

真空吸附法制备自清洁功能混凝土及其性能研究

唐启成 王功勋*

湖南科技大学土木工程学院

摘要: 目前将纳米TiO₂ (NT) 和传统建筑材料复合制备光催化功能建材, 成为近年来多功能建材的研究热点。本文以预制混凝土为研究对象, NT为光催化材料, 制备NT悬浮液, 再通过真空吸附方法负载于混凝土表面制备自清洁混凝土。研究其对一氧化氮气体(NO) 降解效率和罗丹明(RhB) 降解效率的影响作为自清洁性能评判指标, 并研究其在水流冲刷条件下的耐久性。得出研究结论: 最佳抽真空时间为3min, 最佳NT悬浮液浓度为1%, 在模拟水流冲刷的环境下仍具有良好的自清洁耐久性。

关键词: 自清洁; 光催化性能; 真空吸附法; 抽真空时间; NO降解率

【DOI】 10.12254/j.issn.2096-6539.2024.07.015

引言

近年来, 环境问题不断加剧, 工业废气和汽车尾气排放的氮氧化物(NO_x)、SO₂等大气污染物也在逐年增加, 加剧了大气环境问题。在这种背景下, 纳米TiO₂ (NT) 作为一种具有良好光催化性能的半导体材料, 因其强大的光生空穴电子对的氧化能力和独特的禁带宽度而备受关注。它在污染物降解、空气净化和绿色建筑材料等领域迅速发展, 并且市场前景广阔。相比于其他光催化材料如AgNO₃、ZnO, NT具有价格低廉、化学性能稳定、安全无毒等优点, 因此具有广阔的开发和应用前景。

在新一代绿色装配式建筑中, 混凝土不仅用作结构材料, 还充当装饰材料^[1]。NT光催化剂与水泥混凝土的结合开创了新的模型和产品, 这对于开发具有光催化自清洁能力的混凝土具有重要意义, 它赋予混凝土降解大气污染物和保持建筑物表面无微生物污染的能力^[2]。即使在受到污染的环境和工业区域中, 这种混凝土都能保持表面的清洁, 因此成为新型绿色装配式建筑的关键技术之一。Ballari^[3]等研究了光催化混凝土对NO_x降解率的影响, 掺5.9%NT混凝土对NO_x的降解率高达84.6%。同时, 对于水相有机污染物, 有学者通过研究罗丹明B (RhB)、亚甲蓝等溶液降解率来评价其光催化性能。

然而在制备工艺中, 光催化水泥基材料制备的方法大多以混掺法为主, 但存在着NT有效利用率低的问题, 仅有表层NT起到光催化作用。Yang等^[4]通过负载法和混掺法分别制备了NT砂浆, 研究了两种不同制备工艺对砂浆光催化性能的影响。试验发现, 在同种浓度条件下, 与直接混掺NT的砂浆相比, 负载法制备的砂浆光催化效果更好, 其光催化效率比混掺制备的NT砂浆光催化效率高了3倍。Shen等^[5]将NT与活性炭、十二烷基硫酸钠、水等混合液负载于混凝土表面, 结果表明, 光催化混凝土通过水流冲洗, 涂层仍可以重复发挥其光催化性能, 且对NO_x的降解效果明显。由负载法制备的光催化水泥基材

料相较于混掺法而言, 其光催化效率更高, 它可将NT牢固地附着到混凝土表面, 解决光催化剂利用率低以及光催化剂与混凝土之间黏结力差导致的功能保持时间短的问题, 为以后工程实际应用提供一定的理论基础。

一、试验

(一) 原材料

实验用水泥为湖南湘乡成美水泥厂生产的P·042.5水泥, 粉煤灰为河津市龙江粉煤灰开发利用有限公司生产的I级粉煤灰, 砂为湖南湘潭本地机制砂, 粗骨料为5-10mm的级配碎石, 减水剂为湖南中岩建材科技有限公司生产的聚羧酸高效减水剂。NT为上海麦克林有限公司生产的锐钛矿型NT, 其粒径为25 nm; 罗丹明B (RhB) 为国药集团化学试剂有限公司生产, 纯度为AR; 试验用NO为长沙弘晖气体科技公司生产, 气体主要成分为NO和N₂, NO浓度为11.5ppm。

