

УДК 691

МОДИФИКАЦИЯ ЦЕМЕНТНОЙ МАТРИЦЫ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМ ПОРОШКОМ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА WO_3 , ОБЛАДАЮЩИМ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИГавриш В.М.¹, Чайка Т.В.¹, Корсак Д.В.¹, Чайка А.К.²¹ Севастопольский государственный университет

Адрес: 299053, г. Севастополь, ул. Университетская, 33

² Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II

Адрес: 199106, город Санкт-Петербург, линия 21-я В.О., дом 2

Аннотация. В статье приведены результаты исследования фотокаталитической активности при видимом свете, высокодисперсного порошка оксида вольфрама WO_3 , полученного в результате рециклинга твердосплавных изделий. Выполнен микроструктурный анализ порошка оксида вольфрама с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM) до и после процесса фотокатализа. Представлены результаты испытаний физико-механических свойств (плотность, прочность при сжатии, водопоглощение, общая пористость) цементной матрицы с различным содержанием порошка WO_3 (1–5 масс. %). Проведен предварительный анализ модифицированной поверхности на самоочищающиеся свойства.

Предмет исследования: Цементная матрица, модифицированная фотокатализатором на основе высокодисперсного порошка оксида вольфрама WO_3 .

Материалы и методы: В качестве фотокатализатора применяли высокодисперсный порошок оксида вольфрама (средний размер частиц 40 до 200 нм). Фотокаталитическая активность порошка WO_3 оценивалась путем определения степени деструкции модельного органического загрязнителя метиленового синего с концентрацией 15 мг/л методом фотометрического анализа раствора с помощью прибора «Эксперт 003» при длине волны 654 нм. Микроструктура порошка оксида вольфрама исследовалась на сканирующем электронном микроскопе PHENOM proX. Для изготовления цементных матриц с фотокатализатором использовали портландцемент ЦЕМ II/A-II 42,5Н СС. Физико-механические свойства цементных образцов определяли по стандартным методикам ГОСТ 30744-2001, ГОСТ 30744-2001.

Результаты: Результаты исследования показали, что фотокаталитическая активность порошка оксида вольфрама возрастает с увеличением его концентрации в растворе и времени облучения видимым светом. Максимальная деградация 89 % красителя, наблюдается при добавлении 5,0 г/л порошка WO_3 , через 180 мин после начала реакции. Добавление порошка оксида вольфрама в цементную матрицу приводит к увеличению плотности, прочности на сжатие, снижению водопоглощения и общей пористости. Визуальный анализ обесцвечивания органического красителя на поверхности модифицированной цементной матрицы предположительно связан со способностью поверхности к самоочищению благодаря фотокаталитическим свойствам оксида вольфрама.

Выводы: Использование высокодисперсного порошка оксида вольфрама в цементных матрицах имеет большой потенциал для создания самоочищающихся строительных материалов с улучшенными физико-механическими свойствами, а также способностью разлагать загрязняющие органические вещества под воздействием видимого света.

Ключевые слова: фотокатализ, высокодисперсный порошок, триоксид вольфрама, цементный материал, самоочищение, прочность.

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнения фасадов зданий, сооружений и объектов культурного наследия, приводящие к изменениям не только внешнего вида, но и к физической деградации или коррозии, а также высокие затраты на реставрационные работы являются актуальными проблемами. Поэтому к выбору строительных материалов предъявляются достаточно строгие требования по эстетическим, физико-техническим и экологическим характеристикам [1-2].

Согласно результатам современных исследований [3-20] применение технологии фотокатализа в строительстве может значительно улучшить самоочищающиеся свойства материалов [3]. Для разложения загрязняющих веществ под воздействием солнечного света, используется полупроводниковые фотокатализаторы, такие как оксиды металлов (ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 и др.), сульфиды (CdS и ZnS) и другие соединения [4-8]. Большинство из них, для химической активации валентных

электронов, которые разрушают загрязняющие вещества, могут работать только в ультрафиолетовом свете, не позволяя использовать солнечный свет в более полном объеме [5]. В связи с этим в последние годы активно ведутся исследования и разработки фотокатализаторов, реагирующих и на видимый спектр солнечного света.

Для повышения эффективности протекания фотокаталитических реакций при использовании полупроводников и композиционных материалов на их основе необходимо, чтобы фотокатализатор находился в форме высокодисперсного порошка, то есть имел высокую удельную поверхность, благодаря чему на поверхности фотокатализатора образуется множество активных центров, что способствует образованию более реакционноспособных частиц для эффективного фоторазложения [6-7].

В настоящее время производство и внедрение фотокаталитических материалов в России не достигли должного уровня. Это обусловлено отсутствием экономически эффективных

технологий для создания и применения фотокатализаторов, которые при сохранении высокой фотокаталитической, удовлетворяли бы требованиям, предъявляемым к компонентам цементных систем для достижения высоких физико-механических характеристик конечного продукта. Фотокатализаторы, вводимые в цементные растворы обычно на стадии их приготовления, могут значительно влиять на характеристики растворных смесей, процессы гидратации и эксплуатационные свойства изделий.

В связи с этим, создание фотокатализатора, который эффективно работает в широком спектре света и может быть легко интегрирован в цементные системы, улучшая их физико-механические свойства, является актуальной научной задачей.

