

УДК 666.971

DOI: 10.15587/1729-4061.2020.210218

## Вплив допованого сіркою та вуглецем $\text{TiO}_2$ нанокompозиту на фотокаталітичні та механічні властивості цементних розчинів

М. М. Гоголь, М. А. Саницький, Т. П. Кропивницька, А. Я. Баріляк,  
Я. В. Бобицький

*Проведеними дослідженнями встановлено вплив модифікатора нано- $\text{TiO}_2$  P25 та нанокompозиту на основі діоксиду титану, допованого сіркою та вуглецем ( $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ ), на фотокаталітичні, механічні властивості та структуроутворення цементних розчинів. Отримано результати гранулометричного складу композиційного портландцементу та нанодобавок  $\text{TiO}_2$ ; проведена комплексна оцінка розподілу за розмірами їх частинок як за об'ємом, так і за питомою поверхнею. Доведено, що нанокompозит  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  характеризується екстремально високою поверхневою активністю, що визначає фотокаталітичні властивості поверхні цементних розчинів. Проведено порівняння механічних властивостей цементних розчинів, модифікованих нанодобавками діоксиду титану.*

*Експериментальними дослідженнями підтверджено покращення фотокаталітичних властивостей поверхні цементного розчину у видимому спектрі за рахунок допування нанорозмірного діоксиду титану вуглецем та сіркою. Поєднання нанодобавок  $\text{TiO}_2$  з суперпластифікаторами полікарбоксилатного типу призводить до зростання міцності модифікованих зразків з віком тверднення. Завдяки високій поверхневій активності частинок нанокompозиту  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  продукти гідратації цементної пасти осаджуються на їх поверхні, утворюючи з ними конгломерати, що ущільнюють мікроструктуру цементуючої матриці. Показано, що при використанні нанокompозиту на основі модифікованого діоксиду титану показники вільної енергії знижуються і поверхня цементного розчину набуває гідрофобних властивостей, що сприяє процесам самоочищення. Таким чином, є підстави стверджувати про доцільність використання нанокompозиту  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  для покращення фотокаталітичних, самоочисних, механічних та гідрофобних властивостей цементних розчинів.*

*Ключові слова: нанокompозит, діоксид титану, цементний розчин, фотокаталіз, гідрофобність, вільна енергія.*

### 1. Вступ

З розвитком сучасних технологій у будівельній галузі створюються нові формати житла – мультикомфортні будинки. Концепція таких будівель «Active House» визначає необхідність синергетичного поєднання ключових факторів як енергоефективність, комфорт та здорові умови життя. На сьогодні важливим і пріоритетним напрямком у будівництві є розвиток нанотехнологій, які можуть застосовуватись для розробки багатofункціональних матеріалів нової генерації [1–4]. Одними з таких матеріалів є наномодифіковані цементні розчини з фотокаталітичними та гідрофобними властивостями. Мультифункціональні це-

ментні композити, що містять нанорозмірний діоксид титану, забезпечують самоочисні властивості та здатність очищати повітря від органічних забруднювачів. Це дозволяє побудувати розумні функціональні будівлі, які забезпечують ефект самоочищення та антимікробні властивості, а також допомагають очистити повітря та навколишнє середовище. Такий продукт також отримав поширення для зовнішнього застосування при оздобленні автомобільних тунелів та будівель у зонах із забрудненим повітрям [5–9].

На даний час актуальною сферою застосування процесу фотокаталізу є знезаражування, дезінфекція та дезодорація повітря в приміщеннях. Високі окислювальні і відновлювальні можливості нано- $\text{TiO}_2$  роблять його одним з найбільш ефективних фотокаталізаторів для знешкодження органічних забруднюючих речовин і ароматичних сполук, перетворення сонячної енергії, створення самоочисних поверхонь [10, 11]. Фотокаталітичний нанорозмірний діоксид титану має біоцидні властивості, що підтверджено для ряду вірусів та ціанобактерій [12]. Ця спрямованість викликає необхідність розширення досліджень щодо можливості застосування фотокаталітичної технології для зниження рівня забруднюючих речовин у повітрі. Процес фотокаталізу вже застосовується для очищення води і повітря від забруднювачів, а також створення самоочисних поверхонь з гідрофобними властивостями.

Через сумісність із різного роду будівельними матеріалами без погіршення їх експлуатаційних характеристик найбільш широко використовуваним компонентом у фотокаталітичних конструкційних матеріалах є нанорозмірний діоксид титану. Зважаючи на необхідність розробки сучасних багатофункціональних будівельних матеріалів, актуальним слід вважати дослідження впливу модифікаторів на основі нано- $\text{TiO}_2$  на фотокаталітичні, гідрофобні та антибактеріальні властивості опоряджувальних розчинів на основі багатокомпонентних цементів. Сучасні цементно-піщані розчини використовуються для зовнішніх та внутрішніх штукатурок, які не потребують покриття оздоблювальними матеріалами. Розроблення таких цементних розчинів дає змогу створити самоочисні поверхні з покращеними експлуатаційними та естетичними характеристиками. Такий підхід дозволяє вирішити також низку важливих екологічних проблем. При цьому виникає необхідність поглибленого дослідження впливу нано- $\text{TiO}_2$  на фотокаталітичні та механічні властивості цементних розчинів на їх основі. Проте фотокаталітичні властивості нано- $\text{TiO}_2$  проявляються при дії ультрафіолетового випромінювання. В той же час, опоряджувальні розчини для внутрішніх робіт в більшій мірі підлягають дії світла у видимому діапазоні, що обмежує ефективність використання цементних розчинів з добавкою нано- $\text{TiO}_2$  у приміщеннях.

## **2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми**

Для внутрішніх і зовнішніх робіт у будинках, як правило, використовуються опоряджувальні розчини. В роботах [13, 14] наведені результати досліджень цементних розчинів на основі низькоенергоємних багатокомпонентних та композиційних цементів. Показана можливість створення декоративних багатокомпонентних цементів за рахунок системного поєднання портландцементного клінкеру, мінеральних добавок різного речовинного складу та наповнювачів

світлих тонів для опоряджувальних робіт. Разом з тим, залишились нерозв'язаними питання впливу нанодобавок  $\text{TiO}_2$  на фотокаталітичні та механічні властивості штукатурок внутрішніх приміщень. Причиною низької фотокаталітичної активності поверхні цементних розчинів є недостатня інтенсивність УФ-випромінення всередині приміщень. Крім цього високодисперсні нанодобавки збільшують водопотребу розчинових сумішей, що призводить до зростання усадочних деформацій і тріщиноутворення. Варіантом подолання вказаних проблем може бути використання спеціальних нанокомпозитів на основі  $\text{TiO}_2$ , які забезпечують фотокаталітичні властивості у видимому діапазоні світла. Поєднання ультрадисперсних нанодобавок з гіперпластифікаторами полікарбонатного типу може забезпечити покращення механічних властивостей цементних розчинів на основі багатокomпонентних цементних систем [15–18].

Експериментальні дослідження [19] доводять ефективність застосування нанорозмірних добавок  $\text{TiO}_2$  з метою збільшення фотокаталітичної активності поверхонь будівельних матеріалів. На даний час існує чимало модифікацій діоксиду титану, розроблених для покращення його технічних характеристик та властивостей. Результати досліджень свідчать, що діоксид титану існує в природі в трьох кристалічних модифікаціях: анатаз, брукіт і рутил. Анатаз і рутил можуть бути легко синтезовані в лабораторних умовах, в той час як брукіт практично не піддається штучному синтезу. Тому в прикладних цілях використовують  $\text{TiO}_2$  рутильної і анатазної модифікації. В роботі авторів [20] показано, що найвищу фотокаталітичну активність діоксид титану проявляє при комбінації анатазної (15–25 нм) та рутильної (45–60 нм) кристалічних фаз.

Нанорозмірні фотокаталізатори діоксиду титану з тетрагональною кристалічною структурою проявляють фотокаталітичні властивості. Діоксид титану має високу ефективність видалення летючих органічних сполук концентраціями 0,01–10 ppmv [21]. Це позитивно впливає на очищення повітря в приміщенні. В роботі [22] встановлено, що пори в структурі штукатурки вище 10 мкм працюють як макропори, а пори між 10 і 0,1 мкм розглядаються як мікропори, а нижче 0,1 мкм – як нанопори. Досліджено, що фотокаталітичній активності сприяє більш висока пористість. В той же час, поширеність нанопор є перешкодою для дифузії забруднювачів у цементну матрицю. Разом з тим, слід враховувати втрату механічної міцності цементного розчину при зростанні пористості. На основі порівняння ефекту фотокаталітичної активності та втрати механічної міцності цементних розчинів, встановлено, що оптимальна кількість нанодобавки діоксиду титану складає 1–2 % від маси в'язучого.

