состава	Цемент, мас.%	Кол-во добавки, мас.%	Кол-во добавки в пересчете на TiO ₂ , мас.%	Кол-во добавки в пересчете на SiO ₂ , мас.%	ПАВ, мас. %	СП, мас.%	В/Ц
АНР-2	12	99,00	1,00	0,54	0,44	0,06		0,23
АНР-3	13	99,40	0,60	0,32	0,26	-	-	0,23
	14	99,40	0,60	0,32	0,26	-	0,50	0,23
	15	99,00	1,00	0,54	0,44	-	0,50	0,23
	16	99,00	1,00	0,54	0,44	0,03	-	0,23
	17	98,00	2,00	1,08	0,88	-	0,65	0,23
МЖШ-1	18	99,00	1,00	0,43	0,55	0,03	-	0,28
МЖШ-2	19	99,50	0,50	0,36	0,09	-	-	0,26
	20	99,50	0,50	0,36	0,09	-	0,50	0,26
	21	99,50	0,50	0,36	0,09	0,06	-	0,26
	22	99,00	1,00	0,73	0,18	0,03	-	0,31
МЖШ-3	23	99,00	0,10	0,05	0,05	-	0,25	0,26
	24	99,50	0,50	0,25	0,24	-	0,27	0,26
	25	99,00	1,00	0,50	0,48	-	0,29	0,26
МЖШ-4	26	99,95	0,05	0,02	0,02	-	0,20	0,26
	27	99,90	0,10	0,05	0,05	-	0,25	0,26
	28	99,50	0,50	0,25	0,24	-	0,27	0,26
	29	99,00	1,00	0,50	0,48	-	0,29	0,26
	30	98,00	2,00	1,00	0,96	-	0,36	0,26

4.2 Влияние добавки TiO₂-SiO₂ в составе цементной композиции на прочность и кинетику твердения

4.2.1 Влияние нанопористой добавки TiO₂-SiO₂, являющейся отходом производства ТСС

Исследуемые нанопористые частицы TiO₂-SiO₂ отличаются друг от друга удельной поверхностью: ТСС-1 ($S_{уд.} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$), ТСС-2 ($S_{уд.} = 38 \text{ м}^2/\text{г}$), ТСС-3 ($S_{уд.} = 14 \text{ м}^2/\text{г}$), соответственно их влияние на прочность цементного камня будет различной.

Для определения влияния данных проб на прочность при сжатии цементных композитов было установлено количество добавки, при котором достигается максимальная прочность цементного камня. Кинетика твердения цементного камня, содержащего пробу ТСС-2, в зависимости от ее количества (от 1,0 до 6,0 мас.%) через 1, 7, 28, 180 суток твердения представлена на рисунке 4.1 (составы 1, 5-8, табл. 4.1).

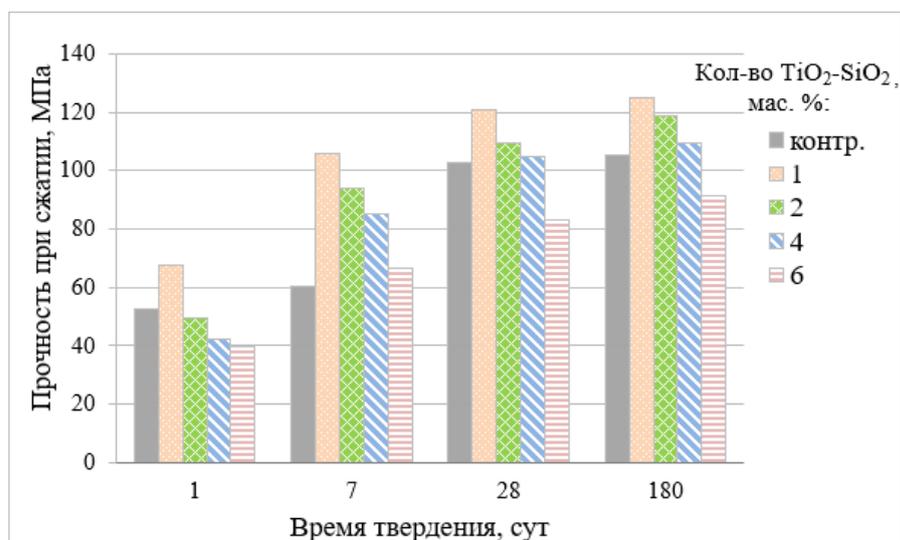


Рисунок 4.1 – Влияние количества добавки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ТСС на прочностные свойства цементного камня

Из приведенных данных видно, что прочность при сжатии зависит от количества вводимой добавки. При использовании титаносиликатных порошков ТСС-2 максимальный прирост прочности наблюдается для образцов, содержащих 1,0 мас.% добавки. При таком содержании добавки прочность через 1, 7, 28 и 180 суток твердения увеличилась на 29%, 76%, 18% и 18%, по сравнению с контрольным составом, в те же сроки твердения. При содержании добавки от 2,0 до 6,0 мас.% наблюдается снижение прочности через 1 сутки твердения на 6-24%. Введение добавки в состав цементной композиции более 4,0 мас.% нецелесообразно, поскольку марочная прочность в этом случае ниже контрольного состава.

Исходя из этого, влияние дисперсности нанопористых порошков $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ТСС на прочность цементного камня проводили для количества добавки 1,0 мас.% (рис. 4.2). Добавки с различной удельной поверхностью (14, 38, 50 $\text{м}^2/\text{г}$) вводили в состав смеси после УЗД в присутствии ПАВ (составы 1, 3, 9, 10, табл. 4.1).

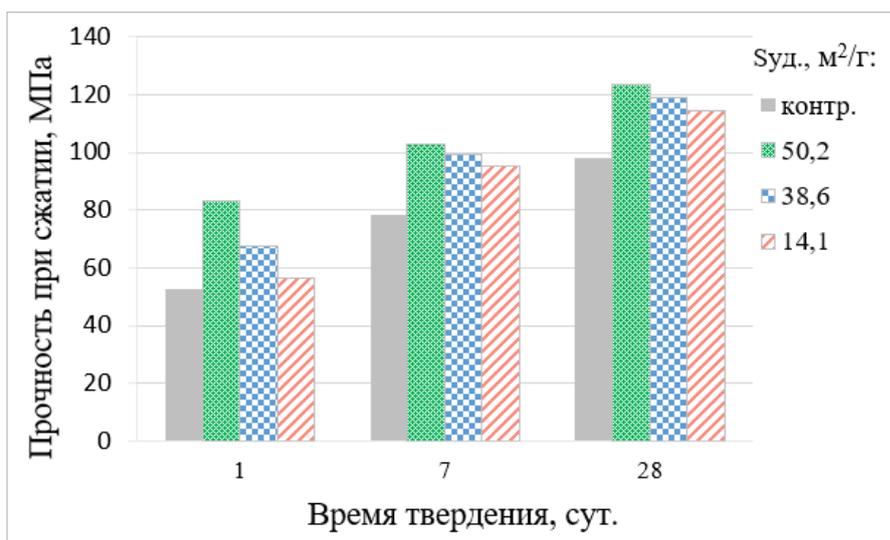


Рисунок 4.2 – Влияние удельной поверхности $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ТСС на прочностные свойства цементного камня

Из приведенных данных видно, что с увеличением удельной поверхности образцов от 14 - 50 $\text{м}^2/\text{г}$ влияние добавки на прочность при сжатии усиливается. Наибольший прирост прочности цементного камня, принадлежит образцу, содержащему $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с наиболее развитой удельной поверхностью - ТСС-1 ($S_{\text{уд.}} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$). Прочность цементного камня после 1 суток твердения увеличилась относительно контрольного состава на 58, 29 и 8% при введении $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с удельной поверхностью 50, 38 и 14 $\text{м}^2/\text{г}$. Прочность при сжатии через 28 суток твердения увеличилась на 26, 22 и 17%, соответственно.

Таким образом определено, что нанодисперсные порошки, являющиеся отходом титаносиликатного сорбента, обладают пуццолановой активностью и способствуют повышению прочности при сжатии модифицированной цементной композиции. При использовании нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в составе цементного композита прослеживается зависимость прочности при сжатии от количества вводимой добавки и величины ее удельной поверхности. Установлено, что чем выше удельная поверхность, тем более высокие показатели прочности при сжатии у модифицированного цементного камня. Среди данной серии титаносиликатов наиболее продуктивно использовать пробу ТСС-1, обладающую максимальной удельной поверхностью, в количестве 1,0 мас.% с целью получения цементных композитов и МЗБ на их основе, обладающих повышенной прочностью. Для проведения дальнейших исследований влияния нанопористых частиц на физико-механические свойства цементного композита из данной серии титаносиликатных порошков была использована проба ТСС-1 ($S_{\text{уд.}} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$).

4.2.2 Влияние нанопористой добавки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученной с использованием отходов обогащения апатито-нефелиновых руд

Нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученные с использованием отходов обогащения апатито-нефелиновых руд, имеют практически одинаковую удельную поверхность ($S_{\text{уд.}}$ 44-54 $\text{м}^2/\text{г}$), но отличаются между собой температурой сушки: АНР-1 сушили на воздухе, АНР-2 при 100°C , АНР-3 при 200°C . Целью данного исследования является установить, как температура прокаливания $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ влияет на прочность цементного камня.

Исследование влияния нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных с использованием отходов обогащения АНР, на прочностные свойства цементного камня проводилось для пробы АНР-3. Количество добавки изменялось от 0,6 до 2,0 мас.%, пробу после УЗД в воде вводили в состав смеси совместно с СП (составы 1, 14, 15, 17, табл. 4.1). Результаты приведены на рисунке 4.3.

Как показали результаты, введение в состав цементного композита порошков $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных с использованием отходов обогащения АНР, ускоряет гидратацию цемента и способствует повышению прочности при сжатии. Прочность повышается на 5-43%, 30-39%, 7-18%, 2-25% и 11-19% через 1, 3, 7, 28 и 180 суток твердения, соответственно. Наибольший прирост прочности цементного камня, содержащего представленную пробу, достигается при ее содержании в количестве 1,0 мас.%. Полученные результаты согласуются с данными, полученными в работах [56, 225], где показано, что увеличение прочности цементного камня, модифицированного нанопористых частицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, наблюдается на всех сроках твердения, особенно на ранних сроках.

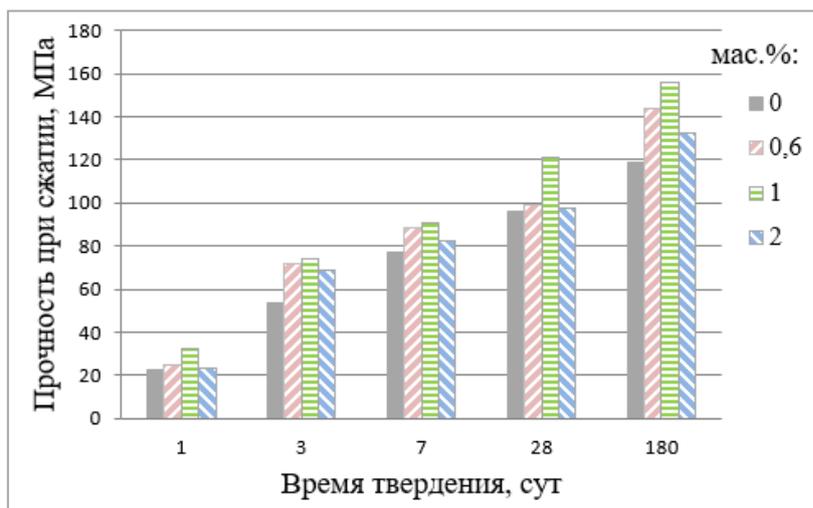


Рисунок 4.3 – Кинетика твердения цементного камня в зависимости от количества добавки АНР-3

Влияние температуры прокаливания на прочность цементного камня изучалось при установленном оптимальном количестве добавки (1,0 мас.%). Пробы подвергали УЗД в растворе ПАВ и затем вводили в состав цементной смеси (составы 1, 11, 12, 16, табл. 4.1). Результаты приведены на рис. 4.4.

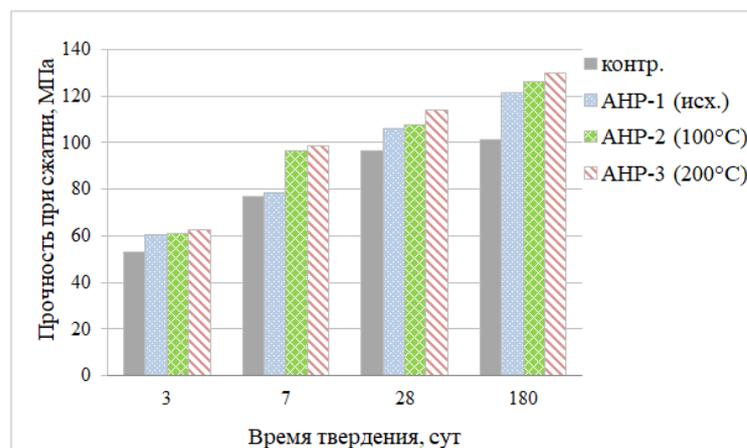


Рисунок 4.4 – Изменение прочности цементного камня в зависимости от температуры прокаливания нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Результаты проведенного исследования показали, что более высокими прочностными свойствами обладает цементный камень, модифицированный пробой АНР-3, прокаленной при температуре 200°C . Прирост прочности относительно контрольного составил через 3, 7, 28 и 180 суток твердения 18, 28, 19 и 28% для пробы прокаленной при 200°C АНР-3, в то время как для пробы, не подвергавшейся температурной обработке (АНР-1), прирост составил 14, 2, 10 и 20%, соответственно. Более высокие показатели прочности пробы АНР-3 связаны с тем, что она обладает более стабильной структурой и меньшим размером частиц (табл. 3.2), которые обеспечивают большее количество центров зародышеобразования для осаждения продуктов гидратации цемента, по сравнению с пробами, просушенными при более низких температурах.

Полученные результаты показали целесообразность проведения термической обработки титаносиликатных порошков, полученных с использованием отходов обогащения АНР, с целью их применения в качестве добавки, способствующей повышению прочности в составе цементных композитов.

Проведенные исследования показали, что нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в составе портландцементного теста, полученные с использованием отходов обогащения АНР, способствует ускорению гидратации цемента и повышению прочности. При введении данной серии нанопорошков на прочность при сжатии влияет количество $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и температура прокаливания. Определено, что для

достижения максимальных прочностных показателей необходимо использовать 1,0 мас.% пробы АНР-3, прокаленной при температуре 200°C, обладающей более стабильной структурой и меньшим размером частиц.

4.2.3 Влияние нанопористой добавки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, синтезированной на основе кремнийсодержащих остатков выщелачивания магнезиально-железистых шлаков и раствора сульфата титана

Влияние количества нанопористых частиц на прочность при сжатии цементных образцов проводилось для нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, синтезированных на основе кремнийсодержащих остатков из кремнезема, полученного при солянокислотном выщелачивании МЖШ медно-никелевого производства (МЖШ-1, $S_{\text{уд.}}$ 183 м²/Г и МЖШ-2, $S_{\text{уд.}}$ 534 м²/Г), а также для нанопористых частиц, синтезированных с использованием растворов сульфата титана и натриевого жидкого стекла, полученного из кремнийсодержащих отходов сернокислотного выщелачивания МЖШ (МЖШ-3, $S_{\text{уд.}}$ 553 м²/Г и МЖШ-4, $S_{\text{уд.}}$ 307 м²/Г). Результаты приведены в таблице 4.2 и на рисунках 4.5, 4.6.

Кинетика твердения цементного камня, содержащего 0,1-5,0 мас.% нанодисперсных порошков $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, представлена в таблице 4.2. Нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ вводили в состав цементного теста после УЗД в присутствии ПАВ.

Таблица 4.2 – Прочностные свойства цементных композитов, модифицированных пробами МЖШ-1 и МЖШ-2

Маркировка $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ($S_{\text{уд.}}$, м ² /Г)	Кол-во $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, мас. %	ПАВ, мас. %	В/Ц	Прочность при сжатии через ... сут. твердения, МПа				
				1	3	7	28	180
Контр.	-	-	0,26	18,7	51,5	74,6	85,4	102,3
МЖШ-1 (183,4)	1,00	0,06	0,28	21,6	62,5	74,9	97,2	106,6
	5,00	0,06	0,34	14,9	38,9	56,9	75,3	115,7
МЖШ-2 (534,2)	0,10	0,06	0,26	29,2	55,3	80,7	103,7	121,7
	0,50	0,06	0,27	30,3	88,7	93,3	105,8	122,0
	1,00	0,06	0,31	23,5	73,7	75,5	100,7	117
	3,00	0,06	0,36	18,3	42,0	66,3	87,4	110,2
	5,00	0,06	0,35	18,0	38,0	63,0	87,5	104,6

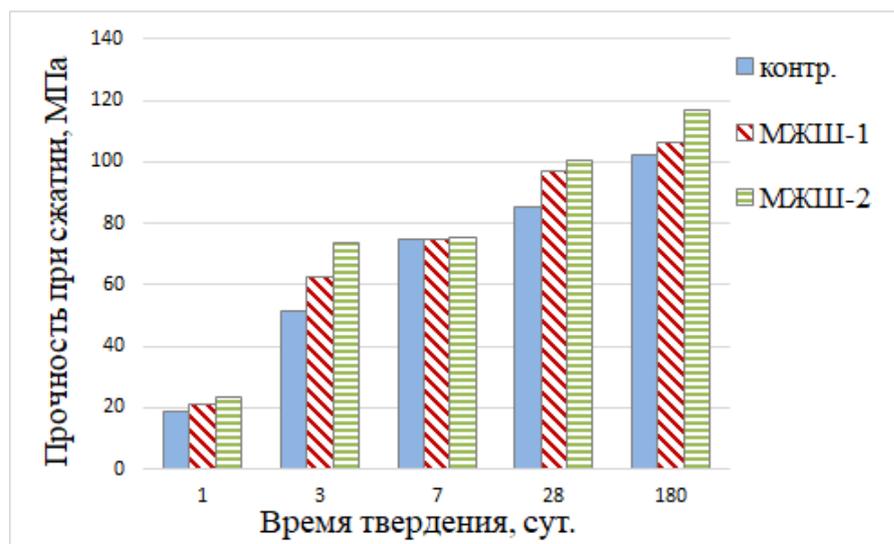


Рисунок 4.5 – Прочность при сжатии цементных образцов, содержащих 1 мас.% титаносиликатных порошков, полученных на основе выщелачивания МЖШ, при разных сроках твердения

Из приведенных данных видно, что применение титаносиликатных порошков, полученных на основе выщелачивания МЖШ в составе цементной композиции, также, как и добавок, полученных при производстве ТСС и с использованием отходов обогащения АНР, способствует ускорению гидратации и увеличению прочности при сжатии. Отмечено, что с ростом удельной поверхности усиливается влияние нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на прочность цементного камня. Наибольшими показателями прочности обладает цементный камень, модифицированный $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с наибольшей удельной поверхностью ($534 \text{ м}^2/\text{г}$). Так, при введении 1,0 мас.% добавки с $S_{\text{уд.}} 534 \text{ м}^2/\text{г}$ прочность цементного камня увеличивается через 1, 3, 28 и 180 суток твердения на 26, 43, 18 и 14%, а с $S_{\text{уд.}} 183 \text{ м}^2/\text{г}$ на 15, 21, 14 и 4%, соответственно. Высокая удельная поверхность нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ обеспечивает более высокие прочностные показатели, а также способствует уменьшению количества добавки (рис. 4.6) (составы 1, 23-30, табл. 4.1). Максимальная прочность цементного камня наблюдается при дозировке добавки 0,5 мас.% (табл. 4.2).

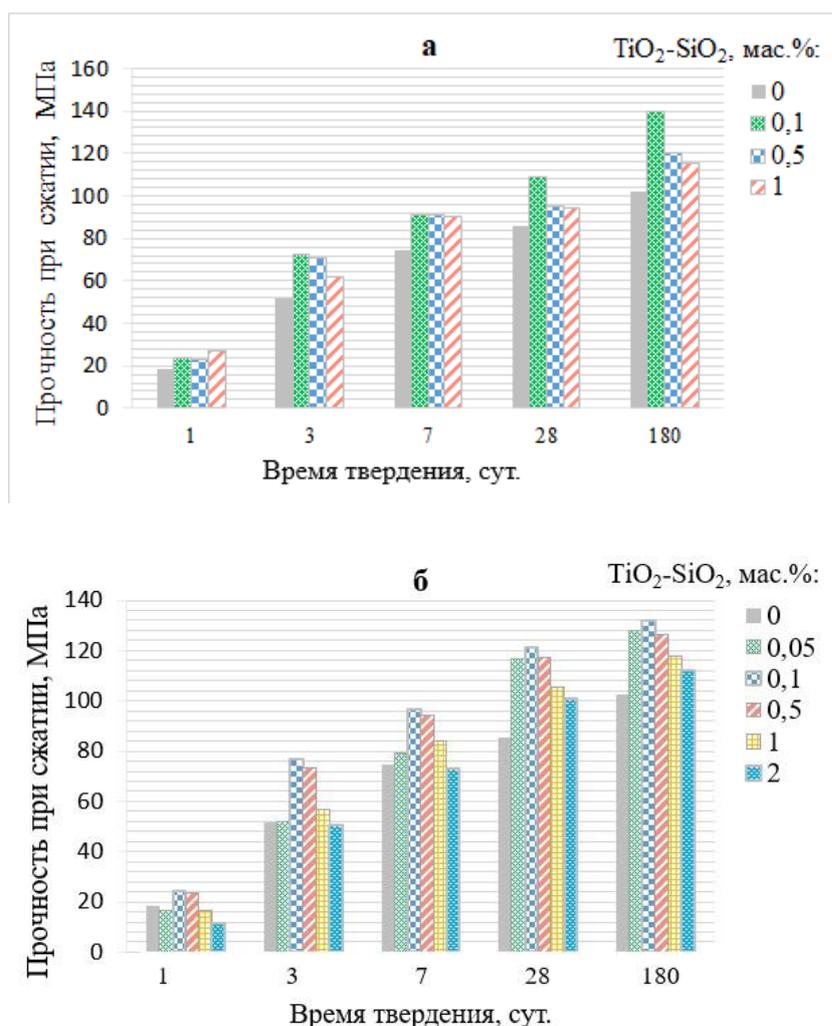


Рисунок 4.6 – Прочность цементного камня при сжатии в зависимости от содержания нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$: МЖШ-3 (а) и МЖШ-4 (б)

Сравнительный анализ цементного камня, содержащего нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, синтезированные с использованием растворов сульфата титана и натриевого жидкого стекла, полученного из кремнийсодержащих отходов сернокислотного выщелачивания МЖШ, прокаленные при температуре 100°C (МЖШ-3) и 800°C (МЖШ-4) показал, что наименьший прирост прочности наблюдается для цементной композиции, содержащей $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, прокаленный при температуре 100°C ($S_{\text{уд.}} 553 \text{ м}^2/\text{г}$). Более низкие прочностные показатели цементных образцов, модифицированных добавкой МЖШ-3, особенно на ранних сроках твердения, объясняются особенностями ее строения, так как данная проба находится в низкокристаллизованном состоянии, характеризующимся более низкой химической активностью. Однако прочность цементного камня, содержащего пробу с низкой степенью кристалличности (МЖШ-3) в количестве 0,1 мас.%, на 180 сутки твердения принимает значения, близкие к прочности цементного камня, содержащего пробу в хорошо

раскристаллизованном состоянии (МЖШ-4), при этом прочность при сжатии увеличивается на 32% для МЖШ-4 и на 25% для МЖШ-3. Это связано с тем, что на более поздних сроках твердения низкая химическая активность частиц приводит к переходу гелевых и коллоидных структур в более стабильную форму.

Содержание пробы МЖШ-3, при котором достигаются максимальные прочностные свойства цементного камня, составляет 0,1 мас.%. Увеличение прочности относительно контрольного состава через 1, 3, 7, 28 и 180 сутки твердения составило 27, 40, 22, 27 и 36%, соответственно.

Оптимальное содержание нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, представленных образцом МЖШ-4, в составе цементной композиции составляет от 0,1 до 0,5 мас.%. При таком содержании цементный камень обладает наибольшей прочностью на всех сроках твердения, при более высоком количестве добавки (более 0,5 мас.%) прочность уменьшается. Снижение прочности при сжатии на ранних стадиях твердения может быть связано с неполной гидратацией цемента, вызванной нехваткой воды в системе. Это связано с гидрофильными свойствами нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, обладающих высокой удельной поверхностью ($S_{\text{уд}}$ - 307 м²/г) и требующих дополнительного количества воды для смачивания частиц. С увеличением количества добавки в системе до 2,0 мас.% данный эффект усиливается. Недостаток воды в системе был компенсирован использованием СП Glenium 51, что позволило разжижить цементную смесь, а также условиями твердения образцов при относительной влажности 95%.

Результаты исследования показали, что нанопористые порошки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в составе цементной смеси способствуют увеличению прочностных свойств. Так как нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в данной серии порошков обладают более высокой удельной поверхностью, относительно других исследуемых добавок, установлено, что для получения максимальных прочностных показателей цементного камня достаточно их количества 0,1-0,5 мас.%. Установлено, что прочность цементных композитов, содержащих пробы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, синтезированных на основе кремнийсодержащих остатков соляно- и сернокислотного выщелачивания магнезиально-железистых шлаков и раствора сульфата титана, зависит от удельной поверхности и степени кристалличности нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, а также от их содержания в составе цементного теста. С ростом удельной поверхности увеличивается ее влияние на прочностные свойства цементного камня. Установлено влияние степени кристалличности нанопористых частиц на прочность цементной пасты - наибольшими прочностными характеристиками обладает цементный камень, содержащий $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в хорошо раскристаллизованном состоянии. Проба с низкой степенью

кристалличности также проявляет свои пуццолановые свойства, только на более поздних сроках твердения (180 суток твердения).

Проведённые исследования показали эффективность термообработки частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, так как при прокаливании при 800°C проба находится в хорошо раскристаллизованном состоянии, что положительно сказывается на ее реакционной способности, особенно на ранних сроках твердения.

На способ получения цементной композиции, содержащей титаносиликатную добавку, полученную с использованием золь-гель синтеза, получен патент [308].

4.2.4 Сравнение влияния удельной поверхности титаносиликатных порошков на прочность при сжатии цементного камня

Проведено исследование влияния удельной поверхности нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, отличающихся друг от друга способом получения, на прочность цементного камня. Из каждой серии были выбраны образцы, обладающие наибольшим влиянием на прочность цементного камня: АНР-3 ($S_{\text{уд.}}$ 44 $\text{м}^2/\text{г}$); ТСС-1 ($S_{\text{уд.}}$ 50 $\text{м}^2/\text{г}$); МЖШ-1, МЖШ-2 ($S_{\text{уд.}}$ 183 и 534 $\text{м}^2/\text{г}$). Среди МЖШ было взято две пробы, поскольку их удельная поверхность отличается в широких пределах. Сравнительный анализ проводили с использованием цементного теста, модифицированного 1 мас.% добавки, после УЗД в присутствии ПАВ (составы 1, 3, 16, 18, 22, табл. 4.1). Результаты исследования сравнивали с контрольным составом (рис. 4.8).

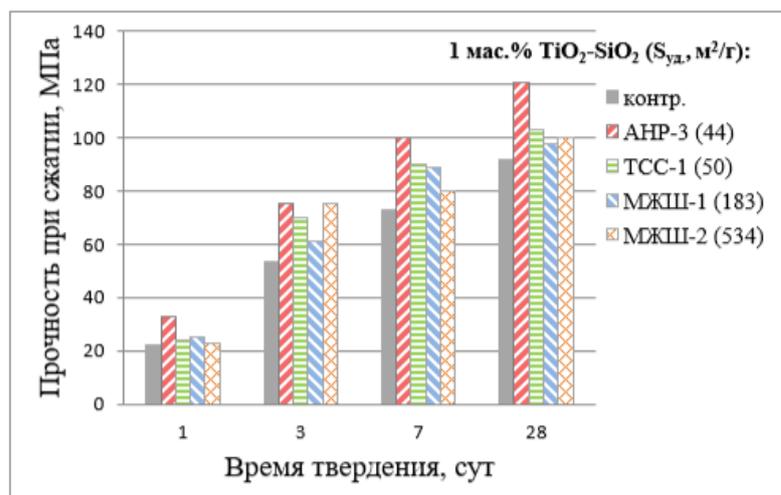


Рисунок 4.8 – Кинетика твердения цементного камня в зависимости от удельной поверхности нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Наибольший эффект наблюдается при использовании пробы АНР-3 (44 м²/г), прирост прочности при сжатии составил 37, 39, 37 и 31% через 1, 3, 7 и 28 суток твердения, соответственно. Такой высокий прирост прочности связан в первую очередь с высокой пуццолановой активностью SiO₂, поскольку данная проба представляет смесь рутила и аморфного кремнезема (рис. 3.2). Как известно, диоксид титана в рутильной модификации оказывает большее влияние на прочность, чем в анатазной [305]. Помимо этого, влияние на прочность оказывает малый размер частиц, которые обеспечивают большее количество центров зародышеобразования для осаждения продуктов гидратации цемента (табл. 3.2).

Несмотря на то, что образцы МЖШ-1 и МЖШ-2 обладают высокой удельной поверхностью, прочность цементных образцов, полученных с их использованием, ниже прочности образцов с добавкой АНР-3 и ТСС-1, обладающими значительно меньшей удельной поверхностью. При использовании в составе цементной пасты нанопористых частиц ТСС-1, МЖШ-1 и МЖШ-2 наблюдается неравномерный, скачкообразный процесс гидратации. Так через 1 и 28 суток твердения прочность увеличилась на 6-13%, а после 3 и 7 суток для ТСС-1 на 31% и 24%, для МЖШ-1 на 18% и 27%, для МЖШ-2 на 39% и 11%, соответственно. Такой неоднозначный процесс гидратации зависит от многих факторов. Во-первых, от размера частиц, в данном случае, указанные образцы, имеют более крупный размер частиц (конгломератов) (табл. 3.2). Во-вторых, от химического состава нанопористых частиц, так содержание SiO₂ в ТСС-1 составляет 21,13%, в МЖШ-2 - 18,32%, в то время как в АНР-3 более чем в 2 раза больше - 44,13% (табл. 2.1). В-третьих, на прочностные свойства оказывает влияние водоцементное отношение, поскольку образцы МЖШ-1 и МЖШ-2 характеризуются высокой удельной поверхностью 183 м²/г и 534 м²/г, и при приготовлении цементной пасты нормальной густоты потребовалось большее количество воды, что способствовало снижению прочности (составы 18, 22, табл. 4.1).

