

Факторы, влияющие на эффективность самоочищения строительных материалов с фотокаталитически активными компонентами

Полина Игоревна Кийко, Тамара Николаевна Черных,
Валерий Петрович Плесовских

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)
(ЮУрГУ (НИУ)); г. Челябинск, Россия

АННОТАЦИЯ

Введение. Рассматривается использование строительных материалов с фотокаталитически активными добавками как перспективное решение экологических и экономических проблем городской среды. В области строительного материаловедения определена необходимость изучения микроструктуры самоочищающихся строительных материалов и влияния примесей на эффективность самоочищения материалов с фотокаталитически активными добавками.

Материалы и методы. Использовали красный гипс (отход производства с фотокаталитически активными примесями), цемент, строительный гипс, микрокремнезем, синтезированную фотокаталитически активную добавку оксид титана – оксид кремния, пигменты на основе железа. Изготовлены образцы-таблетки на основе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего (ГЦПВ) с различными фотокаталитически активными компонентами: добавкой-фотокатализатором, пигментами, а также примесные фотокаталитически активные оксиды. Методом электронной растровой микроскопии исследована микроструктура образцов, распределение элементов титана и железа. Эффективность самоочищения определяли по изменению контактного угла капли воды на поверхности, покрытой олеиновой кислотой.

Результаты. Определена эффективность самоочищения образцов с добавленными и примесными фотокаталитически активными компонентами — оксидами титана и железа. Выявлено влияние добавленных примесей на структуру материала, также влияние вида и концентрации примесей на эффективность самоочищения.

Выводы. Добавка-фотокатализатор оксид титана в концентрации 4,4 % обеспечивает высокую эффективность самоочищения, равномерно распределяется в объеме материала, не влияя на структуру формирующегося камня вяжущего. Пигмент (оксид железа (III)) обеспечивает достаточную эффективность самоочищения при концентрации 2–9 %, при концентрациях более 2 % распределяется неравномерно, обеспечивает малый прирост показателей эффективности самоочищения. При совместном введении оксидов титана и железа наблюдается ухудшение самоочищения из-за высокой степени рекомбинации пар электрон – дырка. Красный гипс с примесными оксидами титана и железа показал достаточно высокую эффективность самоочищения, имеет равномерное распределение примесей, которые не оказывают явного влияния на структуру материала.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: красный гипс, фотокатализатор, самоочищение, оксид титана, оксид железа, гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, анатаз

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Кийко П.И., Черных Т.Н., Плесовских В.П. Факторы, влияющие на эффективность самоочищения строительных материалов с фотокаталитически активными компонентами // Вестник МГСУ. 2024. Т. 19. Вып. 5. С. 778–788. DOI: 10.22227/1997-0935.2024.5.778-788

Автор, ответственный за переписку: Тамара Николаевна Черных, chernykhtn@susu.ru.

Factors influencing the efficiency of building materials self-cleaning with photocatalytically active components

Polina I. Kiyko, Tamara N. Chernykh, Valeriy P. Plesovskikh

South Ural State University (National Research University) (SUSU (NRU)); Chelyabinsk, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. The use of building materials with photocatalytically active additives is considered as a promising solution to environmental and economic problems of the urban environment. In the field of building materials science the necessity of studying the microstructure of self-cleaning building materials and the influence of impurities on the efficiency of self-cleaning of materials with photocatalytically active additives is determined.

Materials and methods. Red gypsum (production waste with photocatalytically active impurities), cement, building gypsum, microsilica, synthesized photocatalytically active titanium oxide – silicon oxide additive, and iron-based pigments were used. Tablet specimens of gypsum-cement-pozzolan binder with various photocatalytically active components were made: photocatalyst additive, pigments, photocatalytically active oxide impurities. The microstructure of the specimens and the dis-

tribution of titanium and iron elements were studied using scanning electron microscopy. The efficiency of self-cleaning was determined by the change in the contact angle of a water drop on a surface coated with oleic acid.

Results. The efficiency of self-cleaning of specimens with added and impurity photocatalytically active components was determined. The influence of added impurities on the structure of the material and the influence of the type and concentration of impurities on the efficiency of self-cleaning were revealed.

Conclusions. Titanium oxide photocatalyst additive at a concentration of 4.4 % provides high self-cleaning efficiency, evenly distributed throughout the material without affecting the structure of the forming binder stone. Pigment (iron (III) oxide) provides sufficient self-cleaning efficiency at a concentration of 2–9 %, at concentrations of more than 2 % it is distributed unevenly, providing a small increase in self-cleaning efficiency indicators. With the joint introduction of titanium and iron oxides, deterioration in self-purification is observed due to the high degree of recombination of electron – hole pairs. Red gypsum with impurity oxides of titanium and iron has shown a high efficiency of self-cleaning, has a uniform distribution of impurities that do not have a clear effect on the structure of the material.

KEYWORDS: red gypsum, photocatalyst, self-cleaning, titanium oxide, iron oxide, gypsum-cement-pozzolan binder, anatase

FOR CITATION: Kiyko P.I., Chernykh T.N., Plesovskikh V.P. Factors influencing the efficiency of building materials self-cleaning with photocatalytically active components. *Vestnik MGSU* [Monthly Journal on Construction and Architecture]. 2024; 19(5):778-788. DOI: 10.22227/1997-0935.2024.5.778-788 (rus.).

Corresponding author: Tamara N. Chernykh, chernykh@susu.ru.

ВВЕДЕНИЕ

Самоочищающиеся материалы сохраняют эстетику внешнего вида поверхности без дополнительных затрат на обслуживание и ремонтные работы. Зачастую такие материалы содержат фотокаталитически активные компоненты, которые при облучении светом (ультрафиолетом, а также светом видимого спектра) запускают процесс фотокатализа, благодаря чему на поверхности материала происходит разложение органических загрязнений. Таким образом, поверхность очищается от пыли, некоторых масел, отходов промышленности и транспорта, также происходит очищение воздушной среды в области фотокаталитически активного материала за счет разложения сложных органических соединений на более простые [1].

Такие материалы полностью отвечают тренду на экологичность и устойчивое развитие городской среды. Кроме того, по мнению международного научного сообщества, использование фотокаталитически активных материалов может помочь в решении экологических проблем и кризиса загрязнения [2].