Допування нанопорошка діоксиду титану неметалами дає можливість збільшити фотокаталітичну властивість поверхні у видимому діапазоні спектру. Такі нанокомпозити є ефективними сучасними фотокаталізаторами, які можна застосовувати для фотокаталітичних процесів окиснення шкідливих речовин у внутрішніх приміщеннях [23]. В дослідженні [24] розроблено склад композиції для отримання порошку титану (IV) оксиду – S- $\text{TiO}_2$ , допованого сіркою, з високою питомою поверхнею. На підставі проведених досліджень встановлено, що модифікування частинок  $\text{TiO}_2$  сіркою здійснюється за такою схемою. До поверхні кристалів анатазу діаметром  $\sim 20$  нм сегрегують сірковмісні частинки

діаметром  $\sim 10$  нм. Утворені глобули формують наноструктуровані сфери з середнім діаметром близько 1 мкм. Для визначення краю поглинання синтезованого нанопорошку S-TiO<sub>2</sub> знято УФ-спектри поглинання у діапазоні хвиль 200–800 нм. Згідно зі спектром край поглинання порошку S-TiO<sub>2</sub> рівний 420 нм, тобто край поглинання S-TiO<sub>2</sub> зсунутий у видимий діапазон. Дослідженнями методом електронного парамагнітного резонансу доведено, що такий матеріал ефективно генерує вільні радикали при опроміненні у видимому діапазоні [25].

В роботі [26] описано процеси допування діоксиду титану вуглецем та сіркою, а також наведені характеристики модифікованих ними нанопорошків. Особливу увагу слід звернути, на TiO<sub>2</sub>, допований сіркою та вуглецем, який проявляє значно вищу фотокаталітичну активність в видимому спектрі, порівняно з комерційними нанопорошками TiO<sub>2</sub> типу P25. Доведено [27], що TiO<sub>2</sub>/S,C має край поглинання в 650 нм, тоді як звичайний нанопорошок TiO<sub>2</sub> працює лише в УФ-спектрі (до 350 нм). Разом з тим, залишається не дослідженим вплив нанорозмірного діоксиду титану на поверхневу активність цементних розчинів.

Ще однією важливою характеристикою при оцінці гідрофобності поверхні є значення вільної енергії поверхні (surface free energy – SFE). Переваги використання нанорозмірних частинок полягають в тому, що високе значення питомої площі їх поверхні призводить до збільшення активності протікання поверхневих реакцій. Вільна енергія поверхні (поверхневий натяг) є також ключовим параметром при оцінці фізико-хімічних характеристик твердих поверхонь. SFE – одна з термодинамічних величин, що описує стан рівноваги атомів у поверхневих шарах матеріалів. Вільна енергія представляє стан дисбалансу міжмолекулярних взаємодій, присутніх на фазовій межі двох різних середовищ. Зниження значення SFE характеризує збільшення гідрофобності поверхні, а відповідно її корозійності та морозостійкості [28].

Доцільність розроблення наномодифікованих багатофункціональних цементних розчинів з фотокаталітичними та гідрофобними властивостями визначається можливістю подальшого їх застосування в приміщеннях з метою створення сприятливого для людини мікроклімату.

### **3. Мета та задачі дослідження**

Метою роботи є дослідження впливу наноконкомпозиту TiO<sub>2</sub>/S,C на фотокаталітичні, гідрофобні та механічні властивості цементних розчинів для отримання ефекту самоочищення поверхонь в інтер'єрах будівель та споруд при видимому спектрі світла.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- дослідити вплив наномодифікаторів TiO<sub>2</sub> P25 та TiO<sub>2</sub>/S,C на розподіл частинок в цементній системі та процеси структуроутворення;
- дослідити фотокаталітичну активність модифікатора нано-TiO<sub>2</sub> P25 та наноконкомпозиту TiO<sub>2</sub>/S,C, визначити їх вплив на міцність розчинів;
- дослідити залежність контактного кута рідин з поверхнею при застосуванні наномодифікаторів TiO<sub>2</sub> P25 та TiO<sub>2</sub>/S,C;
- дослідити показники вільної енергії поверхонь модифікованих складів та вплив даного показника на гідрофобні властивості цементних розчинів.

## **4. Матеріали та методи дослідження наномодифікованих фотокаталітичних цементних розчинів з гідрофобними властивостями**

### **4. 1. Досліджувані матеріали та обладнання, що використовувались в експерименті**

Дослідження проводили з використанням композиційного портландцементу СЕМ ІІ/В-М (S-P-L) 32,5R (виробник ПрАТ "Івано-Франківськцемент", Україна) на основі портландцементного клінкеру нормованого мінералогічного складу (мас. %:  $C_3S$  – 61,8;  $C_2S$  – 14,25;  $C_3A$  – 7,20;  $C_4AF$  – 11,85) та 35 мас. % таких основних складників як гранульований доменний шлак (S), природний цеоліт (P) і вапняк (L). Істинна густина портландцементу СЕМ ІІ/В-М складає  $3,0 \text{ г/см}^3$ , питома поверхня (за Блейном) –  $380 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Як дрібний заповнювач використовували природний кварцовий пісок (Велико-Глібовицьке родовище, Україна) з модулем крупності  $M_{кр}=1,24$ . Цементно-піщаний розчин номінального складу (співвідношення цемент:пісок складало 1:3) з водо-цементним відношенням 0,50 використовували як контрольний. Як добавку пластифікуючої дії застосовували високоредукуючий суперпластифікатор нової генерації на основі ефіру полікарбосилату (PCE) з наноспроекованими ланцюгами типу Master Glenium Ace 430 (BASF, Німеччина).

В якості модифікатора використано нанопорошок діоксиду титану  $TiO_2$  P25 (Evonik Industries, Німеччина), що складається з 85 % анатазу і 15 % рутилу, з питомою площею поверхні  $50 \pm 10 \text{ м}^2/\text{г}$ , для якого розподіл частинок за розмірами для фракцій 20, 25 і 30 мкм складає відповідно 15, 60 та 25 об. % [29]. В якості наномодифікатора також використано діоксид титану, допований сіркою та вуглецем  $TiO_2/S,C$  (Україна), що складається на 97 % з анатазу. При цьому розмір частинок складав 10–30 нм (вміст сульфуру (S) 0,45 % і карбону (C) 2,38 %). Питома поверхня наноконкомпозиту  $TiO_2/S,C$  становить  $110 \pm 10 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Для визначення рівня фотокаталітичної активності застосовувався барвник Родамін В (Rhodamine 610) –  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$  (Україна).

Для отримання зображень методом скануючої електронної мікроскопії використовували мікроскоп VEGA3 TESCAN (Czech Republic). Для визначення фазового складу розчину використовували рентгенофазовий аналіз (дифрактометр ДРОН-3, РФ). Фотокаталітичну ефективність зразків визначали методом спектрометрії за допомогою спектрометра VLS-1 (visual light spectrometer) (Японія). Гідрофобність поверхні визначали за допомогою тензіометра Theta Flex (Biolin Scientific, Швеція.)

### **4. 2. Методика визначення показників властивостей зразків**

Фізико-механічні властивості наномодифікованих розчинів з фотокаталітичними та гідрофобними властивостями визначали згідно з діючими стандартами та загальноприйнятими методиками.

Гранулометричний склад цементних систем визначався з використанням лазерного аналізатора Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical, Великобританія). Питома поверхню цементу та діоксиду титану визначали методом повітропроникності згідно з EN 196-6. За результатами лазерної гранулометрії розраховано диференційний коефіцієнт розподілу розмірів частинок за питомою поверх-

нею  $K_{isa}$ , який дає можливість оцінити розподіл розмірів частинок цементуючих матеріалів за питомою поверхнею. Даний коефіцієнт визначається як добуток відношення  $A/V$  (площа поверхні частинок до їх об'єму,  $\text{мкм}^{-1}$ ) на вміст фракцій матеріалу за об'ємом на основі даних лазерної гранулометрії за формулою:

$$K_{isa} = A/V \cdot \omega_i \left[ \text{мкм}^{-1} \times \text{об. \%} \right], \quad (1)$$

де  $\omega_i$  вміст  $i$ -тої фракції, об. %.

Для визначення міцності розчину готували зразки-призми цементно-піщаного розчину  $20 \times 20 \times 80$  мм та зразки-кубики розміром  $20 \times 20 \times 20$  мм при співвідношенні Ц:П=1:3 (В/Ц=0,50). Зразки у формах витримувались протягом 24 год при забезпеченні температурного ( $20 \pm 2$  °С) і вологісного (90–100 % RH) режимів. Після розформування і маркування зразки були поміщені в ексикатор для зберігання до випробовування через 7, 28 та 90 діб.