(二) 试验方法

1. 制备方法

(1) 预制混凝土试块制备: 将水泥、砂、碎石、粉煤灰、聚羧酸减水剂和水混合制备混凝土试块后脱模养护成待负载二氧化钛悬浮液的试件。

(2) NT悬浮液的制备: NT悬浮液制备方式是将浓度为0.3%、0.5%、0.8%、1%、2%和3%的纳米TiO₂粉体(粒径为25nm)掺入到具有浓度为0.5%聚羧酸减水剂(PC)的表面活性剂溶液中, 通过制备出具有良好分散性的NT悬浮液。NT悬浮液制备流程图如图1所示。

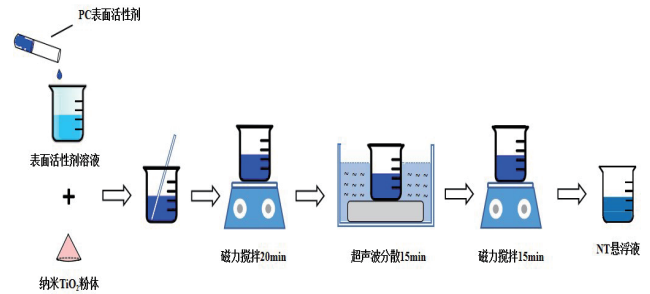


图1 NT 悬浮液的制备流程图

(3) 真空吸附制备工艺: 先把制备好的NT悬浮液放入容器中, 然后将预制混凝土试块放入容器中的悬浮液内, 再将容器放入真空箱后抽真空, 控制其真空度和抽真空时间。首先将真空度稳定控制在9-11psi (0.062-0.076MPa) 的范围内, 通过控制改变抽真空时间来研究其吸附量, 光催化效率及耐久性。

2. RhB降解试验

以罗丹明B (RhB) 污染物为降解对象, 采用色差仪检测在经功率20w、λ=254nm的紫外灯光照前后混凝土试件表面色度的变化, 评估混凝土试件的自清洁性能, RhB降解率按公式1进行计算:

$$R = \frac{E_t - E_0}{E_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中：R—降解效率，单位：%； E_0 —光照前试件的表面色度值，单位： $^{\circ}$ ； E_t —光照t时间后试件的表面色度值，单位： $^{\circ}$ 。

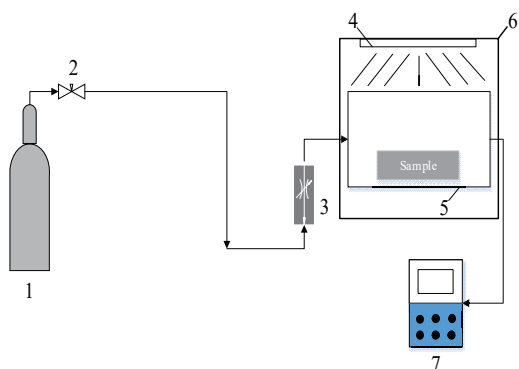
3. NO降解试验

根据国标GB/T23761-2009《光催化空气净化材料性能测试方法》，搭建光催化反应器，测定在紫外灯下不同光照时间下光催化反应器中NO浓度，并以此来评价自清洁混凝土试件的光催化性能，其示意图如图1所示。

NO降解率计算公式如式(2)：

$$R_c = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中： R_c —NO降解率，单位：%； C_0 —NO初始浓度，单位：ppm； C_t —光照一段时间后NO的浓度，单位：ppm。