В настоящее время высокая стоимость фотокаталитически активных добавок и их недостаточная изученность ограничивают распространение самоочищающихся материалов в строительстве. Изучение фотокаталитических процессов на поверхности материала лежит на стыке физики твердого тела, физической химии, фотохимии и строительного материаловедения. При всей сложности изучения ведется большое количество исследований по улучшению эффективности таких добавок, результаты которых позволяют предположить скорое обеспечение экономической доступности добавок-фотокатализаторов и их внедрение в практику строительства.

Наиболее эффективным и распространенным фотокатализатором в настоящее время является оксид титана. Ширина запрещенной зоны оксида титана равна 3,2 эВ, его активация происходит при попадании света длинной волны 390–405 нм.

Основные распространенные модификации оксида титана (рутил и анатаз) обладают фотокаталитической активностью, причем анатаз в большей степени [3]. При использовании оксида титана в качестве фотокатализатора важны правильный выбор его модификаций, определение оптимальных концентраций, высокая удельная поверхность фотокатализатора и его равномерное распределение на поверхности материала [4]. Известно, что большей эффективностью обладает анатазная модификация оксида титана, при этом лучший коммерческий продукт — фотокатализатор Degussa P-25 (производство компании Evonik), представляет собой смесь рутила и анатаза в определенном соотношении. Существует несколько перспективных направлений повышения фотокаталитической эффективности оксида титана. Во-первых, это расширение диапазона длин волн в сторону видимого света, так как ультрафиолетовый свет составляет около 5 % от всего солнечного излучения. Во-вторых, это уменьшение степени рекомбинации пар электрон – дырка, так как фотогенерируемая электронно-дырочная рекомбинация приводит к низкой квантовой эффективности оксида титана. Для реализации этих направлений можно вводить в фотокатализаторы ионы полупроводников для расширения ширины запрещенной зоны или допировать оксид титана благородными металлами для более быстрой миграции электронов и уменьшения степени рекомбинации пар электрон – дырка. В-третьих, это повышение эффективности за счет создания гетероперехода, при котором синтезируют двойные оксиды полупроводников разных типов электронного строения. В-четвертых, использование подложек для осаждения оксида титана имеет несколько положительных влияний на эффективность самоочищения: подложки позволяют добиться более высокой удельной поверхности фотокаталитически активной добавки и лучшего распределения добавки в объеме материала. Самыми изученными и эффективными под-

ложками в настоящее время являются силикатные соединения, в том числе глинистые, так как они обладают большой удельной поверхностью, разной пористостью, достаточной адсорбцией. Помимо обеспечения распределения в структуре материала некоторые подложки способны «притягивать» загрязнения, тем самым улучшая степень самоочищения [2, 5–8].

Химический состав, модификации, физические и фотохимические свойства фотокатализатора являются важными факторами, отвечающими за эффективность самоочищения материалов, но в представленной работе рассматриваются проблемы эффективности фотокатализаторов с точки зрения строительного материаловедения, так как добавка фотокатализатор может не обеспечивать самоочищения при определенных обстоятельствах, связанных с составом и структурой строительного материала.

Основные задачи специалистов и исследователей в области строительного материаловедения — это добиться нужного распределения фотокаталитической добавки, а также минимизировать влияние компонентов вяжущего на работу добавки. Первое решается технологически, а для решения второй задачи необходимо рассмотрение фотокаталитических процессов. Известно, что обычно составы основных строительных вяжущих (цемент и гипс) достаточно нейтральны к фотокаталитическим добавкам и не влияют на процесс фотокатализа [9–15]. Однако в составе материала могут быть и примесные компоненты, например стеклосодержащие примеси, обеспечивающие более эффективное проведение света к фотокатализаторам и уменьшение степени рекомбинации [14]. Присутствие в материале примесей фотокаталитически активных веществ может обеспечить синергетический эффект и улучшить процесс самоочищения, но также может увеличить степень рекомбинации образовавшихся пар электрон – дырка и снизить эффективность фотокаталитических процессов. Повлиять на фотокаталитические процессы также могут компоненты-полупроводники.

Известно, что в плотных материалах в основном вяжущее после затвердевания обеспечивает параметры структуры материала — плотность, пористость, шероховатость поверхности, которые также могут повлиять на результаты самоочищения. Очевидно, что высокая площадь удельной поверхности обеспечит высокую эффективность самоочищения, обычно такой поверхности соответствует средняя шероховатость. При этом размер пор также имеет значение, так как молекулы загрязнителей могут находиться в глубоких порах, куда попадает недостаточное количество света, что препятствует их разложению [16].

Кроме прочего, необходимо изучение эффективности самоочищения цветных строительных

материалов. Многие пигменты, применяемые для окрашивания в строительном материаловедении, содержат соединения-полупроводники, а также железосодержащие соединения [17]. Как известно, многие соединения железа обладают фотокаталитической активностью, соответственно, могут повлиять на эффективность добавок-фотокатализаторов, например, железо эффективно используется для модификации фотокатализаторов на основе оксида титана [18–20].

Для области строительного материаловедения с практической точки зрения интересны также вопросы использования более доступных природных фотокатализаторов, а также возможность использования анатазсодержащих отходов производств, обладающих фотокаталитической активностью. Как известно, природные минералы ильменит и пирит обладают фотокаталитической активностью, обработка природного ильменита, позволяющая регулировать количества и модификации железа и титана, позволяет получить эффективные фотокатализаторы, работающие в видимом диапазоне волн [21–24]. В настоящий момент фотокатализаторы на основе ильменита являются перспективными для применения в области строительного материаловедения [2].

Цель данного исследования — изучить влияние примесных и специально введенных в состав оксидов титана и железа (III) на структуру материала типа гипсоцементно-пуццоланового вяжущего (ГЦПВ) и его самоочищающуюся способность.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для эксперимента были изготовлены образцы-таблетки диаметром 1,5 см и толщиной 0,8 см на основе ГЦПВ с использованием следующих материалов: отходы производства оксида титана из ильменита сульфатным способом, коммерческий гипс Г-4 (ООО «Кнауф»), портландцемент ЦЕМ I 42,5Н (ОАО «Уралцемент»), микрокремнезем МКУ-85 (АО «Кузнецкие ферросплавы»).