Для визначення фотокаталітичної активності поверхонь готували зразки цементно-піщаного розчину таблетованої форми діаметром 32 мм та товщиною 5 мм. Фотокаталітична активність поверхонь зразків досліджувалась при опроміненні діодним лазером (максимальна потужність 700 мВт) з довжиною хвилі 532 нм (зелене світло) протягом 2 год, як альтернативним до ультрафіолету джерелом. Густина потужності випромінювання в площині зразка становила  $18 \text{ мВт}/\text{см}^2$ .

Визначення і контроль оптичних характеристик барвника на пропускання в процесі деградації проводили з використанням низькоінтенсивного (максимальна потужність 400 мВт) діодного лазера з довжиною хвилі випромінювання 445 нм (синє світло) через 1 год та через 2 год опромінювання. Густина потужності в площині зразка на відстані 20 см від джерела опромінення складала  $15 \text{ мВт}/\text{см}^2$ . Результати були отримані в програмі Theremino Spectrometer v.2.3.

Гідрофобність поверхні визначали методом оптичного вимірювання кута змочування поверхні. Краплю води об'ємом 2 мікролітри наносили на поверхню зразка та фіксували зображення через 10 с. За допомогою камери тензіометра визначали середній кут контакту з поверхнею. Результати були опрацьовані в програмі One Atention.

При розрахунку вільної енергії поверхні було додатково визначено контактний кут рідини  $\alpha$ -Бромнафталіну за допомогою тензіометра Theta Flex. Показники вільної енергії поверхні розраховували за методом Owens, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK), який полягає у визначенні дисперсних та полярних компонентів.

## **5. Результати досліджень показників наномодифікованих цементних розчинів з фотокаталітичними властивостями**

### **5.1. Дослідження гранулометричного складу цементних систем та механічних характеристик цементних розчинів**

Фундаментальною характеристикою цементних систем, яка в значній мірі визначає їх властивості, є їх гранулометричний склад, що визначається розподілом частинок за розмірами. Так, середній діаметр за об'ємом  $D[4,3]$  для портландцементу СЕМ П/В-М складає 26,3 мкм, при цьому середній діаметр за пи-

томою поверхнею  $D[3,2]$  відповідає 4,02 мкм. Для портландцементу СЕМ П/В-М залишок на ситі 45 мкм складає 12,6 мас. %, при цьому питома поверхня відповідає 497,0 м<sup>2</sup>/кг. Звідси видно, що розподіли частинок за об'ємом та питоною поверхнею значно відрізняються; при цьому розподіл розмірів частинок за об'ємом не дає істинної картини відносно хімічної активності цементних частинок. У цьому плані характеристику поверхневої активності в більшій мірі відображає розподіл частинок за питоною поверхнею. Для портландцементу СЕМ П/В-М максимальне значення  $K_{isa}$  (4,96 мкм<sup>-1</sup>·об. %) досягається для фракції 0,275 мкм, для фракції 1,0 мкм даний коефіцієнт складає 4,59 мкм<sup>-1</sup>·об. %, а для фракції 10 мкм зменшується в 3,5 рази (рис. 1, а).

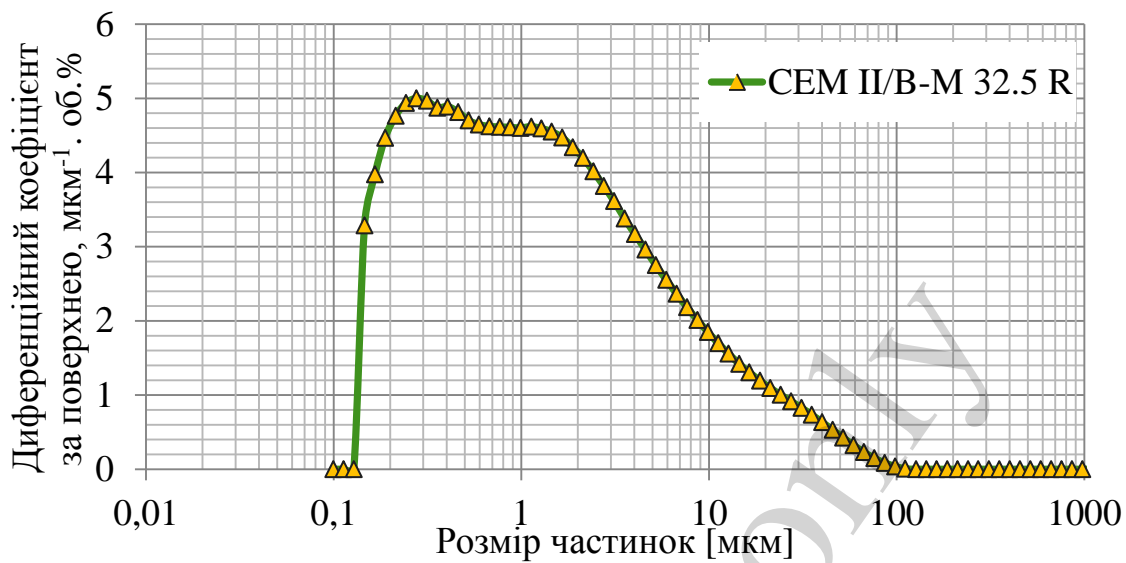
Із зниженням розмірів частинок до нанодіапазону ступінь дисперсності  $A/V=6/d$  різко зростає. При зменшенні розмірів частинок від 1000 до 100 та 10 нм співвідношення  $A/V$  зростає відповідно в 10 та 100 раз. З врахуванням об'ємного вмісту частинок для нано-TiO<sub>2</sub> встановлено, що для частинок з розмірами 20; 25 та 30 нм коефіцієнт  $K_{isa}$  складає 4500; 14400 та 5000 мкм<sup>-1</sup>·об. % (рис. 1, б). При цьому співвідношення максимальних значень коефіцієнтів  $K_{isa}$  для нано-TiO<sub>2</sub> та СЕМ П/В-М (відповідно при 25 та 243 нм) складає 2903 разів. Це свідчить, про надзвичайно високе значення поверхневої енергії ультрадисперсних частинок нано-TiO<sub>2</sub> порівняно з високодисперсною фракцією портландцементу СЕМ П/В-М. В той же час, для нанокompозиту TiO<sub>2</sub>/S,C з розміром частинок в діапазоні 10–30 нм ступінь дисперсності при  $d_{сер}=20$  нм зростає в 1,25 рази, а питома поверхня збільшується ще в 2 рази. При цьому коефіцієнт  $K_{isa}$  досягає значення до 20000 мкм<sup>-1</sup>·об. %, тобто поверхнева активність нанокompозиту TiO<sub>2</sub>/S,C є екстремально високою.

За результатами визначення міцності на стиск у проектному віці розчин контрольного складу відповідає класу за міцністю М100 ( $R_{ст28}=13,6$  МПа). Модифікування цементного розчину нано-TiO<sub>2</sub> та ефірами полікарбоксилатів забезпечує зростання його міцності у ранньому та проектному віці. Так, міцність розчину на стиск з вмістом 2,0 мас. % TiO<sub>2</sub>/S,C через 28 діб тверднення становить 23,9 МПа, що на 75 % вище міцності розчину контрольного складу (рис. 2, а). Міцність на згин такого розчину в проектному віці становить 1,82 МПа. При модифікуванні розчину добавкою з 2 % TiO<sub>2</sub> /S,C міцність на згин зростає на 44 % через 28 діб тверднення (рис. 2, б). Підвищення міцності можна пояснити високою поверхневою активністю частинок нано-TiO<sub>2</sub>, через що продукти гідратації цементної пасту осаджуються на поверхні цих частинок і продовжують рости, утворюючи конгломерати, що містять наночастинки як ядро. Це означає, що частинки нано-TiO<sub>2</sub>, дисперговані в цементній матриці, сприяють щільності та покращують механічні характеристики цементних композитів.