4.3 Влияние нанопористых частиц TiO₂-SiO₂ на водопотребность, сроки схватывания и плотность цементной смеси

Как показали вышеприведенные исследования, при введении титаносиликатных порошков в состав портландцемента происходит увеличение водопотребности смеси, что отрицательно сказывается на прочностных характеристиках цементного камня. Более подробное влияние нанопористых частиц TiO₂-SiO₂ на водопотребность цементной смеси, сроки схватывания и плотность представлено в данном разделе.

Результаты исследования влияния нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 на водопотребность цементной смеси приведены в таблице 4.3. Исследование проводилось с использованием двух цементов разных производителей: ЦЕМ I 42,5Н, “Липецкцемент” для TiO_2-SiO_2 , являющихся отходом производства ТСС и ЦЕМ I 42,5Н ЖИ АО «Мордовцемент» для нанопористых частиц, полученных с использованием отходов обогащения АНР, а также синтезированных на основе выщелачивания МЖШ.

Таблица 4.3 – Влияние нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 на водопотребность и сроки схватывания цементной смеси

Маркировка TiO_2-SiO_2	$S_{уд.}$, $M^2/Г$	Состав, мас.%		Нормальная густота, %	Сроки схватывания, час - мин.	
		цемент	добавка		начало	конец
Контр.		100,00	-	26,00	4-20	5-20
ТСС-1	50	99,00	1	28,75	4-30	5-50
		96,00	4	29,75	4-10	5-40
ТСС-3	14	99,00	1	28,25	4-20	5-40
		96,00	4	29,50	4-15	5-50
Контр.		100,00	-	27,60	2-05	6-40
АНР-3	44	99,00	1	28,50	1-50	6-10
МЖШ-1	183	99,00	1	31,25	1-30	5-40
МЖШ-4	307	99,00	1	31,75	1-20	5-20
МЖШ-2	534	99,00	1	34,50	1-10	5-05

Из таблицы 4.3 видно, что с увеличением количества добавки от 1,0-4,0 мас.% водопотребность цементной смеси повышается. При использовании нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 с высокой удельной поверхностью (183-534 $M^2/Г$) наблюдается сокращение сроков схватывания, что согласуется с результатами полученными в работах [13, 47, 54, 59, 60]. Начало схватывания для проб МЖШ-1, МЖШ-4 и МЖШ-2 сокращается на 28, 36 и 44%, конец схватывания на 15%, 20%, и 24%, соответственно. Пробы, обладающие меньшей удельной поверхностью (ТСС-1, ТСС-3, АНР-3), практически не оказывают влияние на сроки схватывания.

Определено, что плотность цементного камня с увеличением водопотребности и количества добавки понижается. При изменении количества добавки ТСС-2 в цементной смеси от 1,0 до 6,0 мас.% водопотребность повышается от 0,28 до 0,36, при этом прочность и плотность цементного камня уменьшается на всех сроках твердения (рис. 4.9, 4.10, табл. 4.1, составы 5-8).

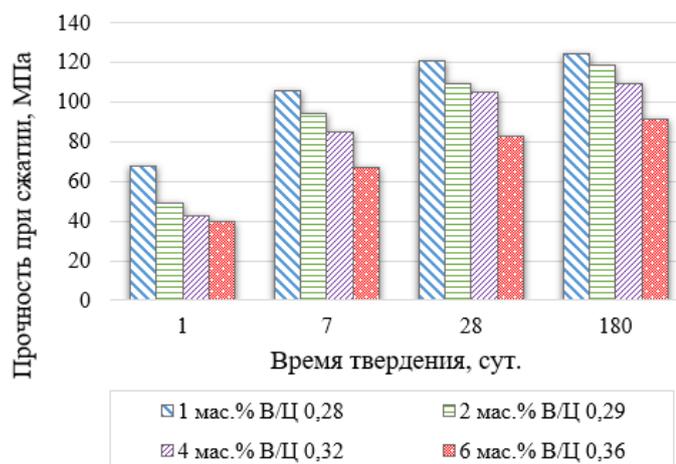


Рисунок 4.9 – Влияние водопотребности смеси на прочность цементного камня

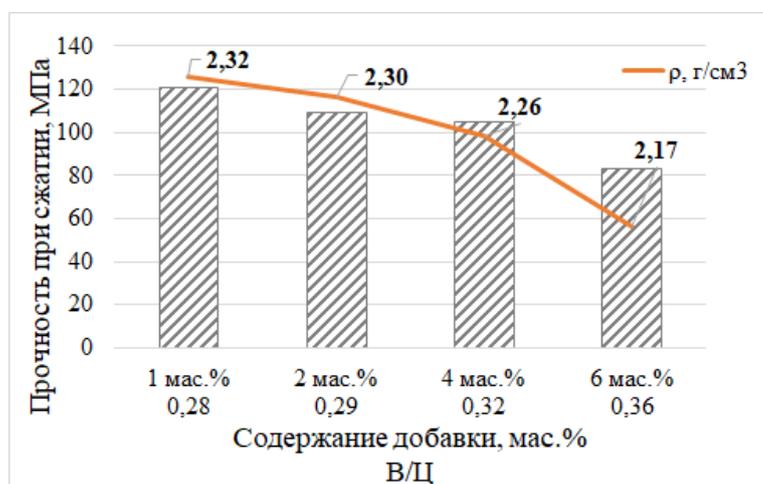


Рисунок 4.10 – Влияние водопотребности смеси на прочность и плотность цементного камня

Выявлено, что с увеличением содержания добавки от 1,0 до 6,0 мас. %, прочность при сжатии уменьшилась на 31% на 28 суток твердения, а плотность при данном содержании добавки снизилась от 2,32 до 2,17 г/см³. Это связано с тем, что нанодисперсный порошок обладает высокой степенью гидрофильности и помимо воды, необходимой для гидратации цемента, часть воды идет на смачивание частиц.

Для пробы, характеризующейся высокой удельной поверхностью (534 м²/г), при введении добавки в состав смеси в количестве 0,5 – 1,0 мас.%, водоцементное соотношение увеличивается от 0,26 до 0,31, что приводит к снижению плотности цементного камня от 2,30 до 2,24 г/см³ (табл. 4.1, составы 21-22).

4.4 Отработка технологии получения цементных композитов, модифицированных TiO_2-SiO_2 добавками

Известно, что свойства цементных композитов зависят от способа введения нанодисперсных добавок в объем материала. Было установлено, что прочность цементного композита зависит от удельной поверхности, степени кристалличности и дозировки титаносиликатных порошков.

Как указывалось выше, титаносиликатные порошки, обладающие высокой удельной поверхностью, склоны к агломерации. В данной главе представлены результаты изучения способов введения титаносиликатной добавки в состав цементной матрицы.

Для изучения влияния способа введения нанодисперсных порошков TiO_2-SiO_2 на прочность при сжатии в процессе гидратации цементного камня из каждой серии было выбрано по одной добавке, характеризующейся максимальным влиянием на прочностные характеристики цементного камня (ТСС-1, АНР-3, МЖШ-2). Пробы ТСС-1 и АНР-3 вводили в количестве 1,0 мас.%, а пробу МЖШ-2, обладающую высокой удельной поверхностью, соответственно и более высокой реакционной способностью, в количестве 0,5 мас.%. Для проведения исследования применяли следующие способы введения добавки в состав смеси:

- в виде суспензии после УЗД в воде;
- после УЗД в присутствии ПАВ;
- после УЗД в воде, вводили совместно с СП.

Прочность цементных композитов, содержащих данные нанодисперсные порошки TiO_2-SiO_2 , при различных способах введения представлена на рис. 4.11 (составы 1-4, 13, 15, 16, 19-21, табл. 4.1).

Из представленных на рис. 4.11 результатов видно, что наибольшая прочность была достигнута при введении в состав цементной смеси титаносиликатных порошков совместно с СП. Менее выраженный эффект наблюдается при введении добавки после УЗД в присутствии ПАВ. При введении TiO_2-SiO_2 в состав цементного теста после УЗД в воде влияние на прочность вяжущего практически отсутствует.

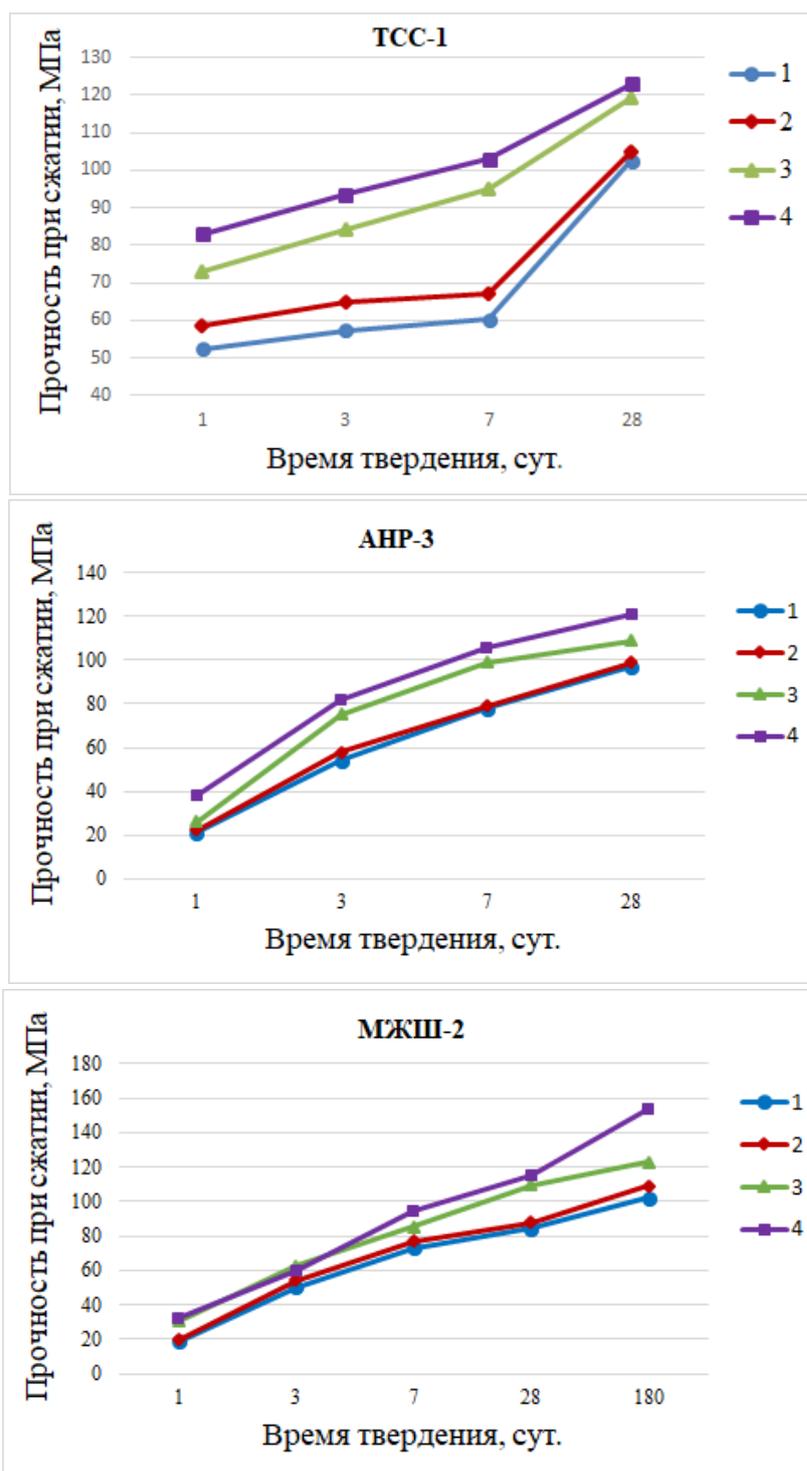


Рисунок 4.11 – Влияние способа введения TiO_2-SiO_2 добавки на прочность цементного камня: 1 - без добавки; 2 - после УЗД в воде, 3 - после УЗД в присутствии ПАВ, 4 - с СП

Приведенные в данной главе исследования опубликованы в работах [13, 14, 15, 16, 17].

Выводы главы 4

При изучении физико-механических свойств цементных паст, модифицированных нанопористыми частицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ установлено, что все исследуемые титаносиликатные порошки способствуют ускорению гидратации цемента и повышению прочности при сжатии, также оказывают влияние на сроки схватывания, водопотребность и плотность цементной смеси.

Свойства цементных композитов, модифицированных нанодисперсными титаносиликатными добавками, зависят от их химического и фазового состава, удельной поверхности, степени кристалличности, количества и способа введения в состав цементной смеси. Определено, что с увеличением удельной поверхности и содержания SiO_2 в составе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ влияние добавки на прочность цементного камня усиливается, что способствует уменьшению её количества в составе цементной смеси.

Оптимальное содержание добавки с удельной поверхностью до $300 \text{ м}^2/\text{г}$ должно составлять 0,5-2,0 мас.%, а с удельной поверхностью выше $300 \text{ м}^2/\text{г}$ – не более 0,5 мас.%, при этом цементный камень обладает максимальной прочностью. При использовании установленного оптимального количества добавки с $S_{\text{уд.}} 14\text{-}54 \text{ м}^2/\text{г}$ отмечено увеличение марочной прочности (28 сут) на 8-31%, при введении добавок с $S_{\text{уд.}} 183\text{-}553 \text{ м}^2/\text{г}$ прочность увеличилась на 25-51% по сравнению с контрольным составом. При большем содержании добавки наблюдается снижение прочности.

Установлено, что термообработка титаносиликатных образцов способствует стабилизации их структуры и повышению степени кристалличности, что оказывает положительное влияние на прочностные свойства цементного камня.

Выявлено, что для равномерного распределения нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в объеме цементной матрицы их необходимо подвергать ультразвуковому диспергированию в присутствии поверхностно-активных веществ, либо вводить совместно с суперпластификатором. Наилучшие результаты достигаются при введении добавки совместно с суперпластификатором при одновременном снижении водоцементного соотношения.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОПОРИСТЫМИ ЧАСТИЦАМИ TiO_2-SiO_2

Формирование структуры цементного камня – сложный физико-химический процесс, развивающийся во времени. В зависимости от технологических и физических факторов изменяется не только кинетика процесса структурообразования, но и конечный результат этого процесса – параметры структуры и физико-механические свойства затвердевшего материала. Получение цементных композитов с заданными параметрами осложняется тем, что используемые добавки имеют различную химическую природу, морфологию, отличаются размерами частиц и пор.

В нашем случае, исследуемые титаносиликатные порошки, являющиеся отходами производства, значительно отличаются друг от друга по химическому и фазовому составу, удельной поверхности и морфологии частиц. Поэтому для эффективного, целенаправленного управления процессом структурообразования необходимо изучить процессы, происходящие при твердении, установить роль добавок в формировании структуры цементного камня в системах «портландцемент - TiO_2-SiO_2 » и «портландцемент - TiO_2-SiO_2 - наполнитель». В данной главе рассмотрено влияние химического и фазового составов, удельной поверхности, степени кристалличности TiO_2-SiO_2 , количества вводимой добавки на процессы структурообразования и фазовый состав продуктов гидратации портландцементного камня.

5.1 Исследование механизма структурообразования цементного камня и МЗБ, модифицированных нанопористыми частицами TiO_2-SiO_2 , методом дифференциально-термического анализа

Результаты анализа ТГ/ДТГ цементных композитов, содержащих нанокompозиты TiO_2-SiO_2 в количестве 1,0 мас.% и контрольного состава, гидратированных в течение 28 дней, приведены на рис. 5.1.

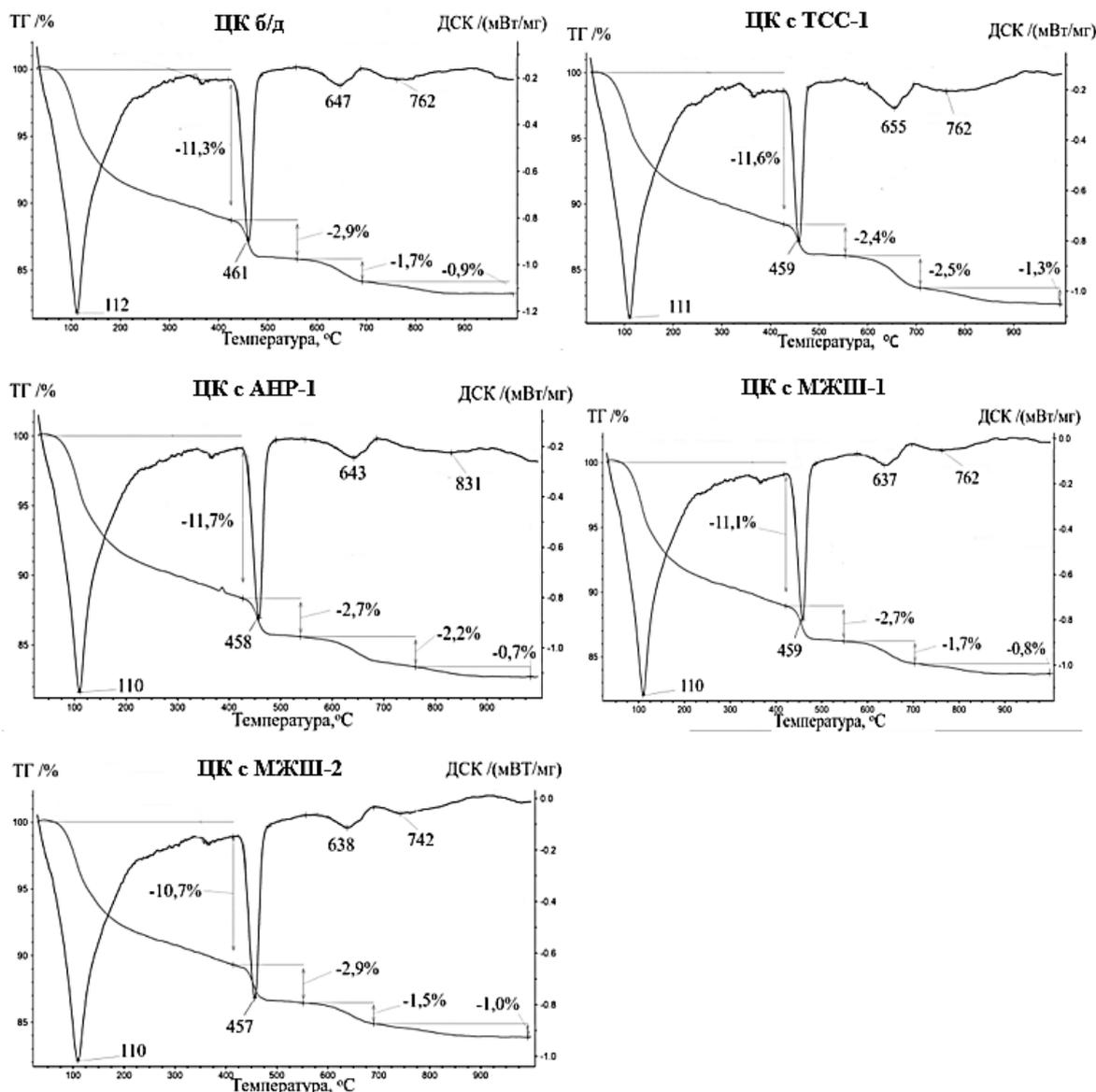


Рисунок 5.1 – Кривые ТГ и ДСК цементных образцов, модифицированных частицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и контрольного состава

Термический анализ, проведенный совместно методами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термографии (ТГ) модифицированных образцов и контрольного состава показал, что характер изменения кривых схож, на всех кривых ТГ наблюдаются три эндотермических эффекта в области температур 110-112°C, 456-461°C, 741-830°C. Первая потеря веса приблизительно при 30-440°C связана с удалением поглощенной воды и реакциями дегидратации CSH и этtringита. Обезвоживание CSH является основной причиной потери массы. Вторая потеря массы, соответствующая пику в интервале температур 440-470°C, соответствует разложению портландита. Широкий и плавный пик при 600-1000°C соответствует разложению различных видов силикатов кальция разной основности [307].

Образцы, содержащие $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, показали уменьшение потерь массы, связанных с дегидратацией портландита по сравнению с контрольным составом. Это может быть связано с высокой реакционной способностью кремнезема и его реакцией с СН на поверхности $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, а также с тем, что наночастицы TiO_2 могут действовать как центры зародышеобразования для гидратированных продуктов твердения цемента.

Общие потери при прокаливании составляют: 16,8; 17,8; 17,3; 16,3; 16,1 мас.% для контрольного состава, образцов с 1,0 мас.% добавки ТСС-1, АНР-1, МЖШ-1, МЖШ-2, соответственно. Отмечено, что влияние различных образцов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на изменение потерь общей массы и кристаллогидратной воды не так однозначно. Так как образцы, модифицированные $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с невысокой удельной поверхностью 50 и 54 м²/г (ТСС-1 и АНР-1, соответственно) по сравнению с контрольным составом, показали увеличение общей потери массы и потери кристаллогидратной воды, что свидетельствует о дополнительном образовании гидросиликатов кальция. В то же время образцы, содержащие образцы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с высокой удельной поверхностью - 183 и 534 м²/г (МЖШ-1 и МЖШ-2, соответственно), продемонстрировали снижение указанных выше потерь. Скорее всего, это обусловлено поглощением воды нанопористыми частицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, причем прослеживается зависимость от удельной поверхности: чем больше удельная поверхность, тем меньше общие потери массы и потери кристаллогидратной воды.

Кинетика структурообразования цементного камня, содержащего добавку АНР-3 (1,0 мас.%), обладающую максимальным влиянием на прочность при сжатии, приведена на рисунке 5.2. На представленных термограммах присутствуют эндотермические эффекты в тех же интервалах температур, что и на рисунке 5.1, при этом характер кривых, отображающих твердение на протяжении 3, 7, 28 и 180 суток, не изменяется. Происходящие изменения потерь массы, связанные с дегидратацией портландита ($\Delta m_{\text{Ca(OH)}_2}$), гидросиликатов кальция и этtringита ($\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$) в процессе твердения контрольного состава и содержащего 1,0 мас.% АНР-3 отражены на рис. 5.3.

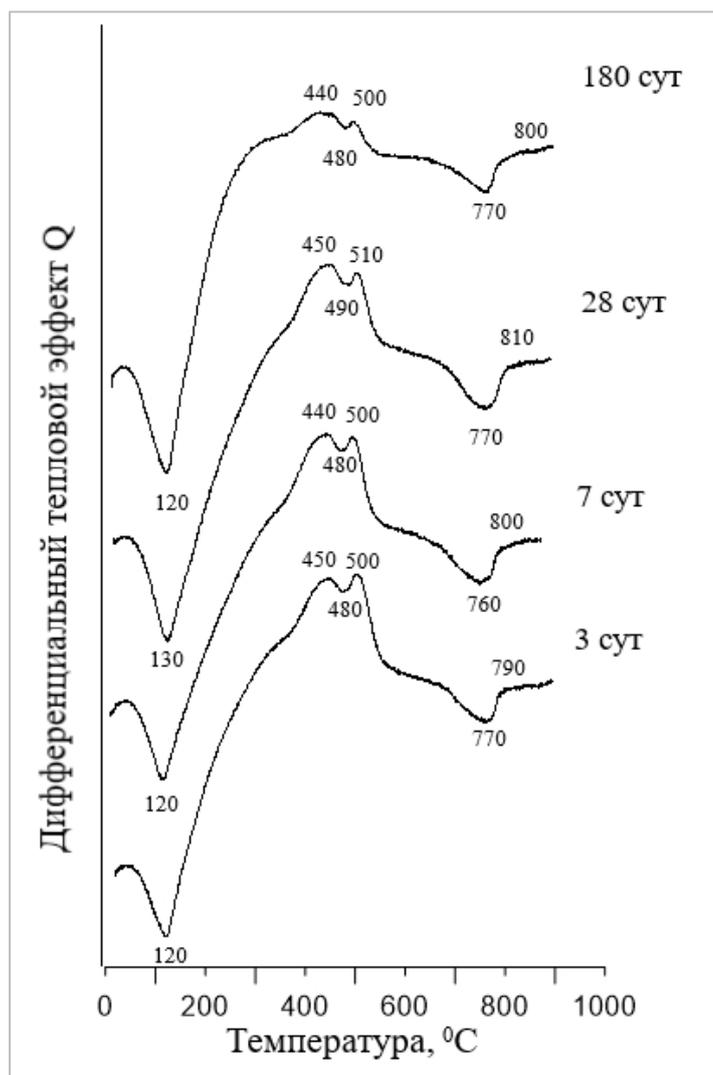


Рисунок 5.2 – Термографические кривые цементного камня, содержащего 1,0 мас.% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, твердеющего 3, 7, 28 и 180 суток

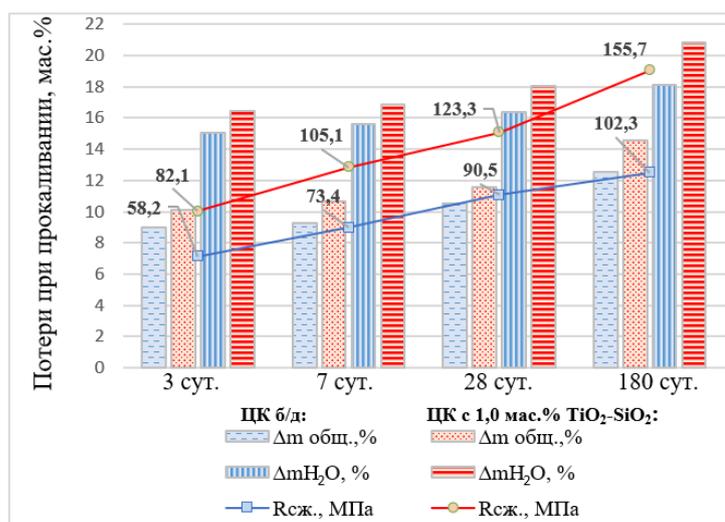


Рисунок 5.3 – Потери массы цементного камня контрольного состава и содержащего 1,0 мас.% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Изучение кинетики твердения цементных композитов контрольного состава и модифицированных добавкой $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ вплоть до 180 суток показало, что на всем изучаемом промежутке наблюдается увеличение общих потерь массы (Δm общ.) и кристаллогидратной воды ($\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$), что указывает на непрерывное образование CSH, способствуя росту прочности цементного камня.

Потери кристаллогидратной воды составили 10,07; 10,67; 11,54; 14,58 мас.% для модифицированных цементных композитов и 8,97; 9,24; 10,51; 12,51 мас.% для контрольного образца, через 3; 7; 28; 180 суток твердения, соответственно. Общие потери массы составили 16,47; 16,84; 18,05; 20,86 мас.% для цементного камня, содержащего $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, и 15,02; 15,64; 16,38; 18,14 мас.% для контрольного состава, соответственно.

Отмечено, что наибольшее количество общих потерь массы и кристаллогидратной воды принадлежит образцам цементного камня, модифицированным титаносиликатной добавкой. Это указывает на дополнительное образование гидросиликатов кальция в результате действия добавки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, что говорит об увеличении степени гидратации цемента, относительно контрольного состава и способствует ускорению роста прочности цементного камня (рис. 5.3).

Изучено влияние количества добавки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на процессы гидратации цементного камня. Термографическое исследование проводили для цементного камня, содержащего добавку с высокой удельной поверхностью – 307 м²/г (МЖШ-4) в количестве 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 мас.%, после 28 суток гидратации (табл. 5.1).

Таблица 5.1 – Потери массы при прокаливании цементного камня, в зависимости от содержания $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Кол-во $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	$\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$, мас.% 20-120°С	$\Delta m_{\text{Ca(OH)}_2}$, мас.% 440-470°С	$\Delta m_{\text{общ.}}$, мас.%	Прочность при сжатии, МПа
Б/д	11,28	0,92	19,87	85,4
0,05 мас.%	9,83	0,87	19,36	116,8
0,1 мас.%	9,82	0,91	19,02	121,0
0,5 мас.%	9,70	0,91	18,79	117,4
1,0 мас.%	10,15	0,60	19,65	105,5
2,0 мас.%	10,90	0,64	19,81	100,7

Цементные композиты, содержащие добавку $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, продемонстрировали снижение общих потерь массы и потерь кристаллогидратной воды по сравнению с контрольным составом, что обусловлено поглощением воды частицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, вызванное высокой удельной поверхностью нанопористых частиц ($307 \text{ м}^2/\text{г}$). При этом прослеживается зависимость от количества добавки - с увеличением количества $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ от 0,05 до 0,5 мас.% общие потери и потери кристаллогидратной воды уменьшаются, а при содержании добавки более 0,5 мас.% данные потери при прокаливании немного увеличиваются, но также остаются ниже контрольных значений. Наименьшие значения указанных выше потерь принадлежат образцам, содержащим 0,1-0,5 мас.% добавки. По мере увеличения содержания добавки от 0,5 до 2,0 мас.% отмечено уменьшение образования гидросиликатов кальция и этtringита, это говорит об уменьшении степени гидратации цемента, что отрицательно влияет на прочностные характеристики. Это также подтверждают прочностные показатели цементного камня - образцы, содержащие 0,05-0,5% добавки, обладают более высокой прочностью при сжатии по сравнению с образцами, содержащими 1,0 и 2,0 мас.% добавки (рис. 4.6).

Методом дифференциально-термического анализа проведено исследование процессов твердения разработанных составов МЗБ, модифицированных 1,0, 2,0 и 3,0% по массе цемента частицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ через 28 суток твердения (рис. 5.4). Установлено, что при твердении и гидратации МЗБ протекают те же процессы, что и в системе «портландцемент - $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ». На представленных кривых ДТА (рис. 5.4) присутствуют эндоэффекты в таких же интервалах температур, за исключением одного - $576\text{-}617^\circ\text{C}$, относящегося к полиморфному превращению SiO_2 низкотемпературной формы β -кварца в высокотемпературную разновидность α -кварца, вызванного наличием песка в составе МЗБ. Общие потери массы модифицированного МЗБ превышают потери массы контрольного состава. При этом наибольшие общие потери массы принадлежат бетону, содержащему 2,0% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (8,1 мас.%), в то время как у образцов, содержащих 1,0; 3,0 мас.% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и контрольного состава общие потери составляют 7,39; 7,71 и 7,08 мас.%. Это свидетельствует об образовании большего количества этtringита и гидратов силикатов кальция в МЗБ содержащем 2,0% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Величина эндоэффекта связанного с разложением портландита меньше для МЗБ содержащего $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, чем в бездобавочном, что подтверждается более высокими прочностными характеристиками данных образцов. Ускорение образования гидросиликатов кальция и, как следствие, уменьшение содержания портландита по сравнению с контрольным составом является результатом влияния частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на гидратацию мелкозернистого бетона.

Таким образом, доказана эффективность применения нанокompозитов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, в качестве структурирующей добавки в составе мелкозернистого бетона.

