

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

DOI: 10.34031/2071-7318-2023-8-10-8-19

**Неровная С.В., Сивальнева М.Н., Строкова В.В., Огурцова Ю.Н.,
Губарева Е.Н., Клименкова Е.В.*

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

**E-mail: nerovnaya.sofya@yandex.ru*

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ МИКРОАРМИРУЮЩИХ ФИБР КАК КОМПОНЕНТА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ШТУКАТУРНЫХ СМЕСЕЙ

Аннотация. В работе проведен анализ фибр различного вида с точки зрения их потенциального использования в качестве компонента фотокаталитического композиционного материала (ФКМ) состава «фибра – анатаз», который предназначен для применения в качестве добавки с целью создания штукатурных покрытий, обладающих эффектом самоочищения. С целью моделирования условий золь-гель осаждения TiO_2 на носитель и синтеза анатаза рассматриваемые виды фибры были подвергнуты термическому воздействию при $550\text{ }^\circ\text{C}$, а также химической обработке различными кислотами (азотной, уксусной, муравьиной). Большинство химических и физических процессов, протекающих с участием поверхности твердых веществ, носят локальный характер и во многом определяются энергетическими параметрами конкретных активных центров. В связи с этим критерием оценки изменения свойств поверхности различных фибр как носителя фотокатализатора являлся характер распределения центров адсорбции в области кислот Бренстеда и установление их количественной концентрации, определяемые с помощью индикаторного метода. Определено положительное влияние на активность поверхности фибр воздействий, способствующих моделированию процесса золь-гель синтеза ФКМ. Установлен характер изменения суммарного количества центров адсорбции в зависимости от типа воздействия и вида фибры.

Ключевые слова: штукатурные смеси, самоочищение, фибра, фотокаталитические материалы, кислотно-основные свойства.

Введение. Возникновение экологических проблем современных городов напрямую связано с устойчивым развитием и высоким уровнем урбанизации. Ее интенсивные процессы зачастую сопровождаются увеличением нагрузки на окружающую среду за счет образования большого количества производственных и бытовых отходов, выбросов от автотранспорта, способствующих снижению возможности самовосстановления природной среды. Так, например, увеличение концентрации летучих органических веществ, аммиака, оксидов азота и серы, других соединений в атмосферном воздухе с последующим их осаждением на фасадах зданий и сооружений влияет на загрязнение окружающей среды и эстетическую составляющую городского пространства. Негативное воздействие выражается снижением долговечности стеновых конструкций и архитектурной выразительности фасадов, вызванной не только загрязнением, но и изменением исходного цвета декоративного материала. В этой связи определяется необходимость обеспечения безопасного развития урбоэкосистемы [1] путем создания отделочных материалов, обладающих рядом преимуществ: стойкостью к трещинообразованию, вызванному усадкой сте-

новых конструкций, высокой прочностью и адгезией к основанию, а также способностью к самоочищению.

Рынок строительной индустрии наполнен широким спектром различных видов отделочных материалов, отличающихся назначением, свойствами, дизайнерскими решениями. Разработка и применение самоочищающихся штукатурных смесей является одним из перспективных направлений в области фасадных покрытий [2–5]. Эффект самоочищения в данных системах реализуется использованием фотокаталитических агентов, что способствует: уменьшению концентраций загрязняющих веществ на фасадах за счет их разложения до простых соединений в результате протекания окислительно-восстановительных реакций под действием ультрафиолетового излучения [6–9]; проявлению свойств супергидрофильной поверхности и более эффективного смывания загрязнителей водой [10, 11]. В совокупности это приводит к сохранению исходной чистоты и цвета покрытий в условиях воздействия неблагоприятных факторов окружающей среды на протяжении более длительного времени [6, 12, 13]. Независимо от функционального разнообразия штукатурных смесей одним из требований, предъявляемых к готовым покрытиям, является обеспечение необходимых показателей

прочности и адгезии к конструктивным элементам зданий, стойкости к трещинообразованию [14].

Высокая значимость конструктивных характеристик в данном случае определяется разработкой тонкослойных штукатурных покрытий, обеспечивающих комплексную защиту конструкций от внешних факторов. Их эффективность заключается в увеличении срока службы фасада за счет повышенной долговечности и сохранении стоимости, которая достигается сниженным расходом сырьевой смеси.

Решением вышеуказанной комплексной проблемы является снижение последствий нарушения городской экосферы путем использования фотокаталитических материалов для придания самоочищающейся способности тонкослойным штукатурным покрытиям.

Применение добавки фотокаталитического материала в чистом виде в составе бетонной смеси связано с рядом технологических трудностей, влиянием на процессы гидратации, а также низкой эффективностью при эксплуатации. Малые дозировки высокодисперсного диоксида титана анатазной модификации (эффективность достигается при использовании фотокатализатора в количестве до 1 %) весьма сложно равномерно распределить в объеме смеси, в виду чего формируются лишь локальные зоны фотокаталитической активности на поверхности строительного материала. Увеличение дозировки анатаза приводит к его перерасходу и, как следствие, к повышению водопотребности (в виду высокой дисперсности добавки), загущению смеси, замедлению сроков схватывания, влиянию на протекание процессов гидратации. Нарушение процессов гидратации приводит к ухудшению физико-механических свойств цементного камня и бетона в целом. Помимо этого, в виду отсутствия химического взаимодействия анатаза с компонентами цементной матрицы, при эксплуатации происходит выветривание фотокаталитического агента из поверхностных слоев цементобетонной матрицы, снижая самоочищающую способность строительного материала. Решением вышеуказанных проблем является применение фотокаталитических композиционных материалов.

В ранее выполненных работах [13, 15–17] была изучена возможность получения фотокаталитических композиционных материалов (ФКМ), где в качестве подложки при золь-гель осаждении диоксида титана использовались природные (осадочные органогенные (диатомит), хемогенные (опока, трепел) породы) и техногенные пуццоланы (пирогенный отход – микрокремнезем). Доказана эффективность их использова-

ния в составе строительных композитов на цементной основе, обусловленная совмещением пуццоланового и фотокаталитического эффектов.

