

На правах рукописи



**НЕРОВНАЯ СОФЬЯ ВЛАДИМИРОВНА**

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ШТУКАТУРНЫЕ СМЕСИ  
С ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ**

**Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата технических наук**

**Белгород – 2024**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Строкова Валерия Валерьевна**

Официальные оппоненты: **Логанина Валентина Ивановна**,  
доктор технических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО «Пензенский государственный  
университет архитектуры и строительства»,  
заведующий кафедрой «Управление качеством  
и технологии строительного производства»

**Пыкин Алексей Алексеевич**,  
кандидат технических наук,  
ФГБОУ ВО «Брянский государственный  
инженерно-технологический университет»,  
доцент кафедры «Производство строительных  
конструкций»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский  
Мордовский государственный университет  
имени Н.П. Огарёва»

Защита состоится «29» ноября 2024 года в 13<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 24.2.276.02, созданного на базе ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» по адресу: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. 214.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» и на сайте [https://gos\\_att.bstu.ru/dis/Nerovnaa](https://gos_att.bstu.ru/dis/Nerovnaa)

Автореферат разослан «2» октября 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Суслов Денис Юрьевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Согласно Стратегии научно-технологического развития РФ (№ 145 от 28.02.2024 г.) определены приоритетные направления, одно из которых обращено на снижение негативного воздействия на окружающую среду климатически активных веществ и повышение возможности качественной адаптации экосистем к климатическим изменениям. Вклад в снижение негативного влияния внешних факторов на качество среды жизнедеятельности человека возможен путем внедрения в строительство фотокаталитических материалов различного назначения, в частности, штукатурных смесей с эффектом самоочищения.

Технологическое решение по разработке фотокаталитических штукатурных покрытий для отделки фасадов зданий направлено на разложение загрязняющих веществ, осаждаемых из окружающей среды, негативное воздействие которых выражается в снижении долговечности стеновых конструкций и архитектурной выразительности, изменении исходного цвета декоративного материала. Штукатурные покрытия, обладающие способностью к самоочищению, обеспечивают не только декоративную и защитную функции, но и экономическую эффективность, обусловленную существенным сокращением затрат на обслуживание и поддержание чистоты фасадов. С учетом имеющегося опыта по созданию фотокаталитически активных материалов различного назначения, широкой сырьевой базы РФ, потенциала самоочищающихся материалов и высокого уровня их востребованности, задача разработки принципов проектирования и применения фотокаталитических композиционных материалов (ФКМ), а также дальнейшего их использования для самоочищающихся покрытий как эффективного импортозамещающего продукта, является весьма актуальной.

Работа выполнялась при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-19-00263 и государственного задания Минобрнауки России проект № FZWN-2023-0006.

**Степень разработанности темы.** Основной объем исследований, касающихся разработки фотокаталитических материалов, затрагивает вопросы повышения самоочищающей способности материалов путем использования различных носителей для синтеза на их поверхности диоксида титана, возможности применения рутила при частичном и совместном введении с анатазом, поиска способов эффективного допирования атомами различных элементов и др. В исследованиях российских авторов отображен высокий уровень эффективности использования золь-гель метода в создании активных наноструктурированных покрытий, обеспечивающих фотокаталитическое разложение загрязнителей. Однако, мало изученными, но актуальными в настоящее время, являются: расширение спектра объектов, служащих потенциальной подложкой при синтезе диоксида титана, и обобщение требований к ним; изучение возможности применения фотокатализаторов в составе отделочных декоративных материалов с условием повышения их эксплуатационных свойств; оценка влияния фотокаталитических материалов на процессы фазо- и структурообразования и характеристик цементной системы.

**Цель работы.** Разработка научно обоснованного технологического решения, обеспечивающего получение фотокаталитических композиционных материалов на карбонатных и алюмосиликатных носителях и штукатурных сухих

смесей с их использованием для самоочищающихся покрытий фасадов зданий.

Для достижения указанной цели решались следующие **задачи**:

- обоснование эффективности получения ФКМ на основе входящих в состав штукатурных сухих смесей (ШСС) сырьевых компонентов – потенциальных носителей  $TiO_2$  и их совместного использования как полифункциональных добавок;

- оценка свойств носителей дискретной и протяженной структур, и подбор оптимальных параметров золь-гель синтеза и осаждения  $TiO_2$  на их поверхности для получения ФКМ;

- изучение свойств ФКМ – полифункциональных добавок состава «дискретный/протяженный носитель – фотокаталитический агент» как компонентов сухих смесей для самоочищающихся штукатурных растворов;

- оценка влияния синтезированных ФКМ, вводимых в состав сухой смеси взамен исходных сырьевых компонентов, выполняющих роль носителей, на свойства сухой строительной и растворной смеси, затвердевшего раствора;

- изучение фотокаталитической активности штукатурных строительных растворов с ФКМ;

- подготовка нормативной документации для реализации теоретических и экспериментальных исследований. Апробация работы.