Одним из перспективных вариантов решения данной задачи является использование высокодисперсного порошка триоксида вольфрама WO_3 , полученного из твердосплавных отходов по технологии [27]. Этот метод позволяет синтезировать высокодисперсные порошки в промышленном объеме с относительно низкой стоимостью конечного продукта. Однако, в виду отсутствия достаточных исследований о возможности применения данного порошка в качестве фотокатализатора, целесообразности использования его в цементных материалах с целью увеличения физико-механических характеристик и придания самоочищающихся свойств, вызывает значительный исследовательский и практический интерес.

АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ

На сегодняшний день наиболее предпочтительными фотокатализаторами считаются твердые полупроводники, такие как оксиды и сульфиды металлов [7-31]. Самым широко используемым из них является диоксид титана TiO_2 , благодаря его фотокаталитической активности, прочности и совместимости со строительными материалами, низкой стоимостью, химической стабильностью [8-9]. Однако TiO_2 имеет два основных недостатка: первый – ширина запрещенной зоны (3,0-3,2 эВ), т.е. длина волны возбуждения находится в ультрафиолетовой области. Второй недостаток связан с высокой рекомбинацией фотогенерированных электронно-дырочных пар, что приводит к низкой квантовой эффективности [10-12]. Большой потенциал в качестве эффективного фотокатализатора продемонстрировал полупроводниковый оксид цинка n-типа (ZnO), благодаря окислительной способности, регулируемому размеру, высокой химической стабильности, низкой токсичности [13]. Однако, данный оксид также реагирует только на ультрафиолетовое излучение, что значительно понижает его производительность.

В последние годы все больше исследований направлено на разработку фотокатализаторов, активных под воздействием видимого спектра

солнечного света. Это стало новой тенденцией в области исследований фотокатализаторов. Одним из методов, используемых для решения этой задачи, является регулирование запрещенной зоны TiO_2 посредством модификации поверхности, легирования и т.д.

В работе [14] применялся TiO_2 , легированный железом и ванадием ($Fe-TiO_2$ и $V-TiO_2$) в качестве фотокатализатора, чувствительного к видимому свету. Эксперименты показали, что использование легированных фотокатализаторов способствует более эффективному удалению оксида азота NO при видимом освещении. Некоторые драгоценные металлы, такие как платина Pt и золото Au , также могут эффективно усиливать фотокаталитическую активность диоксида титана, однако эти металлы являются редкими и дорогостоящими в использовании [15].

В настоящее время разработаны различные полупроводниковые фотокатализаторы с узкой запрещенной зоной, такие как WO_3 , Fe_2O_3 , CdS , $BiVO_4$, Bi_2WO_6 , Ag_3PO_4 , $g-C_{34}$ и др., которые чувствительны к видимому свету [16-22]. Графитофазный нитрид углерода ($g-C_3N_4$) в последние годы продемонстрировал многообещающие перспективы в применении, благодаря своей двумерной (2D) слоистой структурой и π -сопряженной системой, которая обеспечивает подходящую полосу пропускания ($\approx 2,7$ эВ) и хорошие фотокаталитические характеристики, по сравнению с традиционными полупроводниками (TiO_2 , ZnO и др.) [17]. Полупроводник CdS с полосой пропускания 2,42 эВ, эффективен при фотокатализе в видимом свете [19], однако он подвержен фотокоррозии и может разлагаться на мономеры серы и ионы кадмия, что приводит к потере каталитической активности, затрудняя его практическое применение [20].

Большой интерес вызывают оксиды вольфрама (WO_x , $x \leq 3$), благодаря узкой запрещенной зоны (2,4–2,8 эВ), сильной фотокаталитической окислительной способности, высокой химической стабильности и нетоксичности. Кроме того, WO_x обладает гораздо более высокой подвижностью электронов ($10-12 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$), чем TiO_2 ($0,3 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$) и сравнительно большей длиной диффузии в дырках (150–500 нм) по сравнению с $\alpha-Fe_2O_3$ (2–4 нм), оба из которых необходимы для переноса и разделения фотогенерированных носителей заряда [18].

Во многом эффективность функционирования фотокатализатора зависит от состава и структуры матрицы. Композиты на основе цементной матрицы, содержащие фотокатализаторы, продемонстрировали большой потенциал в снижении концентраций органических веществ [3-8, 23-26]. Затвердевшие цементные пасты обладают пористой структурой с высокой связующей способностью, которая хорошо подходит для иммобилизации порошков фотокатализаторов и других продуктов фотоокисления. Многие исследования [5-6] показали, что цементные

покрытия и наружные поверхности зданий являются наилучшей средой для загрузки фотокатализатора, поскольку обладают значительной площадью поверхности для фотокаталитических реакций и в большинстве случаев плоской структурой покрытия, которая напрямую подвергает фотокатализатор воздействию солнечного света и загрязняющих веществ.

На сегодняшний день наиболее изучено влияние на цементную матрицу фотокатализатора на основе оксида титана. Авторы [23-26] показали, что TiO_2 может значительно ускорить гидратацию цемента и повысить прочность цементного раствора при сжатии. Согласно механическим испытаниям фотокаталитических материалов на основе цемента, проведенным авторами [23] установлено, что введение наночастиц TiO_2 делает внутреннюю структуру бетона более плотной и, таким образом, приводит к повышению прочности. Исследования [8] показали, что фотокаталитическая активность бетона с TiO_2 со временем снижается, что связано с неравномерным распределением частиц TiO_2 в цементной матрице, приводящей к образованию областей с низкой фотокаталитической активностью или вообще без нее. Продукты гидратации в значительной степени инкапсулируют частицы TiO_2 , уменьшая проникновение света и значительно снижая фотокаталитическую активность.