Методами физико-химического анализа установлено, что основной состав отходов производства оксида титана (в литературе такие отходы обычно называют красным гипсом) включает двухводный гипс 67–80 %, кальцит 7–17 %, оксиды железа 9–23 %, рутил и анатаз 3,9–6,7 %, остальное до 9,1 %. Для красного гипса подобрана оптимальная технология обработки (сушка, обжиг, измельчение) для проявления вяжущих свойств. После обработки красный гипс представляет собой техногенный строительный гипс и соответствует классу Г-4 для гипсовых вяжущих.

В качестве добавок использовали синтезированную фотокаталитически активную добавку $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ с доказанной высокой эффективностью [25] (далее — фотокатализатор), пигмент сурик железный (ГОСТ 8135–74) с массовой долей Fe_2O_3 не менее 75 % (далее — пигмент).

Изготовили по 12 образцов-таблеток следующих шести серий:

- серия № 1: бездобавочные образцы из ГЦПВ на основе коммерческого гипса, которые приняты за контрольные, так как состав не содержит фотокаталитически активных примесей и добавок;
- серия № 2: образцы из ГЦПВ на основе красного гипса, который содержит примесные оксиды титана (4,4 %) и железа (III) (9,0 %);
- серия № 3: образцы из ГЦПВ на основе коммерческого гипса с добавкой-фотокатализатором в количестве 4,4 %, что является аналогом состава серии № 2 по содержанию оксида титана;
- серия № 4: образцы из ГЦПВ на основе коммерческого гипса с железосодержащим пигментом в количестве 2,0 % (количество рекомендовано производителем пигментов);
- серия № 5: образцы из ГЦПВ на основе коммерческого гипса с пигментом в количестве 9,0 %, что является аналогом состава серии № 2 по содержанию оксида железа (III);
- серия № 6: образцы из ГЦПВ на основе коммерческого гипса с пигментом в количестве 9,0 % и добавкой фотокатализатором 4,4 %, что является аналогом состава № 2 по содержанию оксида железа (III) и оксида титана.

Составы ГЦПВ для различных серий образцов приведены в таблице. Водовязущее соотношение составляло 0,5 для всех образцов.

Эффективность самоочищения измеряли методом родамин-теста по UNI 1259–2016 и методом

изменения контактного угла согласно ГОСТ Р 57255 на образцах-таблетках после 28 суток твердения при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности воздуха 40 ± 2 %. При определении эффективности самоочищения для имитации ультрафиолетового света использовали облучатель мощностью $2,1 \pm 0,1$ мВт/см², с длиной волны светодиодов 405 нм и площадью рабочей поверхности 100 см².

Вследствие того, что образцы имели различные цвета от белого до темно-красного, использование метода родамин-теста оказалось неэффективным. Образцы серий № 1 и 3 имеют бело-серый цвет, № 2 — оранжевый, № 4 и 6 — красный, № 5 — светло-красный. Поэтому для оценки эффективности самоочищения был выбран метод изменения контактного угла капли воды на поверхности, покрытой олеиновой кислотой. Данный метод позволяет условно измерить степень разложения органического соединения — олеиновой кислоты на поверхности материала под действием УФ-света. По методу изменения контактного угла, согласно ГОСТ Р 57255, необходимо 200 мкл кислоты налить на материал и распределить от центра к краям на площади не менее (100 ± 2) см² с помощью материала из нерасплетающейся ткани. При таком методе нанесения на образцы из ГЦПВ кислота слишком быстро и неравномерно впитывалась в поверхность материала. Из-за высокой шероховатости и пористости образцов методика была адаптирована так, что кислоту наносили на поверхность капельным способом. В таком случае концентрация кислоты получается в разы

Составы ГЦПВ для различных серий образцов

Compositions of gypsum-cement-pozzolan binder for various series of specimens

Номер серии Series number	Содержание и происхождение оксидов, % Content and origin of oxides, %		Содержание компонентов, % Content of components, %					
	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Коммерческий гипс Commercial gypsum	Красный гипс Red gypsum	Портланд- цемент Cement	Микро- кремнезем Microsilica	Фотока- тализатор Photo- catalyst	Пигмент красный Pigment red
1	0	0	49,7	0,0	35,7	14,5	0,0	0,0
2	4,4 примесь impurity	9,0 примесь impurity	0,0	55,0	32,0	13,0	0,0	0,0
3	4,4 добавка additive	0	47,7	0,0	34,2	13,9	4,2	0,0
4	0	9,0 добавка additive	45,6	0,0	32,7	13,3	0,0	8,4
5	0	2,0 добавка additive	48,8	0,0	35,0	14,2	0,0	2,0
6	4,4 добавка additive	9,0 добавка additive	43,8	0,0	31,5	12,8	3,9	8,1

больше, чем по методу из ГОСТа, следовательно, использовать целевой показатель ГОСТ Р 57255 (способность к самоочищению — разложение не более 80 ч) невозможно. В представленном случае эксперимент проводили для сравнительного анализа самоочищающейся способности образцов и полученные результаты релевантны только внутри описанного эксперимента.

Перед нанесением кислоты измерили исходный контактный угол у всех образцов. Отмечено, что средние значения контактных углов находятся в узком диапазоне 28–30°, что говорит о похожей структуре поверхности всех образцов, близких значениях шероховатости и открытой пористости. После первого измерения образцы находились 12 ч при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $40 \pm 2\%$ до высыхания воды, нанесенной на поверхность. Кислоту наносили на подготовленные образцы капельным способом, концентрация олеиновой кислоты при нанесении капельным способом на образцы-таблетки составила $0,055\text{ г/см}^2$. Были зафиксированы контактные углы при заданной концентрации кислоты, после измерения образцы находились 12 ч в полной темноте при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $40 \pm 2\%$ до высыхания нанесенной воды с поверхности. Далее образцы поместили под лампу, измерения контактных углов проводили каждые 6 ч облучения и закончили по истечении суммарно 50 ч облучения, когда средние значения двух последних измерений отличались менее чем на 10%. Для измерения растекания каждой капли было снято видео продолжительностью не менее 60 сек с частотой пять кадров в секунду с момента падения капли до полной остановки растекания, далее углы были определены на стоп-кадре с помощью программного обеспечения Autocad.