注：1. NO气体气瓶；2. 减压阀；3. 流量计；4. 紫外灯光源；5. 反应器；6. 暗箱；7. 气体分析仪。

图2 NO降解率试验示意图

4. 耐久性试验

将负载NT悬浮液的混凝土试件模拟在自然环境下的

水流冲刷作用，测其经水流冲刷1d、3d和5d后的自清洁性能，以评价在自然环境下自清洁混凝土的耐久性能。

二、结果与讨论

(一) NT悬浮液浓度与抽真空时间对混凝土自清洁性能的影响

将制备好的NT悬浮液采用真空吸附法负载在混凝土试件表面上，研究不同NT悬浮液的浓度以及抽真空作用持续时间对混凝土自清洁性能的影响规律。

图3为相同抽真空作用持续时间下，不同NT悬浮液浓度对NO和RhB降解率的影响曲线。

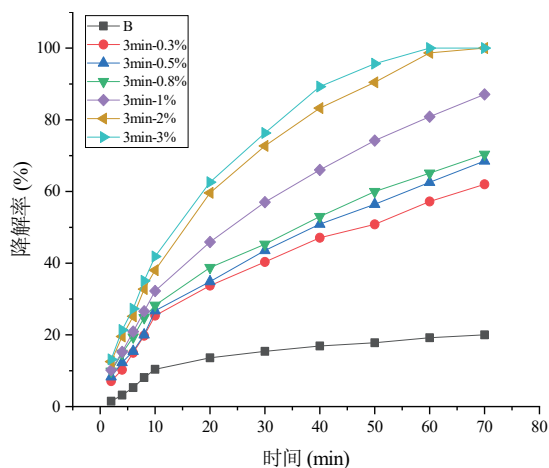
由图3可知，在相同抽真空吸附时间内，混凝土的自清洁性能随着NT悬浮液的浓度增加而增加。由图3(a)可知，当NT悬浮液浓度为3%时，混凝土试件的NO降解率最高，在光照时间60min时，总降解率可达100%；在光照时间为72h时，对RhB的降解率为93.7%。当NT悬浮液浓度为1%时，NO总降解率为81%，RhB的降解率为92%，与负载浓度为3%的试件相比NO总降解率下降了19%，RhB降解率仅降低了1.7%，RhB的降解效果差异并不显著。为了减少NT悬浮液的制备成本，综合考虑NO、RhB降解率可选用1%NT悬浮液浓度为最佳负载浓度。

图4为相同NT悬浮液浓度下，不同抽真空作用持续时间对NO和RhB降解率的影响曲线。

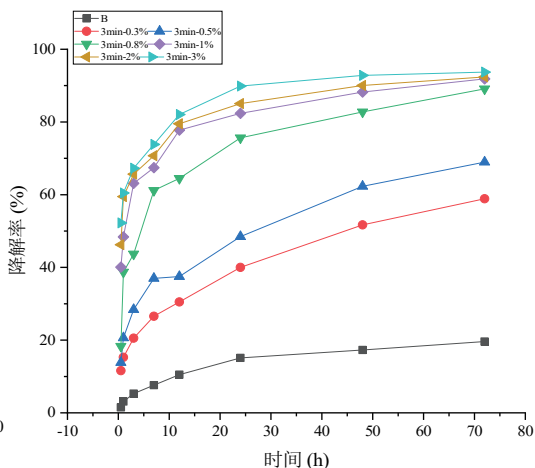
由图4可知，在相同NT悬浮液浓度内，混凝土试件的自清洁性能随着抽真空吸附时间的增加而增加。当抽真空吸附时间为5min时，混凝土试件的NO降解率及RhB降解率最高，NO降解率为96.5%，RhB降解率为92.5%。当抽真空吸附时间为3min时，与抽真空吸附时间为5min的混凝土试件对比，NO降解率仅下降了1.5%，RhB降解率仅下降了0.5%，自清洁性能差异最小。综合考虑NO、RhB降解率可选用抽真空吸附时间为3min为最佳抽真空吸附时间。