Несмотря на значительный прогресс в разработках различных фотокатализаторов и исследованиях самоочищающихся материалов, все еще остаются проблемы и ограничения в применении их в строительной отрасли. Сегодняшние задачи заключаются в разработке фотокатализаторов с высокой эффективностью, стабильностью и низкой стоимостью для практического применения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве фотокатализатора использовался высокодисперсный порошок оксида вольфрама (размер частиц от 40 до 200 нм, преимущественно триклинной кристаллической структуры полученный по технологии [27]).

В качестве цементной матрицы применялся портландцемент ЦЕМ II/A-П 42,5Н СС (ООО Лиман, город Новороссийск ОАО «Верхнебеканский цементный завод», РФ, ГОСТ 22266-2013, вода, соответствующая требованиям ГОСТ 23732-2011).

Фотокаталитическая активность порошка оксида вольфрама оценивалась путем определения степени деструкции модельного органического загрязнителя (красителя) метиленового синего в водном растворе с концентрацией 15 мг/л. Количество фотокатализатора в растворе загрязнителя составляло 0.5; 1; 2; 5 г/л. Облучение полученных растворов проводили при освещении лампой

видимого спектра излучения 570–590 нм мощностью 24 Вт, расположенной на высоте 50 см в течение 30, 60, 120, 180 минут соответственно, при постоянном перемешивании, с использованием магнитных мешалок Stegler HS. В результате растворы с фотокатализатором подвергались воздействию всего спектра электромагнитного излучения. Высокодисперсные порошки удалялись из раствора центрифугой «Центрифуга 80–1», при 4500 об/мин в течение 20 минут. Изменение концентрации раствора метиленового синего оценивалось методом фотометрического анализа раствора с помощью прибора «Эксперт 003» при длине волны 654 нм.

Микроструктура порошка оксида вольфрама исследовалась на сканирующем электронном микроскопе PHENOM proX фирмы: Phenom–World B.V. (Нидерланды).

Влияние частиц оксида вольфрама WO_3 на физико-механические свойства цементного материала изучалось на образцах размером 2х2х2 см в возрасте 28 суток. Доля замены добавки в вяжущем составляла 1; 2; 3; 4; 5 % по массе. Порошок WO_3 вводился в цемент в сухом состоянии, далее производилось смешивание смеси в смесителе С2.0 "ТУРБУЛА" (Санкт-Петербург, ООО «ВИБРОТЕХНИК») в течение 5 минут для получения однородной смеси, с последующим затворением полученной сухой смеси водой.

Образцы перед проведением исследования водопоглощения высушивались при 80 °С в течение 24 часов, чтобы свести к минимуму повреждения микроструктуры от чрезмерной сушки, затем помещались в емкости с водой, в которых поддерживалась постоянная температура (20±2 °С). Насыщение образцов производилось до тех пор, пока результаты взвешиваний стали отличаться не более чем на 0,01 г от предыдущих взвешиваний ГОСТ 30744-2001.

Пористость цементного камня определялась путем определения средней и истинной плотности продуктов гидратации с помощью прибора Ле-Шателье-Кандло. ГОСТ 30744-2001.

Исследования физико-механических характеристик проводилось с использованием универсальной испытательной машины ТРМ – 500 «Тоchline» (ООО «Завод испытательных приборов» (ЗИП), г.Иваново).

С целью предварительной оценки самоочищающейся способности фотокаталитических покрытий, на поверхности цементных образцов была нанесена капля раствора метиленового синего с использованием микропипетки. Затем образцы были подвергнуты воздействию видимого света в течение 3 часов. Оценка фотокаталитической активности образцов проводилась по визуальному наблюдению изменения интенсивности цвета органического красителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

1. Фотокаталитические свойства порошка оксида вольфрама

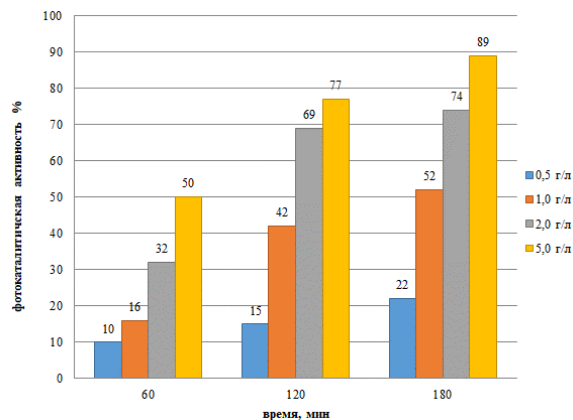


Рис. 1. Изменение фотокаталитической активности WO_3 с течением времени при видимом свете
Fig. 1. Changes in the photocatalytic activity of WO_3 over time under visible light

Через час после начала эксперимента фотокаталитическая активность порошка оксида вольфрама при добавлении 0,5 г/л, 1,0 г/л, 2,0 г/л и 5,0 г/л составила 10, 15, 32 и 50% соответственно. Максимальная деградация 89 % красителя, наблюдается при добавлении 5,0 г/л порошка WO_3 , через 180 мин после начала реакции.