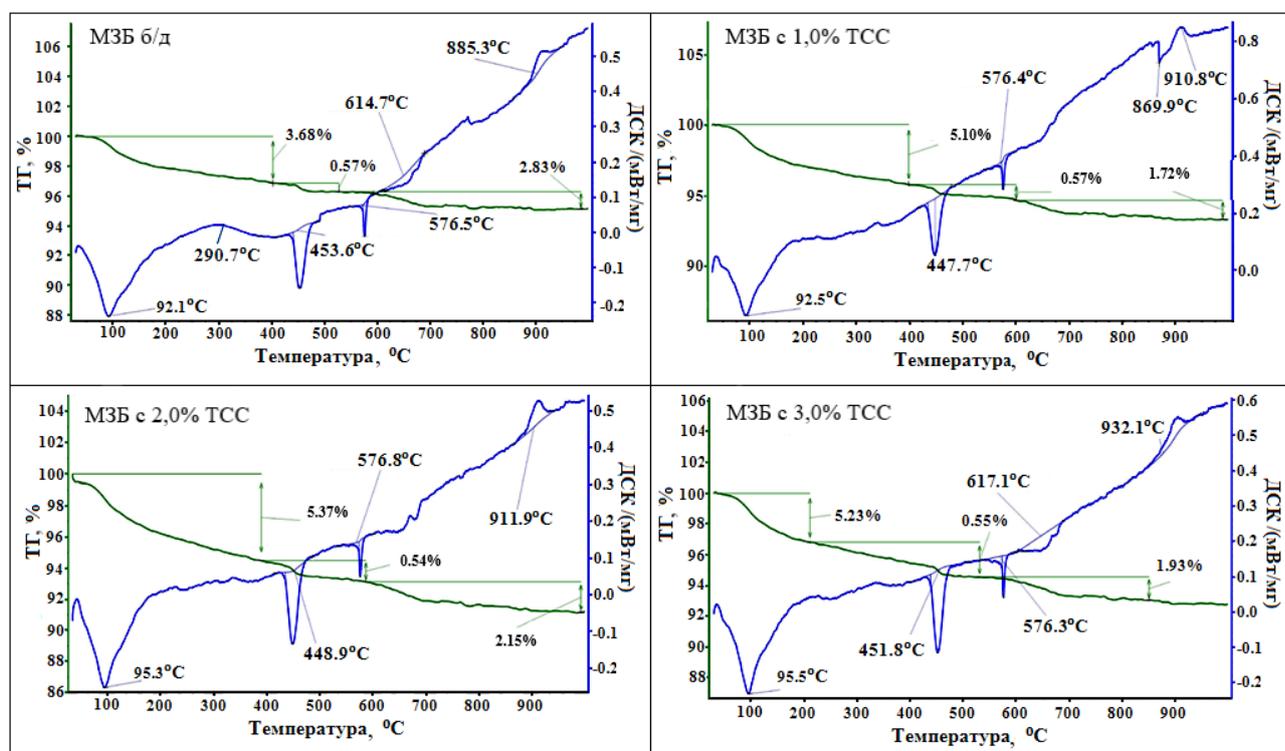


Рисунок 5.4 – Кривые ТГ и ДСК мелкозернистого бетона, модифицированного $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и контрольного состава

5.2 Исследование механизма структурообразования цементного камня, модифицированного нанопористыми частицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, методом рентгенофазового анализа

Исследование процессов, происходящих при твердении цементного камня, с помощью рентгенофазового анализа приведено на рисунке 5.5. Результаты показали, что при введении титаносиликатных порошков ускоряется гидратация клинкерных минералов, способствуя образованию гидросиликатов кальция (CSH), что связано с взаимодействием более активного нанокремнезема с клинкерными минералами. На дифраграммах цементного камня, модифицированного добавкой $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, наблюдается снижение интенсивности отражения портландита (Ca(OH)_2) и уменьшение рефлексов клинкерных минералов по сравнению с контрольным составом.

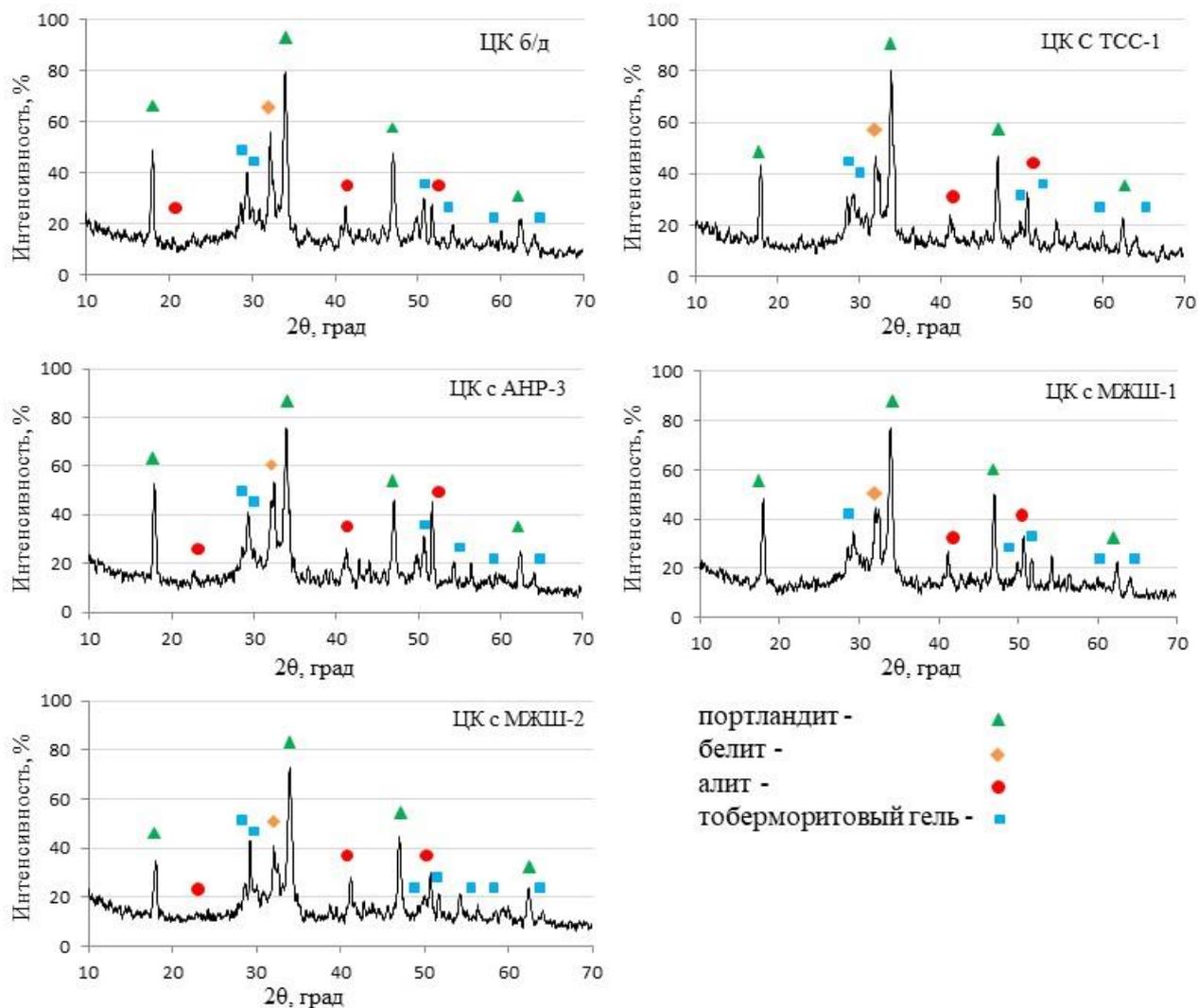


Рисунок 5.5 – Рентгенограммы цементного камня, содержащего 1 мас.% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, через 28 суток твердения

На рисунке 5.6 приведены рентгенограммы цементного камня, содержащего добавку АНР-3 (1 мас.%), отражающие кинетику структурообразования в течение 180 суток. Из приведенных данных видно, что в процессе твердения цементного камня происходит уменьшение пиков, относящихся к клинкерным минералам и увеличение пиков новообразований CSH и этtringита.

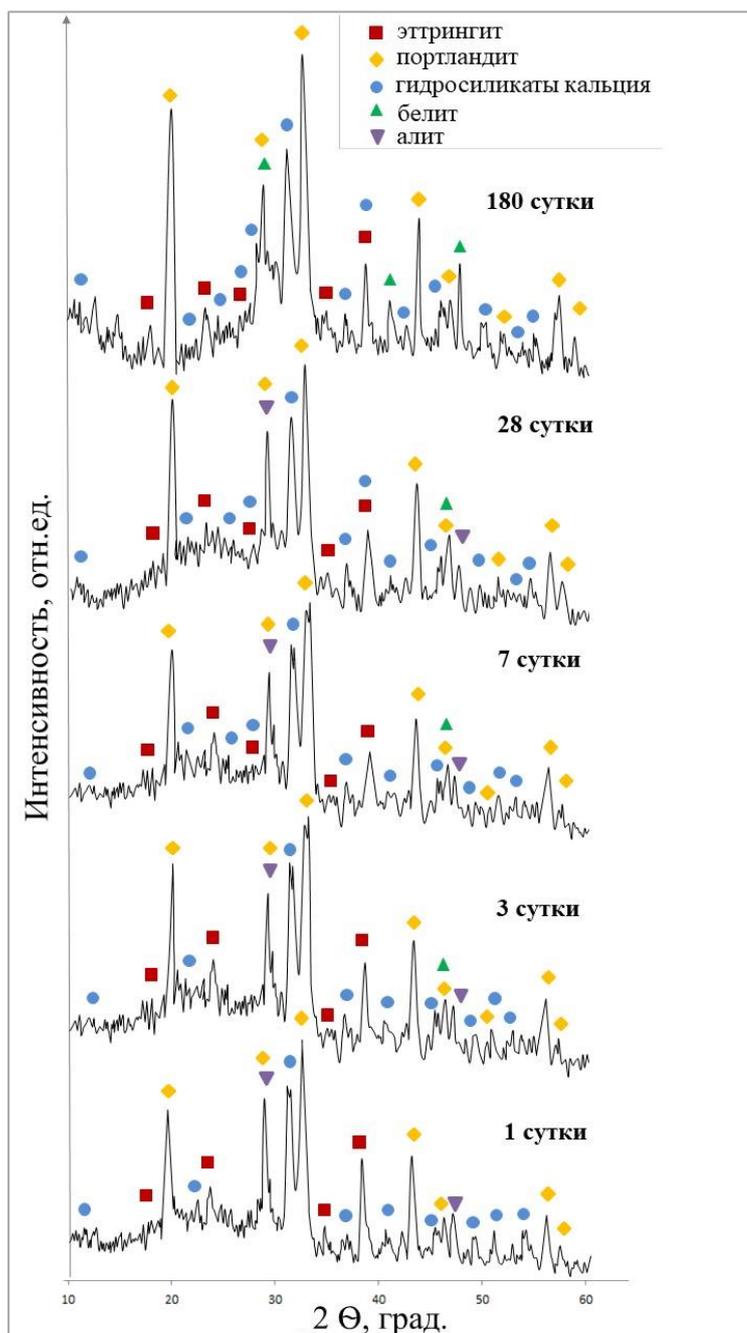


Рисунок 5.6 – Кривые РФА образцов цементного камня с 1,0 мас.% АНР-3 твердеющего в течение 1, 3, 7, 28 и 180 сут

Согласно результатам РФА цементного композита, модифицированного нанопористыми частицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, зафиксированы фазы гидросиликатов кальция, алита, белита, небольшое количество фаз этtringита и портландита. Отмечено увеличение содержания продуктов гидратации клинкерных минералов в виде гидросиликатов кальция, что свидетельствует об ускорении гидратации цементной системы и способствует упрочнению структуры. Результаты исследования подтверждают данные, полученные методом ДТА (рис. 5.2, 5.3).

5.3. Исследование механизма структурообразования цементного камня и МЗБ, содержащего нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с помощью сканирующего электронного микроскопа

Морфологические исследования микроструктуры цементного камня с включениями нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и контрольного состава после 28 суток твердения представлены на рисунке 5.7.

Из приведенных данных видно, что введение в состав цементного камня $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошков приводит к уменьшению размеров пор, снижению дефектности структуры и повышению плотности цементного камня, по сравнению с контрольным составом. Поры цементного камня, модифицированного $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, заполнены продуктами гидратации, в то время как в порах контрольного состава наблюдаются пустоты. Анализ влияния нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на структуру цементного камня показал, что благодаря действию $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ формируются кристаллы новообразований, морфология которых идентична эттрингиту (AFt), портландиту (CH) и C-S-H фазам.

Наименьший размер пор и наиболее плотная компактная микроструктура наблюдается для цементной пасты, модифицированной пробами АНР-3 и МЖШ-4, что обеспечивает данным составам высокие показатели прочности [15, 16]. Высокая эффективность пробы АНР-3 связана, во-первых, с высоким содержанием SiO_2 в составе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (44,13%), во-вторых, с тем, что диоксид титана представлен в форме рутила и в-третьих, мелким размером частиц. Эффективность пробы МЖШ-4 связана с ее высокой удельной поверхностью и с тем, что она находится в хорошо раскристаллизованном состоянии, что положительно сказывается на ее реакционной способности.

По данным микронзондового анализа установлено, что TiO_2 входит в состав гидратных новообразований силикатов кальция, которые имеют следующий переменный состав: $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3\cdot z\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot b\text{TiO}_2$, где $x=1,29\text{-}3,54$, $y=0,03\text{-}0,14$, $z=0,05\text{-}0,17$, $b=0,01\text{-}0,12$. Для контрольного состава соотношение CaO/SiO_2 имеет значение $x=2,6\text{-}3,8$. Более низкий показатель CaO/SiO_2 для образцов с $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ указывает на образование низкоосновных гидросиликатов кальция - CSH(I), что обеспечивает формирование более компактной и прочной структуры цементного камня что также подтверждается прочностными характеристиками, представленными в табл. 4.2, 4.3, 4.4. Определенный состав в точке показал, что диоксид титана входит в состав как гидросиликатов кальция, так и гидратов кальция (табл. 5.2).

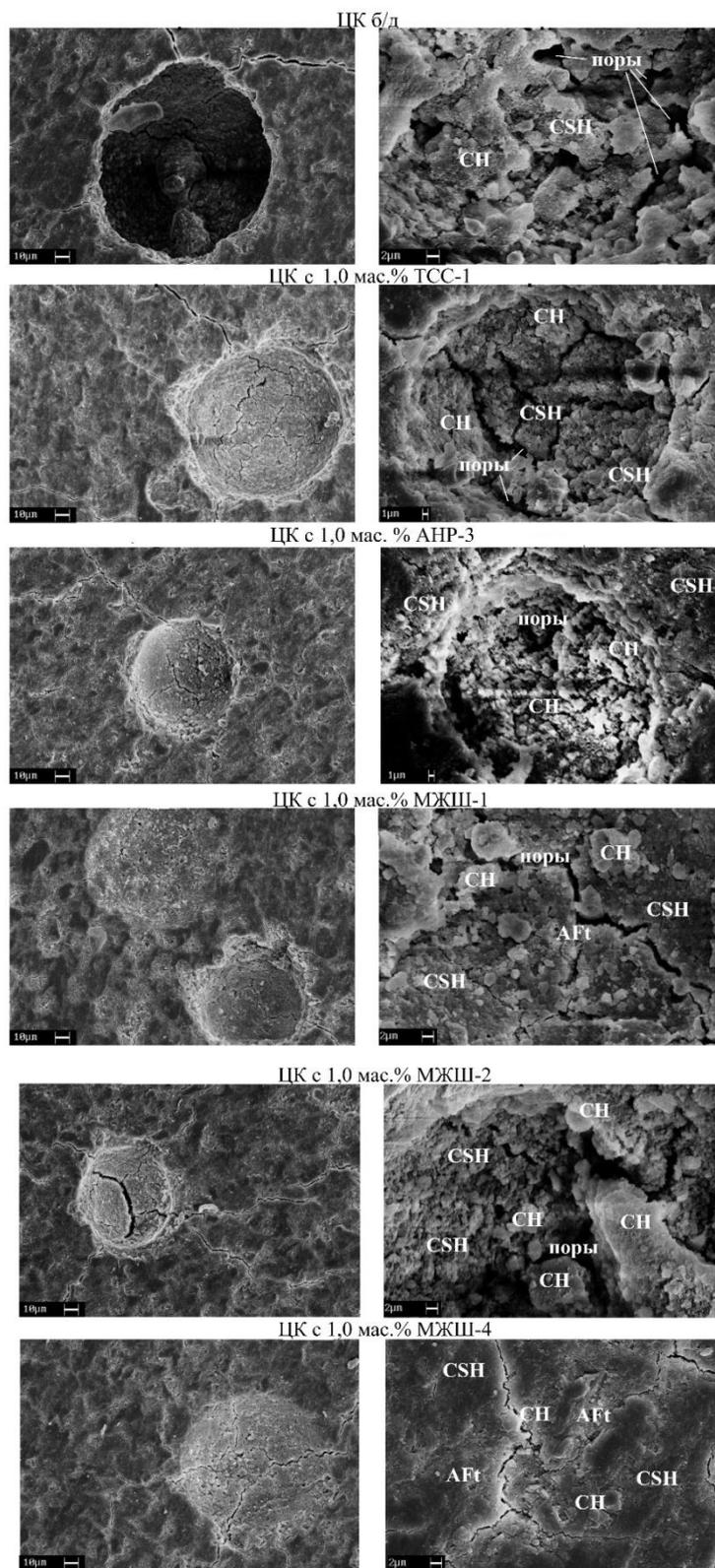


Рисунок 5.7 – Микрофотографии морфологии цементных композитов, модифицированных 1,0 мас.% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, и контрольного состава после 28 суток твердения

Таблица 5.2 – Фазовый состав продуктов гидратации цементных композиций, модифицированных нанопористыми частицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, и контрольного состава через 28 суток твердения

Состав	Фазовый состав в точке (в оксидной форме)	CaO/ SiO ₂
ЦК б/д	$3,1\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,09\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,05\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,12\text{MgO}\cdot 0,03\text{K}_2\text{O}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$	3,10
	$3,4\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,14\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,06\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,13\text{MgO}\cdot 0,01\text{K}_2\text{O}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$	3,40
	$3,4\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,11\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,44\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,14\text{MgO}\cdot 0,04\text{K}_2\text{O}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$	3,40
	$3,8\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,16\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,06\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,19\text{MgO}\cdot 0,05\text{K}_2\text{O}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3,80
	$2,6\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,18\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,04\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 1,34\text{MgO}\cdot 0,16\text{K}_2\text{O}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$	2,60
ЦК с ТСС-1	$\text{Ca(OH)}_2\cdot 0,14\text{SiO}_2\cdot 0,09\text{Fe}_2\text{O}_3$	
	$\text{Ca(OH)}_2\cdot 0,27\text{SiO}_2$	
	$3,54\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,13\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 21\text{H}_2\text{O}$	3,54
	$2,71\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,11\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,06\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,04\text{K}_2\text{O}\cdot 0,04\text{TiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,71
	$2,49\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,06\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,03\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,30\text{MgO}\cdot 0,03\text{K}_2\text{O}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,49
	$2,98\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,07\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,05\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,08\text{K}_2\text{O}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	2,98
	$\text{Ca(OH)}_2\cdot 0,19\text{SiO}_2\cdot 0,03\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,02\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,02\text{TiO}_2$	
ЦК с АНР-1	$\text{Ca(OH)}_2\cdot 0,18\text{SiO}_2\cdot 0,04\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,01\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,03\text{TiO}_2$	
	$\text{Ca(OH)}_2\cdot 0,19\text{SiO}_2\cdot 0,02\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,02\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,01\text{TiO}_2$	
	$1,3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,13\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,03\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,18\text{MgO}\cdot 0,01\text{K}_2\text{O}\cdot 0,09\text{TiO}_2\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	1,30
	$2,0\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,03\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,06\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,04\text{MgO}\cdot 0,02\text{K}_2\text{O}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	2,00
	$2,68\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,07\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,08\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,14\text{MgO}\cdot 0,04\text{K}_2\text{O}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,60
	$3,08\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,08\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,06\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,15\text{MgO}\cdot 0,03\text{K}_2\text{O}\cdot 0,03\text{TiO}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	3,08
	$\text{Ca(OH)}_2\cdot 0,01\text{SiO}_2\cdot 0,09\text{TiO}_2$	
ЦК с МЖШ-1	$\text{Ca(OH)}_2\cdot 0,07\text{SiO}_2\cdot 0,02\text{Fe}_2\text{O}_3$	
	$\text{Ca(OH)}_2\cdot 0,27\text{SiO}_2\cdot 0,04\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,01\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,04\text{MgO}$	
	$2,08\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,09\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,03\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,19\text{MgO}\cdot 0,04\text{K}_2\text{O}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,08
	$2,44\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,03\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,02\text{K}_2\text{O}\cdot 0,05\text{TiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,44
	$3,15\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,14\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,12\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,15\text{K}_2\text{O}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$	3,15
	$2,16\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,04\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,02\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,16
	$\text{Ca(OH)}_2\cdot 0,40\text{SiO}_2\cdot 0,02\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,01\text{TiO}_2$	
ЦК с МЖШ-2	$\text{Ca(OH)}_2\cdot 0,23\text{SiO}_2\cdot 0,08\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,08\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,12\text{TiO}_2$	
	$\text{Ca(OH)}_2\cdot 0,27\text{SiO}_2\cdot 0,09\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,11\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,02\text{TiO}_2$	
	$1,29\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,12\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,01\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,27\text{MgO}\cdot 0,01\text{K}_2\text{O}\cdot 0,02\text{TiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,29
	$2,60\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,09\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,04\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,12\text{MgO}\cdot 0,03\text{K}_2\text{O}\cdot 0,03\text{TiO}_2\cdot 23\text{H}_2\text{O}$	2,60
	$2,17\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,03\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,03\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,11\text{MgO}\cdot 0,02\text{K}_2\text{O}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	2,17
	$2,31\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,08\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,06\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,06\text{MgO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,31
	$\text{Ca(OH)}_2\cdot 0,12\text{SiO}_2\cdot 0,05\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,01\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,02\text{K}_2\text{O}$	
	$\text{Ca(OH)}_2\cdot 0,15\text{SiO}_2\cdot 0,03\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,01\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,01\text{K}_2\text{O}\cdot 0,01\text{TiO}_2$	
	$\text{Ca(OH)}_2\cdot 0,10\text{SiO}_2\cdot 0,01\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0,01\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,03\text{MgO}$	

С применением сканирующего электронного микроскопа определена морфология микроструктуры МЗБ контрольного состава и содержащего $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, представленного отходом производства титаносиликатного сорбента (1,0 и 2,0% по массе цемента), через 28 суток твердения (рис. 5.8).

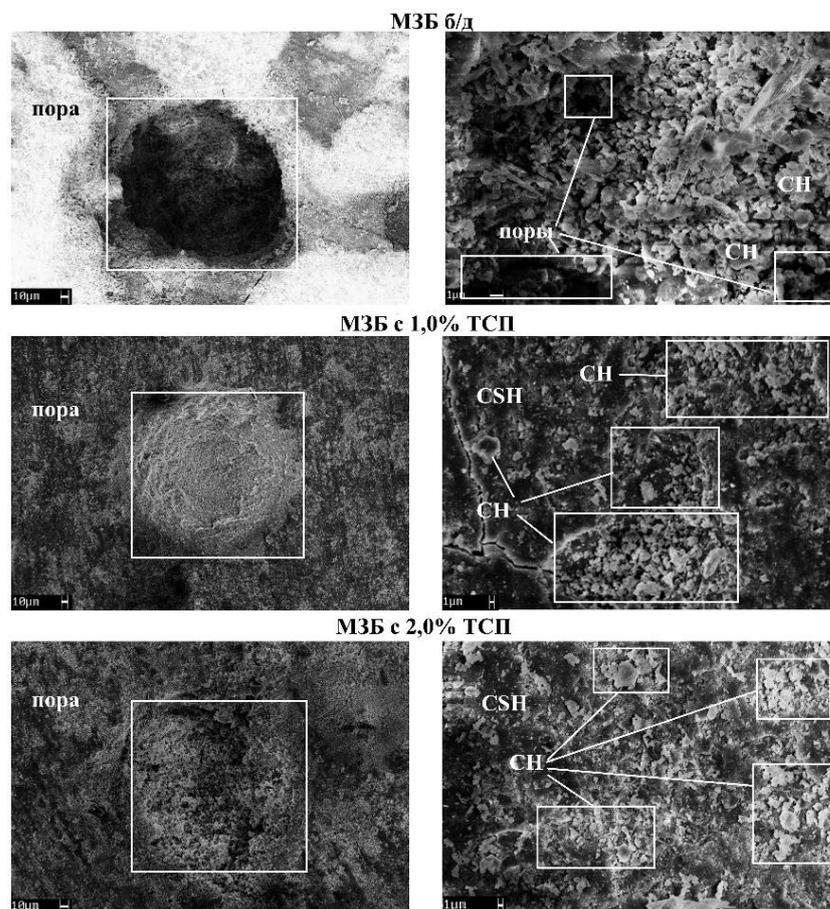


Рисунок 5.8 – Микроструктура образцов мелкозернистого бетона контрольного состава и модифицированного $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Проведенное исследование микроструктуры образцов бездобавочного МЗБ и модифицированного добавкой $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ также, как и в цементном камне, показало отличия в их структуре. Установлено, что присутствие частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в составе бетонной смеси приводит к повышению плотности структуры, способствует уменьшению размера пор и заполнению их продуктами гидратации, в сравнении с контрольным образцом. Также в структуре МЗБ, содержащего $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, отмечено отсутствие дефектов в зоне контакта между частицами заполнителя и цемента.

По данным микронзондового анализа, фазовый состав продуктов гидратации МЗБ в основном относится к портландиту (СН) и фазам С-S-Н. Фазовый состав продуктов гидратации МЗБ, содержащего 2,0% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$,

варьируется в следующих пределах: $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3\cdot z\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot b\text{TiO}_2$, где $x=0,50-1,90$, $y=0,01-0,10$, $z=0,04-0,82$, $b=0,01-0,27$. Для бездобавочного бетона состав продуктов гидратации имеет следующий переменный состав: $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3\cdot z\text{Fe}_2\text{O}_3$, где $x=0,90-3,20$, $y=0,02-0,25$, $z=0,05-0,12$.

Зафиксированное соотношение CaO/SiO_2 в новообразованиях, модифицированных нанопористыми частицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, имеет более низкую основность (от 0,5 до 1,9) по сравнению с бездобавочным составом (от 0,9 до 3,2). Образование низкоосновных гидросиликатов кальция способствует повышению плотности бетона и, как следствие, улучшению его прочностных характеристик. Это подтверждается показателями прочности при сжатии через 28 суток, приведенными в главе 7 (табл. 7.1) - составы МЗБ, содержащие 1,0-2,0% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (по массе цемента), превышают контрольный состав на 40-51%.

Как указано выше, применение нанодисперсных частиц в объеме цементного теста связано с рядом проблем, включающих в себя агломерацию частиц, что приводит к их неравномерному распределению в объеме цементной матрицы.

Для изучения равномерности распределения частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в структуре цементного камня был проведен элементный анализ распределения частиц (рис. 5.9).

Выполненный анализ показал, что в цементных композитах, содержащих 1,0 мас.% АНР-1 и МЖШ-1, отмечена равномерность их распределения и отсутствие агрегированных нанопористых частиц. При введении добавки ТСС-1 и МЖШ-2 наблюдается скопление частиц TiO_2 . Отмеченные отличия распределения частиц TiO_2 для проб $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, синтезированных на основе кремнийсодержащих остатков солянокислотного выщелачивания МЖШ и раствора сульфата титана, связаны с их различной удельной поверхностью (183 $\text{м}^2/\text{г}$ и 534 $\text{м}^2/\text{г}$). Так как нанопористые частицы, характеризующиеся высокой удельной поверхностью, обладают повышенной избыточной энергией и имеют способность легко агломерироваться их рабочая площадь поверхности и реакционная способность значительно снижается. Это и приводит к неравномерному распределению частиц в объеме материала. Присутствие агрегированных частиц может привести к пустотам и слабым зонам, и, следовательно, к концентрированным напряжениям [300], приводящим к снижению прочности цементных композиций [16].

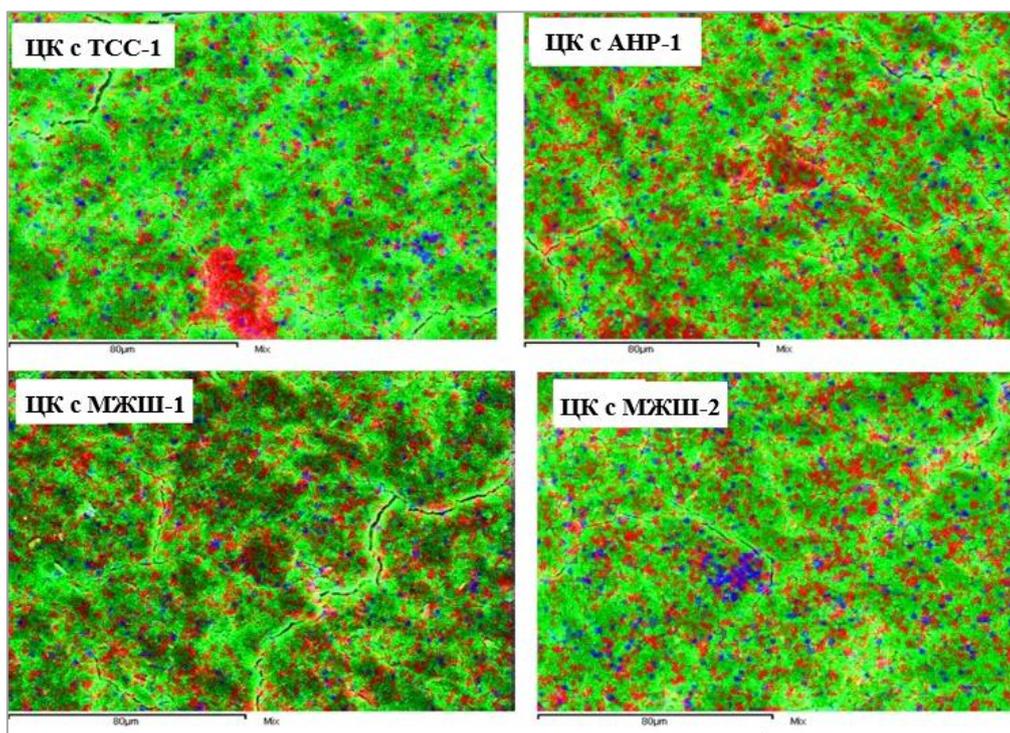


Рисунок 5.9 – Карта распределения элементов Si (красный), Ca (зеленый), Ti (синий) в цементном камне, модифицированном 1,0 мас. % $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Также с помощью сканирующего электронного микроскопа для пробы МЖШ-4 был проведен элементный анализ распределения частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в структуре цементного камня с содержанием $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в количестве 0,05, 0,5 и 2,0 мас.% (рис. 5.10).