(二) 水流冲刷对自清洁混凝土耐久性能研究

将负载NT悬浮液的混凝土试块模拟水流冲刷环境下分别冲刷1天、3天和5天，以NO降解率、RhB降解率为评



(a) NO降解率



(b) RhB降解率

图3 不同NT悬浮液浓度下对混凝土自清洁性能的影响

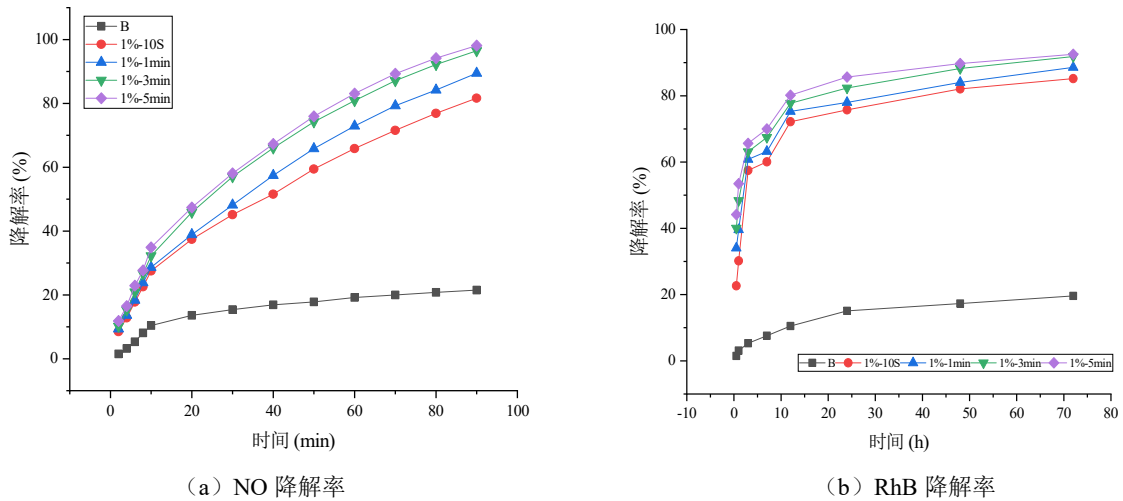
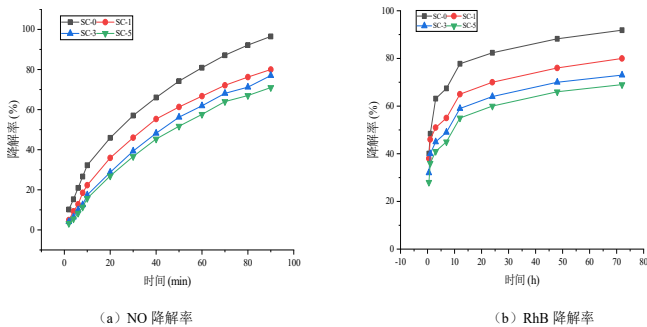


图 4 不同抽真空时间下对混凝土自清洁性能的影响

价指标，研究水流冲刷作用对混凝土的自清洁性能的影响。在每次水流冲刷作用后，需要将混凝土自然干燥，然后进行自清洁耐久性能测试。水流冲刷作用对混凝土自清洁性能的影响如图5所示。



注：SC-0表示未进行冲刷处理，SC-1表示冲刷1天。

图 5 水流冲刷作用对混凝土自清洁性能的影响

从图5可知，混凝土试件的光催化性能随冲刷时间的增加而降低。从图5 (a)可知，当冲刷时间为1 d，混凝土试件对NO降解率达到了80%，与未处理的试件相比，其降解率降低了16%；当冲刷时间为5 d时，与未冲刷的试件相比，混凝土试件对NO的降解率降低了25%。由图5 (b)可知，与未经冲刷处理的试件相比，经冲刷1 d的混凝土试件，其对RhB的降解率降低了12%；而冲刷5 d后，与未经冲刷处理的试件相比，混凝土试件对RhB降解率则降低了23%。这是因为混凝土试件表面的NT会在水的冲刷下，混凝土表面的NT会出现脱落流失现象，导致其光催化性能会逐渐降低^[6]。而当NT流失脱落较多时，混凝土试件光催化性能甚至能完全丧失。但是采用真空吸附负载工艺的混凝土试件，NT在负压作用下被负载在混凝土试件内部孔隙中，继续进行光催化反应，从而使其在水流冲刷下仍有可观的光催化耐久性。

三、结论

采用真空吸附法制备的自清洁混凝土，综合考虑NO、RhB降解率后选用1%NT悬浮液浓度为最佳悬浮液负载浓度，抽真空吸附3min为最佳抽真空吸附时间，为真空吸附法制备自清洁混凝土的实践应用提供了理论依据。通过模拟水流冲刷环境作用下，自清洁混凝土仍具有良好的自清洁耐久性能。

参考文献

- [1] 毕菲, 肖姗姗, 赵丽, 等. TiO₂光催化绿色建筑材料研究进展[J]. 新型建筑材料, 2018, 45 (06): 63-66.
- [2] 沈卫国, 赵清, 王云天, 等. 二氧化钛纳米颗粒改性自洁净混凝土的制备研究[J]. 新世纪水泥导报, 2016, 22 (01): 9-12.
- [3] M-M Ballari, Yu Q-L, Brouwers H-J-H. Experimental study of the NO and NO₂ degradation by photocatalytically active concrete[J]. Catalysis Today, 2011, 161 (1): 175-180.
- [4] Lu Yang, Hakki Amer, Zheng Li, et al. Photocatalytic concrete for NO_x abatement: Supported TiO₂ efficiencies and impacts[J]. Cement and Concrete Research, 2019, 11657-64.
- [5] Ling Shen, Jiang Hui, Wang Tao, et al. Performance of silane -based surface treatments for protecting degraded historic concrete[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 129209-216.
- [6] 张丽, 张彭义, 陈崧哲. Ti基底的预处理对TiO₂光催化膜长期稳定性的影响[J]. 催化学报, 2007, (04): 299-306.