На рисунке 2 представлены графики зависимости $-\ln(C/C_0)$ от времени облучения, соответствующие кинетическим законом реакции первого порядка. Кинетику можно выразить следующим образом: $-\ln(C/C_0) = k_{app} t$, где k_{app} - кажущаяся константа скорости реакции, а C_0 и C -

Результаты исследования показали, что фотокаталитическая активность порошка оксида вольфрама возрастает с увеличением его концентрации в растворе и времени облучения видимым светом (рис. 1).

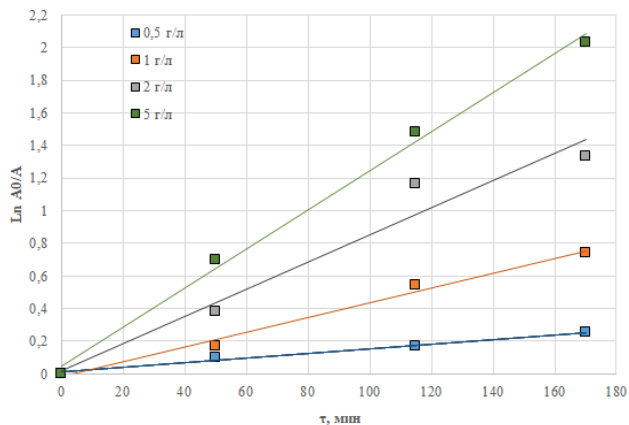
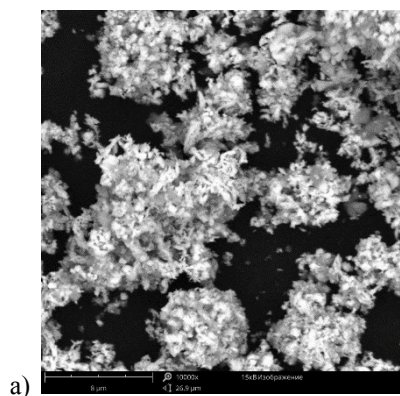


Рис. 2. Кинетика разложения метиленового синего в зависимости от времени
Fig. 2. Kinetics of decomposition of methylene blue as a function of time

начальная концентрация и реакционная концентрация красителя соответственно.

2. Микроструктура порошка оксида вольфрама

Как видно из микроснимков (рис. 3), частицы порошка вольфрама представляют собой агломераты частиц, неправильной иглоподобной формы. После проведения эксперимента структура порошка не изменена, что может косвенно указывать на отсутствие химического взаимодействия между фотокатализатором и органическим красителем.



б)

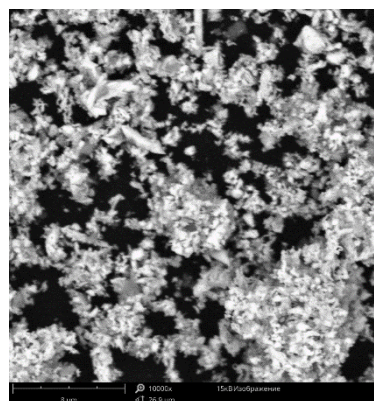


Рис. 3. Порошок оксида вольфрама до и после процесса фотокатализа при увеличении $\times 10\,000$ раз:
 а) до начала эксперимента; б) после проведения эксперимента
Fig. 3. Tungsten oxide powder before and after the photocatalysis process at a magnification of $\times 10,000$ times:
 а) before the start of the experiment; б) after the experiment

3. Физико-механические свойства цементной матрицы

С целью исследования влияния нанопорошка оксида вольфрама на свойства цементной матрицы были проведены исследования изменения плотности, водопоглощения, пористости и прочности на сжатие в зависимости от содержания фотокатализатора в матрице.

Как видно из результатов исследования (табл. 1), с увеличением содержания порошка оксида вольфрама в цементной матрице наблюдается рост средней плотности, это связано, с более высоким удельным весом высокодисперсных порошков по сравнению с удельным весом цемента и с малыми размерами вольфрамсодержащих частиц, которые способны заполнять пустоты между частицами цемента, тем самым уплотняя структуру.

Таблица 1. Физико-механические свойства цементной матрицы

Table 1. Physical and mechanical properties of the cement matrix

Показатель	Содержание добавки в цементной матрице WO ₃ , %					
	Контроль	1	2	3	4	5
Плотность, кг/м ³	1961,43	1976,94	1985,981	1998,29	2016,32	2027,65
Прочность при сжатии, МПа	56,69	67,075	76,6	73,89	70,13	71,11
Водопоглощение по массе, %	6,87	6,1	5,97	6,18	6,12	6,26
Водопоглощение по объему, %	13,47	12,95	11,85	12,34	12,34	12,69
Пористость, %	20,93	16,98	17,2	17,44	18,2	18,26

Максимальное увеличение прочности при сжатии исследуемых образцов на 35% по сравнению с контрольным образцом наблюдается при введении 2 масс.% WO₃. При увеличении содержания высокодисперсных порошков более 2 масс.% прочность цементного камня снижается, но при этом остаются выше значения прочности контрольного образца. Это может быть связано как с агломерацией частиц порошка, так и с инертностью частиц фотокатализатора по отношению к компонентам вяжущего, в результате чего чрезмерная замена цемента, приводит к снижению прочности на сжатие.

При введении порошка оксида вольфрама наблюдается уменьшение водопоглощения и пористости цементной матрицы, причем наиболее значительное снижение водопоглощения по массе на 11-13%, водопоглощение по объему на 12% наблюдается при содержании 1-2 масс.% WO₃. Максимальное водопоглощение составило 6,26% при добавлении 5 масс.% WO₃ что на 9 % ниже водопоглощения контрольной смеси.