Особое внимание при разработке ФКМ уделяется выбору и оценке эффективности сырьевых компонентов, используемых в качестве носителя (подложки) фотокаталитического агента. В работах [17–21] сформулированы определённые требования к исходным материалам, используемым в качестве подложки фотокаталитического агента в цементных системах: высокие показатели степени аморфизованности материала (не менее 70 %), однородный гранулометрический состав со стремлением к монодисперсному распределению частиц по размерам, высокоразвитая химически активная поверхность (наличие микро- и нанопор, преимущественное содержание кислотных центров по Бренстеду) и др. Также стоит отметить, что эффективность фотокатализа находится в прямой зависимости от площади взаимодействия ультрафиолетового излучения с поверхностью фотокаталитического агента.

Специфика нанесения штукатурных смесей и их дальнейшая эксплуатация ставит задачи по разработке составов, обеспечивающих формирование покрытия с требуемой прочностью на изгиб и заданной адгезией поверхностного слоя к защищаемой конструкции. Это означает, что для создания эффективных штукатурных смесей помимо пуццоланового компонента необходимо наличие микроармирующего компонента, повышающего как предел прочности при изгибе, так и трещиностойкость цементной матрицы.

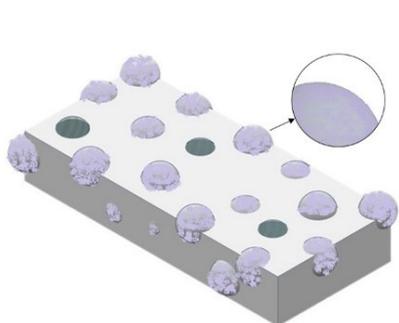
Решением обозначенных проблем при формировании самоочищающегося штукатурного покрытия для строительных объектов может стать разработка фотокаталитического композиционного материала с использованием не дискретного, а протяженного (волоконистого) наполнителя. Замена дискретного носителя на волокнистый обеспечит численный рост центров взаимодействия фотокатализатора с ультрафиолетовым излучением за счет протяженной формы подложки и увеличения адгезии к матричной структуре композита (рис. 1). Такой вид ФКМ позволит создать иерархически развитую поверхность покрытия [22]. Таким образом, произойдет совмещение фотокаталитического эффекта и эффекта лотоса, что усилит способность самоочищения поверхности.

В связи с этим возникает необходимость в разработке фотокаталитического композиционного материала состава «фибра – анатаз», применение которого в штукатурной смеси позволит увеличить фотокаталитическую активность за

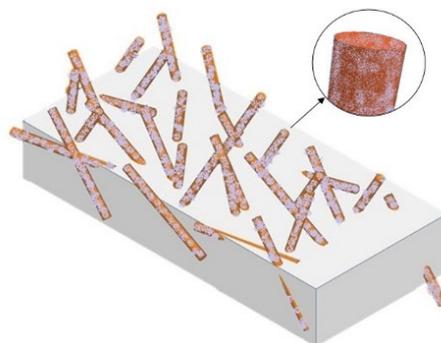
счет более равномерного распределения фотокаталитического агента в объеме смеси, повышения активной поверхности TiO_2 , при сохранении микроармирующей функции волокна.

Данная работа направлена на определение кислотно-основных свойств различных волокон

в исходном состоянии и подвергшихся обработке согласно ранее установленным параметрам синтеза TiO_2 с целью дальнейшего подбора оптимально эффективного типа фибры.



а



б

Рис. 1. Схема поверхности покрытия в зависимости от вида используемого наполнителя – носителя фотокаталитического агента: а – дискретный; б – волокнистый

Материалы и методы. В ранее выполненных работах [15-17, 23] была представлена технология получения фотокаталитического композиционного материала. Ее суть заключается в золь-гель синтезе диоксида титана анатазной модификации на подложке, в качестве которой выступали кремнеземные породы. Процесс структурообразования пленок диоксида титана зависит от реологических показателей реакционной смеси, содержащей титановый прекурсор, растворитель, стабилизатор. В качестве катализатора гидролиза и для стабилизации золя использовали азотную кислоту. Также технологический процесс предполагает высокотемпературную обработку (до температуры $550\text{ }^\circ\text{C}$) [23]. В связи с чем планируется, что данные условия синтеза будут приняты за основу для разработки ФКМ состава «фибра – анатаз».

Характеристики сырьевых материалов. Изучение кислотно-основных свойств поверхности волокон, рассматриваемых как подложки фотокаталитического композиционного материала, проводился для следующих материалов: базальтовая фибра (БФ) производства ООО «Каменный век» (Московская область, г. Дубна), стеклянная фибра (СФ) производства ООО «НЗК» (г. Нижний Новгород), стеклянная щелочестойкая фибра (СЩФ) «ARM STRUCTURE» производства ООО НПО «Структура» (г. Краснодар). Для адекватности результатов сравнительной оценки выбор видов фибр осуществлялся по схожести их геометрических значений, физико-механических свойств и значений температуры плавления, превышающей температуру обжига в технологии получения ФКМ (табл. 1). Следует отметить, что в виду низкой температуры плавления, фибры органического состава не рассматривались.

Таблица 1

Основные характеристики фибр

Показатель	Вид фибры		
	базальтовая	стеклянная	стеклянная щелочестойкая
Прочность на растяжение, МПа	2700–3200	1800–3000	1800–3000
Диаметр волокна, мкм	10–22	13–15	13–15
Длина волокна, мм	12	12	12
Модуль упругости, ГПа	85–95	70–74	70–74
Удлинение при разрыве, %	3,2	2,4	2,4
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	1450	860	860
Стойкость к щелочам и коррозии	Высокая	Низкая	Высокая
Плотность, г/см^3	2,60	2,60	2,60

Для моделирования условий синтеза ФКМ использовались следующие кислоты: азотная «ХЧ» ГОСТ 4461–77, уксусная «ХЧ» ГОСТ 61–75 и муравьиная 85 % ГОСТ 5848–73 производства АО «База № 1 Химреактивов», рабочая концентрация которых была доведена до 65 %. Следует отметить, что при дальнейшей реализации технологии осаждения TiO_2 на носитель в качестве прекурсора для получения золя TiO_2 используется тетрабутоксититан (ТБТ), который растворяют 95 %-ным раствором этилового спирта, куда предварительно вводится кислота [23]. В дальнейшем при практической реализации технологии получения ФКМ требуется корректировка состава реакционной смеси с целью выбора наиболее эффективного для системы «фибра – анатаз».

Подготовка образцов. Изучение кислотно-основных свойств поверхности фибры осуществлялось с учетом технологических параметров синтеза ФКМ, моделирующих влияние на фибру. Подготовка образцов всех видов волокон представляла собой:

- термическое воздействие при 550 °С в течение 2 часов;
- выдержку в растворах различных кислот в течение 2 часов с последующей промывкой и сушкой.