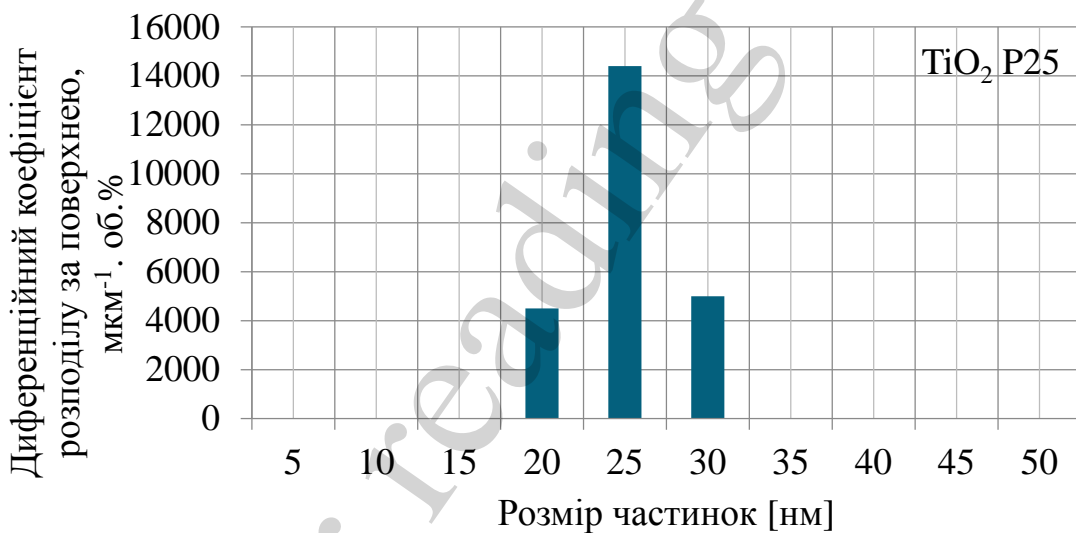
Важливою характеристикою добавки для цементних розчинів є коефіцієнт відбиття світла поверхнею. Наномодифікатор TiO<sub>2</sub> P25 володіє найвищим показником цього коефіцієнта, порівняно з іншими поширеними компонентами розчинів (рис. 3).

Аналіз даних рентгенофазового аналізу модифікованих цементних розчинів свідчить, що при наявності ліній достатньо високої інтенсивності  $\beta$ -SiO<sub>2</sub> ( $d/n=0,425$ ; 0,334 нм) у цементному камені фіксуються лінії кальциту ( $d/n=0,302$ ;

0,228 нм) та гідроксиду кальцію ( $d/n=0,492$ ; 0,263 нм). Крім цього в камені з добавкою  $TiO_2/S,C$  проявляються незначні лінії еtringіту ( $d/n=0,973$ ; 0,561 нм).



а

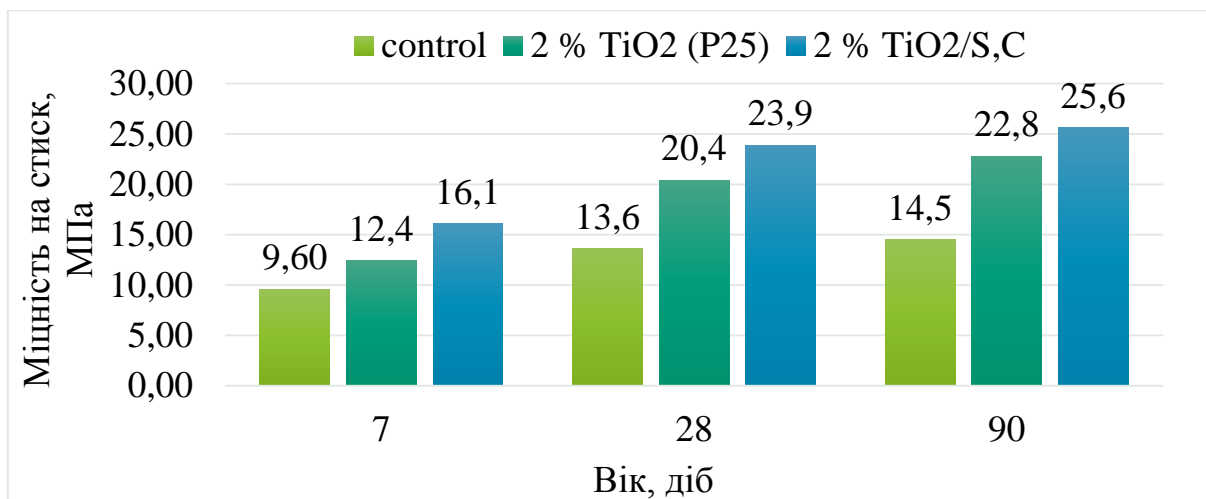


б

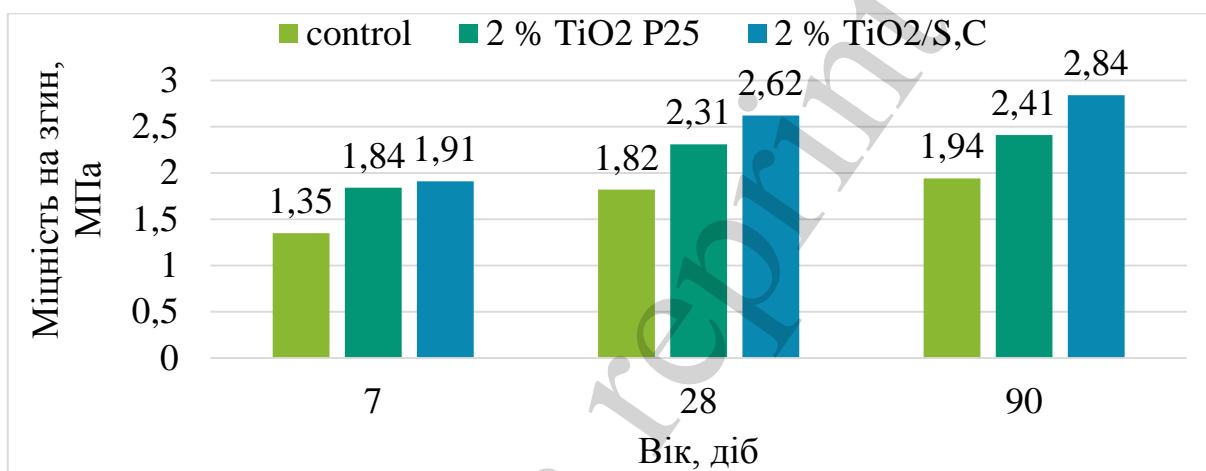
Рис. 1. Диференційний коефіцієнт розподілу розмірів частинок за питомою поверхнею  $K_{isa}$ : а – СЕМ II/В-М; б – нано- $TiO_2$  P25

Необхідно зазначити, що модифікатори нано- $TiO_2$  заповнюють пори в структурі розчину, що відображено на мікрофотографії. Зразки з  $TiO_2$  P25 (рис. 4, а) і  $TiO_2/S,C$  (рис. 4, б) створюють ущільнену поверхню з порами в діапазоні 0,1–1,0 мкм. Такий розподіл пор забезпечує ефективне протікання реакцій фотокаталізу, оскільки збільшує питому площу поверхні. Це свідчить, що нано- $TiO_2$  здатний заповнювати пори в цементній матриці, зменшуючи розміри кристалів С-S-H та ущільнюючи мікроструктуру цементних композитів.





*a*



*б*

Рис. 2. Міцність наномодифікованих фотокаталітичних цементних розчинів: *a* – на стиск; *б* – на згин