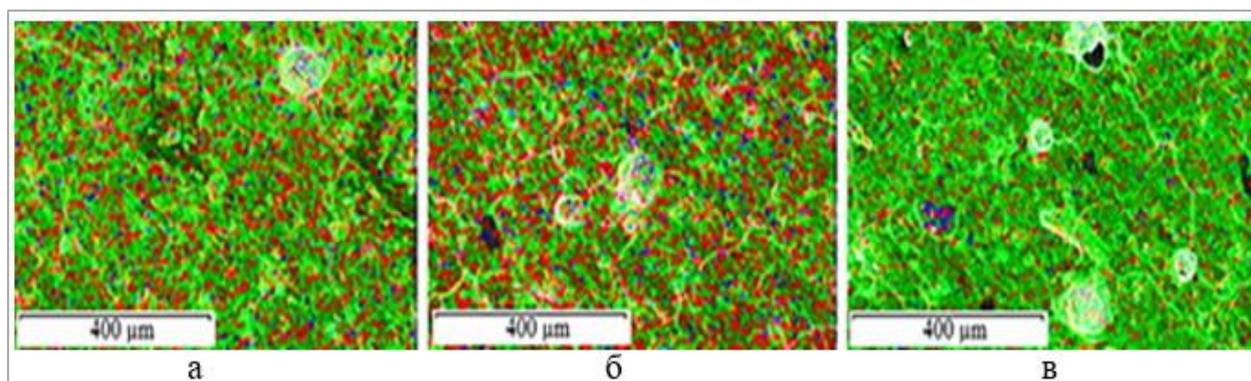


Рисунок 5.10 – Карты распределения элементов в цементной пасте, содержащей добавку МЖШ-4: а - 0,05 мас.%; б - 0,5 мас.%, в – 2,0 мас.%. Цветовой индекс: красный – кремнезем, зеленый – кальций, синий – титан [15]

Из представленных данных можно сделать вывод, что при введении добавки МЖШ-4 в количестве до 0,5 мас.%, наночастицы TiO_2 равномерно распределяются в объеме цементной пасты. Это происходит за счет

образующейся связи Ti-O-Si, установленной по ИКС (рис. 3.8), которая придает частицам TiO₂ большое количество отрицательных зарядов, способствующих рассеиванию частиц в цементной матрице [85]. Однако, при использовании более 0,5 мас.% МЖШ-4 в составе цементной пасты наблюдается агломерация наночастиц TiO₂, что вызывает неравномерное распределение TiO₂-SiO₂ в цементной пасте, приводящее к снижению механических характеристик, особенно на ранней стадии твердения. Эти выводы согласуются с данными, полученными в работе [301].

Выводы главы 5

1. Установлено, что все исследуемые титаносиликатные порошки способствуют ускорению гидратации цемента и повышению прочности цементного камня. Выявлено, что на свойства цементных композитов влияет химический и фазовый состав, удельная поверхность, степень кристалличности, количество вводимой добавки.

2. Методом ДТА установлено, что при введении нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в состав цементной композиции происходит снижение содержания портландита (Ca(OH)_2), рост содержания гидроксидов кальция (C-S-H) и этtringита, что способствует улучшению механических свойств цементного камня и мелкозернистого бетона. Установлено, что в составе цементного камня содержание нанопористых частиц с высокой удельной поверхностью (более $300 \text{ м}^2/\text{г}$) не должно превышать 0,5 мас.%, так как по мере увеличения содержания добавки от 0,5 мас.% отмечено уменьшение образования гидросиликатов кальция и этtringита, что снижает степень гидратации цемента. Определено, что при введении $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в состав мелкозернистого бетона в количестве от 0,23 до 0,69 мас.% (1,0-3,0% от массы цемента) степень гидратации цемента увеличивается, на что указывает рост потерь массы, связанный с удалением кристаллогидратной воды.

3. Методом рентгенофазового анализа определено, что исследуемые нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ играют в составе цементных композиций роль модификатора, ускоряющего процесс гидратации клинкерных минералов, способствует снижению количества алита, увеличению количества новообразований CSH и этtringита.

4. С помощью сканирующего электронного микроскопа установлено, что введение в состав цементного камня $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ приводит к уменьшению размеров пор, снижению дефектности структуры и повышению плотности цементного камня. Поры цементного камня, модифицированного нанопористыми частицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, заполнены продуктами гидратации, в то время как в порах контрольного состава они практически отсутствуют. Наименьший размер пор и наиболее плотная компактная микроструктура наблюдается для цементной пасты, модифицированной нанокompозитами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, в которых диоксид титана представлен в форме рутила, а также характеризующиеся высоким содержанием SiO_2 .

Показано, что структура бездобавочного мелкозернистого бетона более рыхлая и в зоне контакта заполнителя и цементного раствора наблюдаются пустоты, в то время как структура бетона, содержащего $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, более

однородная и плотная, с отсутствием дефектов в зоне контакта между частицами заполнителя и цемента.

5. Определен фазовый состав продуктов гидратации цементного камня и МЗБ. Морфология новообразований идентична портландиту (СН), фазам СSH, алюминатам кальция (C_3A), алюмоферритам кальция (C_4AF) и этtringиту (AFt). Образующиеся гидросиликаты кальция характеризуются низкой основностью - СSH(I), что обеспечивает формирование более компактной и прочной структуры цементного камня.

6. Выполненный элементный анализ показал, что при использовании нанокomпозитов TiO_2-SiO_2 в составе цементного композита более 1,0 мас.% и для порошков с высокой удельной поверхностью (183-534 м²/г) более 0,5 мас.%, наблюдается агломерация наночастиц TiO_2 , что указывает на неравномерное распределение TiO_2-SiO_2 в цементной пасте, приводящее к снижению механических характеристик.

ГЛАВА 6. ИЗУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОПОРИСТЫМИ ЧАСТИЦАМИ TiO_2-SiO_2

Уровень загрязнений воздуха в крупных городах постоянно увеличивается, приводя к разрушению поверхности фасадов зданий, защитно-декоративных материалов, что уменьшает срок их службы. Помимо этого, очистка поверхности фасадов зданий требует дополнительных экономических и трудовых затрат. Одним из путей решения проблемы является использование самоочищающихся фасадов или придание эффекта самоочищения поверхностям из традиционных материалов. Данного эффекта можно достичь, применяя наноструктуры из диоксида кремния – диоксида титана в составе цементных растворов, которые способствуют улучшению механических свойств цементного камня, повышению степени гидратации и снижению пористости камня, а также придают поверхности самоочищающиеся свойства. Эффекта самоочищения поверхности материалов и покрытий можно достичь при сочетании высоких фотокаталитических свойств диоксида титана и эффекта «смачиваемости» (фотоидуцированной супергидрофильности) модифицированной поверхности [140, 13]. Под действием света фотокатализатор разлагает адсорбированные на поверхности органические загрязнения с образованием углекислого газа и воды. А благодаря эффекту фотоидуцированной гидрофильности происходит самоочищение поверхности фотоактивного материала под воздействием воды от остатков органических загрязнений, полученных в ходе реакции фотокатализа [308].

Как показано ранее, все исследуемые нанопористые частицы TiO_2-SiO_2 , несмотря на различия в химическом и фазовом составе, морфологии частиц и удельной поверхности, наличии связи Si-O-Ti, проявляют фотокаталитическую активность в реакции разложения МС под воздействием УФ и ВС.

Для изучения влияния титаносиликатной добавки на способность к самоочищению поверхности цементного камня и мелкозернистого бетона (МЗБ) по методике, указанной в главе 2 (п. 2.2.1), готовили серию образцов, которые твердели во влажных условиях в течение 28 суток.

Способность к самоочищению поверхности цементного камня и бетона, модифицированного TiO_2-SiO_2 порошками, определялась двумя методами:

1. Тест на обесцвечивание органического красителя метиленового синего (МС), нанесенного на поверхность цементного камня или МЗБ. Значения CIE $L^*a^*b^*$ и ΔE^* для чистой поверхности цементного камня и с нанесенным красителем МС до и после обработки УФ и ВС представлены в Приложении 5.

2. Определение контактного угла смачивания (КУС) по ГОСТ Р 57255-2016. В качестве модельного загрязнителя применяли олеиновую кислоту, которую наносили на поверхность МЗБ. Результаты статистической обработки результатов изменения окончательного краевого угла смачивания поверхности бетона приведены в Приложении 6. Также изучена кинетика изменения КУС поверхности (скорость растекания капли) бездобавочного бетона и модифицированного титаносиликатной добавкой под воздействием УФ и ВС.

Результаты эксперимента сравнивали с цементной композицией, модифицированной коммерческим диоксидом титана Degussa P25, а также с контрольным составом.

6.1 Определение фотокаталитической активности поверхности цементного камня по степени разложения органического красителя – метиленового синего

Способность цементного камня, содержащего нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, к самоочищению изучали в зависимости от:

1. вида $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ - для исследования были выбраны пробы, характеризующиеся различной структурой и удельной поверхностью:

ТСС-1 - фазовый состав представлен слабо раскристаллизованным иванюкитом, $S_{\text{уд.}} 50 \text{ м}^2/\text{г}$;

АНР-3 - диоксид титана рутильной модификации и аморфный кремнезем, $S_{\text{уд.}} 44 \text{ м}^2/\text{г}$;

МЖШ-1 - кристаллическая фаза диоксида титана анатазной модификации и аморфный кремнезем, $S_{\text{уд.}} 183 \text{ м}^2/\text{г}$;

МЖШ-2 аморфные фазы диоксида титана и кремнезема, $S_{\text{уд.}} 534 \text{ м}^2/\text{г}$.

2. количества $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ - содержание добавки в цементном тесте составляло 0,5, 1,0 и 2,0 мас.%, в МЗБ - 1,0 и 2,0% (по массе цемента). Для эксперимента использовали пробы с различной удельной поверхностью – 38 $\text{м}^2/\text{г}$ (ТСС-2), 307 $\text{м}^2/\text{г}$ (МЖШ-4).

Способность к самоочищению цементного камня в зависимости от вида $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ при облучении УФ и ВС светом приведена на рисунке 6.1.

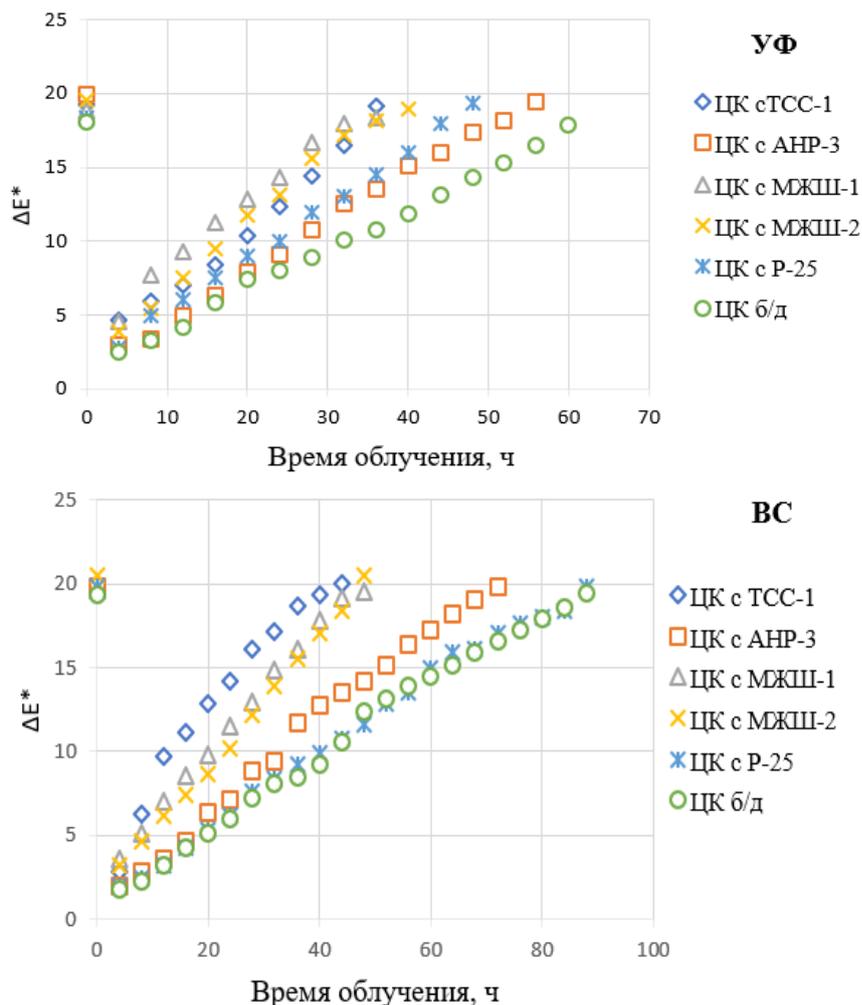


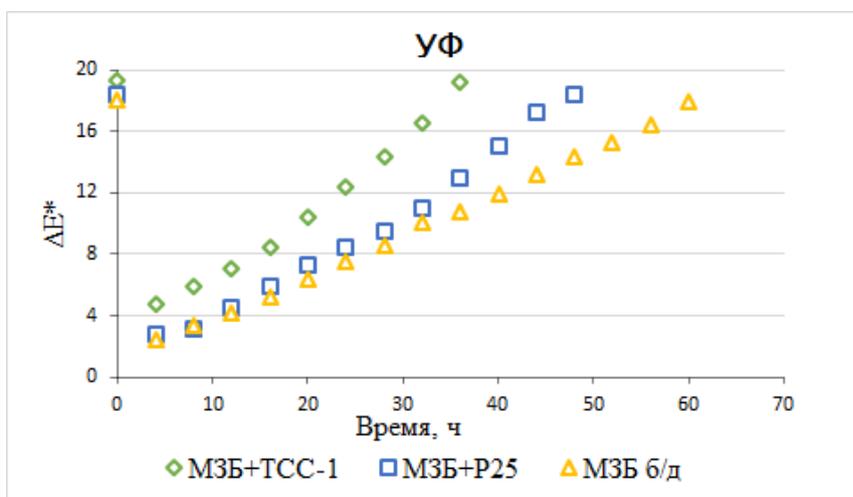
Рисунок 6.1 – Изменение интенсивности цвета МС на поверхности цементного камня, модифицированного 1,0 мас.% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ от времени облучения УФ и ВС

Отмечается прямая зависимость самоочищающейся способности поверхности цементного композита от фотокаталитической активности нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (рис. 3.13, табл. 3.15). Цементные образцы, содержащие пробы ТСС-1, МЖШ-1 и МЖШ-2, проявили более высокую способность к самоочищению как при УФ, так и при облучении видимым светом, по сравнению с Р25. Указанные нанопористые частицы характеризуются мезопористым строением кристаллической структуры (ТСС-1) и наличием связи Si-O-Ti (МЖШ-1 и МЖШ-2), положительно влияющих на фотокаталитическую активность. Полная деградация МС для данных образцов произошла через 34-40 часов обработки УФ светом и через 44-48 часов обработки ВС, в то время как для коммерческого диоксида титана обесцвечивание МС на поверхности

цементного композита наступило через 48 при УФ и 88 часов при ВС. Способность к самоочищению цементного камня, модифицированного добавкой $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, выше образцов с коммерческим диоксидом титана в среднем на 40-65% при УФ свете и на 83-100% при ВС. Поверхность цементного камня, содержащего 1 мас.% добавки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, состав которой представлен рутилом и аморфным кремнеземом (АНР-3), обладает самой низкой ФКА в УФ области спектра, 100% разложение МС зафиксировано через 56 часов. Однако в видимой области спектра полная деградация МС при облучении ВС для образцов с АНР-3 достигается на 16 часов раньше, чем у образца, содержащего коммерческий диоксид титана Р25. Более высокая ФКА нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных с использованием отходов обогащения апатито-нефелиновых руд в видимой области спектра, связана с наличием связи Ti-O-Si , установленной методами ИКС (рис. 3.7).

При этом необходимо отметить, что обесцвечивание поверхности под воздействием света для цементного образца, не содержащего добавку $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, связано в первую очередь, с содержанием диоксида титана в составе цемента от 0,1 до 0,2 % (табл. 2.2), а также с процессами капиллярного поглощения (сорбции), вызванными пористой структурой цементного камня.

Изменение интенсивности окраски метиленового синего было также изучено на поверхности мелкозернистого бетона, содержащего 2,0% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Результаты представлены на рисунке 6.2 (проба ТСС-1, $S_{уд}$ 50 м²/г) и рисунке 6.3 (проба МЖШ-1, $S_{уд}$ 183 м²/г). Образцы были изготовлены из различных цементов, в связи с чем время полной деградации МС для контрольных образцов и содержащих Р25, отличается.



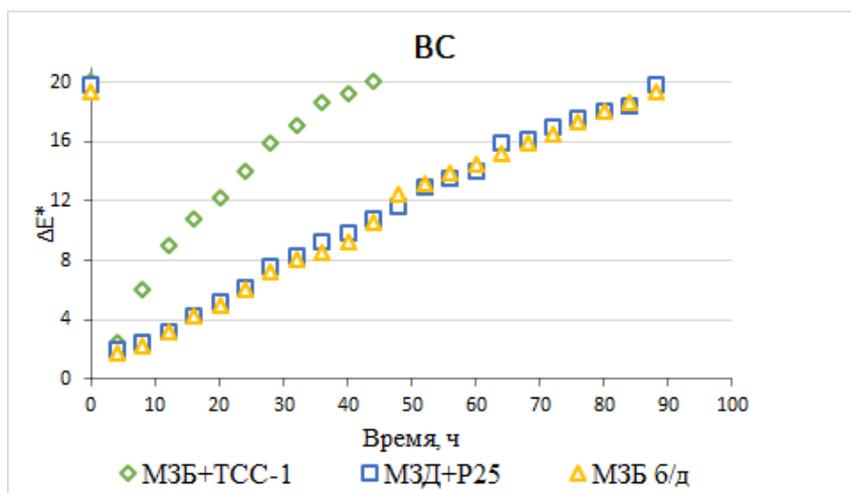


Рисунок 6.2 – Изменение степени разложения МС на поверхности МЗБ, содержащего 2,0% ТСС-1, Р25 и бетона контрольного состава после воздействия УФ и ВС

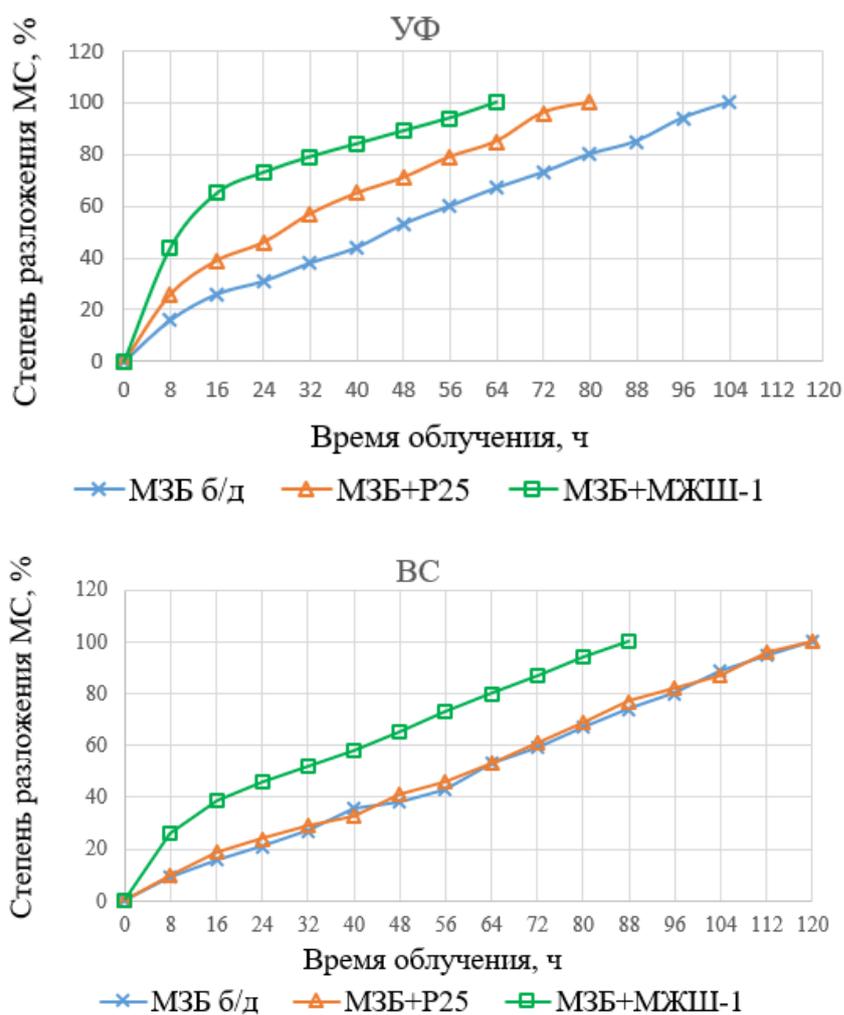


Рисунок 6.3 – Степень разложения МС на поверхности МЗБ, содержащего 2,0% МЖШ-1, Р25 и бетона контрольного состава после воздействия УФ и ВС

Из представленных данных видно, что МЗБ, модифицированный титаносиликатной добавкой, обладает более высокой способностью к самоочищению под воздействием УФ и ВС по сравнению с коммерческим диоксидом титана P25. Поверхность МЗБ, содержащего $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученного в процессе производства титаносиликатного сорбента (проба ТСС-1), обесцветилась быстрее по сравнению с P25 на 35,7% при УФ и на 50% при ВС (рис. 6.2).

Для МЗБ, содержащего $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, синтезированного на основе кремнийсодержащих остатков, полученных при солянокислотном выщелачивании магнезиально-железистых шлаков медно-никелевого производства (рис. 6.3), обесцвечивание поверхности произошло быстрее по сравнению с P25 на 20% при УФ и на 21% при ВС. Наибольшая степень обесцвечивания метиленового синего для образца, содержащего МЖШ-1, происходит в первые 24 часа облучения и составляет 77% под УФ светом и 42% под ВС, в то время как образец, содержащий P25, обесцветился за это время на 42% и 24%, соответственно.

Полученные результаты (рис. 6.2 и 6.3) показывают, что способность к самоочищению МЗБ, содержащего $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученные в процессе производства титаносиликатного сорбента (проба ТСС-1) выше, по сравнению с $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, синтезированными на основе кремнийсодержащих остатков солянокислотного выщелачивания магнезиально-железистых шлаков (проба МЖШ-1). Это подтверждается также фотокаталитической активностью самих нанопористых частиц (рис. 3.13, табл. 3.15). Таким образом, нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, обладающие мезопористой кристаллической структурой (проба ТСС-1), имеют более высокую ФКА по сравнению с нанопористыми частицами, характеризующимися наличием связи Si-O-Ti (пробы МЖШ-1).

Визуальная оценка изменения окраски МС на поверхности бетонных образцов, содержащих 2,0% МЖШ-1, P25 и бездобавочного состава в процессе облучения ультрафиолетовым и видимым светом приведена на рисунке 6.4. При изготовлении данных составов бетона использовался белый цемент марки 600 ООО «Стройторг+» (табл. 2.1, 2.2).

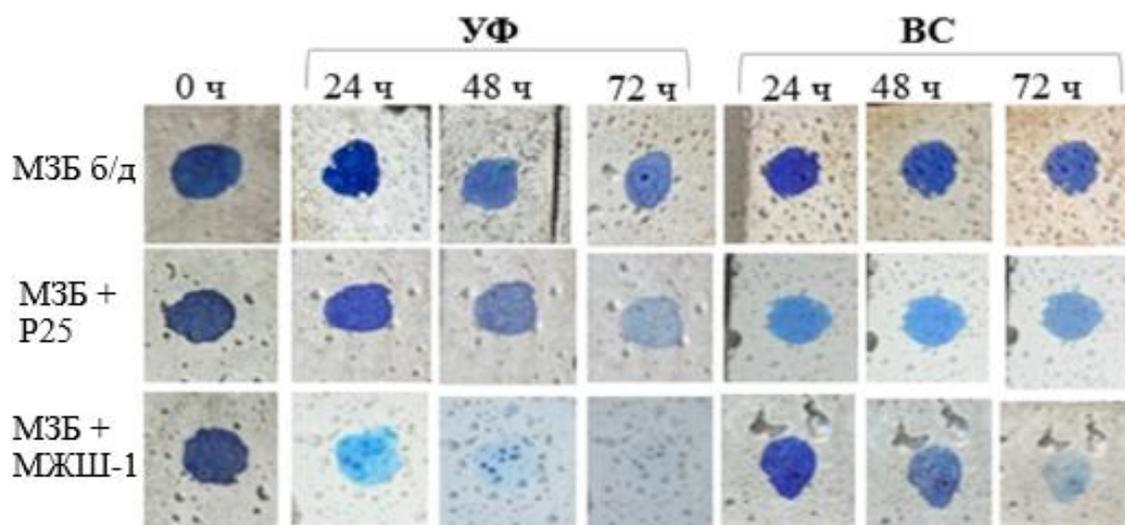


Рисунок 6.4 – Изменение интенсивности окраски МС на поверхности бетонных образцов при облучении УФ и ВС

Степень разложения МС на поверхности цементного камня в зависимости от количества $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (проба ТСС-2, $S_{\text{уд.}} - 38 \text{ м}^2/\text{г}$) приведена на рисунке 6.5.

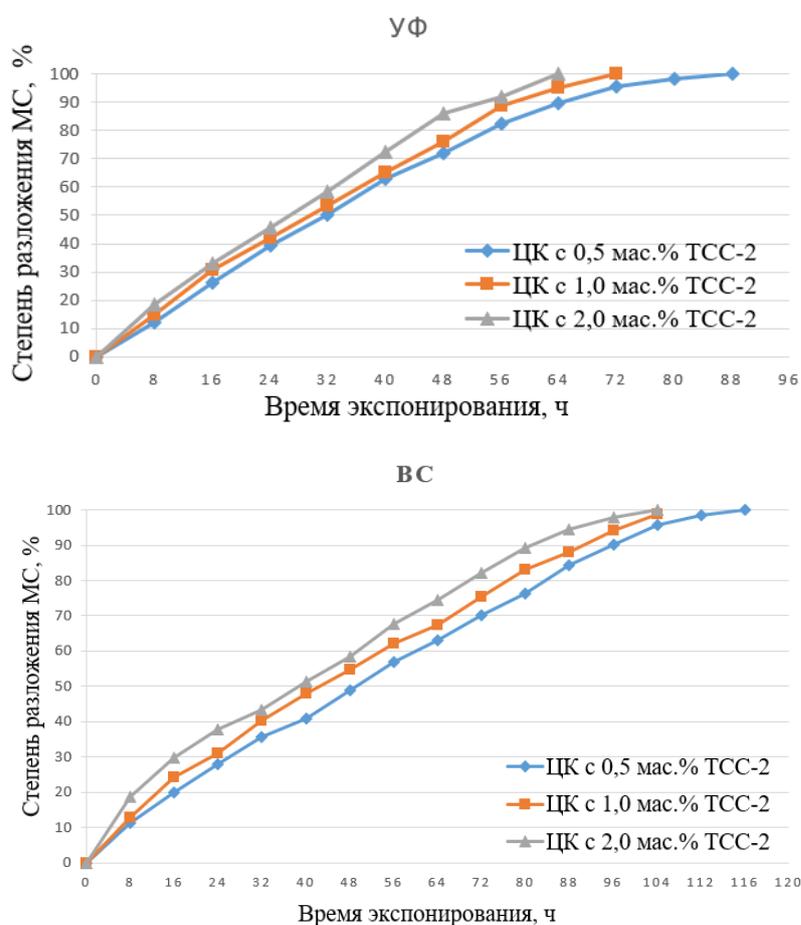


Рисунок 6.5 – Изменение степени разложения МС при воздействии УФ и ВС в зависимости от содержания нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ($S_{\text{уд.}} - 38 \text{ м}^2/\text{г}$)

Из приведенных на рисунке 6.5 данных видно, что с увеличением количества добавки от 0,5 до 2,0 мас.% способность цементного камня к самоочищению при воздействии УФ увеличивается. МС на поверхности образца, содержащего 0,5, 1,0 и 2,0 мас.% ТСС-2 полностью обесцветился через 88, 72 и 64 часа. При воздействии видимым светом скорость разложения МС растет при содержании пробы ТСС-2 от 0,5 до 1,0%, дальнейшее увеличение содержания добавки до 2,0 мас.% не повлияло на скорость разложения МС. Полное обесцвечивание поверхности зафиксировано через 116, 104 и 104 часа, соответственно.

Влияние количества TiO_2-SiO_2 порошков, обладающих высокой удельной поверхностью (проба МЖШ-4, $S_{уд.} - 307 \text{ м}^2/\text{г}$), на способность к самоочищению поверхности цементного камня приведено на рисунке 6.6.