Исследованию подвергались подготовленные образцы исходных и обработанных фибр.

Для обоснования выбора и оценки фибры как носителя фотокаталитического агента проведены исследования кислотно-основных свойств поверхности фибр, определяющих ее активность. Установление количественной концентрации и распределение кислотно-основных центров на поверхности волокнистых материалов проводили с помощью индикаторного метода распределения центров адсорбции (метод РЦА), позволяющего оценить их сорбционные свойства [24]. Суть метода заключается в том, что различные кислотные и основные центры на поверхности твердого тела избирательно адсорбируют молекулы индикаторов. Изучение кислотно-основных свойств поверхности твердого вещества подразумевает определение концентрации активных центров (q_{pKa}), эквивалентной количеству адсорбированного индикатора кислотной силы (pKa). Методика активно применяется в исследованиях и представлена в работах [16, 25, 26]. Анализируя полученные значения содержания центров адсорбции, можно спрогнозировать механизм протекания физико-химических процессов на поверхности твердого тела.

Описание кислотно-основных свойств поверхности основано на теории Бренстеда-Лоури

и Льюиса. Реальная поверхность твердого тела представляется как «набор» поверхностных центров двух типов:

- Льюиса (апротонные центры), представляющих собой электронодонорные ионы кислорода или неметаллов и электроноакцепторные орбитали катионов металлов;
- Бренстеда (протонные центры), представляющих собой гидроксильно-гидратный покров, образующийся в результате адсорбции молекул воды и её фрагментов на апротонных центрах.

Распределение центров адсорбции по шкале pKa осуществляется следующим образом: диапазон значений менее 0 соответствует основаниям по Льюису, 0...+7 – кислотам по Бренстеду, +7...+14 – основаниям по Бренстеду, более 14 – кислотам по Льюису [27].

Основная часть. Химическая и энергетическая неоднородность поверхности твердых тел определяется наличием на поверхности структурных дефектов и функциональных групп различного состава, проявляющих себя в качестве активных центров при адсорбции и химических реакциях. Одной из характеристик, которая отражает реакционную способность поверхности в донорно-акцепторных взаимодействиях, является совокупность кислотно-основных свойств вещества. В связи с чем данное исследование направлено на выбор оптимального типа фибры или ее ранжирование с позиции взаимодействия поверхностных активных центров с титаносодержащим катализатором.

Следует отметить, что непосредственно для данных материалов анализ кислотно-основных свойств целесообразно производить избирательно в области кислотных центров Бренстеда, определяющих рост активности фотокаталитических реакций в составе комплексной добавки, и процессов, происходящих при структурообразовании цементных систем разрабатываемых штукатурных покрытий [15]. При этом следует оценить возможное изменение активности поверхности исходных волокон в результате процессов термической и химической обработки образцов.

Алюмосиликатный состав фибр (табл. 2) обуславливает гидроксильность их поверхности, в результате чего поверхностные группы –ОН вносят свой вклад в показатель кислотности по Бренстеду, они способны отдавать протон, превращая адсорбированное основание в сопряженную ему форму кислоты [15].

По химическому составу все виды фибр являются алюмосиликатными (табл. 2 по данным элементного анализа).

Таблица 2

Химический состав фибр

Вид фибры	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	прочее
БФ	50,78	20,86	8,49	9,5	1,58	4,35	2,64	1,17	0,63
СФ	53,94	18,13	25,11	0,27	0,39	1,05	0,17	0,14	0,80
СЩФ	54,64	18,42	24,71	0,27	0,41	0,81	0,16	0,19	0,39

Для визуализации характера распределения центров адсорбции на поверхности образцов в области кислот Бренстеда ($pK_a=0-7$) результаты представлены отдельно для различных типов фибр (рис. 2). При этом результаты по константе диссоциации $pK_a=0,8$ не представлены в виду малых числовых значений.

Анализ результатов распределения активных центров адсорбции на поверхности базальтовой фибры (рис. 2, а) в области кислот Бренстеда показал максимальное их преобладание для индикаторов с $pK_a=2,5$. Влияние термической обработки базальтовой фибры сводится к значительному росту концентраций активных центров и составляет около 80 % в сравнении с контрольным образцом. Второй способ моделирования условий синтеза – выдержка в кислотах, не имеет такого выраженного влияния. Наблюдается увеличение концентрации активных центров в сравнении с исходным образцом на 50 % в случае использования азотной кислоты. Выстраивание кислот по эффективности влияния на процесс фотокатализа также требует рассмотрения суммарного количества активных центров на поверхности волокна (табл. 3).

Аналогичная картина прослеживается для образцов стеклянной фибры, поверхность которой определена активностью кислотных центров Бренстеда с преобладанием пиковых значений при $pK_a=2,5$ (рис. 2, б). Максимальным содержанием центров адсорбции отмечены образцы, термообработанные и выдержанные в муравьиной кислоте с концентрацией активных центров (q), равной 12,0 и 10,2 ммоль/г соответственно. Следует отметить неоднозначный характер распределения центров стекловолокон, выдержанных в уксусной кислоте, т.к. данный образец показывает либо наименьшие значения концентрации q (при $pK_a=1,3$; 2,5 и 3,46), либо максимальные (при $pK_a=2,1$; 5,0 и 6,4).

На поверхности стеклянной щелочестойкой фибры отмечается рост концентрации активных центров в области $pK_a=2,5$ для волокон, выдержанных в кислотах, особенно азотной и муравьиной (рис. 2, в). Наиболее низкую активность проявляет поверхность фибры, подвергшаяся температурному воздействию.

Для обобщения полученных данных представлено суммарное количество активных кислотных центров Бренстеда на поверхности различных волокон (табл. 3). Анализ концентраций

активных центров кислот Бренстеда на поверхности изучаемых фибр показал, что волокна в исходном состоянии не имеют значительных различий, лишь наблюдается некоторое преимущество стеклянной щелочестойкой фибры. При этом поскольку по химическому составу фибры отличаются незначительно (оксидов кремния, алюминия и кальция от 80 до 97 %), суммарное количество активных центров незначительно возрастает в последовательности БФ→СФ→СЩФ, что коррелирует с изменением степени развитости морфологии поверхности фибр (рис. 3). БФ наиболее гладкая, тогда как на СФ и СЩФ наблюдаются локальные наросты.