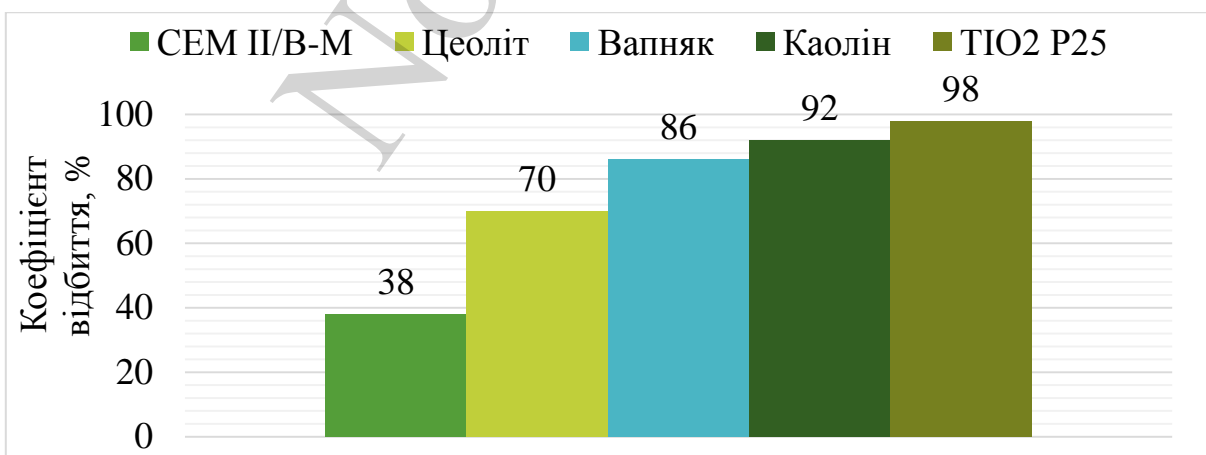


Рис. 3. Коефіцієнт відбиття компонентів цементних розчинів

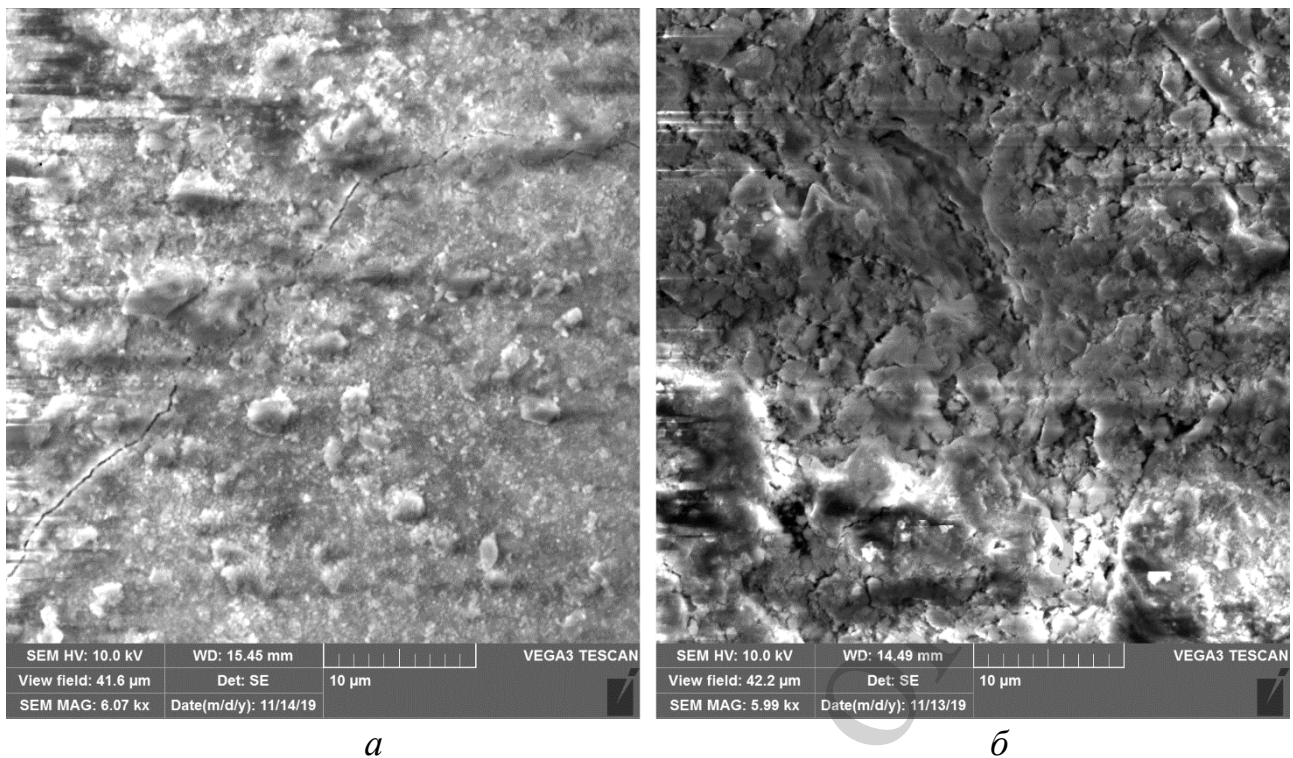


Рис. 4. SEM-зображення зразків цементних розчинів: *a* – 2,0 мас. %  $\text{TiO}_2$  P25; *б* – 2,0 мас. %  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$

На рис. 5 показано морфологію наночастинок  $\text{TiO}_2$ , допованого сіркою (S) та вуглецем (C). Звідси видно, що нанокompat  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  має значно більшу питому площу поверхні, ніж доступний аналог чистого нанорозмірного  $\text{TiO}_2$  P25, а отже і підвищену фотокаталітичну активність. Згідно [27], поверхневі шари наночастинок порошку  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  містять в 10 разів більше іонів сірки порівняно із об'ємним вмістом, що свідчить про сегрегацію  $\text{S}^{6+}$  до поверхні наночастинок анатазу.

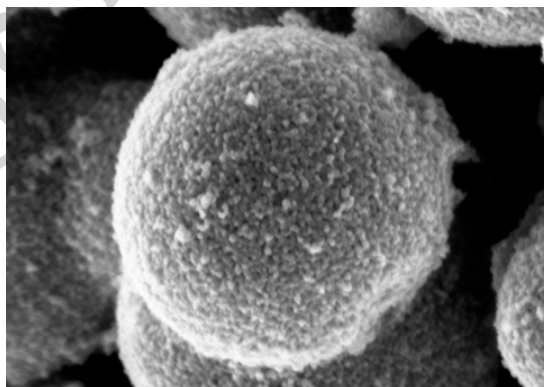


Рис. 5. SEM – зображення агломерації кристалів  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$

## 5. 2. Дослідження фотокаталітичної активності модифікованих цементних розчинів

При визначенні фотокаталітичної активності зразків знято показники випромінювання родаміну до опромінення, а також через 1 і 2 год після опромінення (рис. 6). Як видно з рис. 6, *a*, зразок з 2,0 мас. %  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  має найвищий рівень фотокаталітичної активності (87 %) у видимому спектрі світла. Слід відмітити, що фотокаталітичні активності поверхні зразків з нанопорошками  $\text{TiO}_2$  P25 та  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  значно відрізняються внаслідок властивості нанокompозиту  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  працювати в видимому спектрі світла. На рис. 6, *б-г* зображені фотографії знебарвлення родаміну до опромінення, після 1 год опромінення та після 2 год опромінення на поверхні, модифікованій 2,0 мас. %  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ .

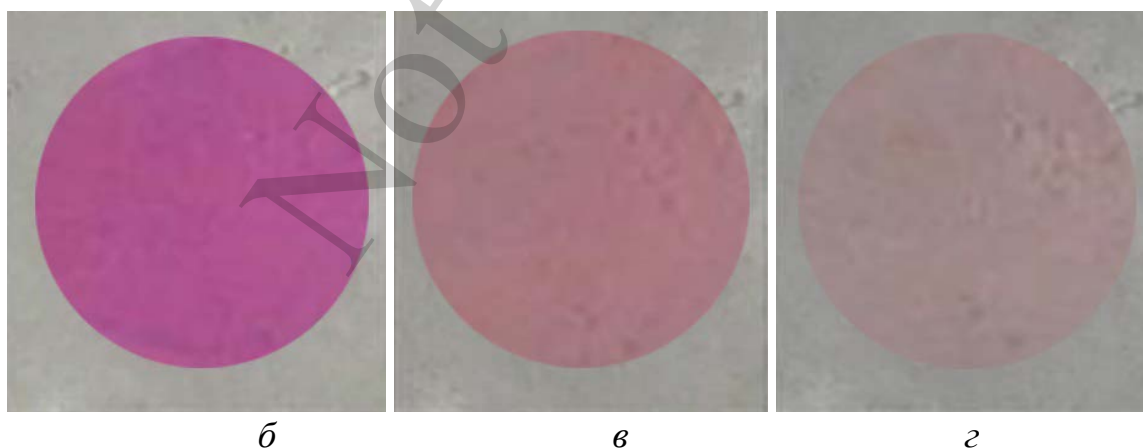
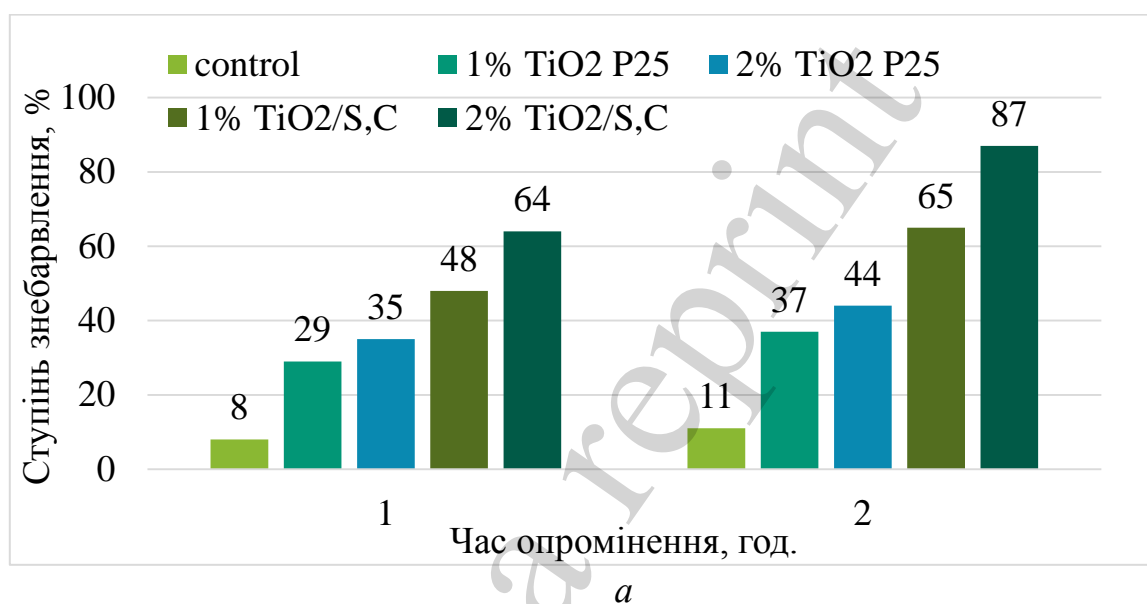
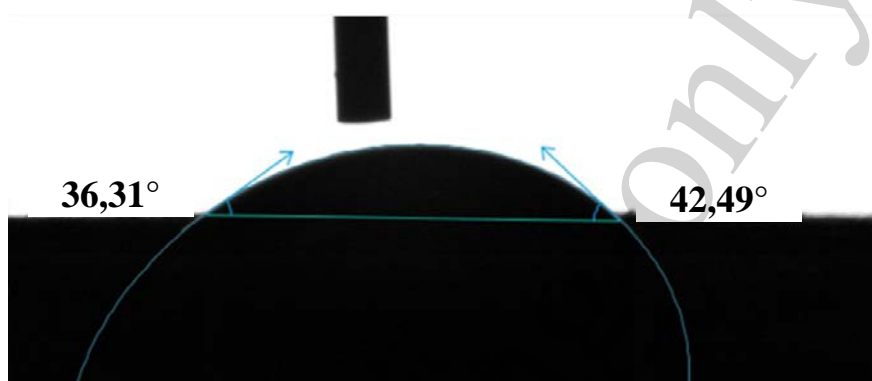