**Научная новизна работы.** Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее получение самоочищающихся штукатурных смесей с фотокаталитическими композиционными материалами состава «дискретный/протяженный носитель – фотокаталитический агент», полученными на основе компонентов сухой смеси, соответственно: карбонатного состава – мраморной крошки, известняка; алюмосиликатного состава – стеклянной, стеклянной щелочестойкой, базальтовой фибры. Введение комплекса полифункциональных ФКМ различной структуры взамен данных компонентов в состав ШСС при сохранении физико-механических свойств штукатурного раствора обеспечивает самоочищение поверхности (фотокаталитическая активность до 76 %) путем формирования иерархически развитой структуры покрытия за счет физико-химического закрепления, равномерного распределения и минимизации экранирования анатаза, без перерасхода фотокаталитического агента.

Предложены рецептурные и технологические параметры золь-гель синтеза и осаждения  $TiO_2$  на протяженный и дискретный носители, включающие: введение титанового прекурсора (тетрабутоксититана) в растворитель (этанол) при концентрации 10 об.%, обеспечивающей получение сетчатой структуры без выпадения агрегатоподобного осадка. При термообработке до 550 °С на поверхности носителей формируются агрегатные структуры анатаза, обеспечивающие фотокаталитическую активность ФКМ 80,0–99,4%. Фотокаталитический агент покрывает до 50 % поверхности носителя, что сохраняет участки его реликтовой поверхности и, следовательно, обеспечивает физико-химический контакт носителя с цементной матрицей штукатурной смеси.

Выявлены закономерности влияния ФКМ на свойства и процессы структурообразования штукатурных сухих смесей на всех этапах технологического

цикла: физико-механические свойства сухой строительной смеси; технологические свойства растворной смеси; морфоструктурные особенности, прочностные характеристики и фотокаталитическую активность (способность к самоочищению) штукатурных растворов. Совместное использование ФKM на основе карбонатных и алюмосиликатных носителей позволяет нивелировать негативное влияние анатаза на свойства композита и способствует увеличению площади для фотодеградационных процессов загрязнителя под воздействием УФ-излучения.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Дополнены теоретические представления о методах создания фотокаталитически активной поверхности строительных материалов при введении ФKM в состав штукатурных смесей. Обоснована эффективность использования в качестве носителей при золь-гель синтезе диоксида титана дискретных и протяженных компонентов, входящих в состав штукатурных смесей, и их совместного использования как полифункциональных добавок, обеспечивающих развитую морфологию поверхности покрытия и уплотнение структуры штукатурного раствора.

Обоснована методология выбора сырья в качестве эффективного носителя фотокаталитического агента, заключающаяся в: оценке химического и минерального/фазового составов, поверхностных свойств, морфоструктурных особенностей и фотокаталитической активности.

Модернизирована технология производства штукатурных смесей за счет внедрения модуля производства ФKM, которая позволяет получать штукатурные растворы с фотокаталитической активностью до 76 % при сохранении физико-механических свойств.

**Методология и методы исследования.** Методологической основой работы является комплексный анализ свойств сырьевых компонентов с целью выбора и ранжирования по эффективности использования в качестве носителя фотокатализатора при получении ФKM и синтезированных материалов на их основе. Исследования составов и свойств ФKM и штукатурной смеси с их применением производились с использованием рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов, поляризационной и растровой электронной микроскопии, гранулометрического анализа, индикаторного метода определения кислотно-основных свойств, методов газопроницаемости и низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) при определении удельной поверхности, ротационной вискозиметрии, краевого угла смачивания и др. Фотокаталитическую активность оценивали по стандарту UNI 11259 «Определение фотокаталитической активности гидравлических вяжущих – родамин тест»; способность к самоочищению штукатурного раствора – по изменению контактного угла смачивания под воздействием ультрафиолетового излучения (согласно ГОСТ Р 57255-2016 «Бетоны фотокаталитически активные самоочищающиеся. Технические условия»). Основные показатели качества сырьевых материалов и штукатурных смесей изучали по стандартным методикам.