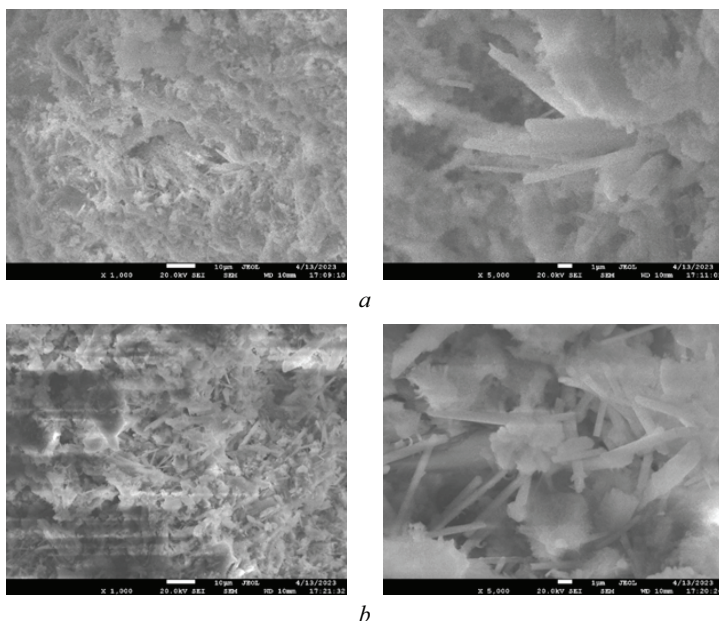
Также для более полного понимания работы фотокаталитически активных примесей в материале с помощью анализа вторичного рентгеновского излучения исследовали распределение химических элементов по участку образцов, исследование проведено на растровом (сканирующем) электронном микроскопе (РЭМ) JSM-7001F (JEOL, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1, *a–f* приведены микрофотографии структуры затвердевшего камня вяжущего (ГЦПВ) образцов из всех серий.

Микроструктура образцов сходна по морфологии составляющих образований. Элементы гипса (Ca, S, O) ассоциированы у всех образцов, но не совпадают полностью, так как часть кальция и кислорода связаны в гидросиликаты кальция. На микрофотографиях образцов (рис. 1, *a–c*) в основном видны кристаллы гипса в виде игольчатых форм и классической формы «ласточкин хвост». При этом у образцов с добавленным железосодержащим пигментом структура немного меняется, становится меньше «игольчатых» форм и больше «бочонков». Таким образом, добавление оксида титана в исследуемых дозировках не оказывает значительного влияния на структуру формирующегося камня из ГЦПВ, а оксид железа (III) приводит к некоторому изменению морфологии новообразований. Вероятно, введенные оксиды железа (III) выступают кристаллическими затравками, поэтому гипсовые соединения изменяют свой габитус с игольчатого на столбчатый.

Титан по результатам электронной микроскопии хорошо определяется у образцов серий № 2, 3, 6 (рис. 2). У образца на основе красного гипса (рис. 2, *a*)



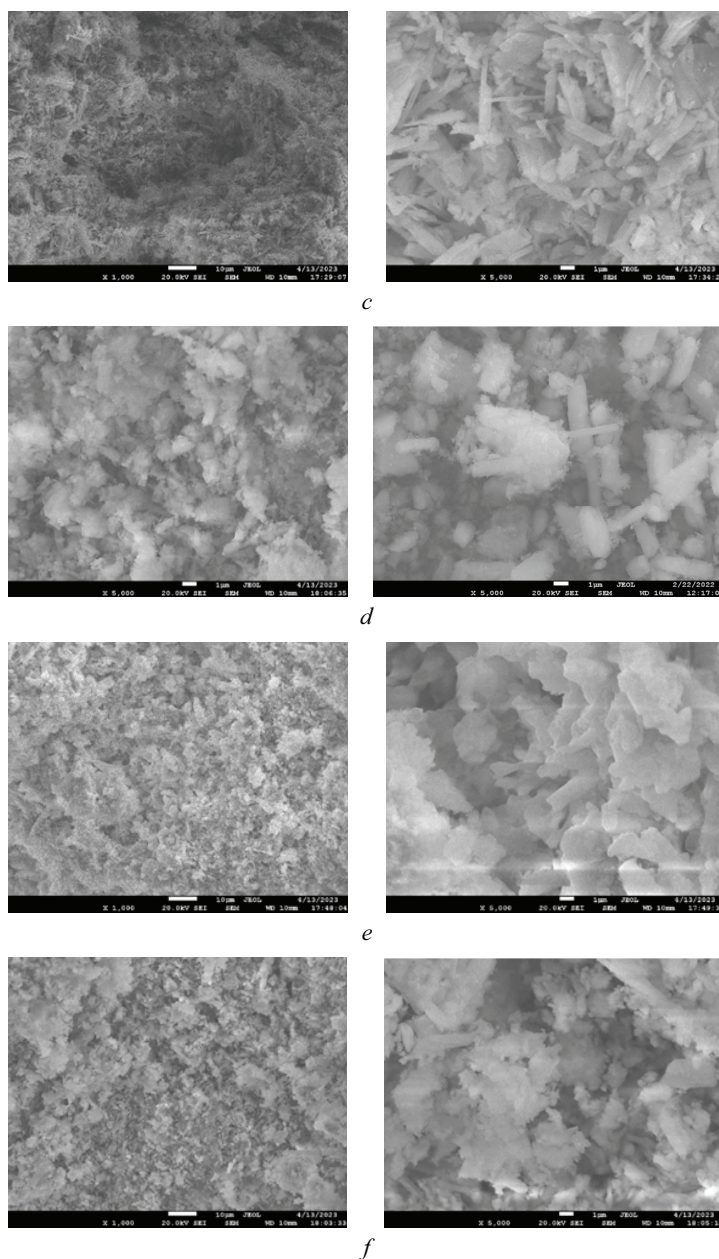


Рис. 1. Микрофотографии образцов различных серий в масштабе $\times 1000$, $\times 5000$: *a* — серия № 1; *b* — серия № 2; *c* — серия № 3; *d* — серия № 4; *e* — серия № 5; *f* — серия № 6

Fig. 1. Microphotographs of specimens of different series in scale of $\times 1,000$, $\times 5,000$: *a* — series No. 1; *b* — series No. 2; *c* — series No. 3; *d* — series No. 4; *e* — series No. 5; *f* — series No. 6

менее равномерное распределение и более выраженные центры агломерации.