Общая пористость модифицированных образцов снизилась на 12...19 % по отношению к контрольному образцу, при этом минимальное значение полной пористости наблюдается у образца с содержанием добавки 1-2 % масс.WO₃. Снижение водопоглощения и пористости в исследуемых модифицированных цементных образцах объясняется тем, что высокодисперсные порошки, действуя как наполнители, заполняют поры и уменьшают доли пустот, тем самым уплотняя микроструктуру цементной матрицы. По мере замены вяжущего вольфрамсодержащими частицами более 2 масс.%, во всех исследуемых цементных матрицах значения пористости и водопоглощения увеличивались, но оставались ниже значения контрольного образца, что, связано с агломерацией высокодисперсных частиц и, следовательно, снижением их способности заполнять поры.

4. Визуальная оценка фотокаталитической активности цементных материалов

Визуальный анализ результатов исследования (рис.4) показывает значительное обесцвечивание красителя на цементных образцах, модифицированных порошком WO₃ по сравнению с контрольным образцом. Предположительно это указывает на способность поверхности к самоочищению, результате фотокаталитической активности порошка оксида вольфрама. Однако результаты являются предварительными и требуют подтверждения при дальнейших исследованиях.

ВЫВОДЫ

Таким образом, использование высокодисперсного порошка оксида вольфрама, полученного в результате переработки твердых сплавов, в качестве добавки к цементным композициям способствует улучшению физико-механических свойств вяжущего материала и обеспечивает возможность к самоочищению. Это открывает широкие перспективы для производства строительных изделий с самоочищающимися свойствами, однако требует проведения дополнительных исследований. В дальнейших работах планируется изучить способы равномерного распределения частиц в матрице, определить оптимальную концентрацию добавки и исследовать самоочищающиеся свойства модифицированной цементной поверхности.

Исследование выполнено с использованием оборудования на базе Центра коллективного пользования «Перспективные технологии и материалы» СевГУ

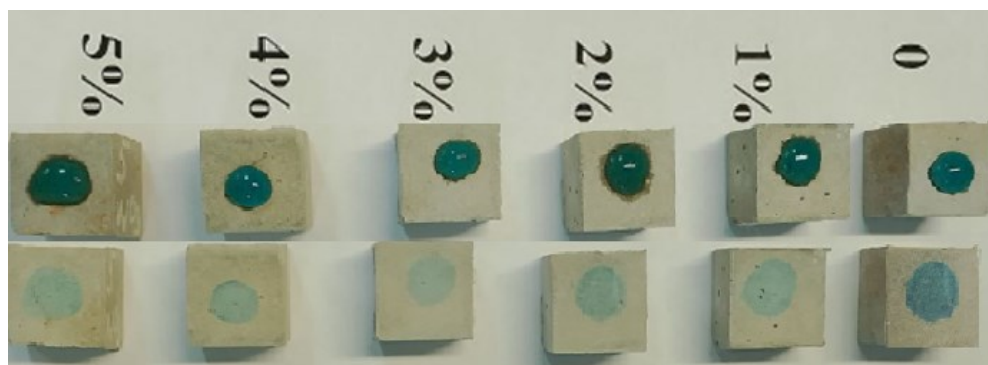


Рис. 4. Изменение интенсивности окраски раствора метилен синего на поверхности цементных образцов, модифицированных добавкой и без, после 3 часов воздействия облучения (фотографии сделаны камерой мобильного телефона)