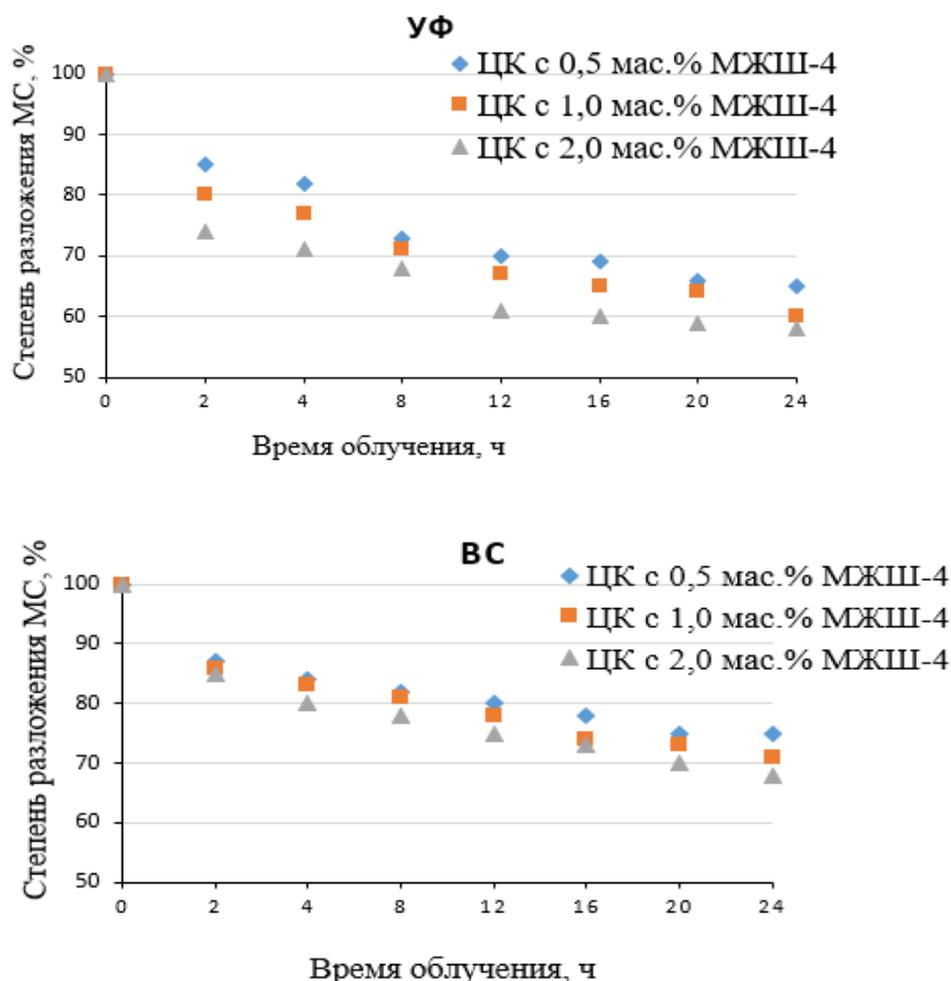


Рисунок 6.6 – Изменение степени разложения МС при воздействии УФ и ВС в зависимости от количества нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 ($S_{уд.} - 307 \text{ м}^2/\text{г}$)

Из данных, приведенных на рисунке 6.6 видно, что способность цементного камня к самоочищению с увеличением количества добавки с

высокой удельной поверхностью от 0,5 до 2,0 мас.% практически не изменяется. Анализ скорости разложения МС на поверхности в течение 24 часов при облучении УФ и ВС показал, что наиболее выраженное изменение интенсивности окраски МС произошло в первые 2 часа облучения, независимо от источника освещения. При этом изменение интенсивности окраски МС от исходного составило 15-25% под УФ светом, 13-14% под воздействием ВС, при содержании добавки 0,5-2,0 мас.%. Но после 24 часов выдержки разница между образцами, содержащими 0,5-2,0% добавки $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, была незначительной, вследствие ее высокой реакционной активности, вызванной большой удельной поверхностью. Помимо этого, большое влияние оказывает равномерность распределения добавки в цементном тесте. Как было определено ранее (рис. 5.10), при использовании добавки МЖШ-4 до 0,5 мас.% отмечено равномерное распределение нанопористых частиц, при использовании добавки в большем количестве (до 2,0 мас.%) отмечена агломерация наночастиц TiO_2 , что и привело к снижению фотокаталитической активности. Полная деструкция МС произошла после 72 часов воздействия УФ-светом и через 96 часов воздействия ВС, независимо от количества вводимой добавки.

Таким образом, для придания цементному камню способности к самоочищению достаточно вводить $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в количестве не более 0,5 мас.% для проб с высокой $S_{\text{уд}}$ (183-553 $\text{м}^2/\text{г}$) и до 1,0 мас.% с $S_{\text{уд}}$ 14-183 $\text{м}^2/\text{г}$.

6.2. Определение способности к самоочищению поверхности методом измерения краевого угла смачивания

Для изучения краевого угла смачивания (КУС) были изготовлены мелкозернистые бетоны, модифицированные нанопористыми частицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, обладающими различной структурой и удельной поверхностью. В эксперименте использовались: проба ТСС-1 в количестве 1,0% (по массе цемента) и пробы ТСС-1, МЖШ-4 в количестве 2,0% (по массе цемента).

Определена способность к самоочищению поверхности МЗБ, содержащего нанокompозиты $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в соответствии с требованиями ГОСТ 57255-2016 «Бетоны фотокаталитически активные самоочищающиеся» измерением контактного угла смачивания. Угол смачивания (краевой угол смачивания, или контактный угол) водой или другой жидкостью является основным измеряемым макроскопическим параметром при исследовании гидрофильности/гидрофобности поверхности материала и ее изменения при облучении светом. Величина контактного угла в ходе обработки материала УФ светом характеризует способность его поверхности к фотоиндуцированному гидрофильному переходу [310]. В соответствии с ГОСТ 57255, эффективность

самоочищающей способности фотокаталитического бетона оценивается по времени достижения окончательного контактного угла смачивания после начала облучения. За окончательный угол смачивания принимается средний результат трех последовательных измерений, коэффициент вариации которых не превышает 10%.

Кинетические кривые фотоиндуцированного изменения угла смачивания в процессе облучения ультрафиолетовым светом, для составов МЗБ, содержащих пробы ТСС-1 и МЖШ-4 в количестве 2,0%, приведены на рисунке 6.7.

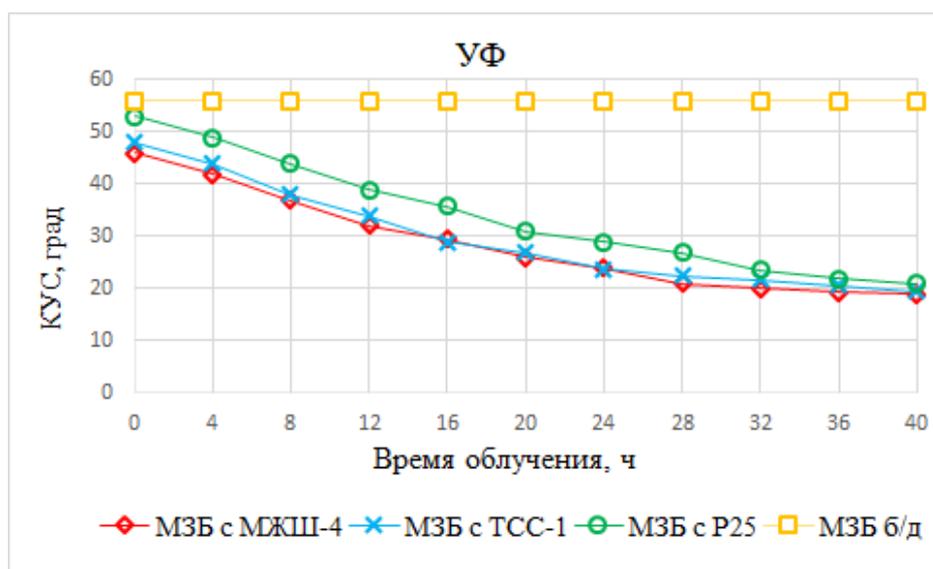


Рисунок 6.7 – Изменение контактного угла смачивания на поверхности МЗБ при воздействии УФ светом

На приведенном рисунке видно, что начальный угол смачивания водой на поверхности бетона, содержащего 2,0% P25, ТСС-1, МЖШ-4 и б/д, составляет 56°, 53°, 48° и 46°, соответственно. Это указывает на то, что поверхность бетонов является гидрофильной (угол смачивания составляет от 30 до 90°).

В процессе облучения УФ светом происходит уменьшение краевого угла смачивания для бетонов, содержащих нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и диоксид титана P25. Это связано с тем, что в результате фотооблучения поверхности бетона, модифицированного титаносодержащей добавкой, происходит изменение поверхностной энергии и запускаются процессы фотостимулированной адсорбции и фотокатализа [312]. Изменение поверхностной энергии в данном случае — это уменьшение поверхностного натяжения капли воды в результате фотокаталитического разложения олеиновой кислоты на поверхности (а также за счет адсорбции молекул воды и углекислого газа). Помимо этого, диоксид титана поглощает излучение ультрафиолетового и

видимого света, вызывая реакцию образования поверхностных ОН-групп, что приводит к увеличению гидрофильности поверхности [303]. Уменьшение значения начального КУС после облучения поверхности модифицированных бетонов УФ светом подтверждает самоочищающиеся свойства, демонстрируя развитие фотоиндуцированной гидрофильности покрытий.

Для МЗБ, модифицированного пробой ТСС-1, МЖШ-4 и коммерческим диоксидом титана P25 окончательный угол смачивания был достигнут через 28, 32 и 40 часов облучения ультрафиолетовым светом, соответственно. Значение окончательного краевого угла смачивания, которое они приняли за указанное время, составило 24,4°, 21,7° и 22,2°, соответственно. Данные значения КУС относятся к супергидрофильным (менее 30°). Для бездобавочного состава значение начального КУС является стабильным и не изменяется в результате облучения УФ светом.

Результаты определения способности поверхности бетонов к самоочищению по времени достижения окончательного контактного угла смачивания (ГОСТ Р 57255-2016) коррелируют с результатами удаления метиленового синего: бетон содержащий нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ проявляет более высокую способность к самоочищению по сравнению с коммерческим фотокатализатором Degusa P25.

Помимо этого, методом измерения краевого угла смачивания определяли скорость смачивания поверхности МЗБ водой. Для этого на поверхность МЗБ, обработанной олеиновой кислотой, наносили каплю дистиллированной воды и фиксировали изменение значения КУС в процессе облучения УФ и ВС до достижения угла смачивания менее 5° (рис. 6.8).

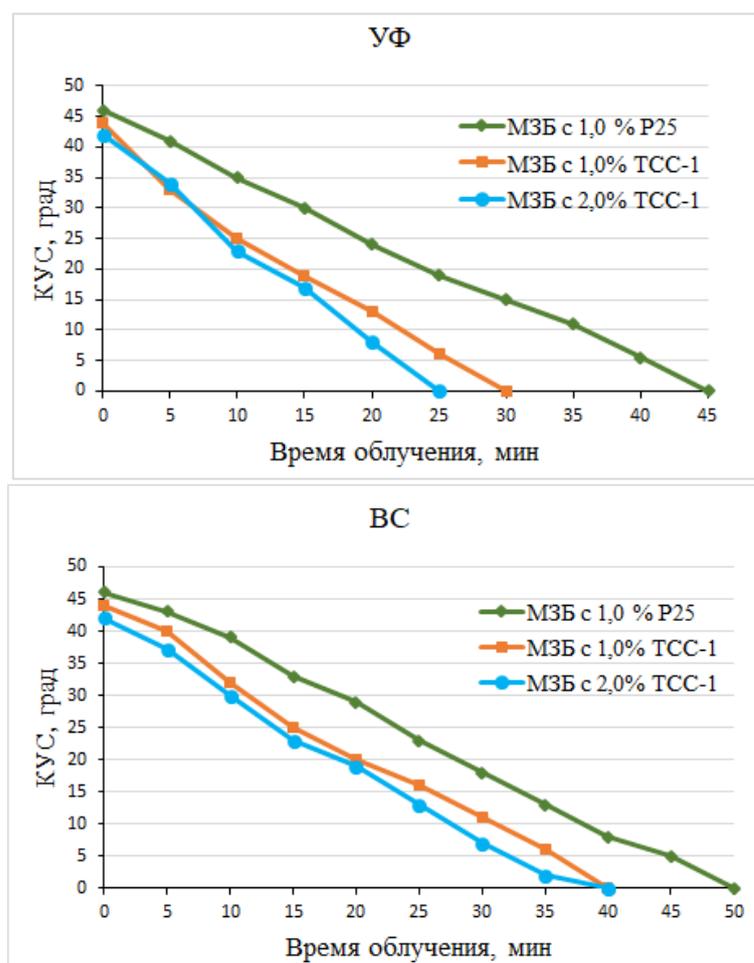


Рисунок 6.8 – Кинетика изменения краевого угла смачивания в зависимости от количества нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в составе бетонной смеси

Из приведенных данных видно, что контактный угол смачивания достигает значения менее 5° за 25–30 мин при воздействии УФ-излучения и за 40 мин при воздействии видимым светом. Поверхность МЗБ, модифицированного $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошками, обладает более высокими смачивающимися свойствами, по сравнению с составом, содержащим коммерческий диоксид титана P25, время достижения угла менее 5° для которого составило 45 мин при УФ и 50 мин при облучении ВС. Более высокая скорость растекания капли воды МЗБ, содержащего добавку $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, позволит быстрее смывать грязь с поверхности, по сравнению с бетоном с коммерческим фотокатализатором Degussa P25. По данным работы [313], время достижения угла смачивания менее 5° для отделочного слоя МЗБ, содержащего 0,3 мас.% добавки анатаза ($S_{\text{уд.}} - 54 \text{ м}^2/\text{г}$), модифицированного супепластификатором С-3 в ультразвуковом механоактиваторе в соотношении 1:1, составило 60 минут под УФ светом. Это доказывает преимущество применения нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ перед TiO_2 в качестве фотокаталитической добавки в составе бетона.

С увеличением содержания добавки от 1,0-2,0% скорость достижения КУС менее 5° увеличилась всего на 5 минут, при обработке УФ, а при ВС не изменилась, что говорит о равномерном распределении нанокompозита в объеме бетонной матрицы и его высокой реакционной способности.

Таким образом, проведенные исследования показали, что, несмотря на различия нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в химическом, фазовом составе, удельной поверхности и морфологии, все исследуемые нанопористые частицы (пробы ТСС-1, АНР-3, МЖШ-1, МЖШ-2, МЖШ-4) проявляют более высокую ФКА в составе цементного композита под воздействием видимого света, по сравнению с коммерческим фотокатализатором P25. Полученные результаты подтверждают возможность практического применения нанокompозитов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с целью создания строительных материалов, обладающих способностью к самоочищению как при УФ, так и при ВС.

Выводы главы 6

1. Установлен прямолинейный характер зависимости между фотокаталитической активностью нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и самоочищающейся способностью поверхности цементного камня. Определено, что наиболее высокой степенью самоочищения под УФ и ВС обладают цементные композиты, модифицированные нанопористыми частицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с мезопористой кристаллической структурой (проба ТСС-1) и характеризующиеся наличием связи Si-O-Ti (пробы МЖШ-1, МЖШ-2, МЖШ-4).

2. Определено влияние количества нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на способность к самоочищению цементного камня. Для придания цементному камню способности к самоочищению достаточно вводить $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в количестве не более 0,5 мас.% для проб с высокой удельной поверхностью ($S_{\text{уд}}$ более 183-553 $\text{м}^2/\text{г}$) и до 1,0 мас.% с $S_{\text{уд}}$ 14-183 $\text{м}^2/\text{г}$. Использование нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с удельной поверхностью 183-553 $\text{м}^2/\text{г}$ более 0,5 мас.% не приводит к повышению самоочищающейся способности цементного композита из-за неравномерного распределения и агломерации частиц в структуре цементного теста. При использовании $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с удельной поверхностью 14-183 $\text{м}^2/\text{г}$ более 1 мас.% также не наблюдается значительного повышения способности к самоочищению, поэтому является экономически нецелесообразным.

3. При содержании добавки в количестве 1,0 мас.% деградация органического красителя на поверхности цементного камня, содержащего $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, составила 100% через 34-40 часов обработки УФ светом и через 44-48 часов обработки ВС. Способность к самоочищению цементного камня, содержащего исследуемые нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, превзошла коммерческий диоксид титана Degussa P25 на 40-65% при УФ свете и на 83-100% при ВС. Это доказывает возможность применения нанодисперсных частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в составе цементного камня в регионах с малым количеством солнечных дней.

4. Измерение значения краевого угла смачивания поверхности бетона, загрязненного олеиновой кислотой до и после облучения УФ светом, показало, что применение титаносиликатного порошка в составе МЗБ привело к развитию фотоиндуцированной супергидрофильности поверхности (переходу поверхности от гидрофильной к супергидрофильной под воздействием света).

Установлено, что время достижения окончательного угла смачивания при воздействии УФ для бетона, модифицированного нанопористыми частицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, составило 28-32ч, для МЗБ с коммерческим диоксидом титана P25 - 36ч. Для бездобавочного состава значение начального КУС является стабильным и не изменяется в результате облучения УФ светом.

5. Определено, что скорость растекания капли (достижение угла смачивания водой менее 5°) на поверхности бетона, модифицированного TiO_2 - SiO_2 , достигается быстрее, по сравнению с бездобавочным составом, как под воздействием УФ, так и ВС. Это также доказывает, что поверхность модифицированного МЗБ обладает более высокими смачивающимися свойствами, что позволит быстрее удалять остатки органических загрязнений с поверхности.

ГЛАВА 7. ИЗУЧЕНИЕ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА, СОДЕРЖАЩЕГО ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ ДОБАВКУ TiO_2-SiO_2

На основе разработанных цементных композитов с частицами TiO_2-SiO_2 , обладающих улучшенными строительно-техническими и фотокаталитическими свойствами, были подобраны составы мелкозернистого бетона (МЗБ).

В качестве добавок, способствующих получению бетонов с улучшенными свойствами и самоочищающейся поверхностью, была использована фотокаталитическая добавка, являющаяся отходом производства титаносиликатного сорбента, обладающая наиболее высокой фотокаталитической активностью, с удельной поверхностью $50 \text{ м}^2/\text{г}$, фазовый состав которой представлен слабораскристаллизованным иванюкитом.

Ранее было установлено, что оптимальное количество данной добавки в составе цементного теста составляет $1,0 \text{ мас.}\%$. При таком содержании достигается максимальная прочность и цементный камень обладает наиболее высокой способностью к самоочищению. Однако при введении добавок в состав бетона их оптимальное количество может измениться, поскольку с присутствием заполнителя изменяются физические параметры смеси.

В данной главе приведены основные технико-эксплуатационные и самоочищающиеся свойства МЗБ, модифицированного титаносиликатной добавкой, такие как водопоглощение, стойкость к истиранию, морозостойкость, прочности при изгибе и при сжатии, время достижения окончательного КУС. На разработанные составы бетонных смесей, модифицированных фотокаталитической добавкой, получены патенты [19, 20].

Для определения основных свойств бетона по методике, описанной в главе 2 (п. 2.2.1), готовили серию образцов, которые твердели во влажных условиях в течение 3, 28, 180 и 360 суток. Содержание добавки в смеси изменялось от $0,23-1,15 \text{ мас.}\%$ ($1,0 - 5,0\%$ от массы цемента). Исходя из ранее полученных данных (рис. 4.11), с целью равномерного распределения добавки в объеме цементной матрицы и снижения водопотребности смеси, фотокаталитическую добавку вводили в состав бетонной смеси совместно с СП на последней стадии перемешивания. Влияние добавки на прочностные свойства МЗБ представлено в табл. 7.1.

Из полученных данных видно, что введение фотокаталитической добавки в состав цементного раствора способствует повышению прочности МЗБ как на ранних сроках твердения (3 сут), так и на более поздних (28 суток). Наибольший прирост прочности при сжатии МЗБ через 28 суток твердения наблюдается при содержании добавки в количестве $1,0-2,0\%$ (по массе цемента) - $44-51\%$. Для данных составов бетона представлены результаты испытаний на более поздних

сроках твердения (180 и 360 суток), прочность на сжатие которых увеличилась относительно контрольного состава на 35-44% и 22-44%, соответственно. Такой значительный рост прочности на поздних сроках твердения бетона обусловлен, во-первых, высокой пуццолановой активностью SiO_2 [101, 149], а во-вторых действием TiO_2 , который препятствует появлению и расширению трещин, способствует снижению общей пористости, среднего размера пор и общего объема пор [79, 69, 92], что приводит к уплотнению и упрочнению структуры бетона [87].

Таблица 7.1 – Влияние фотокаталитической добавки на прочностные свойства бетона

Содержание		В/Ц	Прочность при изгибе через ... сут, МПа		Прочность при сжатии через ... сут, МПа			
ТСС-1, %	СП, мас. %		3	28	3	28	180	360
-	-	0,45	5,8	6,9	26,3	47,7	55,2	65,5
1,0	0,80	0,42	7,2 (+24)	8,6 (+25)	43,8 (+67)	68,5 (+44)	74,8 (+35)	80,0 (+22)
2,0	1,10	0,42	6,7 (+15)	8,7 (+26)	46,0 (+75)	72,2 (+51)	79,4 (+44)	94,2 (+44)
3,0	1,10	0,42	6,9 (+19)	8,2 (+19)	45,5 (+73)	65,7 (+38)	-	-
5,0	1,30	0,43	6,0 (+3)	7,6 (+10)	35,2 (+34)	58,4 (+22)	-	-

Для разработанных составов фотокаталитически активного мелкозернистого бетона определены его технико-эксплуатационные характеристики. Оценка водопоглощения бетона, модифицированного титаносиликатной добавкой, проводилась в соответствии с требованиями ГОСТ 12730.3-2020 «Бетоны. Методы определения водопоглощения». Для проведения испытаний готовили образцы-балочки размерами 40х40х160 мм. Испытание образцов проводили в возрасте марочной прочности. Образцы, высушенные до постоянной массы, помещали в емкость с водой, уровень воды в емкости был выше верхней грани образца примерно на 50 мм, температура воды в емкости $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. Образцы взвешивали через каждые 24 ч. Испытание проводили до тех пор, пока разница между текущим и предыдущим результатом составила менее 0,1%. Определение водопоглощения по массе вычисляли с погрешностью до 0,1% по формуле:

$$W_M = \frac{m_b - m_c}{m_c} * 100, \quad (7.1)$$

где m_b – масса насыщенного образца, г; m_c – масса сухого образца, г.

Исследование высушенных до постоянной и далее массы насыщенных водой образцов показало, что введение в состав бетона фотокаталитической

добавки снижает водопоглощение (открытую пористость) МЗБ. Водопоглощение по массе контрольного состава - 3,53%, модифицированного 1-2 мас.% добавки составило 2,39-2,42%. Снижение водопоглощения бетонных образцов, модифицированных добавкой, скорей всего обусловлено тем, что нан уменьшают количество капиллярных пор в бетоне. Полученные результаты согласуются с прочностью на сжатие, чем выше показатель прочности, тем меньше водопоглощение.

Истираемость МЗБ определяли в соответствии требованиям ГОСТ 13087-2018 «Бетоны. Методы определения истираемости». Испытания проводили на круге истирания, на образцах кубах с ребром 70 мм в возрасте марочной прочности. Проведенные испытания показали, что МЗБ, содержащий титаносиликатную добавку, показал меньшую глубину износа и потерю массы по сравнению с контрольной смесью. Истираемость бетонного камня по изменению массы контрольного состава составила 0,64 г/см², для состава 1-2 мас.% добавки - 0,43-0,45 г/см², что соответствует марке G1. Среднее значение истираемости по изменению высоты для контрольных образцов - 0,23 мм, с добавкой составило 0,15-0,16 мм, что соответствует марке А1,5. Данные марки по истираемости характеризуют бетон, модифицированный титаносиликатной добавкой, как износостойкий материал.

Морозостойкость бетонных образцов определяли ускоренным вторым методом в соответствии с ГОСТ 10060-2012. Данный метод распространяется на все виды бетонов, кроме бетонов дорожных и аэродромных покрытий и бетонов конструкций, эксплуатирующихся при действии минерализованной воды, и легких бетонов марок по средней плотности менее D1500. Для определения морозостойкости готовили образцы-балочки размерами 40x40x160 мм, которые после 28-ми суток твердения подвергали попеременному замораживанию и оттаиванию по режиму: 3 часа замораживания, 3 часа оттаивания. Контрольные образцы бетона перед испытанием на прочность, а основные образцы перед замораживанием насыщали 5 %-ным водным раствором хлорида натрия. Для насыщения образцы погружали в раствор хлорида натрия на 1/3 их высоты на 24 ч, затем уровень раствора NaCl повышали до 2/3 высоты образцов и выдерживали в таком состоянии еще 24 ч, после чего образцы полностью погружали в раствор на 48 ч так, чтобы уровень жидкости был выше верхней грани образцов не менее чем на 20 мм. Образцы после насыщения подвергали испытаниям на замораживание и оттаивание по режиму: 3 часа замораживания при температуре минус (18 ± 2)°С, 3 часа оттаивания в растворе хлорида натрия при температуре (20 ± 2)°С. Согласно требованиям ГОСТ 10060-2012 морозостойкость бетона характеризуется наибольшим числом циклов попеременного замораживания и оттаивания, которое способны выдержать

образцы без снижения предела прочности на сжатие более чем на 5% и без потери в массе более чем 3%.

Выполненные экспериментальные исследования показали, что бетонные образцы, содержащие 1-2 мас.% титаносиликатной добавки и 0,8-1,1 мас.% СП, выдержали 75-110 циклов попеременного замораживания и оттаивания без потери прочности, в то время как, контрольный образец выдержал 30 циклов (табл.7.2). В соответствии с ГОСТ 10060-2012 «БЕТОНЫ. Методы определения морозостойкости» образцы с 1 и 2 мас.% фотокаталитической добавки по морозостойкости соответствуют марке F₁400, контрольный состав соответствует марке F₁100. Марка F₁400 относится к материалам с высокой морозоустойчивостью. Статистическая обработка результатов испытаний на морозостойкость представлена в Приложении 7.

Результаты исследования технологических и эксплуатационных характеристик мелкозернистого бетона и оценка соответствия их требованиям соответствующих ГОСТов приведены в таблице 7.2.

Таблица 7.2 – Техничко-эксплуатационные характеристики фотокаталитически активного МЗБ

Свойства МЗБ	Количество фотокаталитической добавки, % от массы цемента			Требования ГОСТ
	0	1,0	2,0	
Потеря абразивной массы, г/см ²	0,64	0,45	0,43	не более 0,7 г/см ² для G1 по ГОСТ 13087-2018
Абразивная глубина износа, мм	0,23	0,16	0,15	менее 0,3 мм для А1,5 по ГОСТ 13087-2018
Морозостойкость, циклов	30	75	110	от 20-30 циклов для F ₁ 150, от 75-110 для F ₁ 400 по ГОСТ 10060-2012
Водопоглощение по массе, %	3,53	2,42	2,39	не нормируется, ГОСТ 12730.3-2020
Прочность при сжатии, 28 сут, МПа	48,7	70,2	72,1	не менее 65,48 МПа для В50, и не менее 72,03 МПа для В55 по ГОСТ 10180-2012, ГОСТ 18105-2018
Прочность при изгибе 28 сут, МПа	7,7	8,2	8,7	не менее 7,86 МПа для В _{тб} 6,0 по ГОСТ 10180-2012
Способность к самоочищению, ч	КУС не изменяется	30	28	не более 80 ч ГОСТ Р 57255-2016

Проведенные исследования показали, что МЗБ, содержащий фотокаталитическую добавку, обладает более высокими показателями прочности и долговечности, меньшей истираемостью и водопоглощением, повышенной морозостойкостью, по сравнению с контрольным составом. Введение фотокаталитической добавки, представленной отходом производства титаносиликатного сорбента, в количестве 1-2% (от массы цемента) привело к увеличению прочности бетона при сжатии на 44-48%, уменьшению водопоглощения на 31-32%, уменьшению глубины износа и потери массы на 30-32%, повышению морозостойкости на 3 марки, по сравнению с МЗБ, не содержащим добавку. Улучшение прочностных и технико-эксплуатационных характеристик обусловлено тем, что TiO_2-SiO_2 уменьшают количество капиллярных пор в цементных композитах, что приводит к уплотнению и упрочнению материала [69, 92]. Улучшение морозостойкости цементных композитов за счет наличия в их составе нано- SiO_2 и нано- TiO_2 доказано авторами работ [121, 177, 178].

Таким образом, разработанные составы МЗБ, содержащие 1,0 и 2,0% (по массе цемента) фотокаталитической добавки, обладают улучшенными строительно-техническими и специальными свойствами: соответствуют по прочности при сжатии классам В45-В50, при изгибе - классу $B_{cb}6,0$, маркам по истираемости G1 (потери по массе), A1,5 (потери по высоте), по морозостойкости F₁400. Полученная марка по морозостойкости F₁400 соответствует высокой степени морозоустойчивости, применяемой в северных районах с промерзанием грунта в несколько слоев. Данные марки по истираемости характеризуют бетон как износостойкий материал. Показатели прочности характеризуют бетон как высокопрочный, что позволяет использовать его для возведения конструкций, испытывающих постоянные нагрузки в агрессивной среде, в условиях высокой влажности и мороза. Разработанные составы бетона способны обеспечить долговечность конструкций и высокую надежность в течение всего срока эксплуатации.

Выводы главы 7

1. Обоснована возможность создания мелкозернистых бетонов с улучшенными физико-механическими свойствами и самоочищающейся поверхностью за счет использования фотокаталитической добавки, являющейся техногенным отходом производства и эксплуатации титаносиликатного сорбента. Определено, что с целью получения мелкозернистых бетонов, обладающих улучшенными прочностными характеристиками, наиболее эффективно использовать фотокаталитическую добавку в количестве 1,0-2,0% (по массе цемента) при введении ее в состав бетона совместно с СП (0,8-1,1% по массе цемента) для равномерного распределения нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 .

2. Введение 1,0-2,0% фотокаталитической добавки в состав МЗБ способствует повышению прочности при сжатии на 44-48%, при изгибе на 6-13%, морозостойкости на 3 марки, снижению водопоглощения на 31-32%, истираемости на 31-32%. Способность к самоочищению, оцененная по времени достижения окончательного контактного угла смачивания, составляет 28-30 часов. Разработанные составы мелкозернистого бетона, модифицированного добавкой, соответствуют по прочности при сжатии марке В45-В55, при изгибе $B_{cb}6,0$, по истираемости G1 (потери по массе), A1,5 (потери по высоте), по морозостойкости F400 и являются фотокаталитически активными самоочищающимися.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Изучены состав и свойства нанокompозитов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, являющихся отходами производства титаносиликатного сорбента, а также синтезированных с использованием кремнийсодержащих остатков выщелачивания магнезиально-железистого шлака и отходов обогащения апатито-нефелиновых руд. Определено, что в зависимости от сырья и способов получения $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, их состав и свойства изменяются в широких пределах: содержание TiO_2 от 26,5 до 72,9 мас.%, SiO_2 от 18,3 до 48,3 мас.%; фазовый состав представлен как синтетическими титаносиликатами, так и аморфными фазами TiO_2 и SiO_2 , сочетаниями кристаллической фазы TiO_2 в виде анатаза либо рутила и аморфным SiO_2 . Полученные нанокompозиты относятся к мезопористым порошкам с размерами пор в диаметре 2,68-13,30 нм, их удельная поверхность варьируется от 14 до 553 м²/г, также они отличаются морфологией частиц, наличием связи Si-O-Ti.

2. Определено, что все исследуемые $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошки проявляют фотокаталитическую активность под воздействием не только ультрафиолетового, но и видимого света, которая зависит от степени кристалличности, наличия связи Si-O-Ti, химического, фазового, гранулометрического составов. Однако, образцы с высокой удельной поверхностью (более 300 м²/г) проявляют ФКА только после УЗД в присутствии ПАВ. Установлено, что все исследуемые $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, проявляют более высокую ФКА в реакции разложения органического красителя под воздействием ВС, по сравнению с коммерческим фотокатализатором (Degussa P25). Фотокаталитическая активность $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошков в зависимости от структуры понижается в следующей последовательности: кристаллическая фаза TiO_2 и SiO_2 → анатаз и аморфный кремнезем → аморфные фазы TiO_2 и SiO_2 → рутил и аморфный кремнезем.