Железо по результатам электронной микроскопии хорошо определяется в образцах серий № 2, 4, 5, 6 (рис. 3). При содержании пигмента 2 % (рис. 3, *b*) железо распространено равномерно, а при концентрации 9 % (рис. 3, *a*, *c*) появляются крупные центры агломерации. Отмечено, что в присутствии добавленного оксида титана распределение железа в больших концентрациях заметно улучшается (рис. 3, *c*).

Результаты определения эффективности самоочищения по методу контактного угла приведены в виде диаграммы на рис. 4.

Все образцы с фотокаталитически активными добавками показывают повышенную эффективность самоочищения по сравнению с контрольным образцом. Чем меньше контактный угол, тем больше эффективность самоочищения, т.е. больше oleиновой кислоты подверглось разложению на поверхности образцов. Наиболее эффективен, ожидаемо, образец с фотокатализатором. При этом образец на основе отходов с примесями оксидов титана и железа (III) показывает также достаточно высокую эффективность самоочищения.

Интересны результаты образцов с добавленным оксидом железа (III) — пигментом, они все по-

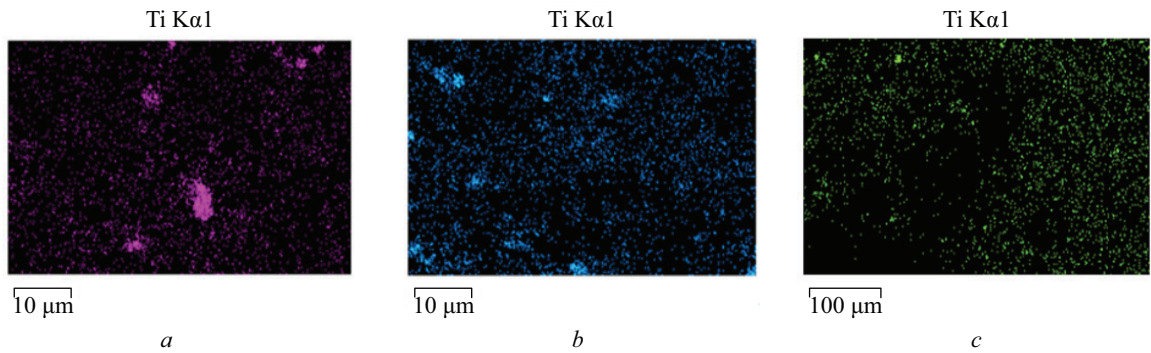


Рис. 2. Карты распределения титана: *a* — серия № 2; *b* — серия № 3; *c* — серия № 4

Fig. 2. Titanium distribution maps: *a* — series No. 2; *b* — series No. 3; *c* — series No. 4

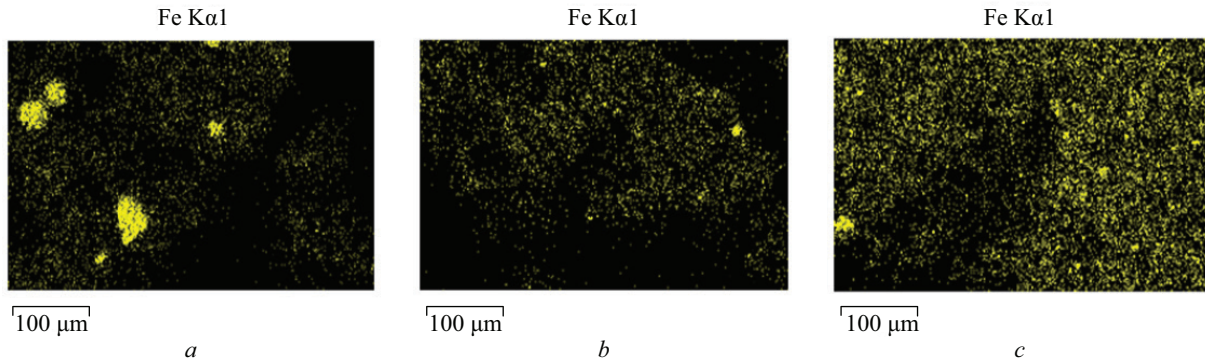


Рис. 3. Карты распределения железа: *a* — серия № 4; *b* — серия № 5; *c* — серия № 6

Fig. 3. Iron distribution maps: *a* — series No. 4; *b* — series No. 5; *c* — series No. 6

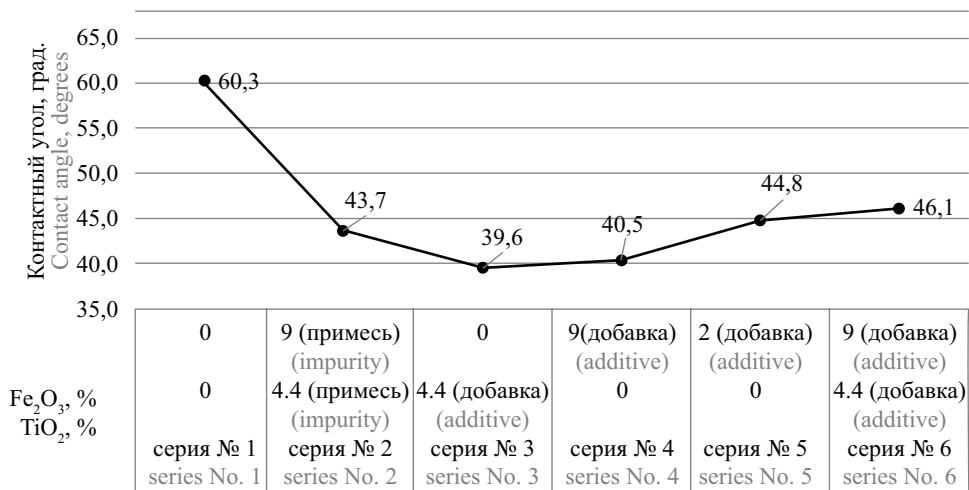


Рис. 4. Результаты измерения контактного угла после УФ-облучения в течение 50 ч

Fig. 4. Contact angle measurement results after UV irradiation for 50 hours

казывают довольно высокую эффективность самоочистки. У образцов № 4 и 5 численный результат контактного угла различается немного, хотя дозировка образца № 4 значительно больше. Как видно было по картам распределения, железо при дозировке 9 % сильно агломерировалось, не наблюдалось равномерного распределения. Вероятно, это и есть причина небольшого увеличения эффективности при значительном увеличении количества добавки пигмента.