Fig. 4. Change in the intensity of coloring of the methylene blue solution on the surface of cement samples modified with and without an additive after 3 hours of exposure to radiation (photos taken with a mobile phone camera)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Darkwah Williams Kweku, Odum, Bismark, Addae Maxwell, Koomson, Desmond, Kwakye Danso Benjamin, Oti-Mensah Ewurabena, Asenso, Theophilus, Buanya Beryl. Greenhouse Effect: Greenhouse Gases and Their Impact on Global Warming // *Journal of Scientific Research and Reports*. 2018, 17. pp. 1-9.
2. Guanyu Liu, Tianzheng Zhao, Hailiang Fei, Fen Li, Wenya Guo, Zhaolin Yao, Zhen Feng. A review of various self-cleaning surfaces, durability and functional applications on building exteriors // *Construction and Building Materials*, 2023. Vol. 409, p. 134084.
3. Hassaan, M.A., El-Nemr, M.A., Elkatory, M.R. et al. Principles of Photocatalysts and Their Different Applications // *A Review*. *Top Curr Chem (Z)*, 2023, 381. p. 31.
4. Dong Fan, Zhang Yuxin, Zhang Sen, Editorial: Photocatalysis for Environmental Applications // *Frontiers in Chemistry*. 2019, Vol. 7.
5. Seonghun Park, Yesub Keum, Jinhee Park. Ti-based porous materials for reactive oxygen species mediated photocatalytic reactions // *Chem Commun (Camb)*, 2022. 58(5). pp.607-618.
6. Ionut Claudiu Roata, Catalin Croitoru, Alexandru Pascu, Elena Manuela Stanciu. Photocatalytic coatings via thermal spraying: a mini-review // *AIMS Materials Science*, 2019, 6(3). pp. 335-353.
7. Nguyen Dac Dien, Pham Thi Thu Ha, Xuan Hoa Vu, Tran Thu Trang, Trinh Duc Thanh Giang and Nguyen Thi Dung. Developing efficient CuO nanoplate/ZnO nanoparticle hybrid photocatalysts for methylene blue degradation under visible light // *RSC Adv.*, 2023, 13. pp. 24505-24518.
8. Kailun Chen, Fulin Qu, Yuhan Huang, Jack Cai, Fan Wu, Wengui Li, Advancing photocatalytic concrete technologies in design, performance and application for a sustainable future // *Advanced Nanocomposites*, 2024. Vol. 1, Iss. 1, pp. 180-200.
9. Gang Liao, Wu Yao, Anming She, Cheng Shi, Junqing Zuo, Delong Wu. Interfacial design of nano-TiO₂ modified recycled concrete powder for building self-cleaning // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023. Vol. 661, p. 130925.
10. Zhang Weibo, Chen Pinghua, Liu Jun, Huang NanNan, Feng Chenglian, Wu Daishe, Bai Yingchen. Effects of Different Delocalized π -Conjugated Systems Towards the TiO₂-Based Hybrid Photocatalysts // *Frontiers in Chemistry*. 2021. Vol. 9.
11. Kannappan Panchamoorthy Gopinath, Nagarajan Vikas Madhav, Abhishek Krishnan, Rajagopal Malolan, Goutham Rangarajan. Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review // *Journal of Environmental Management*. 2020. Vol. 270, p. 110906.
12. Tsang Chi, Li Kai, Zeng Yuxuan, Zhao Wei, Zhang Tao, Zhan Yujie, Xie Ruijie, Leung Dennis, Huang Haibao. Titanium oxide based photocatalytic materials development and their role of in the air pollutants degradation // *Overview and forecast. Environment International*. (2019). 125. pp.200-228.
13. Гаврилова М., Гаврилова Д., Евстропиев С., Шелеманов А., Багров И. Пористые керамические нанопорошки ZnO: особенности фотолюминесценции, адсорбции и фотокаталитические свойства // *Керамика*. 2023, 6. С. 1667-1681.
14. Perez Nicolás María, Navarro Iñigo, Fernández J.M., Alvarez José. Atmospheric NO_x removal: Study of cement mortars with iron- and vanadium-doped TiO₂ as visible light-sensitive photocatalysts // *Construction and Building Materials*. 2017, 149. pp. 257-271.
15. Xu Yun, Song Xu, Jiang Shumei, Wei Chao-Hai. Enhanced photocatalytic activity of Pt-doped TiO₂ for NO_x oxidation both under UV and visible light irradiation: A synergistic effect of lattice Pt⁴⁺ and surface PtO // *Chemical Engineering Journal*. 2015. p. 274.

16. Xiangyu Chen, Lige Qiao, Rixu Zhao, Jianhao Wu, Jingyang Gao, Lan Li, Jinchao Chen, Wen Wang, Melissa G. Galloni, Federico M. Scesa, Zhi Chen, Ermelinda Falletta. Recent advances in photocatalysis on cement-based materials // *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, Vol. 11, Iss.2, p. 109416.

17. L. Jing, W.J. Ong, R. Zhang, E. Pickwell-MacPherson, C.Y. Jimmy. Graphitic carbon nitride nanosheet wrapped mesoporous titanium dioxide for enhanced photoelectrocatalytic water splitting // *Catalysis Today*, 2018, 315. pp. 103-109.

18. Quan Haiqin, Gao Yanfeng, Wang Wenzhong. Tungsten oxide-based visible light-driven photocatalysts: Crystal and electronic structures and strategies for photocatalytic efficiency enhancement // *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2020, 7. pp. 817-838.

19. N.C. Zheng, T. Ouyang, Y. Chen, Z. Wang, D.Y. Chen, Z.Q. Liu. Ultrathin CdS shell-sensitized hollow S-doped CeO₂ spheres for efficient visible-light photocatalysis // *Catal. Sci. Technol.*, 2019, 9 (6). pp. 1357-1364.

20. L. Wei, Z. Guo, X. Jia. Probing photocorrosion mechanism of CdS films and enhancing photoelectrocatalytic activity via cocatalyst // *Catal. Lett.*, 2021, 151 (1). pp. 56-66.

21. Xu Xuan, Sun Yaofang, Fan Zihong, Zhao Deqiang, Xiong Shimin, Zhang Bingyao, Zhou Shiyu, Liu Guotao. Mechanisms for ·O₂- and ·OH Production on Flowerlike BiVO₄ Photocatalysis Based on Electron Spin Resonance // *Frontiers in Chemistry*, 2018. Vol.6.

22. M.G. Galloni, E. Ferrara, E. Falletta, C.L. Bianchi. Olive mill wastewater remediation: from conventional approaches to photocatalytic processes by easily recoverable materials // *Catalysts*, 2022, 12 (8). p. 923.

23. R. He, X. Huang, J. Zhang, Y. Geng, H. Guo. Preparation and evaluation of exhaust-purifying cement concrete employing titanium dioxide // *Materials*, 2019, 12 (13). p. 2182.

24. Han, B., Zhang, L., Ou, J. Photocatalytic Concrete. In: *Smart and Multifunctional Concrete Toward Sustainable Infrastructures*. Springer, Singapore. 2017. P. 400.

25. Sun Jinfeng, Tian Liang, Yu Zhuqing, Zhang Yu, Li Chengdong, Hou Guihua, Shen Xiaodong. Studies on the size effects of nano-TiO₂ on Portland cement hydration with different water to solid ratios // *Construction and Building Materials*. 2020, 259. p. 120390.