**Положения, выносимые на защиту:**

– обоснование и экспериментальное подтверждение технологического решения, обеспечивающего получение самоочищающихся штукатурных смесей

с фотокаталитическими композиционными материалами состава «дискретный/протяженный носитель – фотокаталитический агент», полученными на основе компонентов сухой смеси;

- обоснование эффективности использования фибры и карбонатных пород в качестве носителей фотокаталитического агента с позиции их физико-химических, морфоструктурных и поверхностных свойств;

- рецептурные и технологические параметры золь-гель синтеза и осаждения  $TiO_2$  на протяженный и дискретный носители;

- закономерности влияния вида носителя на свойства фотокаталитического материала как полифункциональной добавки для самоочищающихся штукатурных смесей;

- ранжирование носителей по эффективности использования;

- закономерности влияния ФКМ на процессы структурообразования, физико-механические характеристики и фотокаталитическую активность штукатурных сухих и растворных смесей, строительных растворов;

- результаты апробации получения ФКМ на основе дискретного и протяженного носителей и штукатурных смесей с его использованием для самоочищающихся покрытий фасадов зданий.

**Степень достоверности полученных результатов** обеспечена комплексом экспериментальных исследований, выполненных с использованием различных методов и требований нормативно-технической документации, в том числе зарубежной, на современном наукоемком оборудовании; апробацией результатов в полупромышленных условиях; полученными результатами, непротиворечащими классическим положениям материаловедения и работам других авторов.

**Апробация результатов исследований.** Основные положения диссертационной работы были представлены на международных и всероссийских (национальных) конференциях и форумах, среди которых: II Всероссийская научно-практическая конференция «Промышленные покрытия. Актуальные технические решения» (Новосибирск, 2024); конференция Молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященная 170-летию со дня рождения В.Г. Шухова (Белгород, 2023); XXVI International Scientific Conference “Construction the Formation of Living Environment” (Tashkent, Uzbekistan, 2023); III Научная школа молодых ученых «Перспективные материалы и передовые технологии» (Воронеж, 2023); IV Всероссийская (национальная) научно-практическая конференция Высшей инженерной школы САФУ (Архангельск, 2022); конференция Посвященная 50-летию кафедры строительства и городского хозяйства (Белгород, 2022); Национальная конференция с международным участием, посвященная 300-летию Российской академии наук (Белгород, 2022).

**Внедрение результатов исследований.** Промышленная апробация производства разработанных составов фотокаталитических композиционных материалов проводилась на базе ООО «Селена» (г. Шебекино), апробация выпуска декоративной минеральной штукатурки с использованием ФКМ осуществлялась на предприятии ООО «Сен-Гобен Строительная продукция Рус» (г. Егорьевск). С целью внедрения результатов исследований разработаны следующие нормативно-технические документы:

- СТО 02066339-056-2023 на фотокаталитические композиционные материалы для штукатурных смесей;
- технологический регламент на производство фотокаталитических композиционных материалов на основе фибры;
- технологический регламент на производство фотокаталитических композиционных материалов на основе карбонатных носителей;
- СТО 02066339-072-2024 на штукатурные смеси с использованием фотокаталитических композиционных материалов.

Теоретические и экспериментальные положения диссертационной работы используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлениям 08.03.01 – «Строительство» и 22.03.01 – «Материаловедение и технологии материалов»; магистров по направлениям 08.04.01 – «Строительство» и 28.04.03 – «Наноматериалы».

**Публикации.** Основные положения работы изложены в 11 публикациях, в том числе: 4 статьи в российских журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий и международные реферативные базы данных и системы цитирования, рекомендованные ВАК РФ; 2 статьи в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science; 1 патент на изобретение.

**Личный вклад.** Автором проведено теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение технологического решения, обеспечивающего получение ФКМ на основе дискретных и протяженных носителей и штукатурных смесей для самоочищающихся растворов с их использованием. Выполнен комплекс экспериментальных исследований, последующая обработка и анализ полученных результатов. Принято участие в апробации результатов работы.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа включает введение, пять глав, заключение, список литературы и приложения. Диссертация изложена на 199 страницах машинописного текста, включающего 35 таблиц, 45 рисунка, список литературы из 181 источника, 9 приложения.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В условиях постоянно увеличивающегося загрязнения окружающей среды остро встает проблема сохранения эстетического облика и долговечности фасадов городских объектов. Одним из решений является снижение последствий нарушения городской экосферы путем использования фотокаталитических материалов для придания способности к самоочищению тонкослойным штукатурным покрытиям. Однако, применение наиболее распространенного фотокатализатора (высокодисперсного диоксида титана анатазной модификации) в чистом виде связано с неравномерностью распределения в объеме смеси при малых дозировках, т.к. наибольшая эффективность достигается при его использовании в количестве до 1 %. Увеличение дозировки приводит к перерасходу и удорожанию, негативному влиянию на протекание процессов гидратации и ухудшению физико-механических свойств цементного камня и бетона в целом. Ввиду отсутствия химического взаимодействия анатаза с компонентами цементной матрицы при эксплуатации происходит выветривание фотокаталитического агента из поверхностных слоев, что снижает самоочищающую способность отделочного материала. При этом специфика нанесения и эксплуатации штукатурных смесей

обуславливает необходимость формирования тонкослойных покрытий с требуемой прочностью на изгиб и заданную адгезию поверхностного слоя к защищаемой конструкции.