Образцы серии № 6 имеют большое количество равномерно распределенного оксида железа (III) в составе при одновременном наличии в составе оксида титана, но эффективность самоочистки у образцов этой серии ниже, чем у образцов только с титаном или только с железом в тех же концентрациях. Вероятно, это можно объяснить высокой степенью рекомбинации образовавшихся пар электрон – дырка, а следовательно, низкой степенью разложения частиц на поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами электронной микроскопии и изменения контактного угла смачивания исследовано влияние примесных и специально введенных в состав оксидов титана и железа (III) на структуру материала типа ГЦПВ и его самоочищающуюся способность. Отмечено, что при введении добавки оксида титана в состав ГЦПВ в концентрации до 4,4 % отсутствует заметное влияние на структуру материала. При этом введение оксида железа (III) в концентрациях от 2 до 9 % приводит к изменению морфологии кристаллитов гипса. При больших дозировках наблюдается неравномерное распределение железа в объеме материала.

Методом изменения контактного угла смачивания доказана фотокаталитическая активность оксидов титана и железа (III) и их эффективность как в примесном виде, так и в виде специально введенных добавок. Наиболее высокую эффективность самоочищения материалам придает синтезированный оксид титана. Оксиды железа (III) обладают меньшей фотокаталитической активностью. При этом увеличение концентрации оксида железа (III) в материале более 2 % незначительно увеличивает эффективность самоочищения из-за неравномерного распределения добавки в объеме. При совместном

введении оксидов железа (III) и титана наблюдается снижение фотокаталитической активности при достаточно равномерном распределении добавок, что вероятно связано с увеличением степени рекомбинации (при попадании света на композит с оксидами железа и титана образуются пары электрон – дырка у обоих соединений, но в присутствии друг друга усиливается степень рекомбинации этих пар, соответственно, снижается эффективность самоочищения).

Доказана возможность использования отходов производства оксида титана (красного гипса, содержащего примесные оксиды титана и железа (III)) как фотокаталитически активного компонента для самоочищающихся материалов. Отмечено, что у материала на основе красного гипса меньшая эффективность самоочищения, чем у материала с добавленным фотокатализатором, что вероятно объясняется большей дисперсностью и равномерностью распределения добавки-фотокатализатора. Применение фотокаталитически активных компонентов в правильно подобранной комбинации для создания эффективных самоочищающихся материалов представляется перспективным научным и практическим направлением в развитии строительного материаловедения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Артемьев Ю.М., Рябчук В.К.* Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб.: 1999. 303 с.
2. *Li X., Simon U., Bekheet M.F., Gurlo A.* Mineral-supported photocatalysts: a review of materials, mechanisms and environmental applications // *Energies*. 2022. Vol. 15. Issue 15. P. 5607. DOI: 10.3390/en15155607
3. *Cundari T.R.* Titanium chemistry // *Computational Organometallic Chemistry*. 2014. 448 p. DOI: 10.1201/9781482290073
4. *Paolini R., Borroni D., Pedferri M., Diamanti M.V.* Self-cleaning building materials: The multifaceted effects of titanium dioxide // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 182. Pp. 126–133. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.047
5. *Gubareva E.N., Strokova V.V., Ogurtsova Y.N., Baskakov P.S., Singh L.P.* Composition and properties of TiO₂ sol to produce a photocatalytic composite material // *Key Engineering Materials*. 2020. Vol. 854. Pp. 45–50. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.854.45
6. *Kumar S.G., Devi L.G.* Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/Visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics // *Journal of Physical Chemistry A*. 2011. Vol. 115. Pp. 13211–13241. DOI: 10.1021/jp204364a
7. *Rapsomanikis A., Papoulis D., Panagiotaras D., Kaplani E., Stathatos E.* Nanocrystalline TiO₂ and hal-

- loysite clay mineral composite films prepared by sol-gel method: synergistic effect and the case of silver modification to the photocatalytic degradation of basic blue-41 Azo Dye in water // *Global Nest Journal*. 2014. Vol. 16. Issue 3. Pp. 485–498. DOI: 10.30955/gnj.001323
8. *Smirnova O.V., Grebenyuk A.G., Lobanov V.V.* A quantum chemical study on the effect of titanium dioxide modification with non-metals on its spectral characteristics // *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*. 2020. Vol. 11. Issue 4. Pp. 539–546. DOI: 10.15407/hftp11.04.539
9. *Diamanti M.V., Luongo N., Massari S., Lupica Spagnolo S., Daniotti B., Pedferri M.P.* Durability of self-cleaning cement-based materials // *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 280. P. 122442. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122442
10. *Hamidi F., Aslani F.* TiO₂-based photocatalytic cementitious composites: materials, properties, influential parameters, and assessment techniques // *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9. Issue 10. P. 1444. DOI: 10.3390/nano9101444
11. *Janus M., Bubacz K., Zatorska J., Kusiak-Nejman E., Czyżewski A., Morawski A.W.* Preliminary studies of photocatalytic activity of gypsum plasters containing TiO₂ co-modified with nitrogen and carbon // *Polish Journal of Chemical Technology*. 2015. Vol. 17. Issue 2. Pp. 96–102. DOI: 10.1515/pjct-2015-0036