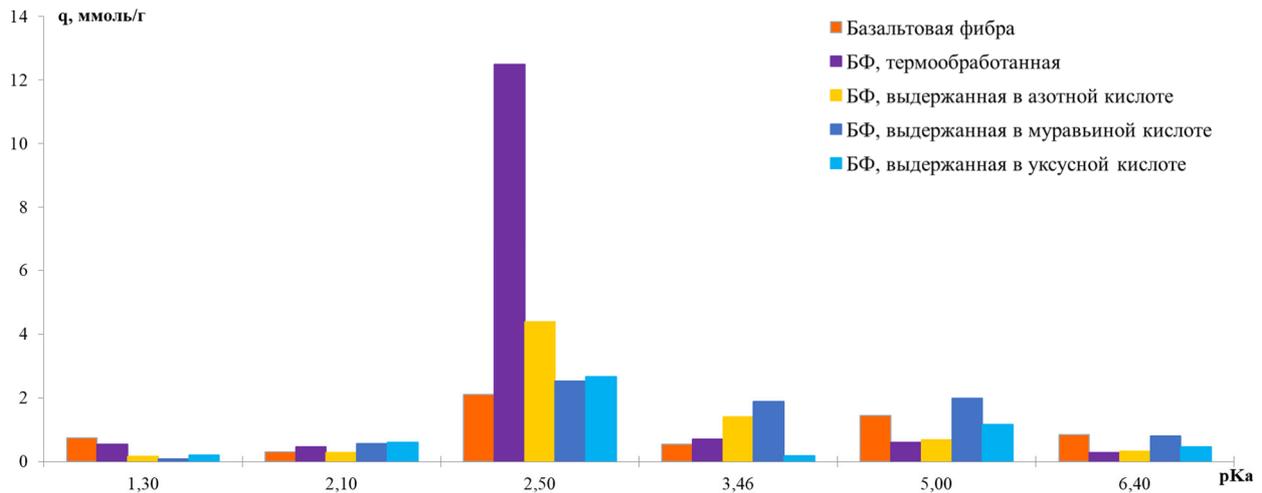
Прослеживается влияние предварительной обработки поверхности:

– СЩФ: температурное воздействие негативно сказывается на ее активности, снижая в 2 раза; химическая обработка, особенно при использовании азотной кислоты, увеличивает концентрацию центров до 42 % в сравнении с контрольным образцом;

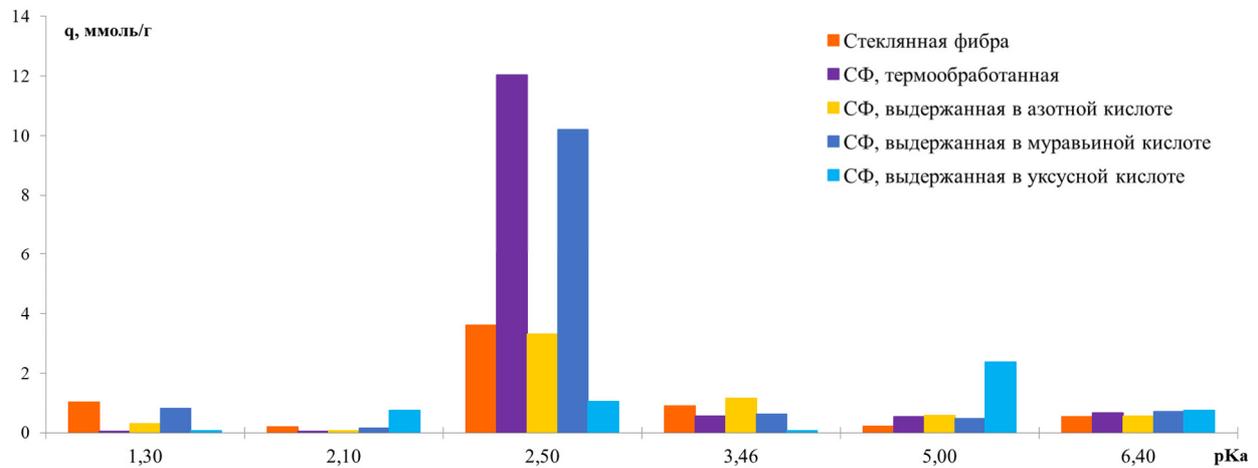
– СФ: увеличение активных центров на поверхности волокна показывают два образца – термообработанные волокна и выдержанные в муравьиной кислоте (рост в сравнении с исходными данными составляет около 50 %). Использование уксусной кислоты приводит к снижению первоначальных показателей;

– БФ: рост показателей концентрации Бренстедовских кислотных центров при термообработке до 60 %. При воздействии кислот рост наибольший отмечен для азотной и муравьиной.

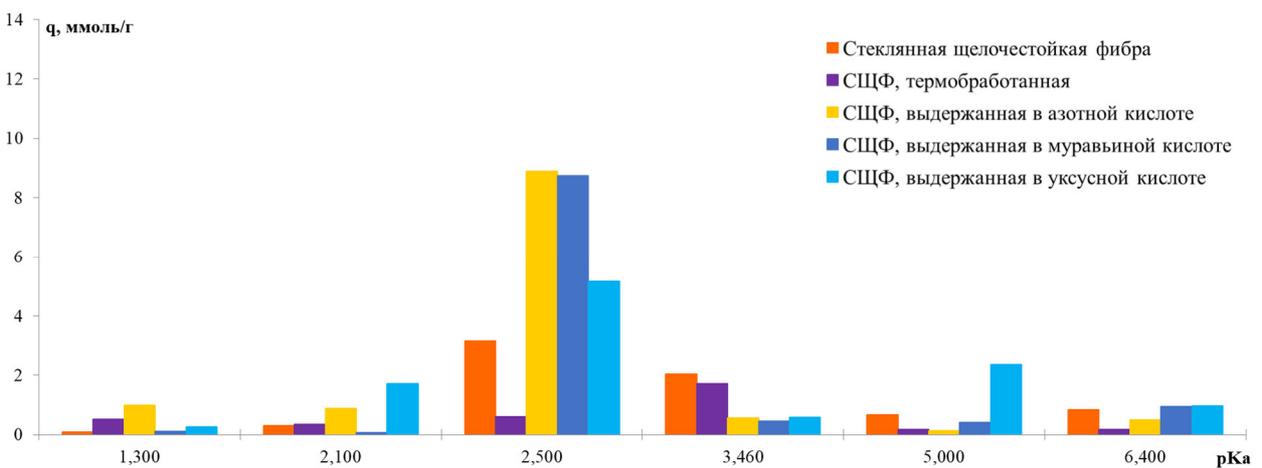
Рост активных центров фибры при дополнительном воздействии может быть вызван физико-химическими факторами, обусловленными протеканием процесса выделения химически связанной воды и формированием бренстедовских кислот, характеризующихся донорной способностью, а также наличием на поверхности волокон в исходном состоянии замазывающих составов, которые удаляются при высокой температуре или травлении. Таким образом, обработка фибры в рамках технологии синтеза ФКМ позволяет обнажить активные центры поверхности волокна для их взаимодействия с реакционной смесью золя диоксида титана и его закрепления, а также для увеличения эффективности ее сцепления с цементной матрицей.