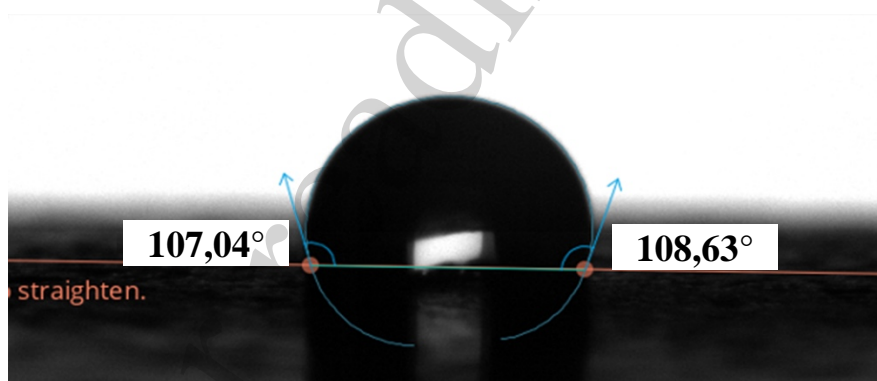
Рис. 6. Фотокаталітична деградація барвника Rhodamine B: *a* – діаграма ступеня знебарвлення; *б* – крапля барвника до опромінення; *в* – крапля барвника після 1 год опромінення лазером; *г* – крапля барвника після 2 год опромінення лазером

### 5. 3. Дослідження гідрофобних властивостей поверхонь цементних розчинів при застосуванні наномодифікаторів $\text{TiO}_2$ P25 та $\text{TiO}_2/\text{S,C}$

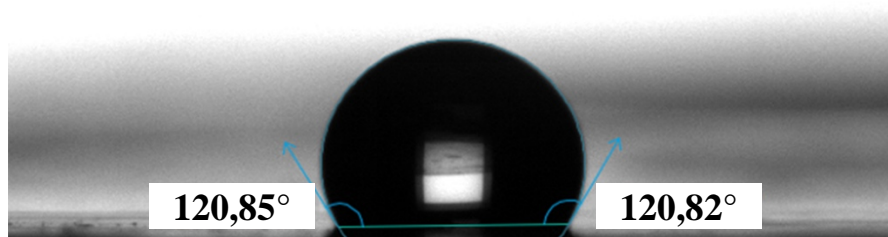
При визначенні гідрофобних властивостей поверхонь зразків вимірювання проводили оптичним методом (рис. 7, а–в) для визначення кута контакту між водою та поверхнею розчину (рис. 7, з). Кут контакту поверхні контрольного зразка складає лише  $38,4^\circ$  (рис. 7, а), тоді як немодифікований  $\text{TiO}_2$  P25 надає поверхні гідрофобних властивостей, створюючи контактний кут в  $108,6^\circ$  (рис. 7, б). Згідно з рис. 7, в, зразок, модифікований 2,0 мас. %  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ , має найбільший кут контакту з краплею ( $120,8^\circ$ ). Виходячи з цих результатів, можна констатувати той факт, що нанопорошки  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  та  $\text{TiO}_2$  P25 надають поверхні цементного розчину гідрофобні властивості.



а



б



в

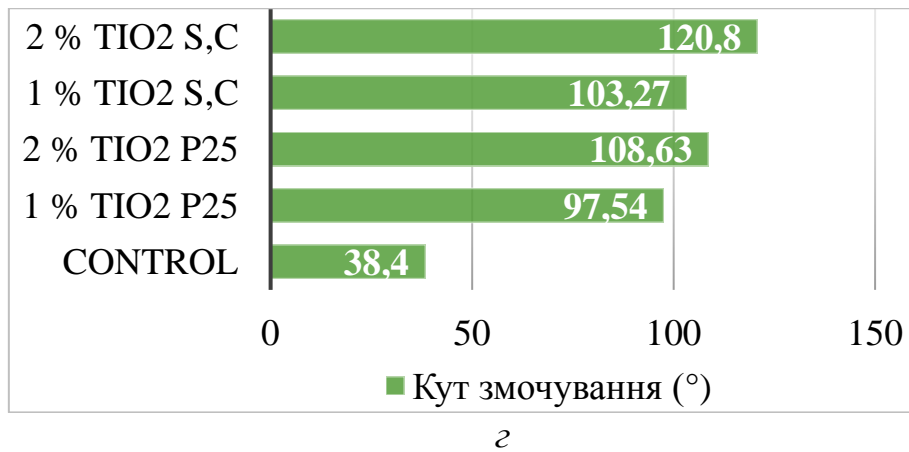


Рис. 7. Визначення контактної кута змочування водою: *a* – кут контакту з поверхнею контрольного розчину; *b* – кут контакту з поверхнею розчину, модифікованого 2,0 мас. % TiO<sub>2</sub> P25; *c* – кут контакту з поверхнею розчину, модифікованого 2,0 мас. % TiO<sub>2</sub>/S,C; *z* – гістограма кута змочування з поверхнею

#### 5. 4. Визначення показників вільної енергії поверхонь модифікованих складів цементних розчинів

З метою визначення показників вільної енергії поверхні проведено визначення контактної кута рідини  $\alpha$ -Бромнафталіну з поверхнями контрольного та модифікованих складів (рис. 8). Отримані результати показали, що найбільший кут контакту досягається на поверхні зразка, модифікованого 2,0 мас. % TiO<sub>2</sub>/S,C (112,6°), тоді як кут контакту контрольного зразка склав 30,4°. Отримані результати підтверджують експериментальні дослідження визначення контактної кута з водою, та доводять, що допований сіркою та вуглецем діоксид титану володіє найкращими гідрофобними властивостями для цементних розчинів.

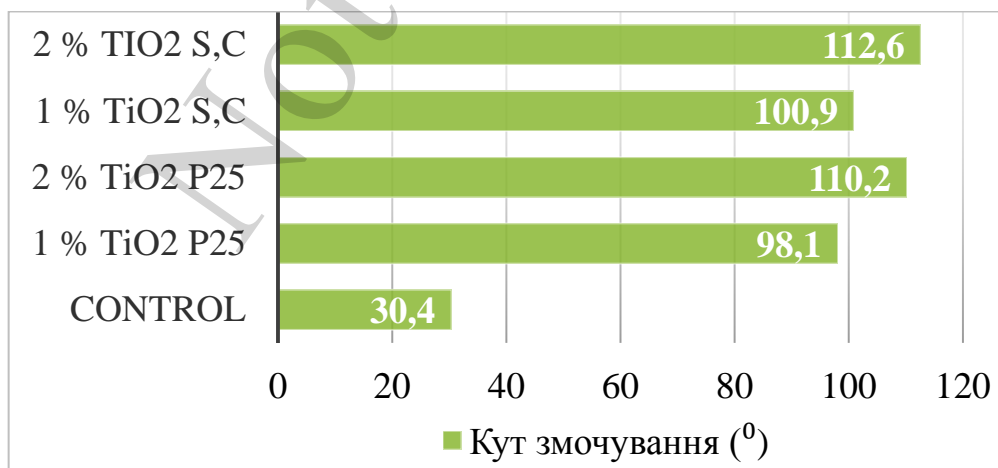


Рис. 8. Гістограма кута змочування  $\alpha$ -Бромнафталіну

При визначенні вільної енергії поверхні за методом OWRK (рис. 9), було виявлено, що модифікатори TiO<sub>2</sub> P25 та TiO<sub>2</sub>/S,C знижують показники вільної енергії поверхні. Найнижчий показник вільної енергії поверхні зафіксовано для цементного розчину, модифікованого 2,0 мас. % TiO<sub>2</sub>/S,C (40,1 мДж/м<sup>2</sup>). Най-

вищим значенням вільної енергії поверхні ( $64,1 \text{ мДж/м}^2$ ) характеризується контрольний зразок. Дані результати свідчать про те, що модифікація цементних розчинів  $\text{нано-TiO}_2$  надає їм гідрофобних властивостей.