В связи с этим возникает необходимость в разработке фотокаталитических композиционных материалов состава «дискретный/протяженный носитель – анатаз», совместное применение которых в штукатурной смеси позволит увеличить фотокаталитическую активность за счет более равномерного распределения наноразмерного фотокатализатора в объеме смеси, а также увеличения площади активной поверхности для протекания процессов фотокаталитического очищения, в том числе, за счет закрепления анатаза на протяженном носителе, выступающем над поверхностью покрытия, без необоснованного перерасхода фотокатализатора. Для формирования на основе титансодержащего прекурсора золя с высоким содержанием наноразмерной фракции  $\text{TiO}_2$ , его равномерного распределения и физико-химического закрепления на поверхности носителя, с последующей кристаллизацией в анатазную модификацию, предложено использовать в качестве дисперсионной среды – спирт, а в качестве носителя – входящие в состав штукатурных смесей компоненты: дискретной структуры карбонатного состава и протяженной структуры (фиброволокна) алюмосиликатного составов. При этом фибра будет создавать дополнительный микрорельеф, выступая на поверхности штукатурного материала, и, будучи сетчато покрытой фотокатализатором, позволит увеличить площадь взаимодействия для протекания фотокаталитических реакций. Использование в качестве носителей сырьевых компонентов, которые входят в состав выпускаемой штукатурной смеси, позволит, при минимизации изменений в существующей технологической схеме производства штукатурных смесей и без изменения рецептуры по основным компонентам, придать данному материалу дополнительное функциональное свойство – способность к самоочищению. Это и явилось *рабочей гипотезой* данного исследования.

Для подбора и получения оптимального состава полифункциональной добавки типа «носитель – фотокаталитический агент» использовались следующие сырьевые компоненты отечественного производства: тетрабутоксититан «тех» (ЗАО «ПРОМХИМПЕРМЬ»); спирт этиловый 95 % (ЗАО «РФК»). Для предварительной активации поверхности фибры использовали кислоты: азотную «ХЧ» (ООО «ТК СПЕКТР-ХИМ»); уксусную «ХЧ ледяная» (ООО «ТК СПЕКТР-ХИМ»); муравьиную 85 % (АО «База № 1 Химреактивов»).

В качестве носителей протяженной структуры использовались базальтовая (ООО «Каменный век»), стеклянная (ООО «НЗК»), стеклянная щелочестойкая (ООО НПО «Структура») фибры; носителей дискретной (прерывистой) структуры – мраморная крошка (производства группы компаний «Минерал Ресурс»), известняк молотый (завод Weber-Vetonit). В качестве контрольного фотокатализатора использовался AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P25 (Evonik Industries AG (Германия)).

Дискретные носители – карбонатные породы, выступающие в роли заполнителя и компонента вяжущего сухой строительной смеси и придающие деко-

ративность покрытия, при нанесении на их поверхность наноразмерного фотокатализатора будут обеспечивать его равномерное распределение в сухой строительной смеси и стабильное удержание на поверхности штукатурного раствора. Протяженные микроармирующие носители, способствующие улучшению структурных и эксплуатационных характеристик штукатурных смесей, помимо равномерного распределения  $\text{TiO}_2$ , обеспечат дополнительный вынос его над поверхностью, что призвано усилить самоочищающую способность покрытий. Таким образом, создаваемые ФКМ на основе данных носителей представляют собой *полифункциональные добавки* для штукатурных сухих смесей.

В качестве основного компонента при получении самоочищающихся штукатурных смесей использовалась сухая строительная смесь (ССС) – декоративная минеральная штукатурка «weber.min» производства завода Weber-Vetonit компании ООО «Сен-Гобен Строительная продукция Рус» (г. Егорьевск). Следует отметить, что карбонатные материалы различного генетического типа использованы в том размерном состоянии, в котором они входят в состав данной смеси, т.е. их дисперсность различна, и они не подвергались дополнительному помолу либо фракционированию.

На начальном этапе исследований проведена оценка карбонатного сырья и фибр с позиции их использования в качестве носителей ФКМ по следующим критериям: химический и минеральный состав, наличие/отсутствие аморфной составляющей, дисперсные характеристики, морфологические особенности, активность поверхности.