а



б

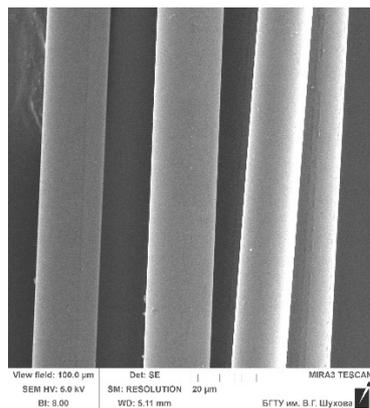


в

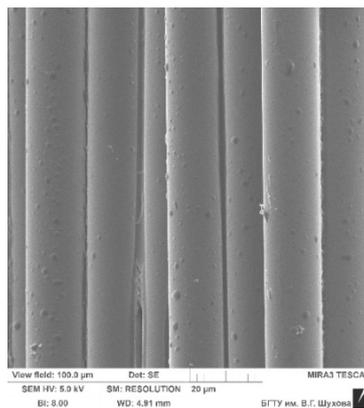
Рис. 2. Распределение центров адсорбции на поверхности фибр в области кислот Бренстеда: а – базальтовой (БФ), б – стеклянной (СФ), в – стеклянной щелочестойкой (СЦФ)

Количество кислотных центров Бренстеда на поверхности различных фибр

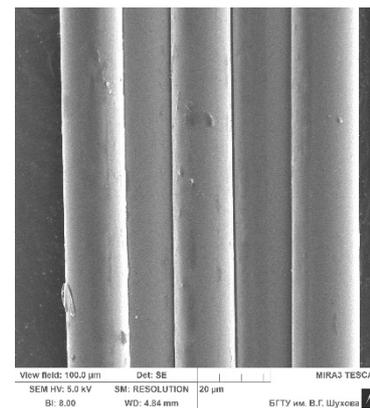
Количество активных центров (q), ммоль/г (в зависимости от обработки и вида фибры)				
Контроль (без обработки)	Термообработка	Выдержка в кислотах		
		азотная кислота	муравьиная кислота	уксусная кислота
Базальтовая фибра				
6,00	15,11	7,23	7,75	5,26
Стеклоанная фибра				
6,54	13,90	5,99	13,02	5,09
Стеклоанная щелочестойкая фибра				
7,11	3,55	12,19	11,05	11,27



а



б



в

Рис. 3. Поверхность исходных волокон фибр:

а – базальтовая, б – стеклоанная, в – стеклоанная щелочестойкая

Однако, изучение кислотно-основных свойств представленных волокон фибр с учетом их типа и способа обработки, моделирующего технологию получения ФКМ как полифункциональной добавки для декоративных штукатурных покрытий, не дает однозначности при выборе фибры как носителя фотокаталитически активного диоксида титана (анатаза). В связи с чем планируется широкий комплекс исследований микроармирующей фибры с учетом ее состава, морфоструктуры, свойств, физико-химического взаимодействия с компонентами золя и технологических параметров синтеза.

Выводы. Большинство химических и физических процессов, протекающих с участием поверхности твердых веществ, носят локальный характер и во многом определяются энергетическими параметрами конкретных активных центров. В связи с этим особую важность приобретает исследование спектра распределения центров адсорбции по кислотно-основному типу и характеру его изменения в зависимости от тех или иных условий.

Целенаправленно при оценке кислотно-основных свойств изучаемых объектов был выбран диапазон, отвечающий кислотным центрам Бренстеда, которые обуславливают рост фотокаталитической активности. Оценка одного пара-