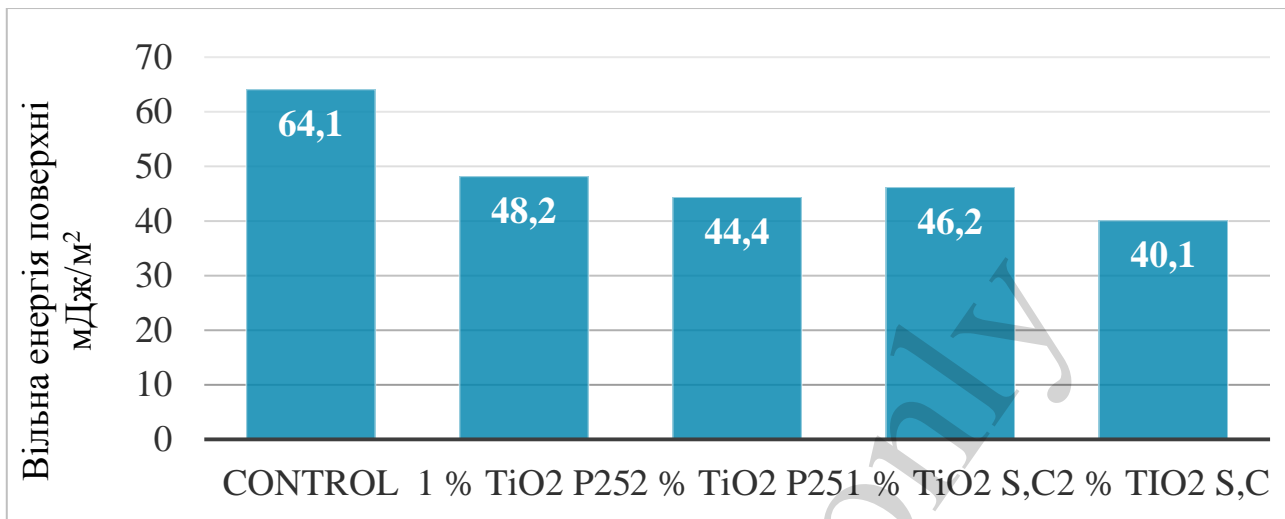


Рис. 9. Значення вільної енергії поверхні ( $\text{мДж/м}^2$ ) зразків цементного розчину за методом OWRK

Таким чином, наноккомпозит  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  здійснює комплексний вплив на цементні розчини. Експериментальними дослідженнями підтверджено, що поміж 1,0 мас. % та 2,0 мас. %  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  кращі показники фотокаталітичних, фізико-механічних та гідрофобних властивостей досягаються при додаванні 2,0 мас. %  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ . Результати досліджень свідчать про те, що застосування наноккомпозиту  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  дає можливість створення новітніх оздоблювальних поверхонь, які зможуть здійснювати процеси самоочищення у видимому спектрі світла. У зв'язку з цим, фотокаталіз цементних матеріалів є найкращим вибором для зниження витрат, пов'язаних з ремонтом та обслуговуванням фасадів будівлі.

## 6. Обговорення результатів дослідження властивостей наномодифікованих фотокаталітичних цементних розчинів з гідрофобними властивостями

Згідно з отриманих результатів дослідження впливу наномодифікаторів  $\text{TiO}_2 \text{ P25}$  та  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  на розподіл частинок в цементній системі, було встановлено, що у початковий період формування структури площа поверхні 2,0 мас. %  $\text{TiO}_2 \text{ P25}$  на порядок більша, ніж у всій системі (рис. 1). Це вказує на те, що саме нанофракція діоксиду титану є головним фактором збільшення площі поверхні цементного розчину.

При визначенні ефективності наномодифікування цементно-піщаних розчинів добавками  $\text{TiO}_2 \text{ P25}$  та  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  в комплексі з ефірами полікарбоксилатів, як витікає з отриманих результатів (рис. 2), показано можливість збільшення міцності цементного розчину. Так, міцність зразка з 2,0 мас. %  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  зростає на 75 % порівняно з контрольним складом. Це досягається за рахунок як зниження водопотреби, так і диспергації нанопорошка діоксиду титану в розчині.

Показано, що введення  $\text{TiO}_2$  P25 та  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  зумовлює ущільнення мікроструктури цементного композиту, так як нано- $\text{TiO}_2$  здатний заповнювати пори в цементній матриці, зменшуючи розміри кристалів портландиту. Слід зазначити, що поверхня модифікованих зразків покрита порами розмірами 0,1–1,0 мкм, що дозволяє покращувати механічні властивості цементних розчинів (рис. 4).

Особливий інтерес має порівняння впливу нано- $\text{TiO}_2$  та нанокompозиту  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  на фотокаталітичну ефективність поверхонь. Встановлено, що допований сіркою діоксид титану ( $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ ) проявляє значно вищу фотокаталітичну активність, ніж зразки з вмістом  $\text{TiO}_2$  P25. Зразок з 2,0 мас %  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  показав найвищі показники (87 %) деградації барвника з поверхні, що в 2 рази більше порівняно з 2,0 мас. %  $\text{TiO}_2$  P25 (рис.6). Також слід звернути уваги на те, що зразки з нанокompозиту  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  здатні ініціювати реакції фотокаталізу в видимому спектрі світла, генеруючи вільні радикали і, тим самим, знешкоджувати забруднювачі на поверхні без додаткового ультрафіолетового опромінення. Звідси витікає, що впровадження наночастинок  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  з фотокаталітичними властивостями у видимому діапазоні світла у будівельну сферу відкриває широкі можливості для виготовлення самодезинфікуючих поверхонь.

Вагомим чинником при дослідженні впливу модифікаторів  $\text{TiO}_2$  P25 та  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  є також отримання поверхнями гідрофобних властивостей. Згідно результатів даного дослідження,  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  надає поверхні гідрофобні характеристики, збільшуючи кут контакту між водою та поверхнею (рис. 7). Гідрофобність збільшує експлуатаційний термін поверхні та зберігає її естетичні характеристики. Результати по визначенню вільної енергії поверхонь (рис. 8, 9) підтвердили гідрофобні властивості модифікаторів  $\text{TiO}_2$  P25 та  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ .

Таким чином, згідно з результатами серії експериментів можна вважати, що нанокompозит  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  здійснює комплексний вплив на цементні розчини. Проте, залишається недостатньо вивченим питання рівномірної диспергації конгломерацій наночастинок діоксиду титану в структурі розчину. Ще одним важливим питанням є здатність  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  знешкоджувати оксиди азоту ( $\text{NO}_x$ ) в повітрі, що досягається за рахунок фотокаталітичних властивостей поверхонь. В той же час, для повної оцінки ефективності нанокompозиту  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  потрібно провести дослідження взаємодії з іншими типами наномодифікаторів для створення багатофункціональних будівельних матеріалів, що визначає подальший напрям розвитку даного дослідження. Вплив нано- $\text{TiO}_2$  на цементні розчини може змінюватися залежно від типу цементної матриці, співвідношення вода/цемент, вмісту нано- $\text{TiO}_2$ , його типу, а також ступеня дисперсності. Тому виявлення впливу додавання фотокаталізаторів на основі різних модифікацій нано- $\text{TiO}_2$  на мікроструктуру цементної композиції та довговічність опоряджувальних розчинів є важливим активним напрямком подальших досліджень.

## 7. Висновки

1. Проведеними дослідженнями встановлено вплив модифікаторів нано- $\text{TiO}_2$  на фізико-механічні, фотокаталітичні та гідрофобні властивості цементних розчинів. Завдяки отриманим результатам можна стверджувати, що допований сіркою та вуглецем діоксид титану в комплексі з добавкою ефіру полікарбоксі-

латів підвищує міцність цементного розчину на 75 % порівняно з контрольним зразком за рахунок екстремально високої поверхневої активності.