3. Обосновано и экспериментально подтверждено использование нанокompозитов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в качестве добавки фотокаталитического и структурирующего действия в цементные композиты. Доказана деструкция загрязняющих веществ метиленового синего и олеиновой кислоты, нанесенных на поверхность модифицированного цементного камня $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ под воздействием УФ и ВС. Определено, что для получения самоочищающихся фотокаталитически активных поверхностей, достаточно вводить в цементный раствор 0,5-2,0 мас.% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, при такой дозировке полное разложение МС на поверхности цементного камня под воздействием УФ наступает через 34-40 часов, при ВС через 44-48 часов, время достижения окончательного контактного угла смачивания на поверхности, модифицированного бетона, загрязненной олеиновой кислотой составляет 28-32 ч. Разработанный фотокаталитический

бетон по способности к самоочищению превосходит бетон с P25, как в ультрафиолетовой, так и видимой области спектра.

4. Выявлен характер влияния нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на физико-химические и физико-механические свойства цементного теста. Все исследуемые $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошки ускоряют гидратацию и повышают прочность цементного камня. Эффективность применения $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ зависит от их состава, свойств, количества и способа введения в состав цементного композита. Определено, что оптимальное содержание $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в составе цементной композиции с удельной поверхностью до $300 \text{ м}^2/\text{г}$ должно составлять 0,5-2,0 мас.%, а с удельной поверхностью выше $300 \text{ м}^2/\text{г}$ – не более 0,5 мас.%. Для равномерного распределения в объеме цементной матрицы нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с удельной поверхностью более $300 \text{ м}^2/\text{г}$ необходимо подвергать ультразвуковому диспергированию в присутствии поверхностно активных веществ или вводить совместно с суперпластификатором при одновременном снижении водоцементного отношения.

5. Установлено, что исследуемые нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ играют роль модификатора, ускоряющего процессы фазо- и структурообразования цементного камня. Определено, что присутствие добавки в составе цементной матрицы способствует дополнительному образованию гидросиликатов кальция, преимущественно, низкоосновных, уменьшению количества портландита, что приводит к снижению дефектности структуры и повышению плотности цементного камня, тем самым обеспечивая более высокие показатели прочности.

6. Разработаны составы фотокаталитически активных самоочищающихся мелкозернистых бетонов с улучшенными технико-эксплуатационными свойствами на основе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ добавок. Полученные бетоны испытаны на соответствие требованиям ГОСТ с использованием аттестованного оборудования и соответствуют по прочности при сжатии классам В45-В50, при изгибе классу $B_{\text{иб}}6,0$, маркам по истираемости по изменению массы G1 и по изменению высоты A1,5, по морозостойкости F₁₄₀₀; время достижения окончательного контактного угла смачивания - 28-30 часов. По результатам комплексных испытаний бетона, содержащего титаносиликатную добавку, он характеризуется как фотокаталитически активный, высокопрочный, износостойкий строительный материал, с высокой морозоустойчивостью. Отмечено увеличение прочности при сжатии на 44-48%, при изгибе на 6-13%, морозостойкости на 3 марки, снижение водопоглощения на 32%, истираемости на 32%, по сравнению с бетоном, не содержащим добавки.

7. Исследуемые нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, являющиеся отходами производства (ТСС) или полученные с использованием техногенного сырья

Кольского полуострова (АНР, МЖШ), могут применяться в качестве добавок для получения композиционных строительных материалов с самоочищающейся поверхностью и улучшенными технико-эксплуатационными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Yang, Ch. Chen, H. Ji, W. Ma, J. Zhao, Mechanism of TiO₂-assisted photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation: photoelectrocatalytic study by TiO₂-film electrodes // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109 (46). – P. 21900-21907. URL: <https://doi.org/10.1021/jp0540914>
2. Coles M.P, Lugmair C.G., Terry K. W., Tilley T. D. Titania-silica materials from the molecular precursor Ti[OSi(O^tBu)₃]₄: Selective epoxidation catalysts M. P. Coles // *Chemistry of Materials.* – 2000. – V. 12. – P. 122-131.
3. Nilchia A., Janitabar-Darzia S., Mahjoubb A.R., Rasouli-Garmarodia S. New TiO₂/SiO₂ nanocomposites – Phase transformations and photocatalytic studies // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2010. – V. 361. – P. 25-30. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.03.006
4. Balachandran K., Venckatesh R., R.Sivaraj, Rajiv P. TiO₂ nanoparticles versus TiO₂-SiO₂ nanocomposites: A comparative study of photo catalysis on acid red 88 // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* –2014. – V. 128. – P. 468-474. DOI:10.1016/j.saa.2014.02.127
5. Sikora P., Cendrowski K., Markowska-Szczupak A., Horszczaruk E., Mijowska E. The effects of silica/titania nanocomposite on the mechanical and bactericidal properties of cement mortars // *Constr. Build. Mater.* – 2017. – V. 150. – P. 738-746. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.06.054
6. Karthikeyan B., Dhinakaran G. Influence of ultrafine TiO₂ and silica fume on performance of unreinforced and fiber reinforced concrete // *Construct. Build. Mater.* – 2018. – V. 161. – P. 570-576. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.133>
7. Sadeghnejad M., Shafabakhsh G. Use of Nano SiO₂ and Nano TiO₂ to improve the mechanical behavior of stone mastic asphalt mixtures // *Constr. Build. Mater.* – 2017. – V. 157. – P. 965-974. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.09.163
8. 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. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-770-5-16-21>
9. Rao S., Silva P., J. de Brit Experimental study of the mechanical properties and durability of self-compacting mortars with nano materials (SiO₂ and TiO₂) // *Construction and Building Materials.* – 2015. – V. 96. – P. 508-517. DOI: doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.049

10. Jingge R., Yuanming L., Jianqiang G. Exploring the influence of SiO₂ and TiO₂ nanoparticles on the mechanical properties of concrete // *Construction and Building Materials*. – 2018. – V. 175. – P. 277-285.

11. Hendrix Y., Lazaro A., Yu Q., Brouwers J. Titania-silica composites: a review on the photocatalytic activity and synthesis methods // *World J. Nano Sci. Eng.* – 2015. – V. 5. – P. 161-177. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2015.54018>

12. Gupta S.M., Tripathi M. A review of TiO₂ nanoparticles // *Chin. Sci. Bull.* – 2011. – V. 56. – P. 1639-1657. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4476-1>

13. Тюкавкина В.В., Герасимова Л.Г., Цырятьева А.В. Эффективность использования титаносиликатных порошков в цементных композитах // *Международное Аналитическое обозрение «ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие Смеси»*. – 2019. – №2 (55). – С. 2-14.

14. Тюкавкина В.В., Герасимова Л.Г., Цырятьева А.В. Синтетические титаносиликатные добавки для специальных цементных композитов // *Перспективные материалы*. – 2019. – №4. – С.40-48. DOI: 10.30791/1028-978X-2019-4-40-48

15. Shchelokova E.A., Tyukavkina V.V., Tsyryatyeva A.V., Kasikov A.G. Synthesis and characterization of SiO₂-TiO₂ nanoparticles and their effect on the strength of self-cleaning cement composites // *Construction and Building Materials*. – 2021. – V. 283. – P. 122769. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122769>

16. Tyukavkina V.V, Shchelokova E.A., Tsyryatyeva A.V., Kasikov A.G. TiO₂-SiO₂ nanocomposites from technological wastes for self-cleaning cement composition // *Journal of Building Engineering*. – 2021. – V. 44. – P. 102648. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.102648>

17. Tyukavkina V.V., Gerasimova L.G., Tsyryateva A.V. Synthetic titanosilicate additives for special cement composites // *Inorg. Mater. Appl. Res.* – 2019. – V. 5 (10). – P. 1153-1158. URL: <https://doi.org/10.1134/S2075113319050320>

18. Пат. 2 742 785 Российская Федерация, МПК С 04 В 28/04, С 04 В 22/06, С 04 В 40/00 (2006.01). Способ получения цементной композиции / Тюкавкина В.В., Щелокова Е.А., Цырятьева А.В., Касиков А.Г.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. Сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2021136468; заявл. 09.12.2021; опубл. 29.03.2022, Бюл. № 19.

19. Пат. 2 769 178 Российская Федерация, МПК С 04 В 28/04, С 04 В 14/06, С 04 В 24/22, С 04 В 24/24, С 04 В 111/20 (2006.01) Бетонная смесь / Тюкавкина В.В., Цырятьева А.В., Герасимова Л.Г.; Тюкавкина В.В., Цырятьева А.В., Герасимова Л.Г. – № 2021130667; заявл. 20.10. 2021; опубл. 29.03.2022, Бюл. № 10.

20. Пат. 2 775251 Российская Федерация, МПК С 04 В 28/04, С 04 В 22/06, С 04 В 14/06 (2006.01). Бетонная смесь / Тюкавкина В.В., Герасимова Л.Г.,

Цырятьева А.В., Щукина Е.С.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. Сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2021136468; заявл. 09.12.2021; опубл. 29.03.2022, Бюл. № 19.

21. Yang H., Zhu S., Pan N. Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. – V. 92 (5). – P. 3201-3210.

22. Foster H.A., Ditta I.B., Varghese S., Steele A. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2011. – V. 90 (6). – P. 1847-1868.

23. Benedix R., Dehn F., Quaas J., Orgass M. Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials. – 2000. – V. 5. – P. 157-168.

24. Баженов В.К., Червонцева М.А. Эффективность применения фотокаталитических бетонов в городском строительстве // *Вестник МИТУ-МАСИ.* – 2018. – № 3. – С. 27-31.

25. Cassar L., Beeldens A., Pimpinelli N., Guerrini G.L. Photocatalysis of cementitious materials // *International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials.* – 2007. – P. 131-145.

26. Husken G., Hunger M., Brouwers H.J.H. Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification // *Build. Environ.* – 2009. – V. 44 (12). – P. 2463-2474. URL: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.04.010>.

27. Фаликман В.Р., Вайнер А.Я. Фотокаталитические цементные композиты, содержащие мезопористые наночастицы диоксида титана // *Нанотехнологии в строительстве.* – 2014. – Т. 6. – № 1 (6). – С. 14-26.

28. Poon C.S., Cheung E. NO removal efficiency of photocatalytic paving blocks prepared with recycled materials // *Constr. Build. Mater.* – 2007. – V. 21 (8). – P. 1746-1753. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.05.018>

29. Фаликман В.Р., Вайнер А.Я. Фотокаталитически активные строительные материалы с наночастицами диоксида титана – новая концепция улучшения экологии мегаполисов // *Сборник докладов участников круглого стола «Вопросы применения нанотехнологий в строительстве».* – М.: МГСУ. – 2009. – С. 35-49.

30. Chen, J.; Poon, C.-S. Photocatalytic Cementitious Materials: Influence of the Microstructure of Cement Paste on Photocatalytic Pollution Degradation. *Environ. Sci. Technol.* – 2009, 43, 8948-8952. URL: <https://doi.org/10.1021/es902359s>

31. Thota S., Tirukkovalluri S., Bojja S. Visible Light Induced Photocatalytic Degradation of Methyl Red with Codoped Titania // *Journal of Catalysts.* – 2014. 962419. – V. 7. URL: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/962419>

32. Ballari M.M., Yu Q.L., Brouwers H.J.H. Experimental study of the NO and NO₂ degradation by photocatalytically active concrete // *Catal. Today* – 2011. – V. 161 (1). – P. 175-180. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.09.028>
33. Guo M.Z., Chen J., Xia M., Wang T., Poon C.S. Pathways of conversion of nitrogen oxides by nano TiO₂ incorporated in cement-based materials // *Build. Environ.* – 2018. – V. 144. – P. 412-418. URL: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2018.08.056>
34. Wu X., Yin S., Dong Q., Guo C., Li H., Kimura T., Sato T. Synthesis of high visible light active carbon doped TiO₂ photocatalyst by a facile calcination assisted solvothermal method // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2013. – V.142. – P. 450-457.
35. Koci K. Photocatalytic reduction of CO₂ over TiO₂ based catalysts // *Chemical Papers.* – 2008. – V. 62. – P. 1-9. DOI:10.2478/s11696-007-0072-x
36. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. Hoffmann M.R. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis // *Chem. Rev. American Chemical Society.* – 1995. – V. 95(1). – P. 69-96. URL: <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
37. Kashif N., Ouyang F. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂// *J. Environ. Sci.* – 2009. – V. 21. – № 4. – P. 527-533. DOI: 10.1016/s1001-0742(08)62303-7
38. Simons P. Y., Dacheville F. The structure of TiO₂, a high-pressure phase of TiO₂ // *Acta Crystallographica.* – 1967. – V.23 (2). – P. 334-336. DOI:10.1107/S0365110X67002713
39. Kawahara T. A patterned TiO₂(anatase)/TiO₂(rutile) bilayer-type photocatalyst: effect of the anatase/rutile junction on the photocatalytic activity. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2002. – V. 41(15). – P. 2811-2813.
40. Артемьев Ю.М., Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ // СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та. – 1999. – 304 с.
41. Сотникова Л.В., Дудникова Ю.Н., Степанов А.Ю., Бодак К.А., Владимиров А.А., Ларичев Т.А., Манина Т.С., Дягилев Д.В. Фотокаталитическая активность нанокристаллических порошков диоксида титана в реакции фотодеградации водорастворимых красителей // *Южно-сибирский научный вестник.* – 2013. – №1 (3). – С. 47-52.
42. Watson S. et al. The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles // *Chemical Engineering Journal.* – 2003. – V. 95 (1-3). – P. 213-220. DOI:10.1016/S1385-8947(03)00107-4
43. Deng X., Yue Y., Gao Z. Gas-phase photo-oxidation of organic compounds over nanosized TiO₂ photocatalysts by various preparations // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2002. – V. 39 (2). – P. 135-147. DOI:10.1016/S0926-3373(02)00080-2

44. Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases // *Journal of Catalysis*. – 2001. – V. 203 (1). – P. 82-86. DOI:10.1006/jcat.2001.3316
45. Ma B., Li H., Mei J., Li X., Chen F. Effects of nano-TiO₂ on the toughness and durability of cement-based material // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 583106 – 2015. URL: <https://doi.org/10.1155/2015/583106>
46. Cao Y., Li X., Bian Z., Fuhr A., Zhang D., Zhu J. Highly photocatalytic activity of brookite/rutile TiO₂ nanocrystals with semi-embedded structure // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2016. – V. 180. – P. 551-558. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.003>
47. Li Z., Cong S., Xu Y. Sustainable production of acrylic acid: catalytic performance of hydroxyapatites for gas-phase dehydration of lactic acid // *ACS Catal.* – 2014. – V. – 4 (9). P. 3273. DOI:10.1002/cssc.201400134
48. Qian X., Han H., Chen Y., Yuan Y. Sol-gel solvothermal route to synthesize anatase/brookite/rutile TiO₂ nanocomposites with highly photocatalytic activity // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2018. – V. 85. – P. 394-401. URL: <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4544-3>
49. Fischer K., Gawel A., Rosen D., Krause M., Abdul Latif A., Griebel J., Prager A., Schulze A. Low-Temperature Synthesis of Anatase/Rutile/Brookite TiO₂ Nanoparticles on a Polymer Membrane for Photocatalysis // *Catalysts*. – 2017. – V. 7 (7). – P. 209. URL: <https://doi.org/10.3390/catal7070209>
50. Hotchandani S., Kamat P.V. Charge-transfer processes in coupled semiconductor systems. Photochemistry and photoelectrochemistry of the colloidal cadmium sulfide-zinc oxide system // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96. – P. 6834-6839. URL: <https://doi.org/10.1021/j100195a056>
51. Monai M., Montini T., Fornasiero P. Brookite: Nothing New under the Sun? // *Catalysts*. – 2017. – V. 7. – P. 304. DOI:10.3390/catal7100304
52. Ohtani B., Prieto-Mahaney O.O., Li D., Abe R. // *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*. 2010. V. 216. P. 179. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2010.07.024
53. Zhao H., Liu L., Andino J.M., Li Y. Bicrystalline TiO₂ with controllable anatase-brookite phase content for enhanced CO₂ photoreduction to fuels // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 1. P. 8209. URL: <https://doi.org/10.1039/C3TA11226H>
54. Reli M., Kobielski M., Matejova L., Danisc S., Macyk W., Obalova L., Kustrowski P., Rokicinska A., Koci K. TiO₂ Processed by pressurized hot solvents as a novel photocatalyst for photocatalytic reduction of carbon dioxide // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – V. 391. – P. 282. doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.06.061
55. Mutuma B.K., Shao G.N., Kim W.D., Kim H.T. Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their

photocatalytic properties // J. Colloid and Interface Sci. – 2015. – V. 442. – P. 1-7.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.060>

56. Вольхин, В. В. Неорганические сорбенты Ионный обмен / В. В. Вольхин, Ю. В. Егоров, Ф. А. Белинская и др. – М.: Наука, 1981. – С. 25-44.

57. Мошников В.А., Таиров Ю.М., Хамова Т.В., Шилова О.А. Золь-гель технология микро и нанокомпозитов. Под ред. О. А. Шиловой // СПб.: Издательство «Лань». – 2013. – 294 с.

58. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем: монография // М.: Бином. Лаб. знаний, – 2012. – 328 с.

59. Гомез В. Обзор по TiO_2 – фотокатализу и некоторые виды его применения в строительной промышленности // ALITinform. – 2013. – №5 (31). – С. 72-87.

60. Mohseni E., Miyandehi B.M., Yang J., Yazdi M.A. Single and combined effects of nano- SiO_2 , nano- Al_2O_3 and nano- TiO_2 on the mechanical, rheological and durability properties of self-compacting mortar containing fly ash // Constr. Build. Mater. – 2015. – V. 84(1). – P. 331-340. DOI: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2015.03.006

61. Meng T., Yu Y., Qian X., Zhan S., Qian K., Effect of nano- TiO_2 on the mechanical properties of cement mortar // Constr. Build. Mater. – 2012. – V. 29(3). – P. 241-245. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.10.047>

62. Han B.G., Li Z., Zhang L.Q., Zeng S.Z., Yu X., Han B., Ou J.P. Reactive powder concrete reinforced with nano SiO_2 -coated TiO_2 // Constr. Build. Mater. – 2017. – V. 148. – P. 104-112. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.065>

63. Tyukavkina V. V., Gerasimova L. G., Semushin V. V. Properties of Compositions Based on Cement and Modified Nanodispersed Titanium Dioxide // Inorganic Materials: Applied Research. – 2019. – Vol. 10 (1). – P. 122-126.

64. Zhang R., Cheng X., Hou P., Ye Z. Influences of nano- TiO_2 on the properties of cement-based materials: hydration and drying shrinkage // Constr. Build. Mater. – 2015. – V. 81. – P. 35-41. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.003>

65. Essawy A.A., El Abd., Aleem S. Physico-mechanical properties, potent adsorptive and photocatalytic efficacies of sulfate resisting cement blends containing micro silica and nano- TiO_2 // Constr. Build. Mater. – 2014. – V. 52. – P. 1-8. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2013.11.026

66. Nazari A., Riahi S. TiO_2 nanoparticles effects on physical, thermal and mechanical properties of self-compacting concrete with ground granulated blast

furnace slag as binder // *Energy Build.* – 2011. – V. 43(4), – P. 995-1002. DOI:10.1155/2018/8934689

67. Jalal M., Fathi M., Farzad M. Effects of fly ash and TiO₂ nanoparticles on rheological, mechanical, microstructural and thermal properties of high strength self-compacting concrete // *Mech. Mater.* – 2013. – V. 61. – P. 1049-1072. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2013.01.010>

68. Feng D., Gong C., Zhen L., Xiao H., Li H., Shi X. Portland cement paste modified by TiO₂ nanoparticles: a microstructure perspective // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2013. – V. 52(33). – P. 11575-11582. URL: <https://doi.org/10.1021/ie4011595>

69. Soleymani F. Assessments of the effects of limewater on water permeability of TiO₂ nanoparticles binary blended palm oil clinker aggregate-based concrete // *J. Am. Sci.* – 2012. – V. 8(5). – P. 698-702.

70. Meng T., Yu Y., Qian X., Zhan S., Qian K., Effect of nano-TiO₂ on the mechanical properties of cement mortar // *Constr. Build. Mater.* – 2012. – V. 29(3). – P. 241-245. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.10.047>

71. Jayapalan A.R., Lee B.Y., Kurtis K.E., Effect of nano-sized titanium dioxide on early age hydration of portland cement // *Nanotechnol. Constr.* – 2009. – P. 267-273. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-00980-8_35

72. Salman M.M., Eweed K.M., Hameed A.M. Influence of partial replacement TiO₂ nanoparticles on the compressive and flexural strength of ordinary cement mortar // *Al-Nahrain J. Eng. Sci.* – 2017. – V. 19 (2). – P. 265-270.

73. Salemi N., Behfarnia K., Zaree S.A. Effect of nanoparticles on frost durability of concrete // *Asian J. Civil Eng.* – 2014. – V. 15(3). – P. 411-420.

74. Mohseni E., Naseri F., Amjadi R., Khotbehsara M.M., Ranjbar M.M. Microstructure and durability properties of cement mortars containing nano-TiO₂ and rice husk ash // *Constr. Build. Mater.* – 2016. – V. 114. – P. 656-664.

75. Kurihara R., Maruyama I. Influences of nano-TiO₂ particles on alteration of microstructure of hardened cement. – 2016. – V. 38 (1). – P. 219-224. URL: <https://www.researchgate.net/publication/304755102>

76. Folli A., Pochard I., Nonat A., Jakobsen U.H., Shepherd A.M., Macphee D.E. Engineering photocatalytic cements: understanding TiO₂ surface chemistry to control and modulate photocatalytic performances // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2010. – V. 93(10). – P. 3360-3369.

77. Tanadi D., Li W. Effect of photocatalyst TiO₂ on workability, strength, and self – cleaning efficiency of mortars // *Proceedings of the 35th Conference on Our world in concrete & structures.* Singapore. – 2010. – V. 25-27.

78. Lackhoff M., Prieto X., Nestle F., Niessner R. Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement-influence of semiconductor type and cement ageing // *Appl. Catal. B Environ.* – 2003. – V. 43(3). – P. 205-216.

79. Zhang R., Cheng X., Hou P., Ye Z. Influences of nano-TiO₂ on the properties of cement-based materials: hydration and drying shrinkage // *Constr. Build. Mater.* – 2015. – V. 81. – P. 35-41. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.003>
80. Lucas S.S., Ferreira V.M., et al. Aguiar, Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars – influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity // *Cem. Concr. Res.* – 2013. – V. 43. – P.112-120. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.007>
81. Chen J., Kou S.C., Poon C.S., Hydration and properties of nano-TiO₂ blended cement composites // *Cem. Concr. Compos.* – 2012. – V. 34 (5). – P. 642-649. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.02.009>
82. Noorvand H., Ali A., Demirboga R., Farzadnia N., Noorvand H. Incorporation of nano-TiO₂ in black rice husk ash mortars // *Constr. Build. Mater.* – 2013. – V. 47(5). – P. 1350-1361.
83. Nazari A., Riahi S. The effects of TiO₂ nanoparticles on flexural damage of self-compacting concret // *Int. J. Damage Mech.* – 2011. – V. 20 (7). – P. 1049-1072.
84. Nazari A., Riahi S. The effect of TiO₂ nanoparticles on water permeability and thermal and mechanical properties of high strength self-compacting concrete // *Mater. Sci. Eng.*, – 2010. – V.528 (2). – P. 756-763. URL: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.09.074>
85. Li Z., Ding S.Q., Yu X., Han B.G., Ou J.P. Multifunctional cementitious composites modified with nano titanium dioxide: a review // *Compos. A Appl. Sci. Manuf.* – 2018. – V. 111. – P. 115-137. URL: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.05.019>
86. Han B.G., Wang Y.Y., Dong S.F., Zhang L.Q., Ding S.Q., Yu X., Ou J.P. Smart concrete and structures: a review // *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* – 2015. – V. 26 (1). – P. 1303-1345. URL: <https://doi.org/10.1177/1045389X15586452>
87. Gomes V. An overview of the TiO₂ – photocatalysis and some applications to the construction industry// *International Analytical Review «ALITinform: Cement»*. – 2013. – V. 5 (31). – P. 72-87.
88. Морозова Н. Н., Майсурадзе Н. В., Галиев И. И. Исследование влияния среды на степень диспергирования диоксида титана // *Вестник технологического университета*. – 2017. – Т.20, № 6. 71 УДК 691. 3.
89. Palacios M., Puertas F. Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes // *Cem. Concr. Res.* – 2007. – V. 37(5). – P. 691-702. DOI:10.1016/j.cemconres.2006.11.021
90. Hasebe M., Edahiro H. Experimental studies on strength, durability and antifouling properties of concrete using TiO₂ as admixture // *Cem. Sci. Concr. Technol.* – 2013. – V. 67(1). – P. 507-513. DOI:10.13250/CEMENT.67.507

91. Fawzy Y.A. Effect of nano-titanium on properties of concrete made with various cement types // *J. Am. Sci.* – 2016. – V.12(4). – P. 116-126.
92. Kong D., Du X., Su W. Zhang H., Yang Y., Shah S.P. Influence of nano-silica agglomeration on microstructure and properties of the hardened cement-based materials // *Constr. Build. Mater.* – 2012. – V. 37. – P. 707-715. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.12.032>
93. Bui D.D., Hu J., Stroeven P., Particle size effect on the strength of rice husk ash blended gap-graded Portland cement concrete. *Cem. Concr. Compos.* – 2005. – V. 27(3). – P. 357-366. DOI:10.1016/j.cemconcomp.2004.05.002
94. Ущеров-Маршак А.В., Сопов В.П. Термопорометрия цементного камня // *Коллоидный журнал.* – 1994. – Т. 56. – № 4. – С. 600-603.
95. Li Z., Han B., Yu X., Dong S., Zhang L., Dong X., Ou J. Effect of nano-titanium dioxide on mechanical and electrical properties and microstructure of reactive powder concrete // *Mater. Res. Express.* – 2017. – V. 4(9). DOI:10.1088/2053-1591/aa87db
96. Gartner E., Young J., Damidot D., Jawed I. Hydration of Portland cement. In: Bensted J, Barnes P, editors. *Structure and Performance of Cements*. London: Spon Press, – 2002. – P. 55-113.
97. Behfarnia K., Keivan A. The effects of TiO₂ and ZnO nanoparticles on physical and mechanical properties of normal concrete // *Asian J. Civ. Eng.* – 2013. – V. 14 (4). – P. 517-531.
98. 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 БГТУ им. В.Г. Шухова.* – 2016. – № 11. – С. 13-17. DOI: 10.12737/22432
99. Lee B.Y., Kurtis K.E. Influence of TiO₂ Nanoparticles on Early C₃S Hydration // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2010. –V. 93. – P. 3399-3405. DOI:10.1111/J.1551-2916.2010.03868.X
100. Zhang M., Li H. Pore structure and chloride permeability of concrete containing nano-particles for pavement // *Construction and Building Materials.* – 2011. – V. 25. – P. 608–616. DOI:10.1016/J.CONBUILDMAT.2010.07.032
101. Li H., Zhang M., Ou J. Flexural fatigue performance of concrete containing nano-particles for pavement // *International Journal of Fatigue.* – 2007. – . 29. – P. 1292-1301. DOI:10.1016/J.IJFATIGUE.2006.10.004
102. Nazari A., Riahi S., Riahi S. et al. Improvement the mechanical properties of the cementitious composite by using TiO₂ nanoparticles // *J. Am. Sci.* – 2010. – V. 6 (4). – P. 98-101. DOI:10.1590/S1516-14392012005000008

103. Jiang S., Shan B., Ouyang J., Zhang W., Yu X., Li P., et al. Rheological properties of cementitious composites with nano/fiber fillers // *Constr. Build. Mater.* – 2018. – V.158. – P. 786-800.
104. Hongyan L., Ding S., Zhang L., Ouyang J., Han B. Effects of particle size, crystal phase and surface treatment of nano-TiO₂ on the rheological parameters of cement paste // *Construction and Building Materials.* – 2020. – V. 239. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117897>
105. Zhang M. Life-cycle performance of nano-pavement concrete. Dissertation for the Doctoral Degree in Engineering. Harbin Institute of Technology. – 2007.
106. Zapata L.E., Portela G., Suárez O.M., Carrasquillo O. Rheological performance and compressive strength of super plasticized cementitious mixtures with micro/nano-SiO₂ additions // *Constr. Build. Mater.* – 2013. – V. 41. – P. 708-716.
107. Mukharjee B.B., Barai S.V. Assessment of the influence of nano-silica on the behavior of mortar using factorial design of experiments // *Constr. Build. Mater.* – 2014. – V. 68. – P. 416-425.
108. Leemann A., Lothenbach B., Thalmann C. Influence of superplasticizers on pore solution composition and on expansion of concrete due to alkali-silica reaction // *Constr. Build. Mater.* – 2011. – V. 25 (1). – P. 344-350. URL: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.05.019>
109. Фаликман В.Р., Вайнер А.Я. Новые высокоэффективные нанодобавки для фотокаталитических бетонов: синтез и исследование // *Нанотехнологии в строительстве.* – 2015. – Т. 7. – № 1. С. 18-28. DOI: <dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-18-28>
110. Mohseni E., Mehrinejad M., Azar H., Mehdizadeh B., Hosseiny S. Effectiveness of nano-TiO₂ and fly ash in concrete // *Tech. J. Eng. Appl. Sci.* 5. – 2015. – P. 101-107.
111. Haruehansapong S., Pulngern T., Chucheeesakul S. Effect of the particle size of nano-silica on the compressive strength and the optimum replacement content of cement mortar containing nano-SiO₂ // *Constr. Build. Mater.* – 2014. – V. 50 (2). – P. 471-477. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.002>
112. Ghafari E., Costa H., Júlio E. Critical review on eco-efficient ultra-high-performance concrete enhanced with nano-materials // *Constr. Build. Mater.* – 2015. – V. 101. – P. 201-208. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.066>
113. Zhang J., Liu Z. Fabrication and characterization of Eu²⁺-doped lanthanum-magnesium-gallium / TiO₂-based composition as photocatalytic materials for cement concrete-related methyl orange (MO) degradation // *Ceramics International.* – 2019. – V. 45 (8). – P. 10342-10347.

114. Mandzy N., Grulke E., Druffel T. Breakage of TiO_2 agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions // *Powder Technol.* – 2005. – V. 160 (2). – P. 121-126. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2005.08.020>

115. Чудакова, О.А., Лукутцова, Н.П., Хотченков, П.В. Наночастицы диоксида титана в условиях различных стабилизаторов // *Проблемы инновационного биосферно-совместимого социально-экономического развития в строительном, жилищно-коммунальном и дорожном комплексах: материалы 2-й международной научнопрактической конференции.* Брянск: БГИТА. – 2010. – Т.1. – С.273-278.