12. Lapidus A., Korolev E., Topchiy D., Kuzmina T., Shekhovtsova S., Shestakov N. Self-cleaning cement-based building materials // *Buildings*. 2022. Vol. 12. Issue 5. P. 606. DOI: 10.3390/buildings12050606
13. Mukhametrakhimov R., Galautdinov A., Lukmanova L. Influence of active mineral additives on the basic properties of the gypsum cementpozzolan binder for the manufacture of building products // *MATEC Web of Conferences*. 2017. Vol. 106. P. 03012. DOI: 10.1051/mateconf/201710603012
14. Zajac K., Janus M., Morawski A. Improved self-cleaning properties of photocatalytic gypsum plaster enriched with glass fiber // *Materials*. 2019. Vol. 12. Issue 3. P. 357. DOI: 10.3390/ma12030357
15. Zhao A., Yang J., Yang E.-H. Self-cleaning engineered cementitious composites // *Cement and Concrete Composites*. 2015. Vol. 64. Pp. 74–83. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2015.09.007
16. Jimenez-Relinque E., Rodriguez-Garcia J.R., Castillo A., Castellote M. Characteristics and efficiency of photocatalytic cementitious materials: Type of binder, roughness and microstructure // *Cement and Concrete Research*. 2015. Vol. 71. Pp. 124–131. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.02.003
17. Лабузова М.В., Балицкий Д.А., Огурцова Ю.Н. Определение влияния неорганического пигмента на процесс самоочищения цементных образцов с диоксидом титана // IX Международный Молодежный Форум “Образование. Наука. Производство”: сб. тр. конф. Белгород. 2017. С. 761–764. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=37149150>
18. Huang C., Hsieh W., Pan J., Chang S. Characteristic of an innovative TiO_2/Fe_0 composite for treatment of Azo Dye // *Separation and Purification Technology*. 2007. Vol. 58. Issue 1. Pp. 152–158. DOI: 10.1016/j.seppur.2007.07.034
19. Lezner M., Grabowska E., Zaleska A. Preparation and photocatalytic activity of iron-modified titanium dioxide photocatalyst // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2012. Vol. 48. Issue 1. Pp. 193–200.
20. Pal B., Sharon M., Nogami G. Preparation and characterization of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ binary mixed oxides and its photocatalytic properties // *Materials Chemistry and Physics*. 1999. Vol. 59. Issue 3. Pp. 254–261. DOI: 10.1016/S0254-0584(99)00071-1
21. García-Muñoz P., Pliego G., Zazo J.A., Bahamonde A., Casas J.A. Ilmenite (FeTiO_3) as low cost catalyst for advanced oxidation processes // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016. Vol. 4. Issue 1. Pp. 542–548. DOI: 10.1016/j.jece.2015.11.037
22. Sariman S., Krisnandi Y.K., Setiawan B. Anatase TiO_2 Enrichment from Bangka ilmenite (FeTiO_3) and Its photocatalytic test on degradation of Congo red // *Proceedings of the Advanced Materials Research*. 2013. Vol. 789. Pp. 538–544. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.789.538
23. Smith Y.R., Joseph A.R.K., (Ravi) Subramanian V., Viswanathan B. Sulfated $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ synthesized from ilmenite ore: A visible light active photocatalyst // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010. Vol. 367. Issue 1-3. Pp. 140–147. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.07.001
24. Torres-Luna J.A., Sanabria N.R., Carriazo J.G. Powders of iron(III)-doped titanium dioxide obtained by direct way from a natural ilmenite // *Powder Technology*. 2016. Vol. 302. Pp. 254–260. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.08.056
25. Avdin V.V., Bulanova A.V., Asilbekova A.A., Ilkaeva M.V. Destruction of some dyes on composite photocatalysts based on $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ Oxides // *Bulletin of the South Ural State University series “Chemistry”*. 2020. Vol. 12. Pp. 98–107. DOI: 10.14529/chem200305.

Поступила в редакцию 15 сентября 2023 г.

Принята в доработанном виде 17 сентября 2023 г.

Одобрена для публикации 6 октября 2023 г.

ОБ АВТОРАХ: Полина Игоревна Кийко — инженер-исследователь кафедры строительных материалов и изделий; **Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет) (ЮУрГУ (НИУ))**; 454080, г. Челябинск, пр-т Ленина, д. 76; РИНЦ ID: 1158227, Scopus: 57213815658; mspolly22@mail.ru;

Тамара Николаевна Черных — доктор технических наук, доцент, профессор кафедры строительных материалов и изделий; **Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет) (ЮУрГУ (НИУ))**; 454080, г. Челябинск, пр-т Ленина, д. 76; РИНЦ ID: 4731125, Scopus: 6508381737, Researcher ID: K-8568-2014, ORCID: 0000-0002-4288-2115; chernykhnt@susu.ru;

Валерий Петрович Плесовских — студент архитектурно-строительного института; **Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет) (ЮУрГУ (НИУ))**; 454080, г. Челябинск, пр-т Ленина, д. 76; plessovvp@gmail.com.

Вклад авторов:

Кийко П.И. — концепция исследования, написание статьи, сбор материала, обработка материала.

Черных Т.Н. — научное руководство, научное редактирование текста.

Плесовских В.П. — сбор материала, обработка материала.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