метра, определяющего степень активности поверхности, является недостаточной для осуществления окончательного отбора или ранжирования фибры как компонента полифункциональной фотокаталитической добавки для штукатурных смесей. При этом определено положительное влияние условий дополнительного воздействия, моделирующих процесс золь-гель синтеза ФКМ, на активность поверхности проанализированных фибр. Установлен характер изменения суммарного количества центров адсорбции в зависимости от типа воздействия и вида фибры: предварительная температурная обработка поверхностей базальтовой и стеклоанной фибр способствует увеличению концентрации активных центров до 50–60 %, при этом оказывает негативное влияние на активность стеклоанной щелочестойкой фибры. В свою очередь, химическая обработка способствует росту активности на поверхности щелочестойкой фибры, при обработке двух других видов фибр увеличения количества активных центров не происходит.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках реализации государственного задания Минобрнауки РФ № FZWN-2023-0006 с использованием оборудования Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Майснер Т.Н. Урбанизация и экология городской среды: риски и перспективы устойчивого развития // Гуманитарий Юга России. 2020. Том 9. № 3. С. 190–201. DOI: 10.18522/2227-8656.2020.3.14.
2. George C., Beeldens A., Barmpas F., Doussin J., Manganelli G., Herrmann H., Kleffmann J., Mellouki A. Impact of photocatalytic remediation of pollutants on urban air quality // *Frontiers of Environmental Science*. 2016. Vol. 10. No 5. DOI: 10.1007/s11783-016-0834-1.
3. Yang L., Hakki A., Wang F., MacPhee D. Photocatalyst efficiencies in concrete technology: The effect of photocatalyst placement // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. Vol. 222. Pp. 200–208. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.10.013.
4. Amor F., Baudys M., Racova Z., Scheinherrová L., Ingrisova L., Hajek P. Contribution of TiO₂ and ZnO nanoparticles to the hydration of Portland cement and photocatalytic properties of High Performance Concrete // *Case Studies in Construction Materials*. 2022. Vol. 16. e00965. DOI: 10.1016/j.cscm.2022.e00965.
5. Janczarek M., Klapiszewski Ł., Jędrzejczak P., Klapiszewska I., Slosarczyk A., Jesionowski T. Progress of functionalized TiO₂-based nanomaterials in the construction industry: A comprehensive review // *Chemical Engineering Journal*. 2022. Vol. 430. No. 3. 132062. DOI: 10.1016/j.cej.2021.132062.
6. Фаликман В.Р. Нанопокрyтия в современном строительстве // *Нанотехнологии в строительстве*. 2021. Т. 13. №1. С. 5–11. DOI: 10.15828/2075-8545-2021-13-1-5-11.
7. Тюкавкина В.В., Цырятьева А.В. Структура цементного камня, модифицированного нанодисперсной титаносодержащей добавкой // *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. 2019. № 16. С. 597–601. DOI: 10.31241/FNS.2019.16.122.
8. Лукутцова Н.П., Пыкин А.А., Постникова О.А., Головин С.Н., Боровик Е.Г. Структура цементного камня с диспергированным диоксидом титана в суточном возрасте // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2016. № 11. С. 13–17.
9. Хела Р., Боднарова Л. Исследование возможности тестирования эффективности фотокатализа TiO₂ в бетоне // *Строительные материалы*. 2015. № 2. С. 77–81. DOI: 10.31659/0585-430X-2015-722-2-77-81.
10. Рудакова А.В., Опаричева У.Г., Гришина А.Е., Катаева Г.В., Емелин А.В. Эффект супергидрофильности поверхности оксидов металлов // *Фундаментальные исследования*. 2013. № 10. С. 1959–1962.
11. Emeline A.V., Rudakova A.V., Sakai M., Murakami T., Fujishima A. Factors affecting UV-induced superhydrophilic conversion of TiO₂ surface // *The Journal of Physical Chemistry* 2013. Vol. 117. No. 23. Pp. 12086–12092. DOI: 10.1021/jp400421v.
12. Фаликман В.Р. Об использовании нанотехнологий и наноматериалов в строительстве. Часть 1 // *Нанотехнологии в строительстве*. 2009. Т. 1. № 1. С. 24–34.
13. Антоненко М.В., Огурцова Ю.Н., Строкова В.В., Губарева Е.Н. Фотокаталитически активные самоочищающиеся материалы на основе цемента. Составы, свойства, применение // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2020. № 3. С. 16–25. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-3-16-25.
14. Белова Т.К. Штукатурные растворы с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе модифицированных сухих строительных смесей // *Вестник евразийской науки*. 2019. Т. 11. № 3. С. 32.
15. Лабузова М.В., Губарева Е.Н., Огурцова Ю.Н., Строкова В.В. Использование фотокаталитического композиционного материала в цементной системе // *Строительные материалы*. 2019. № 5. С. 16–21. DOI: 10.31659/0585-430X-2019-770-5-16-21.
16. Губарева Е.Н., Огурцова Ю.Н., Строкова В.В., Лабузова М.В. Сравнительная оценка активности кремнеземного сырья и фотокаталитического композиционного материала на его основе // *Обогащение руд*. 2019. № 6. С. 25–30.
17. Строкова В.В., Губарева Е.Н., Огурцова Ю.Н. Оценка свойств кремнеземного сырья как подложки в составе композиционного фотокаталитического материала // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2017. № 2. С. 6–12.
18. Бальков А.С., Низина Т.А., Кяшкин В.М., Володин С.В. Оценка эффективности минеральных добавок в цементных системах при разработке фотокаталитических композиций «ядро – оболочка» // *Нанотехнологии в строительстве*. 2022. Т. 14, № 5. С. 405–418. DOI: 10.15828/2075-8545-2022-14-5-405-418.
19. Wang D., Hou P., Stephan D. Huang S., Zhang L., Yang P., Cheng X. SiO₂/TiO₂ composite powders deposited on cement-based materials: Rhodamine B removal and the bonding mechanism // *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 241. 118124. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118124.
20. Fatimah I., Prakoso N. I., Sahroni I., Miqdam Musawwa M., Sim Y., Kooli F., Muraza O. Physicochemical characteristics and photocatalytic performance of TiO₂/SiO₂ catalyst synthesized using biogenic silica from bamboo leaves // *Heliyon*. 2019. Vol. 5. No. 11. e02766. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02766.

21. Pal A., Jana T. K., Chatterjee K. Silica supported TiO₂ nanostructures for highly efficient photocatalytic application under visible light irradiation // *Materials Research Bulletin*. 2016. No. 76. Pp. 353–357. DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.12.040.

22. Кожухова М.И., Кнотько А.В., Соболев К.Г., Кожухова Н.И. Микроструктурные особенности формирования иерархической структуры на гидрофобизированной поверхности бетона // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2016. № 9. С. 6–9.

23. Antonenko M.V., Ogurtsova Y.N., Strokova V.V., Gubareva E.N. The effect of titanium dioxide sol stabilizer on the properties of photocatalytic composite material // *Lecture Notes in Civil Engineering*. 2021. Vol. 95. Pp. 16–22.

24. Байдарашвили М.М., Сахарова А.С. Исследование сорбционных свойств материалов с помощью физико-химического метода распреде-

ления центров адсорбции // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2020. Т. 20. № 1. С. 87–94. DOI: 10.17308/sorpchrom.2020.20/2383.

25. Лопанов А.Н., Фанина Е.А., Гузеева О.Н. Кислотно-основные центры поверхности кварцевого песка в технологии электропроводящих строительных смесей // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2016. № 5. С. 58–63.

26. Цыганова Т.А., Антропова Т.В., Мякин С.В., Анфимова И.Н. Особенности формирования адсорбционных центров термически модифицированных высококремнеземных пористых стекол // *Физика и химия стекла*. 2020. Т. 46. № 5. С. 475–481. DOI: 10.31857/S0132665120050121.

27. Нечипоренко А. П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод: учебное пособие / А.П. Нечипоренко. Санкт-Петербург: Лань. 2022. 284 с.

Информация об авторах

Неровная Софья Владимировна, аспирант кафедры материаловедение и технология материалов. E-mail: nerovnaa.sofya@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Сивальнева Мариана Николаевна, кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедение и технология материалов. E-mail: 549041@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Строкова Валерия Валерьевна, доктор технических наук, профессор РАН, заведующий кафедры материаловедение и технология материалов. E-mail: vvstrokova@gmail.com. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Огурцова Юлия Николаевна, кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедение и технология материалов. E-mail: ogurtsova.y@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Губарева Екатерина Николаевна, кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедение и технология материалов. E-mail: 43448504@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Клименкова Елизавета Вячеславовна, бакалавр кафедры материаловедение и технология материалов. E-mail: klimenkova.2003@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила 25.09.2023 г.