26. M. Janus, S. Mađraszewski, K. Zajac, E. Kusiak-Nejman, A.W. Morawski, D. Stephan, D. Photocatalytic activity and mechanical properties of cements modified with TiO₂/N // *Materials*, 2019, 12 (22). p. 3756.

27. Патент на изобретение «Способ получения нанодисперсных порошков» 2763814 C1, 11.01.2022. Заявка № 2021102205 от 29.01.2021

REFERENCES

1. Darkwah Williams Kweku, Odum, Bismark, Addae Maxwell, Koomson, Desmond, Kwakye Danso Benjamin, Oti-Mensah Ewurabena, Asenso, Theophilus, Buanya Beryl. Greenhouse Effect: Greenhouse Gases and Their Impact on Global Warming // *Journal of Scientific Research and Reports*. 2018, 17. pp. 1-9.

2. Guanyu Liu, Tianzheng Zhao, Hailiang Fei, Fen Li, Wenya Guo, Zhaolin Yao, Zhen Feng. A review of various self-cleaning surfaces, durability and functional applications on building exteriors // *Construction and Building Materials*, 2023. Vol. 409, p. 134084.

3. Hassaan, M.A., El-Nemr, M.A., Elkatory, M.R. et al. Principles of Photocatalysts and Their Different Applications // *A Review. Top Curr Chem (Z)*, 2023, 381. p. 31.

4. Dong Fan, Zhang Yuxin, Zhang Sen, Editorial: Photocatalysis for Environmental Applications // *Frontiers in Chemistry*. 2019, Vol. 7.

5. Seonghun Park, Yesub Keum, Jinhee Park. Ti-based porous materials for reactive oxygen species mediated photocatalytic reactions, // *Chem Commun (Camb)*, 2022. 58(5). pp.607-618.

6. Ionut Claudiu Roata, Catalin Croitoru, Alexandru Pascu, Elena Manuela Stanciu. Photocatalytic coatings via thermal spraying: a mini-review // *AIMS Materials Science*, 2019, 6(3). pp. 335-353.

7. Nguyen Dac Dien, Pham Thi Thu Ha, Xuan Hoa Vu^c, Tran Thu Trang, Trinh Duc Thanh Giang and Nguyen Thi Dung. Developing efficient CuO nanoplate/ZnO nanoparticle hybrid photocatalysts for methylene blue degradation under visible light // *RSC Adv.*, 2023, 13. pp. 24505-24518.

8. Kailun Chen, Fulin Qu, Yuhuan Huang, Jack Cai, Fan Wu, Wengui Li, Advancing photocatalytic concrete technologies in design, performance and application for a sustainable future // *Advanced Nanocomposites*, 2024. Vol. 1, Iss. 1, pp. 180-200.

9. Gang Liao, Wu Yao, Anming She, Cheng Shi, Junqing Zuo, Delong Wu. Interfacial design of nano-TiO₂ modified recycled concrete powder for building self-cleaning // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023. Vol. 661, p. 130925.

10. Zhang Weibo, Chen Pinghua, Liu Jun, Huang NanNan, Feng Chenglian, Wu Daishe, Bai Yingchen. Effects of Different Delocalized π -Conjugated Systems Towards the TiO₂-Based Hybrid Photocatalysts // *Frontiers in Chemistry*. 2021. Vol. 9.

11. Kannappan Panchamoorthy Gopinath, Nagarajan Vikas Madhav, Abhishek Krishnan, Rajagopal Malolan, Goutham Rangarajan. Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review // *Journal of Environmental Management*. 2020. Vol. 270, p. 110906.

12. Tsang Chi, Li Kai, Zeng Yuxuan, Zhao Wei, Zhang Tao, Zhan Yujie, Xie Ruijie, Leung Dennis, Huang Haibao. Titanium oxide based photocatalytic materials development and their role of in the air

pollutants degradation // Overview and forecast. Environment International. 2019. 125. pp.200-228.

13. Gavrilova M., Gavrilova D., Evstropiev S., Shelemanov A., Bagrov I. Porous Ceramic ZnO Nanopowders: Features of Photoluminescence, Adsorption and Photocatalytic Properties // Ceramics. 2023, 6. pp. 1667-1681.

14. Perez Nicolás María, Navarro Iñigo, Fernández J.M., Alvarez José. Atmospheric NOx removal: Study of cement mortars with iron- and vanadium-doped TiO₂ as visible light-sensitive photocatalysts // Construction and Building Materials. 2017, 149. pp. 257-271.

15. Xu Yun, Song Xu, Jiang Shumei, Wei Chao-Hai. Enhanced photocatalytic activity of Pt-doped TiO₂ for NOx oxidation both under UV and visible light irradiation: A synergistic effect of lattice Pt⁴⁺ and surface PtO // Chemical Engineering Journal. 2015. p. 274.

16. Xiangyu Chen, Lige Qiao, Rixu Zhao, Jianhao Wu, Jingyang Gao, Lan Li, Jinchao Chen, Wen Wang, Melissa G. Galloni, Federico M. Scesa, Zhi Chen, Ermelinda Falletta. Recent advances in photocatalysis on cement-based materials // Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, Vol. 11, Iss.2, p. 109416.

17. L. Jing, W.J. Ong, R. Zhang, E. Pickwell-MacPherson, C.Y. Jimmy. Graphitic carbon nitride nanosheet wrapped mesoporous titanium dioxide for enhanced photoelectrocatalytic water splitting // Catalysis Today, 2018, 315. pp. 103-109.