116. Kirby G.H., Lewis J.A., Comb polymer architecture effects on the rheological property evolution of concentrated cement suspensions // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2004. – V. 87 (9). – P. 1643-1652. URL: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01643.x>

117. Chen S.J. et al. Agglomeration process of surfactant-dispersed carbon nanotubes in unstable dispersion: a two-stage agglomeration model and experimental evidence // *Powder Technol.* – 2016. – V. 301. – P. 412-420. URL: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.06.033>

118. Alekseev I.S., Miklis N. I., Klimenkov S. S. Research of bactericidal properties of nanocoatings on the basis of dioxide of the titan // *the Bulletin of the Vitebsk state technological university.* – 2012. – V. 2. – P. 91-94.

119. Lukuttsova N., Ustinov A. Additive based on biosiliphycated nanotubes // *International Journal of Applied Engineering Research.* – 2015. – V. 10(19). – P. 40451-40453.

120. 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. – V.40. – P. 72-88.

121. Liu P. et al. Degradation of formaldehyde and benzene by TiO_2 photocatalytic cement-based materials // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* – 2017. – V. 32 (2). – P. 391-396. URL: <https://doi.org/10.1007/s11595-017-1608-8>

122. Ballari M., Hunger M., Husken G., Brouwers H.J. NO_x photocatalytic degradation employing concrete pavement containing titanium dioxide // *Appl. Catal. B Environ.* – 2010. – V. 95 (3-4). – P. 245-254. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.01.002>

123. Ляпидевская О.Б., Фрайт М.А. Фотокаталитический бетон для дорожного строительства // *Вестник МГСУ.* – 2014. – № 2. – С. 125-130.

124. Guo M.Z., Maury-Ramirez A., Poon C.S. Self-cleaning ability of titanium dioxide clear paint coated architectural mortar and its potential in field application // *J.*

Clean. Prod. – 2016. – V. 112. – P. 3583-3588. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.10.079>

125. Perez-Nicolas M. et al., Photocatalytic NO_x abatement by calcium aluminate cements modified with TiO₂: improved NO₂ conversion // Cem. Concr. Res. – 2015. – V. 70 (2). – P. 67-76. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.011>

126. Jimenez-Relinque E., Rodriguez-Garcia J.R. Characteristics and efficiency of photocatalytic cementitious materials: type of binder, roughness and microstructure // Cem. Concr. Res. – 2015. – V. 71. – P. 124-131. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.003>

127. Boonen E., Beeldens A. Recent photocatalytic applications for air purification in Belgium // Coatings. – 2014. – V. 4(3). – P. 553-573. URL: <https://doi.org/10.3390/coatings4030553>

128. Linkous C.A., Carter G.J., David B.L., Anthony J.O., Smitha L.A. Photocatalytic inhibition of algae growth using TiO₂, WO₃ and cocatalyst modifications // Environ. Sci. Technol. – 2000. – V. 34 (22). – P. 4754-4758 URL: <https://doi.org/10.1021/es001080+>

129. Martinez T., Bertron A., Ringot E., Escadeillas G. Degradation of NO using photocatalytic coatings applied to different substrates // Build. Environ. – 2011. – V. 46 (9). – P. 1808-1816. URL: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.03.001>

130. Aissa A.H., Puzenat E., Plassais A., Herrmann J.M., Haehnel C., Guillard C. Characterization and photocatalytic performance in air of cementitious materials containing TiO₂. Case study of formaldehyde removal // Applied Catalysis B: Environment. – 2011. – V. 107 (1-2). – P. 1-8.

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

132. Nazari A., Riachi S. The effects of TiO₂ nanoparticles on physical, thermal and mechanical properties of concrete using ground granulated blast furnace slag as binder // Mater. Sci. And Eng. A. – 2011. – V. 528 (4-5). – P. 2085-2092. URL: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.11.070>

133. 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. – V. 19. – P. 1266-1272. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.03.001>

134. 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. – V. 48. – P. 137-143. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.06.058>

135. Тимохин Д. К., Геранина Ю.С. Диоксид титана как фотокатализатор в цементном бетоне // Научное обозрение. – 2015. – № 8. – С. 46-50.
136. Guo M.Z., Ling T.C., Poon C.S. Nano-TiO₂-based architectural mortar for NO removal and bacteria – 2013. – V. 36. – P. 101-108.
137. Ramirez A.M., Demeestere K., Belie N. De, Mantyla T., E. Levanen. Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes: preparation, characterization and toluene removal potential // Build. Environ. – 2010. – V. 45. – P. 832-838.
138. 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 TiO₂-mortar panels // Environ. Monit. Assess. – 2008. – V. 136(1-3). – P. 35-44.
139. Beeldens A. Environmentally Friendly concrete pavement blocks: air purification in the centre of Antwerp // 8th International Conference on Concrete Block Paving, San Francisco, California USA, 6–8 November. – 2006. – P. 277-284.
140. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. // J. Appl. Phys. – 2005. – V. 44. P. 8269.
141. Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. TiO₂ Photocatalysis and Related Surface Phenomena // Surf. Sci. Rep. – 2008. – V. 63. – P. 515-582. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
142. Kormann C., Bahnemann D. W. and Hoffmann M. R., Preparation and characterisation of quantum size titanium dioxide // The Journal of Physical Chemistry. – 1988. – V. 92 (18). – P. 5196-5201.
143. Кожемякина Н.П., Тихонов В.А., Лановецкий С.В. Влияние легирующих компонентов на фотокаталитическую активность диоксида титана анатазной модификации // ВЕСТНИК ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2016. – № 1. – С. 79-87.
144. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов // М.: ИКЦ “Академкнига”. – 2006. 286 с.
145. Колосов А. Д., Немаров А. А., Небогин С. А. Технология получения и применения нанокремнезема при производстве новых материалов для машиностроения // Машиностроение и машиноведение. – 2017. – № 55 (3). – С.59-66. DOI: 10.26731/1813-9108.2017.3(55)
146. Тюкавкина В.В., Касиков А.Г., Гуревич Б.И. Структурообразование цементного камня, модифицированного добавкой нанодисперсного диоксида кремния // Строительные материалы. – 2018. – № 11. – С. 31-35. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-765-11-31-35>
147. Ye Q., Zhang Z., Kong D., Chen R. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume // Constr. Build.

Mater. – 2007. – V. 21(3). – P. 539-545. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.09.001>

148. Li G. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂ // Cem. Concr. Res. – 2004. – V. 34(6). – P. 1043-1049.

149. Nazari A., Riahi S. Splitting tensile strength of concrete using ground granulated blast furnace slag and SiO₂ nanoparticles as binder // Energy Build. – 2011. – V. 43(4). – P. 864-872. URL: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2010.12.006>

150. Cai Y., Hou P., Cheng X., Du P., Ye Z. The effects of nano SiO₂ on the properties of fresh and hardened cement-based materials through its dispersion with silica fume // Constr. Build. Mater. – 2017. – V. 148. – P. 770-780.

151. Said A.M., Zeidan M.S., Bassuoni M.T., Tian Y. Properties of concrete incorporating nano-silica // Constr. Build. Mater. – 2012. – V. 36. – P. 838-844. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.06.044>

152. Tanaka K.; Kurumisawa K. Development of technique for observing pores in hardened cement paste // Cem. Concr. Res. – 2002. – V. 32. – P. 1435-1441. URL: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00806-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00806-2)

153. Zhang M., Islam J., Peethamparan S. Use of nano-silica to increase early strength and reduce setting time of concretes with high volumes of slag // Cem. Concr. Compos. – 2012. – V. 34(5). – P. 650-662. URL: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.102>

154. Jalal M., Mansouri E., Sharifipour M., Pouladkhan A. R. Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance self-compacting concrete containing SiO₂ micro and nanoparticles // Materials and Design. – 2012. – V. 34. – P. 389-400. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.08.037>

155. Sun J., Xu Z., Li W. Effect of Nano-SiO₂ on the Early Hydration of Alite-Sulphoaluminate Cement // Nanomaterials. – 2017. – V. 7. – P. 102. URL: <https://doi.org/10.3390/nano7050102>

156. Senff L., Labrincha J., Ferreira V., Hotza D., Repette W. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cementpastes and mortars // Construct. Build. Mater. – 2009. – V. 23(7). – P. 2487-2491. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.02.005>

157. Тюкавкина В.В., Касиков А.Г., Гуревич Б.И. Вяжущие композиции, модифицированные добавками мезопористого кремнезема // Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов. Материалы II Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной памяти академика В.Т.Калинникова // Химия и материаловедение. Труды КНЦ РАН. Апатиты. – 2015. – № 5. – С. 584-588.

158. Bjornstrom J., Martinelli A., Matic A., Borjesson L., Panas I. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 392(1-3). – P. 242-248.
159. Lin D., Lin K., Chang W., Luo H., Cai M. Improvements of nano-SiO₂ on sludge/fly ash mortar // *Waste Manage.* – 2008. – V. 28(6). – P. 1081-1087.
160. Jo B., Kim C., Tae G., Park J. Characteristics of cement mortar with nanoSiO₂ particles // *Construct. Build. Mater.* – 2007. – V. 21(6). – P. 1351-1355.
161. Madani H.; Bagheri A.; Parhizkar T. The pozzolanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence on the hydration characteristics of Portland cement // *Cem. Concr. Res.* – 2012. – V. 42. – P. 1563-1570. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.004>
162. Beigi M.H., Berenjian J., Omran O.L. et al. An experimental survey on combined effects of fibers and nano silica on the mechanical, rheological, and durability properties of self-compacting concrete // *Mater. Des.* – 2013. – V. 50. – P. 1019-1029.
163. Esmaeili J., Andalibi K. Investigation of the effects of nano-silica on the properties of concrete in comparison with micro-silica // *Int. J. Nano Dimens.* – 2013. – V. 3(4). – P. 321-328.
164. Singh L.P., Karade S.R., Bhattacharyya S.K., Yousuf M.M., Ahalawat S. Beneficial role of nanosilica in cement-based materials-a review // *Constr. Build. Mater.* – 2013. – V. 47. – P. 1069-1077.
165. Booshehrian A., Hosseini P. Effect of nano-SiO₂ particles on properties of cement mortar applicable for ferrocement elements // *Concr. Res. Lett.* – 2011. – V. 2(1). – P. 167-180.
166. Ji T. Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂ // *Cem. Concr. Res.* – 2005. – V. 35. – P. 1943-1947. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.07.004>
167. Monteiro P.J., Kirchheim A.P., Chae S., Fischer P., MacDowell A.A., Schaible E., Wenk H.R. Characterizing the nano and micro structure of concrete to improve its durability // *Cem. Concr. Compos.* – 2009. – V. 31. – P. 577-584. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.12.007>
168. Thomas J.J., Jennings H.M., Chen J.J. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement // *J. Phys. Chem.* – 2009. – V. 113 (11). – P. 4327-4334.
169. Flores-Vivian I., Sobolev K., Torres-Martinez L., Cuellar E., Valdes P., Zaruzua E. Performance of Cement Systems with Nano-SiO₂ Particles Produced Using Sol-gel Method // *Transportation Research Record.* – 2010. – V.1. – P. 10-14.

170. Han B., Ding S., Wang J., Ou J. Nano- SiO₂ Engineered Cementitious Composites // Springer Nature Singapore Pte Ltd. – 2019. URL: https://doi.org/10.1007/978-981-13-7078-6_5
171. Wang X., Xu L., Ouyang J., Zhang L.Q., Han B.G. Rheology and mechanical strength of cementitious composite with nano-particles // *J. Mater. Appl.* – 2016. – V. 5(2). – P. 43-48.
172. Senff L. et al. Effect of nano-SiO₂ and nano-TiO₂ addition on the rheological behavior and the hardened properties of cement mortars // *Mater. Sci. Eng.*, – 2012. – V. 532. – P. 354-361. URL: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.102>
173. Gaitero J.J., Campillo I., Guerrero A. Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles // *Cem. Concr. Res.* – 2008. – V. 38 (8). – P. 1112-1118. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.03.021>
174. Sobolev K. et al. Development of nano-SiO₂ based admixtures for highperformance cement-based materials // Progress report, CONACYT, Mexico. – 2006. – P. 139-148.
175. Horszczaruk E. et al. Effect of incorporation route on dispersion of mesoporous silica nanospheres in cement mortar // *Constr. Build. Mater.* – 2014. – V. 66. – P. 418-421. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.061>
176. Heidari A., Tavakoli D. A study of the mechanical properties of ground ceramic powder concrete incorporating nano-SiO₂ particles // *Constr. Build. Mater.* – 2013. – V. 38. – P. 255-264.
177. Behfarnia K., Salemi N., The effects of nano-silica and nano-alumina on frost resistance of normal concrete // *Constr. Build. Mater.* – 2013. – V. 48. – P. 580-584.
178. Quercia G., Spiesz P., Husken G., Brouwers J. Effects of amorphous nano-silica additions on mechanical and durability performance of SCC mixtures, in Proceedings of the International Congress // *Durability of Concrete.* – 2012. – P. 18-21.
179. Ibrahim R.K., Hamid R., Taha M.R. Fire resistance of high-volume fly ash mortars with nanosilica addition // *Constr. Build. Mater.* – 2012. – V. 36. – P. 779-786.
180. Jingge R., Yuanming L., Jianqiang Ga. Exploring the influence of SiO₂ and TiO₂ nanoparticles on the mechanical properties of concrete // *Construction and Building Materials.* – 2018. – V. 175. – P. 277-285.
181. Sadrmomtazi A., Barzegar A. Assessment of the effect of nano-SiO₂ on physical and mechanical properties of self-compacting concrete containing rice husk ash // in Proceedings Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies. – 2010. – P. 1-9.

182. Wang B., Wang L., Lai F. Freezing resistance of HPC with nano-SiO₂ // *J. Wuhan Univ. Technol.* – 2008. – V. 23(1). – P. 85-88.
183. Nazari A., Riahi S. Abrasion resistance of concrete containing SiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles in different curing media // *Energy Build.* – 2011. – V. 43(10). – P. 2939-2946.
184. Ardalan R.B., Jamshidi N., Arabameri H., Joshaghani A., Mehrinejad M., Sharafi P. Enhancing the permeability and abrasion resistance of concrete using colloidal nano-SiO₂ oxide and spraying nanosilicon practices // *Constr. Build. Mater.* – 2017. – V. 146. – P. 128-135. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.078>
185. Senff L., Labrincha J.A., Ferreira V.M., Hotza D., Repette W.L. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars // *Constr. Build. Mater.* – 2009. – V. 23(7). – P. 2487-2491.
186. Oltulu M., Şahin R. Pore structure analysis of hardened cement mortars containing silica fume and different nano-powders // *Constr. Build. Mater.* – 2014. – V. 53. – P. 658-664.
187. Hou P., Kawashima S., Kong D., Corr D.J., Qian J., Shah S.P. Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property // *Compos. B Eng.* – 2013. – V. 45(1). – P. 440-448.
188. Amin M., Abu el-hassan K. Effect of using different types of nano materials on mechanical properties of high strength concrete // *Constr. Build. Mater.* – 2015. – V. 80. – P. 116-124.
189. Mohamed A.M. Influence of nano materials on flexural behavior and compressive strength of concrete // *HBRC.* – 2016. – V. 12. – P. 212-225.
190. Zhang L., Ma N., Wang Y., et al. Study on the reinforcing mechanisms of nano silica to cement-based materials with theoretical calculation and experimental evidence // *J. Compos. Mater.* – 2016. – V. 50(29). – P. 4135-4146. URL: <https://doi.org/10.1177/0021998316632602>
191. Bjornstrom J., Martinelli A., Matic A. et al. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 392 (1). – P. 242-248. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.05.071>
192. Han B., Zhang L., Zeng S. et al. Nano-core effect in nano-engineered cementitious composites // *Compos.* – 2017. – V. 95. – P. 100-109. URL: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.01.008>
193. Roychand R., De Silva S., Law D., Setunge S. High volume fly ash cement composite modified with nano silica, hydrated lime and set accelerator // *Mater. Struct.* – 2016. – V. 49(5). – P. 1997-2008.

194. Senff L., Hotza D., Repette W.L., Ferreira V.M., Labrincha J.A. Mortars with nano SiO₂ and micro-SiO₂ investigated by experimental design // *Constr. Build. Mater.* – 2010. – V. 24. – P. 1432-1437.
195. Zhang M., Islam J. Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strength of concretes with high volumes of fly ash or slag // *Constr. Build. Mater.* – 2012. – V. 29. – P. 573-580.
196. Shaikh F.U.A., Supit S.W.M. Chloride induced corrosion durability of high-volume fly ash concretes containing nano particles // *Constr. Build. Mater.* -2015. – V. 99. – P. 208-225. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.09.030>
197. Rong Z., Sun W., Xiao H., Jiang G. Effects of nano-SiO₂ particles on the mechanical and microstructural properties of ultra-high-performance cementitious composites // *Cem. Concr. Compos.* – 2015. – V. 56. – P. 25-31. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.11.001>
198. Gesoglu M., Güneyisi E., Asaad D.S., Muhyaddin G.F. Properties of low binder ultra-high-performance cementitious composites: Comparison of nanosilica and microsilica // *Constr. Build. Mater.* – 2016. – V. 102. – P. 706-713. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.11.020>
199. Nazari A., Riahi S. The effects of SiO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete // *Compos. B Eng.* - 2011. - V. 42(3). - P. 570-578. URL: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2010.09.025>
200. Stefanidou M., Papayianni I. Influence of nano-SiO₂ on the Portland cement pastes // *Composites: Part B.* – 2012. – V. 43. – P. 2706-2710.
201. Zhang M., Islam J. Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strength of concretes with high volumes of fly ash or slag // *Constr. Build. Mater.* – 2012. – V. 29. – P. 573-580.
202. Rao S., Silva P., Brito J. Experimental study of the mechanical properties and durability of self-compacting mortars with nano materials (SiO₂ and TiO₂) // *Construction and Building Materials.* – 2015. – V. 96. – P. 508-517.
203. Shih Jeng-Ywan, Chang Ta-Peng, Hsiao Tien-Chin. Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite // *Mater. Sc. Eng.* – 2006. – V. 424. – P. 266-274.
204. Land G., Stephan D. The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement // *J. Mater. Sci.* – 2012. – V. 47(2). – P. 1011-1017.
205. Rashad A.M. A comprehensive overview about the effect of nano-SiO₂ on some properties of traditional cementitious materials and alkali-activated fly ash // *Constr. Build. Mater.* – 2014. – V. 52. – P. 437-464.
206. Лабузова М.В., Губарева Е.Н., Огурцова Ю.Н., Строкова В.В. Свойства фотокаталитического композиционного материала на основе

кремнеземного сырья // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2018. – №8. – С. 85-92. DOI: 10.12737/article_5b6d5863076c49.45633399

207. Sun J., Xu K., Shi C., Ma J., Li W., Shen X. Influence of core/shell TiO₂-SiO₂ nanoparticles on cement hydration // *Construct. Build. Mater.* – 2017. – V. 156. – P. 114-122. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.124>

208. Sun J., Cao X., Xu Z., Yub Z., Zhang Y., Hou G., Shen X. Contribution of core/shell TiO₂@SiO₂ nanoparticles to the hydration of Portland cement // *Construct. Build. Mater.* – 2010. – V. 233. P.117-127. URL:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117127>

209. Karthikeyan B., Dhinakaran G. Influence of ultrafine TiO₂ and silica fume on performance of unreinforced and fiber reinforced concrete // *Construct. Build. Mater.* – 2018. – V. 161. – P. 570-576. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.133>

210. Kamaruddin S., Stephan D. Synthesis of photoactive silica spheres with titania nano coating as potential nano-composites for mortar and concrete // *Proceedings of Hipermat 2012 3rd International Symposium on UHPC and Nanotechnology for High Performance Construction Materials, Kassel, Germany.* – 7-9 March 2012. – P. 153-160.

211. Zanfir A.-V., Voicu G., Badanoiu A.-I., Gogan D., Oprea O., Vasile E. Synthesis and characterization of titania-silica fume composites and their influence on the strength of self-cleaning mortar // *Compos. B Eng.* – 2018. – V. 140. – P. 157-163. URL: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.12.032>

212. 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.

213. A.-V. Zanfir, G. Voicu, A.-I. Bađađnoiu, D. Gogan, O. Oprea, E. Vasile. Synthesis and characterization of titania-silica fume composites and their influence on the strength of self-cleaning mortar // *Compos. B Eng.* – 2018. – V. 140. – P. 157-163. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.12.032>

214. Llano B., Hidalgo M.C., Rios L.A., Navio J.A. Effect of the type of acid used in the synthesis of titania-silica mixed oxides on their photocatalytic properties // *Appl. Catal. B.* – 2014. – V. 150-15. – P. 389-395. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.039>

215. Sirimahachai U., Ndiege N., Chandrasekharan R., Wongnawa S., Shannon M.A. Nanosized TiO₂ particles decorated on SiO₂ spheres (TiO₂/SiO₂): synthesis and photocatalytic activities // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2010. – V. 56. – P. 53-60. <https://doi.org/10.1007/s10971-010-2272-z>

216. Feng X., Zhang S., Lou X. Controlling silica coating thickness on TiO₂ nanoparticles for effective photodynamic therapy // *Colloids Surf. B.* – 2013. – V. 107. – P. 220-226.
217. Gholami T., Bazarganipour M., Salavati-Niasari M., Bagheri S. Photocatalytic degradation of methylene blue on TiO₂-SiO₂ core/shell nanoparticles: synthesis and characterization // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2015. – V. 26. – P. 6170-6177. URL: <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3198-6>
218. Wilhelm P., Zetzsch C., Stephan D. // *Progr. Colloid Polym. Sci.* – 2006. – V. 133. – P. 147-151.
219. Kibombo H.S., Peng R., Rasalingam S., Koodali R.T. Versatility of heterogeneous photocatalysis: synthetic methodologies epitomizing the role of silica support in TiO₂ based mixed oxides // *Catalysis Science & Technology.* – 2012. – V. 2. – P. 1737-1766.
220. Lismont M., Paez C.A., Dreesen L., A one-step short-time synthesis of Ag@ SiO₂ core-shell nanoparticles // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – V. 447. – P. 40-49.
221. Luo Y., Zhang J., Sun A., Chu C., Zhou S., Guo J., Chen T., Xu G. Electric field induced structural color changes of SiO₂@TiO₂ core-shell colloidal suspensions // *J. Mater. Chem. C.* – 2014. – V. 2 (11). – P. 1990-1994.
222. Kruk M., Jaroniec M., Sayari A. Structural and surface properties of siliceous and titanium-modified HMS molecular sieves // *Microporous Mater.* – 1997. – V. 9 (3). – P. 173-182.
223. Yu H.F., Wang S.M. // *Non-Cryst J. Solids* – 2000. – V. 261. – P. 260-267.
224. Machida M., Norimoto K., Watanabe T., Hashimoto K., Fujishima A. // *J. Mater. Sci.* – 1999. – V. 34 (11). – P. 25-69.
225. Li Z., Wang J., Han B., Yu X., Ou J. Investigating size effect of anatase phase nano TiO₂ on the property of cement-based composites // *Mater. Res. Express.* – 2018. – V. 5(8).
226. Thampi K.R., Kiwi J., Graetzel M. Methanation and Photo-Methanation of Carbon-Dioxide at Room-Temperature and Atmospheric-Pressure // *Nature.* – 1987. – V.327. – P. 506-508.
227. Yamashita H., Nishiguchi H., Kamada N., Anpo M., Teraoka Y., Hatano H., Ehara S., Kikui K., Palmisano L., Sclafani A., Schiavello M., Fox M. A. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂ and Cu/TiO₂ catalysts // *Research on Chemical Intermediates.* – 1994. – V.20. – V. 8. – P. 815-823.
228. Anpo M., Yamashita H., Ikeue K., Fuji, Y., Zhang S.G., Ichihashi Y., Park D.R., Suzuki Y., Koyano K., Tatsumi T. Photocatalytic reduction of CO₂ with

H₂O on Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 mesoporous zeolite catalysts // *Catalysis Today*. – 1998. – V.44 (1). – P. 327-332.

229. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium dioxide photocatalysis // *Journal of Photo Chemistry and Photobiology. Part C: Photochemistry reviews*. – 2000. – V. 1(1). – P. 1-21.

230. Lan Y., Lu Y., Ren Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications // *Nano Energy*. – 2013. – V. 2 (5). – P. 1031-1045.

231. Красная книга микроструктур новых функциональных материалов / под ред. Ю.Д. Третьякова. // М.: Изд-во МГУ. – 2006. – 116 с.

232. Choi W., Termin A., Hoffmann M.R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics // *Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – V. 98. – P. 13669-13679.

233. Yu J.C., Yu J., Ho W., Jiang Z., Zhang L. Effects of F doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders // *Chemistry of Materials*. – 2002. – V. 14. – P. 3808-3816.

234. Hendrix Y., Lazaro A., Yu Q., Brouwers J. Titania-silica composites: a review on the photocatalytic activity and synthesis methods // *World J. Nano Sci. Eng.* – 2015. – V. 5. – P. 161-177. URL: <https://doi.org/10.4236/wjnse.2015.54018>

235. Gao X., Wachs I.E. Titania-Silica as Catalysts: Molecular Structural Characteristics and Physico-Chemical Properties // *Catal. Today* – 1999. – V. 51. – P. 233-254. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00048-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00048-6)

236. Castillo R., Koch B., Ruiz P., Delmon B., Influence of Preparation Methods on the Texture and Structure of Titania Supported on Silica // *Mater J. Chem.* – 1994. – V. 4. – P. 903-906. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/jm9940400903>

237. Shan A.Y., Ghazi T.I.M., Rashid S.A. Immobilisation of Titanium Dioxide onto Supporting Materials in Heterogeneous Photocatalysis: A Review // *Appl. Catal. A Gen.* – 2010. – V. 389. – P. 1-8. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.053>

238. Hanprasopwattana A., Srinivasan S., Sault A.G., Datye A.K. Titania Coatings on Monodisperse Silica Spheres (Characterization Using 2-Propanol Dehydration and TEM // *Langmuir*. 1996. – V. 12. – P. 3173-3179. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/la950808a>

239. Hariprasad N., Anju S. G., Yesodharan E. P., Suguna Y. Sunlight induced removal of Rhodamine B from water through semiconductor photocatalysis: effects of adsorption, reaction conditions and additives // *Research Journal of Material Science*. – 2013. – V. 1. – P. 9-17.

240. Tan Y. N., Wong C. L., Mohamed A. R. An overview on the photocatalytic activity of nano-doped-TiO₂ in the degradation of organic pollutants // *ISRN Materials Science*. – 2011. –18 p.

241. Mueses M.A., Machuca-Martinez F., Puma G.L. Effective quantum yield and reaction rate model for evaluation of photocatalytic degradation of water contaminants in heterogeneous pilot-scale solar photoreactors // *Chemical Engineering Journal*. 2013, vol. 215-216, pp. 937-947. DOI: 10.1016/j.cej.2012.11.076.

242. Li D., Haneda H., Labhsetwar N.K., Hishita S. and Ohashi N. Visible-light-driven photocatalysis on fluorine-doped TiO₂ powders by the creation of surface oxygen vacancies // *Chemical Physics Letters*. – 2005. – V. 401 (4-6). – P. 579-584. DOI:10.1016/j.cplett.2004.11.126.

243. Gao X., Wachs I.E. Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties // *Catal. Today*. – 1999. – V. 51. – P. 233-254. URL: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00048-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00048-6)

244. Castillo R., Koch B., Ruiz P., Delmon B. Influence of preparation methods on the texture and structure of titania supported on silica (Article) // *Journal of Materials Chemistry*. – 1994. – V. 4(6). – P. 903-906. DOI: 10.1039/jm9940400903

245. Shan A.Y., Ghazi T.I.M., Rashid S.A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis // *Appl. Catal. A Gen.* – 2010. – V. 389, – P.1-8. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.053>

246. Castillo R., Koch B., Ruiz P., Delmon B. // *J. Mater. Chem.* – 1994. – V.4. – P. 903–906.

247. Xu Y., Zheng W., Liu W., Enhanced photocatalytic activity of supported TiO₂: dispersing effect of SiO₂// *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 1999. – V. 122. – P. 57-60. URL:[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(98\)00470-5](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(98)00470-5)

248. Pinho L., Mosquera M. Photocatalytic activity of TiO₂-SiO₂ nanocomposites applied to buildings: Influence of particle size and loading // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – V. 134-135. – P. 205-221. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.021>

249. Ennaoui A., Sankapal B.R., Skryshevsky V., Lux-Steiner M.Ch. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 1533-1541. URL: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.10.019>

250. Hendrix Y., Lazaro A., Yu Q.L., Brouwers H. J. Influence of synthesis conditions on the properties of photocatalytic titania-silica composites // *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*. – 2019. – V. 371. – P. 25-32. doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.040

251. Kim Y. K., Kim E. Y., Whang C. M. et al. Microstructure and Photocatalytic Property of SiO₂-TiO₂ Under Various Process Condition // *J. of Sol-Gel Sci. and Tech.* – 2005. – V. 33. – P. 87-91.
252. Sirimahachai U., Ndiege N., Chandrasekharan R., Wongnawa S., Shannon M. A. Nanosized TiO₂ particles decorated on SiO₂ spheres (TiO₂/SiO₂): synthesis and photocatalytic activities // *J Sol-Gel Sci Technol.* – 2010. – V. 56. – P. 53-60. URL: <https://doi.org/10.1007/s10971-010-2272-z>
253. Wang D., Hou P., Zhang L., Xie N., Yang P., Cheng X. Photocatalytic activities and chemically-bonded mechanism of SiO₂@TiO₂ nanocomposites coated cement-based materials // *Mater. Res. Bull.* – 2018. – V. 102. – P. 262-268. URL: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.02.013>
254. Fujishima M., Takatori H., Tada H. Interfacial chemical bonding effect on the photocatalytic activity of TiO₂-SiO₂ nanocoupling systems // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2011. – V. 361. – P. 628-631. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.06.024>
255. Ouyang J., Han B.G., Chen G.Z., Zhao L.Z., Ou J.P. A viscosity prediction model for cement paste with nano-SiO₂ particles // *Constr. Build. Mater.* - 2018. – V.185. – P. 293-301.
256. Munafo P., Goffredo G. B., Quagliarini E. TiO₂-based nanocoatings for preserving architectural stone surfaces // *Construction and Building Materials.* – 2015. – V. 84. – P. 201-218.
257. Dunlop P. S., Byrne J. A., Manga N., Eggins B. R. The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* – 2002. – V.148. – P. 355-363.
258. Ullah S., Ferreira-Neto E. P., Pasa A. A., C. C.J. Alcantara, Acuna J.S., Bilmes S. A., Martinez Ricci M. L., Landers R., Fermino T. Z., Rodrigues-Filho U. P. Enhanced photocatalytic properties of core@shell SiO₂@TiO₂ nanoparticles // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2015. – V. 179. – P. 333-343. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.036>
259. Hu J.L., Qian H.S., Li J.J., Hu Y., Li Z.Q., Yu S.H. Synthesis of mesoporous SiO₂@TiO₂ core/shell nanospheres with enhanced photocatalytic properties // *Part. Part. Syst. Char.* – 2013. – V. 4. – P. 306-310.
260. Penard A.L., Gacoin T., Boilot J.P. Functionalized sol-gel coatings for optical applications // *Acc. Chem. Res.* – 2007. – V. 40 (9). – P. 895-902.
261. Witte K., Meynen V., Mertens M., Lebedev O.I., Tendeloo G. V., Sepulveda A., Escribano P. Multi-step loading of titania on mesoporous silica: Influence of the morphology and the porosity on the catalytic degradation of aqueous pollutants and VOCs // *Appl. Catal. B Environ.* – 2008. – V. 84 (1). – P. 125-132.