REFERENCES

1. Artem'ev Ju.M., Rjabchuk V.K. *Introduction to heterogeneous photocatalysis*. Saint Petersburg, 1999; 303. (rus.).
2. Li X., Simon U., Bekheet M.F., Gurlo A. Mineral-supported photocatalysts: a review of materials, mechanisms and environmental applications. *Energies*. 2022; 15(15):5607. DOI: 10.3390/en15155607
3. Cundari T.R. Titanium chemistry. *Computational Organometallic Chemistry*. 2014; 448. DOI: 10.1201/9781482290073
4. Paolini R., Borroni D., Pedferri M., Diamanti M.V. Self-cleaning building materials: The multifaceted effects of titanium dioxide. *Construction and Building Materials*. 2018; 182:126-133. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2018.06.047.
5. Gubareva E.N., Strokova V.V., Ogurtsova Y.N., Baskakov P.S., Singh L.P. Composition and properties of TiO₂ Sol to produce a photocatalytic composite material. *Key Engineering Materials*. 2020; 854:45-50. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.854.45
6. Kumar S.G., Devi L.G. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. *Journal of Physical Chemistry A*. 2011; 115:13211-13241. DOI: 10.1021/jp204364a
7. Rapsomanikis A., Papoulis D., Panagiotaras D., Kaplani E., Stathatos E. Nanocrystalline TiO₂ and halloysite clay mineral composite films prepared by sol-gel method: synergistic effect and the case of silver modification to the photocatalytic degradation of basic blue-41 azo dye in water. *Global Nest Journal*. 2014; 16(3):485-498. DOI: 10.30955/gnj.001323
8. Smirnova O.V., Grebenyuk A.G., Lobanov V.V. A quantum chemical study on the effect of titanium dioxide modification with non-metals on its spectral characteristics. *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhnosti*. 2020; 11(4):539-546. DOI: 10.15407/hftp11.04.539
9. Diamanti M.V., Luongo N., Massari S., Lupica Spagnolo S., Daniotti B., Pedferri M.P. Durability of self-cleaning cement-based materials. *Construction and Building Materials*. 2021; 280:122442. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122442
10. Hamidi F., Aslani F. TiO₂-based photocatalytic cementitious composites: materials, properties, influential parameters, and assessment techniques. *Nanomaterials*. 2019; 9(10):1444. DOI: 10.3390/nano9101444
11. Janus M., Bubacz K., Zatorska J., Kusiak-Nejman E., Czyżewski A., Morawski A.W. Preliminary studies of photocatalytic activity of gypsum plasters containing TiO₂ co-modified with nitrogen and carbon. *Polish Journal of Chemical Technology*. 2015; 17(2):96-102. DOI: 10.1515/pjct-2015-0036
12. Lapidus A., Korolev E., Topchiiy D., Kuzmina T., Shekhovtsova S., Shestakov N. Self-cleaning cement-based building materials. *Buildings*. 2022; 12(5):606. DOI: 10.3390/buildings12050606
13. Mukhametrakhimov R., Galautdinov A., Lukmanova L. Influence of active mineral additives on the basic properties of the gypsum cementpozzolan binder for the manufacture of building products. *MATEC Web of Conferences*. 2017; 106:03012. DOI: 10.1051/mateconf/201710603012
14. Zając K., Janus M., Morawski A. Improved self-cleaning properties of photocatalytic gypsum plaster enriched with glass fiber. *Materials*. 2019; 12(3):357. DOI: 10.3390/ma12030357
15. Zhao A., Yang J., Yang E.-H. Self-cleaning engineered cementitious composites. *Cement and Concrete Composites*. 2015; 64:74-83. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2015.09.007
16. Jimenez-Relinque E., Rodriguez-Garcia J.R., Castillo A., Castellote M. Characteristics and efficiency of photocatalytic cementitious materials: Type of binder, roughness and microstructure. *Cement and Concrete Research*. 2015; 71:124-131. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.02.003
17. Labuzova M.V., Balitskiy D.A., Ogurtsova Yu.N. Determination of the influence of inorganic pigment on the self-cleaning process of cement compounds samples with titanium dioxide. *IX International Youth Forum "Education. The science. Production": collection of conference proceedings*. Belgorod. 2017; 761-764. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=37149150> (rus.).
18. Huang C., Hsieh W., Pan J., Chang S. Characteristic of an innovative TiO₂/Fe₀ composite for treatment of Azo Dye. *Separation and Purification Technology*. 2007; 58(1):152-158. DOI: 10.1016/j.seppur.2007.07.034
19. Lezner M., Grabowska E., Zaleska A. Preparation and photocatalytic activity of iron-modified titanium dioxide photocatalyst. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2012; 48(1):193-200.
20. Pal B., Sharon M., Nogami G. Preparation and characterization of TiO₂/Fe₂O₃ binary mixed oxides and its photocatalytic properties. *Materials Chemistry and Physics*. 1999; 59(3):254-261. DOI: 10.1016/s0254-0584(99)00071-1
21. García-Muñoz P., Pliego G., Zazo J.A., Bahamonde A., Casas J.A. Ilmenite (FeTiO₃) as low cost catalyst for advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016; 4(1):542-548. DOI: 10.1016/j.jece.2015.11.037
22. Sariman S., Krisnandi Y.K., Setiawan B. Anatase TiO₂ Enrichment from bangka ilmenite (FeTiO₃) and Its photocatalytic test on degradation of congo red. *Proceedings of the Advanced Materials Research*. 2013; 789:538-544. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.789.538
23. Smith Y.R., Joseph A.R.K., (Ravi) Subramanian V., Viswanathan B. Sulfated Fe₂O₃-TiO₂ synthe-

sized from ilmenite ore: A visible light active photocatalyst. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010; 367(1-3):140-147. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.07.001

24. Torres-Luna J.A., Sanabria N.R., Carriazo J.G. Powders of iron(III)-doped titanium dioxide obtained by direct way from a natural ilmenite. *Powder Tech-*

nology. 2016; 302:254-260. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.08.056

25. Avdin V.V., Bulanova A.V., Asilbekova A.A., Ilkaeva M.V. Destruction of some dyes on composite photocatalysts based on SiO₂/TiO₂ Oxides. *Bulletin of the South Ural State University series "Chemistry"*. 2020; 12:98-107. DOI: 10.14529/chem200305

Received September 15, 2023.

Adopted in revised form on September 17, 2023.

Approved for publication on October 6, 2023.

BIONOTES: **Polina I. Kiyko** — research engineer of the Department of Building Materials and Products; **South Ural State University (National Research University) (SUSU (NRU))**; 76 Lenina prospekt, Chelyabinsk, 454080, Russian Federation; ID RSCI: 1158227, Scopus: 57213815658; mspolly22@mail.ru;

Tamara N. Chernykh — Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of Building Materials and Products; **South Ural State University (National Research University) (SUSU (NRU))**; 76 Lenina prospekt, Chelyabinsk, 454080, Russian Federation; ID RSCI: 4731125, Scopus: 6508381737, ResearcherID: K-8568-2014, ORCID: 0000-0002-4288-2115; chernykhnt@susu.ru;

Valeriy P. Plesovskikh — student of the Institute of Architecture and Civil Engineering; **South Ural State University (National Research University) (SUSU (NRU))**; 76 Lenina prospekt, Chelyabinsk, 454080, Russian Federation; plessovpv@gmail.com.

Contribution of the authors:

Polina I. Kiyko — concept of research, article writing, research, illustrations.

Tamara N. Chernykh — scientific management, scientific text editing.

Valeriy P. Plesovskikh — research, illustrations.

The authors declare no conflict of interest.