18. Quan Haiqin, Gao Yanfeng, Wang Wenzhong. Tungsten oxide-based visible light-driven photocatalysts: Crystal and electronic structures and strategies for photocatalytic efficiency enhancement // Inorganic Chemistry Frontiers. 2020,7. pp. 817-838.

19. N.C. Zheng, T. Ouyang, Y. Chen, Z. Wang, D.Y. Chen, Z.Q. Liu. Ultrathin CdS shell-sensitized hollow S-doped CeO₂ spheres for efficient visible-light

photocatalysis // Catal. Sci. Technol., 2019, 9 (6). pp. 1357-1364.

20. L. Wei, Z. Guo, X. Jia. Probing photocorrosion mechanism of CdS films and enhancing photoelectrocatalytic activity via cocatalyst // Catal. Lett., 2021, 151 (1). pp. 56-66.

21. Xu Xuan, Sun Yaofang, Fan Zihong, Zhao Deqiang, Xiong Shimin, Zhang Bingyao, Zhou Shiyu, Liu Guotao. Mechanisms for ·O₂⁻ and ·OH Production on Flowerlike BiVO₄ Photocatalysis Based on Electron Spin Resonance // Frontiers in Chemistry, 2018. Vol.6.

22. M.G. Galloni, E. Ferrara, E. Falletta, C.L. Bianchi. Olive mill wastewater remediation: from conventional approaches to photocatalytic processes by easily recoverable materials // Catalysts, 2022, 12 (8). p. 923.

23. R. He, X. Huang, J. Zhang, Y. Geng, H. Guo. Preparation and evaluation of exhaust-purifying cement concrete employing titanium dioxide // Materials, 2019, 12 (13). p. 2182.

24. Han, B., Zhang, L., Ou, J. Photocatalytic Concrete. In: Smart and Multifunctional Concrete Toward Sustainable Infrastructures. Springer, Singapore. 2017. P. 400.

25. Sun Jinfeng, Tian Liang, Yu Zhuqing, Zhang Yu, Li Chengdong, Hou Guihua, Shen Xiaodong. Studies on the size effects of nano-TiO₂ on Portland cement hydration with different water to solid ratios // Construction and Building Materials. 2020, 259. p. 120390.

26. M. Janus, S. Mađraszewski, K. Zajac, E. Kusiak-Nejman, A.W. Morawski, D. Stephan, D Photocatalytic activity and mechanical properties of cements modified with TiO₂/N // Materials, 2019, 12 (22). p. 3756.

27. Patent for the invention "Method for producing nanodisperse powders" 2763814 C1, 11.01.2022. Application No. 2021102205 dated 01/29/2021

MODIFICATION OF THE CEMENT MATRIX WITH A HIGHLY DISPERSED WO₃ TUNGSTEN OXIDE POWDER WITH PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

Gavrish V.M.¹, Chayka T.V.¹, Korsak D.V.¹, Chayka A.K.²

¹ Sevastopol State University

Address: 299053, 33 Universitetskaya str., Sevastopol

² St. Petersburg Mining University, Empress Catherine II Saint Petersburg Mining University

Address: 199106, St. Petersburg, line 21-ya V.O., house 2

Abstract The paper presents the results of the study of photocatalytic activity under visible light of highly dispersed tungsten oxide powder WO₃ obtained as a result of recycling of carbide products. Microstructural analysis of the tungsten oxide powder using scanning electron microscopy (SEM) before and after the photocatalysis process was performed. Test results of physical and mechanical properties (density, compressive strength, water absorption, total porosity) of cement matrix with different content of WO₃ powder (1-5 wt.%) are presented. Preliminary analysis of the modified surface for self-cleaning properties was carried out.

Subject: Cement matrix modified by photocatalyst based on highly dispersed tungsten oxide powder WO₃.

Materials and methods: Highly dispersed tungsten oxide powder (average particle size 40 to 200 nm) was used as a photocatalyst. Photocatalytic activity of WO₃ powder was evaluated by determining the degree of degradation of model organic pollutant methylene blue with a concentration of 15 mg/L by photometric analysis of the solution using the device "Expert 003" at a wavelength of 654 nm. The microstructure of tungsten oxide powder was investigated on a PHENOM proX scanning electron microscope. Portland cement CEM II/A-P 42.5H SS was used for the fabrication of cement matrices with photocatalyst. Physical and mechanical properties of cement samples were determined according to standard methods of GOST 30744-2001, GOST 30744-2001.

Results: The results showed that the photocatalytic activity of tungsten oxide powder increases with increasing its concentration in solution and time of irradiation with visible light. The maximum degradation of 89% dye, was observed when 5.0 g/l WO₃ powder was added, 180 min after the start of the reaction. Addition of tungsten oxide powder to cement matrix leads to increase in density, compressive strength, decrease in water absorption and total porosity. Visual analysis of organic dye discoloration on the surface of the modified cement matrix is presumably related to the self-cleaning ability of the surface due to the photocatalytic properties of tungsten oxide.

Conclusions: The use of highly dispersed tungsten oxide powder in cement matrices has great potential to create self-cleaning building materials with improved physical and mechanical properties as well as the ability to decompose polluting organic substances under the influence of visible light.

Key words: photocatalysis, high-dispersed powder, tungsten trioxide, cement material, self-cleaning, strength.