© Неровная С.В., Сивальнева М.Н., Строкова В.В., Огурцова Ю.Н., Губарева Е.Н., Клименкова Е.В., 2023

***Nerovna S.V., Sivalneva M.N., Strokova V.V., Ogurtsova Yu.N., Gubareva E.N., Klimenkova E.V.**

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhova

**E-mail: nerovnaa.sofya@yandex.ru*

ACID-BASE PROPERTIES OF THE SURFACE OF MICRO-REINFORCING FIBERS AS A COMPONENT OF A PHOTOCATALYTIC COMPOSITE MATERIAL FOR PLASTER MIXES

Abstract. *The paper analyzes fibers of various types from the point of view of their potential use as a component of a photocatalytic composite material (PCM) of the composition "fibra – anatase", which is intended for use as an additive in order to create plaster coatings with the effect of self-cleaning. In order to*

simulate the conditions of sol-gel deposition of TiO₂ on the carrier and the synthesis of anatase, the considered types of fiber were subjected to thermal exposure at 550 °C, as well as chemical treatment with various acids (nitric, acetic, formic). Most chemical and physical processes involving the surface of solids are local in nature and are largely determined by the energy parameters of specific active centers. In this regard, the criterion for assessing changes in the properties of the surface of various fibers as a photocatalyst carrier was the nature of the distribution of adsorption centers in the area of Brensted acids and the establishment of their quantitative concentration, determined using the indicator method. The positive effect on the activity of the fiber surface of the influences contributing to the modeling of the process of sol-gel synthesis of FCM was determined. The nature of the change in the total number of adsorption centers depending on the type of exposure and the type of fiber is established.

Keywords: plaster mixes, self-cleaning, fiber, photocatalytic materials, acid-base properties

REFERENCES

1. Majsner T.N. Urbanization and the ecology of the urban environment: risks and prospects for sustainable development [Urbanizaciya i ekologiya gorodskoj sredy: riski i perspektivy ustojchivogo razvitiya]. Humanitarians of the South of Russia. 2020. Vol. 9. No. 3. Pp. 190–201. DOI: <https://doi.org/10.18522/2227-8656.2020.3.14>. (rus)
2. George C., Beeldens A., Barmpas F., Doussin J., Manganeli G., Herrmann H., Kleffmann J., Mellouki A. Impact of photocatalytic remediation of pollutants on urban air quality. *Frontiers of Environmental Science*. 2016. Vol. 10. No 5. DOI: 10.1007/s11783-016-0834-1.
3. Yang L., Hakki A., Wang F., MacPhee D. Photocatalyst efficiencies in concrete technology: The effect of photocatalyst placement. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. Vol. 222. Pp. 200–208. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.10.013.
4. Amor F., Baudys M., Racova Z., Scheinherrová L., Ingrisova L., Hajek P. Contribution of TiO₂ and ZnO nanoparticles to the hydration of Portland cement and photocatalytic properties of High Performance Concrete. *Case Studies in Construction Materials*. 2022. Vol. 16. e00965. DOI: 10.1016/j.cscm.2022.e00965.
5. Janczarek M., Klapiszewski Ł., Jędrzejczak P., Klapiszewska I., Slosarczyk A., Jesionowski T. Progress offunctionalized TiO₂-based nanomaterials in the construction industry: A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*. 2022. Vol. 430. No 3. 132062. DOI:10.1016/j.cej.2021.132062.
6. Falikman V.R. Nanocoatings in modern construction [Nanopokrytiya v sovremennom stroitel'stve]. *Nanotechnologies in construction*. 2021. Vol. 13. No 1. Pp. 5–11. DOI: 10.15828/2075-8545-2021-13-1-5-11. (rus)
7. Tyukavkina V.V., Cyryat'eva A.V. The structure of the cement stone modified by nanodispersed titanium-bearing additive [Struktura cementnogo kamnya, modifitsirovannogo nanodispersnoj titanosoderzhashchej dobavkoj]. *Proceedings of the fersman scientific session of Geological Institute of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*. 2019. No. 16. Pp. 597–601. DOI: 10.31241/FNS.2019.16.122. (rus)
8. Lukuttsova N.P., Pykin A.A., Postnikova O.A., Golovin S.N., Borovik E.G. The structure of cement stone with dispersed titanium dioxide in daily age [Struktura cementnogo kamnya s dispergirivannym dioksidom titana v sutochnom vozraste]. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2016. No. 11. Pp. 13–17. (rus)
9. Hela R., Bodnarova L. Research of Possibilities of Testing Effectiveness of Photoactive TiO₂ in Concrete [Issledovanie vozmozhnosti testirovaniya effektivnosti fotokataliza – TiO₂ v betone]. *Stroitel'nye materialy (Construction materials)*. 2015. No. 2. Pp. 77–81. DOI: 10.31659/0585-430X-2015-722-2-77-81. (rus)
10. Rudakova A.V., Oparicheva U.G., Grishina A.E., Kataeva G.V., Emelin A.V. Effect of photoinduced superhydrophilicity of the surface of metal oxides [Effekt supergidrofil'nosti poverhnosti oksidov metallov]. *Basic research*. 2013. No 10. Pp. 1959–1962. (rus)
11. Emeline A.V., Rudakova A.V., Sakai M., Murakami T., Fujishima A. Factors affecting UV-induced superhydrophilic conversion of TiO₂ surface. *The Journal of Physical Chemistry*. 2013. Vol. 117. No. 23. Pp. 12086–12092. DOI: 10.1021/jp400421v.
12. Falikman V.R. About the use of nanotechnology and nanomaterials in construction. Part 1 [Ob ispol'zovanii nanotekhnologij i nanomaterialov v stroitel'stve. CHast' 1]. *Nanotechnologies in construction*. 2009. Vol. 1. No. 1. Pp. 24–34. (rus)
13. Antonenko M.V., Ogurtsova Yu.N., Strokova V.V., Gubareva E.N. Photocatalytic active self-cleaning cementbased materials. Compositions, properties, application [Fotokataliticheski aktivnye samoochishchayushchiesya materialy na osnove cementa. Sostavy, svoystva, primenenie]. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2020. No. 3. Pp. 16–25. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-3-16-25 (rus)
14. Belova T.K. Plastering mortars with improved performance properties based on modified dry building mixtures. *The Eurasian Scientific Journal*. 2019. Vol. 11. No. 3. 32. (rus)