262. Beyers E., Biermans E., Ribbens S., Witte K., Mertens M., Meynen V., Cool P. Combined TiO₂/SiO₂ mesoporous photocatalysts with location and phase controllable TiO₂ nanoparticles // *Appl. Catal. B Environ.* – 2009. – V.88 (3). – P. 515-524.
263. Gao X., Wachs I.E. Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties // *Catal. Today.* – 1999. – V. 51. – P. 233-254. URL: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00048-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00048-6)
264. Pinho L., Mosquera M.J. *Journal of Physical Chemistry C.* – 2011. – V. 115. M- P. 22851.
265. Suzuki N., Jiang X., Radhakrishnan L., Takai K., Shimasaki K., Huang Y., Miyamoto N., Yamauchi Y. Hybridization of Photoactive Titania Nanoparticles with Mesoporous Silica Nanoparticles and Investigation of Their Photocatalytic Activity // *Bulletin of the Chemical Society of Japan* – 2011. – V. 84. – P. 812-817. URL: <https://doi.org/10.1246/bcsj.20110027>
266. Zhang M., Lei E., Zhang R., Liu Z. The effect of SiO₂ on TiO₂-SiO₂ composite film for self-cleaning application // *Surf. Interfaces.* – 2018. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.10.005>
267. Lin K.L., Chang W.C., Lin D.F., Luo H.L., Tsai M.C. Effects of nano-SiO₂ and different ash particle sizes on sludge ash-cement mortar // *J. Environ. Manag.* – 2008. – V. 88(4). – P. 708-714.
268. Wu L., Yan H., Xiao J., Li X., Ван X. Characterization and photocatalytic properties of SiO₂-TiO₂ nanocomposites prepared through gaseous detonation method // *Ceram. Int.* – 2017. – V. 43. – P. 9377-9381. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.107>
269. Anderson C., Bard A. J. Improved photocatalyst of TiO₂/SiO₂ prepared by a sol-gel synthesis // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – P. 9882-9885. URL: <https://doi.org/10.1021/j100024a033>
270. Gobara H., El-Salamony R., Mohamed D., Mishrif M., Moustafa Y., Gendy T. Use of SiO₂-TiO₂ nanocomposite as photocatalyst for the removal of trichlorophenol: a kinetic study and numerical evaluation // *Chem. Mater. Res.* – 2014. – V. 6 (6). – P. 63-81.
271. Nasibulina L.I., Anoshkin I.V., Semencha A.V., Tolochko O.V., Malm J.E.M., Karppinen M. J., Nasibulin A.G., Kauppinen E.I. Carbon nanofiber/clinker hybrid material as a highly efficient modifier of mortar mechanical properties // *Mater. Phys. Mech.* – 2012. – V. 13. – P. 77-84.
272. Артаманова О.В., Шведова М.А. Влияние наноразмерных добавок на формирование структуры и прочностные характеристики цементного камня при длительном твердении // *Техника и технология силикатов. Воронежский государственный технический университет.* – 2021. – №4 (28). – 159-163.

273. Sikora P., Augustyniak A., Cendrowski K., Horszczaruk E., Rucinska T., Nawrotek P., Mijowska E. Characterization of mechanical and bactericidal properties of cement mortars containing waste glass aggregate and nanomaterials. – 2016. – V. 9 (8). – P. 701.

274. Pinho L., Mosquera M. Photocatalytic activity of TiO₂-SiO₂ nanocomposites applied to buildings: Influence of particle size and loading // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – V. 134-135. – P. 205-221. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.021>

275. Wang D., Hou P., Stephan D., Huang S., Zhang L., Yang P., Cheng X. SiO₂/TiO₂ composite powders deposited on cement-based materials: rhodamine B removal and the bonding mechanism // *Construct. Build. Mater.* – 2020. – V. 241. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118124,118124>

276. Nakata K., Fujishima A. TiO₂ Photocatalysis: Design and Applications // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2012. – V. 13 (3). – P. 169-189. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001

277. 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 // *Obogashchenie Rud.* – 2019. – V. 6. – P. 25-30.

278. Hu Y., Li C., Gu F., Zhao Y. Facile flame synthesis and photoluminescent properties of core/shell TiO₂/SiO₂ nanoparticles // *J. Alloys Compd.* – 2007. – V. 432 (1-2). – P. L5-L9.

279. Marushchak U., Sanytsky M., Mazurak T., Olevych Yu. Research of nanomodified portland cement compositions with high early age strength // *E. Eur. J. Enterp. Technol.* – 2016. – V.6 (84). – P. 50-57.

280. Han B., Ding S., Wang J., Ou J. Nano-Engineered Cementitious Composites // *Principles and Practices*. – 2019. P. 731. URL: https://doi.org/10.1007/978-981-13-7078-6_1

281. Gerasimova L.G., Maslova M.V., Nikolaev A.I. Synthesis of the new nano-porous titanosilicates using ammonium oxysulphotitanite // *J. Glass Physics and Chemistry*. – 2013. – V. 39(5). – P. 846 – 855.

282. Patent 2568699 RF, MPK B01J 20/02, C01B 33/20 (2006.01). Sposob polucheniya natrijsoderzhashchego titanosilikata [A process for the preparation of a sodium-containing titanosilicate]. Ggerasimova L.G., Nikolaev A.I. Shchukina E.S. i drugie; In-t himii i tekhnologii redkih ehlementov i miner. syr'ya Kol. nauch. centra RAN [Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center] – № 2014126038/05; declared 26.06.2014; publ. 20.11.2015, boul. № 32.

283. Murashkevich A.N., Alisienok O.A., Zharskii I.M., Korobko E.V. Modified titania and titanium-containing composites as fillers exhibiting an

electrorheological effect // *Inorg. Mater.* – 2013. – V. 49. – P. 165-171. URL: <https://doi.org/10.1134/S0020168513020209>

284. Yakovenchuk V. N., Selivanova E. A., Ivanyuk G. Yu., Pakhomovsky Y. A., Spiridonova D. V., Krivovichev S.V. First natural pharmacosiderite-related titanosilicates and their ion-exchange properties // *Minerals as advanced materials.* – Berlin: Heidelberg. – 2008. – P. 27-35. DOI: 10.1007/978-3-540-77123-4_4

285. Davis R.J., Liu Z. Titania-Silica: a model binary oxide catalyst system // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9 (11). – P. 2311-2324. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm970314u>

286. Kibombo H. S., Zhao D., Gonshorowski A., Budhi S. et al. Cosolvent-induced gelation and the hydrothermal enhancement of the crystallinity of titania-silica mixed oxides for the photocatalytic remediation of organic pollutants // *J. Physical Chemistry C.* – 2011. – V. 115. – P. 6126-6135.

287. Li Z., Hou B., Xu Y., Wu D., Sun Y. Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performance of silica-modified titanium dioxide nanoparticles // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 288. – P. 149-154. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.082>

288. Slade R.C.T., Gross M.G., England W.A. NMR study of proton transport in the inorganic ion-exchange compounds $\text{SnO}_2\text{-nH}_2\text{O}$ and $\text{TiO}_2\text{-nH}_2\text{O}$ // *Solid State Ionics.* – 1982. – V. 6 (3). – P. 225–230. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(82\)90043-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(82)90043-1)

289. Brezinski D.R. An infrared spectroscopy atlas for the coatings industry // *Fed. Soc. Coat. Technol.* – 1991. – V. 1. – P. 1001.

290. Nakamura M., Kobayashi M., Kuzuya N., Komatsu T., Mochizuka T. Hydrophilic property of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ double layer films // *Thin Solid Films.* – 2006. – V. 502. – P. 121–124. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.254>

291. Kim J.M., Chang S.M., Kong S.M., Kim K.-S. Control of hydroxyl group content in silica particle synthesized by the sol-precipitation process // *Ceramics International.* – 2009. – V. 35. – P. 1015-1019. DOI: 10.1016/j.ceramint.2008.04.011.

292. Zhao Y., Xu L., Wang Y., Gao C., Liu D. Preparation of Ti-Si mixed oxides by sol-gel one step hydrolysis // *Catal. Today.* – 2004. – V. 93. – P. 583-588. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.124>

293. Клаусон Д., Бударная О., Степанова К., Кричевская, М., Дедова Т., Кякинен А., Прейс С. Селективность фотокатализаторов на основе диоксида титана, синтезированных золь-гель методом, в реакциях окисления органических веществ в водной среде // *Кинетика и катализ.* – 2014. – Т. 55. – № 1. – С. 50.

294. Liu Y., Yu H., L Z., Zhan S., et al. Simulated-sunlight-activated photocatalysis of Methylene Blue using cerium-doped SiO₂/TiO₂ nanostructured fibers // *Journal of Environmental Sciences*. – 2012. – V. 24. – P. 1867-1875.
295. Li D., Haneda H., Hishita S., Ohashi N. Visible-light driven N-F-codoped TiO₂ photocatalysts. Synthesis by spray pyrolysis and surface characterization // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17(10). – P. 2588-2595.
296. Seriani N., Pinilla C., Cereda S., Vita A. De, et al. Titania–silica interfaces // *J. Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 11062-11067.
297. Калашникова Г.О., Тимофеева М.Н., Селиванова Е.А., Самбуров Г.О., Киселев Ю.Г., Щукина Е.С., Пахомовский Я.А. Новые материалы для гетеро- и фотокатализа на основе синтетических титаносиликатных аналогов минералов Хибин // Ферсмановская научная сессия ГИ КНЦ РАН. – 2020. – Т. 17. С. 231. URL: <https://doi.org/10.31241/FNS.2020.17.043>
298. Korayem A., Tourani N., Zakertabrizi M., Sabziparvar A.M., Duan W.H. A review of dispersion of nanoparticles in cementitious matrices: Nanoparticle geometry perspective // *Construction and Building Materials*. – 2017. – V. 153. – P. 346-357. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.164>
299. Li H., Xiao H., Ou J. A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials // *Cement and Concrete Research*. – 2004. – V. 34(3). – P. 435-438.
300. Nazari A., Riahi S. The effects of SiO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete // *Compos. Part B*. – 2011. – V. 42. – P. 570-578. URL: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2010.09.025>
301. Korayema A.H., Tourani N., Zakertabrizi M., Sabziparvar A.M., Duan W.H. A review of dispersion of nanoparticles in cementitious matrices: nanoparticle geometry perspective // *Constr. Build. Mater.* – 2017. – V. 153. – P. 346–357. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.164>
302. Исаева Т.С. Влияние добавок на свойства глиноземистого цемента: дисс. канд. техн. наук: 05.17.11 // Исаева Татьяна Сергеевна. – Москва. – 2008. – 167 с.
303. Хела Р., Бондарева Л. Исследование возможности тестирования эффективности фотокатализатора TiO₂ в бетоне // *Строительные материалы*. – 2015. – В.2. – С. 77-81.
304. Han B., Ding S., Wang J., Ou J. Nano-Engineered Cementitious Composites // *Principles and Practices*. – 2019. – P. 731. URL: https://doi.org/10.1007/978-981-13-7078-6_1
305. Shen S., Burton M., Jobson B., Haselbach L. Pervious concrete with titanium dioxide as a photocatalyst compound for a greener urban road environment // *Constr. Build. Mater.* – 2012. – V. 35(10). – P. 874-883.

306. Лесовик В.В., Потапов В.В., Алфимов Н.И., Ивашов О.В. Повышение эффективности вяжущих за счет использования наномодификаторов // *Строительные материалы*. – 2011. – № 12. – С. 85-88.
307. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высшая школа. – 1981. – 335 с.
308. Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M. et al. // *Nature*. 1997. – V. 388. – P. 431.
309. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов // М: Высшая школа. - 1989. – 384 с.
310. А. В. Рудакова, А. В. Емелин. Фотоиндуцированное изменение гидрофильности поверхности тонких пленок // *Коллоидный журнал*. – 2021. – Том 83. – № 1. – С. 3–34.
311. Рудакова А.В., Опаричева У.Г., Гришина А.Е. и др. // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – С. 1959.
312. Miyauchi M., Nakajima A., Fujishima A. et al. // *Chem. Mater.* 2000. – V. 12. – P. 3.
313. Лукутцова Н.П., Ефремочкин Р.А., Борсук О.И., Головин С.Н. Фотокаталитически активный самоочищающийся мелкозернистый бетон // *Строительные материалы*. – 2020. – С. 8-15.
314. A. S. Perera , P. M. Melia , R. M. D. Bristow , J. D. McGettrick , R. J. Singer , J. C. Bear and R. Busquets , *Microporous Mesoporous Mater.*, 2022, **345** , 112276
315. Reece M. D. Bristow, Peter J. S. Foot, James D. Mc Gettrick, Joseph C. Bear and Ayomi S. Perera // *Mater. Adv.*, 2024, 5, 3649-3661 Sustainable synthesis of titanium based photocatalysts via surfactant templating: from kerosene to sunflower oil DOI: <https://doi.org/10.1039/d3ma00957b>
316. Laleh Emdadi, Dat T. Tran, Junyan Zhang, Wei Wu, Haomin Song, Qiaoqiang Gan and Dongxia Liu. Synthesis of titanosilicate pillared MFI zeolite as an efficient photocatalyst // *The Royal Society of Chemistry* 2017. - 2017. -7. Pp. 3249-3256 DOI: [10.1039/C6RA23959E](https://doi.org/10.1039/C6RA23959E)
317. Anderson, M., Terasaki, O., Ohsuna, T. et al. Structure of the microporous titanosilicate ETS-10. *Nature* 367, 347–351 (1994). <https://doi.org/10.1038/367347a0>

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица 1 – Прирост прочности при сжатии цементных композиций, модифицированных нанокompозитами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ различного происхождения

Вид нанокompозита $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	Кол-во добавки мас. %	Glenium, мас, %	ПАВ, мас, %	В/Ц	Прирост прочности при сжатии через ... сут, твердения, %					Плотность, г/см ³ (28 сут)
					1	3	7	28	180	
ТСС-1	0,5	0,22	-	0,27	+25,9	-	+51,8	+13,0	+13,7	2,32
	1	0,28	-	0,27	+54,9	-	+58,0	+16,1	+16,3	2,27
	2	0,33	-	0,27	+50,1	-	+55,7	+10,9	+11,8	2,28
	4	0,43	-	0,27	+38,7	-	+62,2	+2,10	-0,1	2,24
	6	0,65	-	0,27	+10,9	-	+4,1	-8,3	-9,6	2,22
ТСС-2	0,5	0,22	-	0,27	+16,4	-	+47,3	+7,1	+12,8	2,32
	1	0,29	-	0,28	+28,6	-	+75,6	+17,8	+18,5	2,32
	2	0,32	-	0,29	+5,7	-	+56,3	+6,7	+12,5	2,30
	4	0,43	-	0,32	-19,24	-	+41,7	+2,2	+4,2	2,26
	6	0,65	-	0,36	-24,2	-	+10,8	-18,9	-12,9	2,24
ТСС-3	1	0,28	-	0,27	-4,2	-	+64,6	+20,4	+16,3	2,23
	2	0,33	-	0,28	-31,3	-	+31,7	-4,8	+11,8	2,22

Продолжение таблицы 1

Вид наноком- позита TiO ₂ -SiO ₂	Кол-во добавки мас. %	Glenium, мас, %	ПАВ, мас, %	В/Ц	Прирост прочности при сжатии через ... сут, твердения, %					Плот- ность, г/см ³ (28 сут)
					1	3	7	28	180	
ТСС-3	4	0,43	-	0,32	-41,5	-	+32,1	-8,7	-0,1	2,21
	6	0,65	-	0,34	-42,9	-	+32,2	-13,4	-9,6	2,19
АНР-1	1	-	0,06	0,27	+27,9	+19,4	+2,1	+10,0	+7,9	2,32
	1	0,5	-	0,23	+43,1	+38,7	+27,1	+13,6	+18,5	2,29
АНР-2	1	-	0,06	0,27	+30,5	+14,3	+28,1	+28,0	+18,7	2,31
	1	0,5	-	0,23	+43,5	+38,9	+17,7	+25,5	+19,3	2,30
	2	0,65	-	0,23	+5,4	+29,9	+14,7	+3,1	+2,4	2,26
АНР-3	1	-	0,06	0,27	+37,0	+17,3	+28,6	+20,8	+21,7	2,32
	1	0,5	-	0,23	+65,5	+54,3	+36,5	+27,9	+31,1	2,31
	2	0,65	-	0,23	+25,6	+47,6	+30,8	+16,4	+7,8	2,26
МЖШ-1	1	-	0,01	0,28	+15,5	+21,4	+0,4	+13,8	+4,2	2,32
	5	-	0,01	0,34	-20,3	-24,4	-23,7	-11,8	+13,1	2,24
МЖШ-2	0,1	-	0,06	0,26	+56,1	+7,4	+8,2	+21,4	+19,0	2,32

Продолжение таблицы 1.

Вид наноком- позита TiO ₂ -SiO ₂	Кол-во добавки мас. %	Glenium, мас, %	ПАВ, мас, %	В/Ц	Прирост прочности при сжатии через ... сут, твердения, %					Плот- ность, г/см ³ (28 сут)
					1	3	7	28	180	
МЖШ-2	0,5	-	0,06	0,27	+62,0	+72,2	+25,1	+28,9	+19,3	2,30
	1,0	-	0,06	0,31	+25,7	+43,1	+1,2	+17,9	+14,4	2,29
	3	-	0,06	0,35	-3,7	-26,2	-15,5	+2,5	+2,3	2,26
	5	-	0,06	0,36	-2,2	-18,4	-11,1	+2,3	+15,5	2,24
	0,05	0,27	-	0,26	+7,5	+14,6	+18,0	+17,9	+10,8	2,31
	0,1	0,27	-	0,26	+19,8	+33,4	+29,7	+28,8	+34,2	2,29
	0,5	0,27	-	0,26	+76,6	+22,7	+28,0	+30,0	+50,6	2,27
МЖШ-3	0,1	0,27	-	0,26	+27,3	+40,4	+22,2	+27,0	+36,5	2,32
	0,5	0,27	-	0,26	+23,0	+37,9	+21,7	+11,6	+17,9	2,28
	1	-	-	0,30	+44,4	+19,4	+20,5	+10,0	+13,1	2,26
МЖШ-4	0,05	0,25	-	0,26	-10,7	+1,0	+6,4	+36,8	+25,1	2,30
	0,1	0,27	-	0,26	+28,9	+48,7	+29,5	+41,7	+29,1	2,29
	0,5	0,27	-	0,26	+25,7	+41,9	+26,3	+37,5	+23,3	2,27
	1	0,29	-	0,26	-11,8	+10,3	+12,5	+23,5	+15,3	2,25
	2	0,36	-	0,26	-38,5	-1,7	-2,3	+17,9	+9,9	2,23

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.

Титульный лист патента на изобретение № 2742785

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ
НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2742785

Способ получения цементной композиции

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр "Кольский научный центр Российской академии наук" (ФИЦ КНЦ РАН) (RU)*

Авторы: *Тюкавкина Вера Владимировна (RU), Щелокова Елена Анатольевна (RU), Цырятьева Анна Васильевна (RU), Касиков Александр Георгиевич (RU)*

Заявка № 2020126146
Приоритет изобретения 03 августа 2020 г.
Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 10 февраля 2021 г.
Срок действия исключительного права на изобретение истекает 03 августа 2040 г.



Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

ПРИЛОЖЕНИЕ 3.

Титульный лист патента на изобретение № 2769178

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ
НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2769178

Бетонная смесь

Патентообладатели: *Тюкавкина Вера Владимировна (RU),
Цырятьева Анна Васильевна (RU), Герасимова Лидия
Георгиевна (RU)*

Авторы: *Тюкавкина Вера Владимировна (RU), Цырятьева
Анна Васильевна (RU), Герасимова Лидия Георгиевна
(RU)*

Заявка № 2021130667
Приоритет изобретения **20 октября 2021 г.**
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **29 марта 2022 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **20 октября 2041 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности



Ю.С. Зубов



ПРИЛОЖЕНИЕ 4
Титульный лист патента на изобретение № 2775251

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ
НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2775251

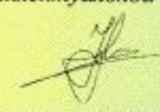
Бетонная смесь

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр "Кольский научный центр Российской академии наук" (ФИЦ КНЦ РАН) (RU)*

Авторы: *Тюкавина Вера Владимировна (RU), Герасимова Лидия Георгиевна (RU), Цырятьева Анна Васильевна (RU), Шукина Екатерина Сергеевна (RU)*

Заявка № 2021136468
Приоритет изобретения 09 декабря 2021 г.
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 28 июня 2022 г.
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 09 декабря 2041 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности



Ю.С. Zubov

ПРИЛОЖЕНИЕ 5.

Таблица 5.1 – Значения CIELAB чистой поверхности цементного композита и с МС нанесенным на поверхность

Наименование образца, мас.%	УФ свет			ВС		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
ЦК с ТСС-1 (1 мас.%)	40	0	4	41	-1	10
ЦК с ТСС-1 1+МС	22	3	-4	28	0	-5
Теоретич. ΔE*	19,924			19,874		
ЦК с Образец 6(1 мас.%)	40	0	7	41	-1	9
ЦК с Образец 6+МС	25	2	-5	25	1	-3
Теоретич.ΔE*	19,313			20,099		
ЦК с Образец 7(1 мас.%)	42	0	4	41	-1	8
ЦК с Образец 7+МС	23	2	-5	30	2	-8
Теоретич. ΔE*	19,339			19,646		
ЦК с Образец 8(1 мас.%)	40	1	4	41	0	9
ЦК с Образец 8+МС	24	3	-7	27	1	-6
Теоретич. ΔE*	19,519			20,542		
ЦК с P25 (1 мас.%)	41	0	5	41	0	8
ЦК с P25+МС	25	1	-4	28	0	-7
Теоретич. ΔE*	18,384			19,849		
ЦК б/д	38	0	4	38	0	7
ЦК б/д+МС	24	3	-7	25	3	-7
Теоретич. ΔE*	18,055			19,339		
ЦК с образец 2 (0,5 мас.%)	66	-1	9	67	0	9
ЦК с образец 2 +МС	37	6	-37	36	5	-34
Теоретич. ΔE*	54,827			53,244		

Продолжение таблицы 5.1

Наименование образца, мас.%	УФ свет			ВС		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
ЦК с образец 2 (1 мас.%)	67	0	10	68	0	14
ЦК с образец 2 +МС	38	7	-34	30	6	-24
Теоретич. ΔE*	53,160			54,074		
ЦК с образец 2 (2 мас.%)	68	1	10	68	1	10
ЦК с образец 2 +МС	36	5	-34	34	4	-32
Теоретич. ΔE*	54,552			54,121		
МЗБ с ТСС-1	40	0	7	41	-1	9
МЗБ с ТСС-1+МС	25	2	-5	25	1	-3
Теоретич. ΔE*	19,313			20,099		
МЗБ с P25	41	0	5	41	0	8
МЗБ с P25+МС	25	1	-4	28	0	-7
Теоретич. ΔE*	18,384			19,849		
МЗБ б/д	38	0	4	38	0	7
МЗБ б/д+МС	24	3	-7	25	3	-7
Теоретич. ΔE*	18,055			19,339		

Таблица 5.2 – Значения CIE L*a*b* и ΔE* поверхности цементного композита после обработки УФ и ВС

Наименование образца, мас.%	УФ свет					Видимый свет				
	Время, ч	L*	a*	b*	ΔE*	Время, ч	L*	a*	b*	ΔE*
ЦК с ТСС-1 (1 мас.%)	56	40	0	3	19,544	72	41	0	10	19,849
ЦК с АНР-3 (1 мас.%)	36	39	0	8	19,209	44	41	0	9	20,024
ЦК с МЖШ-1(1 мас.%)	36	42	0	3	18,411	48	41	0	8	19,519
ЦК с МЖШ-2 (1 мас.%)	40	40	1	3	18,973	48	41	1	9	20,518
ЦК с P25 (1 мас.%)	56	41	1	5	18,357	88	41	1	8	19,874
ЦК с б/д	60	38	1	4	17,916	88	37	0	8	19,442
ЦК с ТСС-2 (0,5 мас.%)	88	67	-1	8	54,534	116	1	10	53,404	66
ЦК с ТСС-2 (1 мас.%)	72	66	-1	10	53,16	104	0	13	54,092	69
ЦК с ТСС-2 (2 мас.%)	64	69	1	9	54,351	104	0	10	53,563	67
МЗБ с ТСС-1 (1 мас.%)	36	39	0	8	19,209	44	41	0	9	20,024
МЗБ с P25 (1 мас.%)	48	41	1	5	18,357	88	41	1	8	19,874
МЗБ б/д	60	38	1	4	17,916	88	37	0	8	19,442

ПРИЛОЖЕНИЕ 6.

Таблица 6.1 – Статистическая обработка результатов изменения окончательного краевого угла смачивания (КУС) поверхности бетона, модифицированного 2% (по массе цемента) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и коммерческого диоксида титана в процессе облучения ультрафиолетовым светом (УФ)

Маркировка пробы	Время облучения УФ, ч	$X_{\text{ср}}$, град (среднее значение КУС)	X , град (среднее значение КУС трех последовательных значений)	σ^I_n , град (среднеквадратическое отклонение) трех последовательных результатов	K , % (коэффициент вариации КУС)
2,0% ТСС-1	0	48			
	4	44			
	8	38	38,66	5,03	13,02
	12	34	33,66	4,51	13,39
	16	29	30,00	3,60	12,02
	20	27	26,57	2,67	10,07
	24	23,7	24,4	2,33	9,55
	28	22,5			
	Условие $K \leq 10\%$ выполнено через 28 часов облучения УФ				
2,0% МЖШ-4	0	46			
	4	42			
	8	37	37	5	13,51

	12	32	32,83	3,82	11,63
	16	29,5	29,17	3,02	10,33
	20	26	26,50	2,78	10,50
	24	24	23,67	2,52	10,63
	28	21	21,66	2,08	9,61
	32	20			
Условие $K \leq 10\%$ выполнено через 32 часов облучения УФ					
2,0% P25	0	53			
	4	49			
	8	44	44,00	5,00	11,36
	12	39	39,66	4,04	10,18
	16	36	35,33	4,04	11,44
	20	31	32,00	3,60	11,27
	24	29	28,33	3,05	10,78
	28	27	26,50	2,78	10,51
	32	23,5	24,16	2,56	10,62
	36	22	22,17	1,23	5,66
	40	21			
Условие $K \leq 10\%$ выполнено через 40 часов облучения УФ					

ПРИЛОЖЕНИЕ 7.

Приложение 7.1 – Морозостойкость контрольного состава и МЗБ с содержанием 2 мас.% TiO₂-SiO₂ (ТСС-1)

Номер образца в серии	контрольных	Прочность образцов бетона, МПа				
		основных				
		30 циклов	45 циклов	75 циклов	110 циклов	150 циклов
Контрольный состав						
1	49,0	44,5	35,5	24,5	-	-
2	48,0	45,0	38,5	29,0	-	-
3	48,0	43,5	35,0	25,5	-	-
4	48,0	45,5	34,5	24,5	-	-
5	49,0	44,0	38,5	28,0	-	-
6	50,2	43,5	35,0	26,0	-	-
2 мас.% TiO ₂ -SiO ₂						
1	73,0	82,5	80,0	81,5	76,5	77,0
2	72,5	81,5	83,0	81,5	83,5	76,5
3	74,5	80,0	82,0	79,0	71,0	82,0
4	73,5	83,0	85,0	74,0	70,5	88,0
5	73,0	81,5	82,0	89,0	70,5	75,0
6	72,5	82,5	83,0	85,0	70,0	74,5

Таблица 7.2 – Статистическая обработка результатов испытаний на морозостойкость МЗБ контрольного состава

Показатель	Значение показателей			
	контр. сост.	основных		
		30 циклов	45 циклов	75 циклов
$X_{\text{ср}}^I$, МПа (среднее значение прочности)	48,7	-	-	-
σ_n^I , МПа (среднеквадратическое отклонение)	0,88	-	-	-
$X_{\text{ср}}^{II}$, МПа (среднее значение прочности)	-	44,33	37,5	26,2
σ_n^{II} , МПа (среднеквадратическое отклонение)	-	0,8	1,40	1,8
V, % (коэффициент вариации прочности)	1,81	1,81	3,73	6,9
X_{min}^I , МПа (нижняя граница доверительного интервала прочности)	46,44	-	-	-
$0,9x_{\text{min}}^I$, МПа (нижняя граница доверительного интервала прочности с учетом коэффициента 0,9)	41,80	-	-	-
X_{min}^{II} , МПа (нижняя граница доверительного интервала прочности)	-	42,27	33,90	21,57
Условие $x_{\text{min}}^{II} \geq 0,9x_{\text{min}}^I$	-	выполнено	не выполнено	не выполнено

В соответствии с табл. 4 ГОСТ 10060-2012 марка по морозостойкости контрольного состава- F₁150.

Таблица 7.3– Статистическая обработка результатов испытаний на морозостойкость МЗБ с содержанием 2% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (ТСС-1)

Показатель	Значение показателей				
	контр. сост.	основных			
		30 циклов	45 циклов	75 циклов	110 циклов
X_{cp}^I , МПа (среднее значение прочности)	72,7	73,17	-	-	-
σ_n^I , МПа (среднеквадратическое отклонение)	0,60	0,80	-	-	-
X_{cp}^{II} , МПа (среднее значение прочности)	-	-	82,5	81,6	73,7
σ_n^{II} , МПа (среднеквадратическое отклонение)	-	-	2,0	2,4	2,8
V, % (коэффициент вариации прочности)	1,13	1,50	3,20	3,89	5,2
X_{min}^I , МПа (нижняя граница доверительного интервала прочности)	71,66	-	-	-	-
$0,9x_{\text{min}}^I$, МПа (нижняя граница доверительного интервала прочности с учетом коэффициента 0,9)	64,49	-	-	-	-
X_{min}^{II} , МПа (нижняя граница доверительного интервала прочности)	-	71,11	77,36	75,43	76,50
Условие $x_{\text{min}}^{II} \geq 0,9x_{\text{min}}^I$	-	выполнено	выполнено	выполнено	выполнено

В соответствии с табл. 4 ГОСТ 10060-2012 марка по морозостойкости состава с 2% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ - F₁₄₀₀.