2. Особливості формування фотокаталітичних властивостей цементного розчину, що містить нанорозмірний діоксид титану, визначаються в значній мірі макропорами на поверхні зразків. Завдяки такому механізму при застосуванні ультразвукової диспергації площа поверхні цементного розчину зростає, що сприяє підвищенню фотокаталітичної активності. Колориметричним дослідженням визначено ефективність розчинів з додаванням діоксиду титану при деградації барвника родаміну Б з поверхонь зразків. При додаванні 2,0 мас. %  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  поверхня очищається на 87 % після 2 год опромінення низькоінтенсивним лазером з довжиною хвилі 532 нм.

3. Проведеними дослідженнями встановлено вплив добавок нано- $\text{TiO}_2$  на гідрофобні властивості поверхонь. Встановлено, що поверхня набуває гідрофобних характеристик при додаванні 2,0 мас. %  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ , при цьому кут контакту складає  $120,8^\circ$ . При визначенні показників вільної енергії поверхні встановлено, що із збільшенням кількості діоксиду титану в об'ємі розчину енергія поверхні спадає, що свідчить про покращення експлуатаційних характеристик таких розчинів.

4. Визначено, що найкращі характеристики забезпечуються при додаванні 2,0 мас. %  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$ . При аналізі результатів визначення вільної енергії поверхні виявлено, що модифікатори  $\text{TiO}_2$  P25 та  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  знижують показники вільної енергії поверхні. Найнижчий показник вільної енергії поверхні зафіксовано для цементного розчину, модифікованого 2,0 мас. %  $\text{TiO}_2/\text{S,C}$  ( $40,1 \text{ мДж/м}^2$ ).

## Література

1. Rao, N. V., Rajasekhar, M., Vijayalakshmi, K., Vamshykrishna, M. (2015). The Future of Civil Engineering with the Influence and Impact of Nanotechnology on Properties of Materials. *Procedia Materials Science*, 10, 111–115. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.06.032>
2. Solano, R., Patiño-Ruiz, D., Herrera, A. (2020). Preparation of modified paints with nano-structured additives and its potential applications. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 10, 184798042090918. doi: <https://doi.org/10.1177/1847980420909188>
3. Cavazos, J. S., González, G., Kharissova, O. V., Ortega, B., Peña, L., Osorio, M., Garza-Castañón, M. (2017). Effect of Nanoparticles on Mechanical Properties of Cement-Sand Mortar Applications. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 07 (03), 270–276. doi: <https://doi.org/10.4236/aces.2017.73020>
4. Kropyvnytska, T., Sanytsky, M., Rucinska, T., Rykhlytska, O. (2019). Development of nanomodified rapid hardening clinker-efficient concretes based on composite Portland cements. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6 (6 (102)), 38–48. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.185111>
5. Motzkus, C., Macé, T., Vaslin-Reimann, S., Ausset, P., Maillé, M. (2013). Characterization of manufactured  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*, 429, 012012. doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/429/1/012012>



6. Hamidi, F., Aslani, F. (2019). TiO<sub>2</sub>-based Photocatalytic Cementitious Composites: Materials, Properties, Influential Parameters, and Assessment Techniques. *Nanomaterials*, 9 (10), 1444. doi: <https://doi.org/10.3390/nano9101444>
7. Li, Z., Ding, S., Yu, X., Han, B., Ou, J. (2018). Multifunctional cementitious composites modified with nano titanium dioxide: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 111, 115–137. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.05.019>
8. Wang, L., Zhang, H., Gao, Y. (2018). Effect of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on Physical and Mechanical Properties of Cement at Low Temperatures. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, 1–12. doi: <https://doi.org/10.1155/2018/8934689>
9. Boonen, E., Beeldens, A. (2014). Recent Photocatalytic Applications for Air Purification in Belgium. *Coatings*, 4 (3), 553–573. doi: <https://doi.org/10.3390/coatings4030553>
10. Sikora, P., Cendrowski, K., Markowska-Szczupak, A., Horszczaruk, E., Mijowska, E. (2017). The effects of silica/titania nanocomposite on the mechanical and bactericidal properties of cement mortars. *Construction and Building Materials*, 150, 738–746. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.054>
11. Sikora, P., Augustyniak, A., Cendrowski, K., Nawrotek, P., Mijowska, E. (2018). Antimicrobial Activity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and ZnO Nanoparticles in Scope of Their Further Application in Cement-Based Building Materials. *Nanomaterials*, 8 (4), 212. doi: <https://doi.org/10.3390/nano8040212>
12. Kądziołka, D., Rokicka, P., Markowska-Szczupak, A., Morawski, A. (2017). Influence of titanium dioxide activated under visible light on survival of mold fungi. *Medycyna Pracy*, 69 (1), 59–65. doi: <https://doi.org/10.13075/mp.5893.00652>
13. Sanytsky, M., Kropyvnytska, T., Kotiv, R. (2014). Modified Plasters for Restoration and Finishing Works. *Advanced Materials Research*, 923, 42–47. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.923.42>
14. Krivenko, P. V., Sanytsky, M., Kropyvnytska, T., Kotiv, R. (2014). Decorative Multi-Component Alkali Activated Cements for Restoration and Finishing Works. *Advanced Materials Research*, 897, 45–48. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.897.45>
15. Senff, L., Hotza, D., Lucas, S., Ferreira, V. M., Labrincha, J. A. (2012). Effect of nano-SiO<sub>2</sub> and nano-TiO<sub>2</sub> addition on the rheological behavior and the hardened properties of cement mortars. *Materials Science and Engineering: A*, 532, 354–361. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.102>
16. Krivenko, P. V., Sanytsky, M., Kropyvnytska, T. (2019). The Effect of Nanosilica on the Early Strength of Alkali-Activated Portland Composite Cements. *Solid State Phenomena*, 296, 21–26. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.296.21>
17. Meng, T., Yu, Y., Qian, X., Zhan, S., Qian, K. (2012). Effect of nano-TiO<sub>2</sub> on the mechanical properties of cement mortar. *Construction and Building Materials*, 29, 241–245. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.10.047>
18. Ma, B., Li, H., Li, X., Mei, J., Lv, Y. (2016). Influence of nano-TiO<sub>2</sub> on physical and hydration characteristics of fly ash–cement systems. *Construction*

and Building Materials, 122, 242–253. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.087>

19. Janus, M., Mađraszewski, S., Zając, K., Kusiak-Nejman, E., Morawski, A. W., Stephan, D. (2019). Photocatalytic Activity and Mechanical Properties of Cements Modified with TiO<sub>2</sub>/N. *Materials*, 12 (22), 3756. doi: <https://doi.org/10.3390/ma12223756>

20. Siah, W. R., Lintang, H. O., Shamsuddin, M., Yuliati, L. (2016). High photocatalytic activity of mixed anatase-rutile phases on commercial TiO<sub>2</sub>nanoparticles. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 107, 012005. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/107/1/012005>

21. Szymanowski, J., Sadowski, Ł. (2020). The influence of the addition of tetragonal crystalline titanium oxide nanoparticles on the adhesive and functional properties of layered cementitious composites. *Composite Structures*, 233, 111636. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111636>

22. Lucas, S. S., Ferreira, V. M., de Aguiar, J. L. B. (2013). Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars – Influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity. *Cement and Concrete Research*, 43, 112–120. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.007>

23. Viana, M. M., Soares, V. F., Mohallem, N. D. S. (2010). Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Ceramics International*, 36 (7), 2047–2053. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.04.006>

24. Barylyak, A., Besaga, K., Bobitski, Y., Vakhula, Y. (2009). Nanophotocatalysts on the Basis of TiO<sub>2</sub>: Synthesis and Properties. *Physics and chemistry of solid state*, 10 (3), 515–523.

25. Vakhula, Y., Besaga, K., Lutsyuk, I., Dobrotvorska, M. (2011). Structural Investigations of Titanium(IV) Oxide Powder Doped with Sulphur. *Chemistry & Chemical Technology*, 5 (3), 255–258. doi: <https://doi.org/10.23939/chcht05.03.255>

26. Tataryn, V., Bobitski, Y., Vlokh, R., Barylyak, A. (2012). ESR research of enhanced visible light photocatalytic activity of S-doped TiO<sub>2</sub>. *Proc. of International Conference on Modern Problem of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science. Lviv-Slavske*.

27. Ivanov, S., Barylyak, A., Besaha, K., Bund, A., Bobitski, Y., Wojnarowska-Nowak, R. et. al. (2016). Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties of Sulfur- and Carbon-Codoped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 11 (1). doi: <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1353-5>

28. Barnat-Hunek, D., Smarzewski, P. (2015). Surface free energy of hydrophobic coatings of hybrid-fiber-reinforced high-performance concrete. *Materiali in Tehnologije*, 49 (6), 895–902. doi: <https://doi.org/10.17222/mit.2014.174>

29. Degussa P25 Titanium dioxide nanopowder. URL: <https://www.nanoshel.com/product/degussa-p25-titanium-dioxide/>