15. Labuzova M.V., Gubareva E.N., Ogurtsova Y.N., Strokova V.V. The use of the photocatalytic composite material in the cement system. *Construction materials*. 2019. No 5. Pp. 16–21. DOI: 10.31659/0585-430X-2019-770-5-16-21. (rus)
16. Gubareva E.N., Ogurtsova Y.N., Strokova V.V., Labuzova M.V. Comparative evaluation of the activity of silica raw materials and photocatalytic composite material based on them [Sравnitel'naya ocenka aktivnosti kremnezemnogo syr'ya i fotokataliticheskogo kompozicionnogo materiala na ego osnove]. *Obogashchenie Rud*. 2019. No. 6. Pp. 25–30. (rus)
17. Strokova V.V., Gubareva E.N., Ogurtsova Y.N. Assessment of the properties of silica raw material as a support in composite photocatalytic material [Ocenka svoystv kremnezemnogo syr'ya kak podlozhki v sostave kompozicionnogo fotokataliticheskogo materiala]. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2017. No 2. Pp. 6–12. DOI: 10.12737/23819. (rus)
18. Balykov A.S., Nizina T.A., Kyashkin V.M., Volodin S.V. Evaluating the effectiveness of mineral supplements in cement systems during development photocatalytic compositions “core-shell” [Ocenka effektivnosti mineral'nyh dobavok v cementnyh sistemah pri razrabotke fotokataliticheskikh kompozitsiy «yadro – obolochka»]. *Nanotechnologies in construction*. 2022. T. 14, No 5. Pp. 405–418. DOI: 10.15828/2075-8545-2022-14-5-405-418. (rus)
19. Wang D., Hou P., Stephan D. Huang S., Zhang L., Yang P., Cheng X. SiO₂/TiO₂ composite powders deposited on cement-based materials: Rhodamine B removal and the bonding mechanism. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 241. 118124. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118124.
20. Fatimah I., Prakoso N. I., Sahroni I., Miqdam Musawwa M., Sim Y., Kooli F., Muraza O. Physicochemical characteristics and photocatalytic performance of TiO₂/SiO₂ catalyst synthesized using biogenic silica from bamboo leaves. *Heliyon*. 2019. Vol. 5. No. 11. e02766. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02766.
21. Pal A., Jana T.K., Chatterjee K. Silica supported TiO₂ nanostructures for highly efficient photocatalytic application under visible light irradiation. *Materials Research Bulletin*. 2016. No. 76. Pp. 353–357. DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.12.040.
22. Kozhuhova M.I., Knot'ko A.V., Sobolev K.G., Kozhuhova N.I. Microstructural features of hierarchical structure at repellent concrete surface [Mikrostrukturnye osobennosti formirovaniya ierarhicheskoy struktury na gidrofobizirovannoy poverhnosti betona]. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2016. No. 9. Pp. 6–9. (rus)
23. Antonenko M.V., Ogurtsova Y.N., Strokova V.V., Gubareva E.N. The effect of titanium dioxide sol stabilizer on the properties of photocatalytic composite material. *Lecture Notes in Civil Engineering*. 2021. Vol. 95. Pp. 16–22.
24. Bajdarashvili M.M., Saharova A.S. The study of the sorption properties of materials using physico-chemical method of adsorption sites distribution [Issledovanie sorbcionnyh svoystv materialov s pomoshch'yu fiziko-himicheskogo metoda raspredeleniya centrov adsorbtsii]. *Sorption and chromatographic processes*. 2020. Vol. 20. No. 1. Pp. 87–94. DOI: 10.17308/sorpchrom.2020.20/2383. (rus)
25. Lopanov A. N., Fanina E. A., Guzeeva O. N. Acid-base surface of the quartz sand in the technology of electrically conductive mixes [Kislotno-osnovnye centry poverhnosti kvarcevoogo peska v tekhnologii elektroprovodyashchih stroitel'nyh smesey]. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2016. No 5. Pp. 58–63. (rus)
26. Tsyganova T.A., Antropova T.V., Anfimova I.N., Mjakin S.V. Features of the formation of adsorption centers of thermally modified high-silica porous glasses [Osobennosti formirovaniya adsorbtsionnyh centrov termicheski modifitsirovannyh vysokokremnezemnyh poristyh stekol]. *Glass Physics and Chemistry*. 2020. Vol. 46. No. 5. Pp. 475–481. DOI: 10.31857/S0132665120050121. (rus)
27. Nechiporenko A.P. Donor-acceptor properties of the surface of solid-phase systems. Indicator method: tutorial [Donorno-akceptornye svoystva poverhnosti tverdogaznyh sistem. Indikatornyy metod: uchebnoe posobie]. *Sankt-Peterburg: Lan'*. 2022. 284 p. (rus)

Information about the authors

Nerovnaya, Sofya V. Postgraduate student. E-mail: nerovnaya.sofya@yandex.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Sivalneva, Mariana N. PhD, Assistant professor. E-mail: 549041@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Strokova, Valeriya V. DSc, Professor. E-mail: vvstrokova@gmail.com. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Ogurtsova, Yuliya N. PhD, Assistant professor. E-mail: ogurtsova.y@yandex.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Gubareva, Ekaterina N. PhD. E-mail: 43448504@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Klimenkova, Elizaveta V. Bachelor student. E-mail: klimenkova.2003@yandex.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received 25.09.2023

Для цитирования:

Неровная С.В., Сивальнева М.Н., Строкова В.В., Огурцова Ю.Н., Губарева Е.Н., Клименкова Е.В. Кислотно-основные свойства поверхности микроармирующих фибр как компонента фотокаталитического композиционного материала для штукатурных смесей // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2023. № 10. С. 8–19. DOI: 10.34031/2071-7318-2023-8-10-8-19

For citation:

Nerovnaya S.V., Sivalneva M.N., Strokovaya V.V., Ogurtsova Yu.N., Gubareva E.N., Klimenkova E.V. Acid-base properties of the surface of micro-reinforcing fibers as a component of a photocatalytic composite material for plaster mixes. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2023. No. 10. Pp. 8–19. DOI: 10.34031/2071-7318-2023-8-10-8-19