**Дискретные носители:** известняк молотый характеризуется полимодальным распределением частиц, размер которых находится в пределах 0,09–195 мкм (пиковые значения на 13–17 мкм, 85–105 мкм), мраморная крошка представлена крупнозернистыми частицами размером 1–2 мм. Частицы карбонатов имеют неправильную, угловатую форму. Химический и минеральный состав типичен для карбонатных осадочных и метаморфических пород и характеризуется преимущественным содержанием оксидов  $\text{CaO}$  – 52–55 мас. %,  $\text{CO}_2$  – 42–43 мас. % и более чем на 90 % представлен кальцитом. Дисперсность, в части размера частиц и их распределения, не может в полной мере являться значимым критерием эффективности, поскольку для дискретных материалов она регулируется временем помола, а, следовательно, может изменяться при необходимости.

**Протяженные носители** представляют собой компоненты тонковолокнистой структуры с длиной волокна 12 мм и средним диаметром 13–18 мкм. Химический состав исследуемых фибр включает преимущественно оксиды кремния и алюминия, суммарное количество которых находится в диапазоне 70–73 %. По данным рентгенофазового анализа отмечается отсутствие резких пиков и широкий пик между  $2\theta$   $11^\circ$  и  $25^\circ$ , что указывает на преимущественный рентгеноаморфный состав у всех волокон. Анализ микроструктуры поверхности фибр в исходном виде показал, что базальтовые волокна обладают наиболее гладкой поверхностью, в то время, как стеклянная фибра и стеклянная шлочестойкая характеризуются наличием локальных наростов.

Известно, что удержанию фотокаталитических частиц на поверхности

способствует шероховатая поверхность носителей, которой обладают дискретные наполнители. Волокнистые материалы, благодаря своей протяженной структуре, обеспечивают высокую площадь контакта для адсорбции  $\text{TiO}_2$ , но ввиду исходной гладкости поверхности волокон для лучшего закрепления активных фотокаталитических частиц необходимо проведение мероприятий для повышения шероховатости их поверхности. С этой целью волокна подвергались предварительной обработке:

– химической (травление кислотой) – погружение исходных волокон в раствор кислоты с рабочей концентрацией 65 % при комнатной температуре. По истечению 120 минут образцы высушивали при температуре 70 °С. По результатам сравнения влияния воздействия кислот на физико-механические свойства и шероховатость поверхности фибр для дальнейших исследований была выбрана уксусная кислота;

– температурной – обработка исходных образцов фибры в муфельной печи при температуре 550 °С в течение 120 минут.

С учетом результатов предварительной активации и изменения морфологии поверхности волокон вследствие обработки различными способами, фибры проранжированы по увеличению степени шероховатости их поверхности следующим образом: базальтовая (БФ) → стеклянная (СФ) → стеклянная щелочестойкая (СЩФ) → стеклянная термообработанная (СФ+Т) → стеклянная щелочестойкая термообработанная (СЩФ+Т) → базальтовая термообработанная (БФ+Т) → базальтовая, выдержанная в уксусной кислоте (БФ+УК) → стеклянная щелочестойкая, выдержанная в уксусной кислоте (СЩФ+УК) → стеклянная, выдержанная в уксусной кислоте (СФ+УК).

Оценку эффективности закрепления частиц диоксида титана осуществляли на основании *адсорбционной активности сырья* по количеству кислотно-основных центров на его поверхности.

Анализ суммарного количества активных кислотных центров Бренстеда на поверхности различных волокон (табл. 1) показал, что волокна в исходном состоянии не имеют значительных различий, лишь наблюдается некоторое преимущество стеклянной щелочестойкой фибры. В виду близости химического состава фибр наблюдается незначительный рост суммарного количества активных центров в последовательности БФ→СФ→СЩФ, что коррелирует с изменением степени развитости морфологии поверхности фибр. Предварительная обработка волокон дает следующие результаты:

– БФ: рост концентрации бренстедовских кислотных центров до 60 % при

**Таблица 1** – Зависимость количества кислотных центров Бренстеда на поверхности фибр от способа ее обработки

Объект исследования	Количество активных центров (q), ммоль/г		
	Исходная	Термообработка	Выдержка в уксусной кислоте
<i><b>Базальтовая фибра</b></i>			
Фибра	6,00	15,11	5,26
ФКМ	14,44	1,8	5,27
<i><b>Стеклянная фибра</b></i>			
Фибра	6,54	13,90	5,09
ФКМ	7,08	11,82	4,94
<i><b>Стеклянная щелочестойкая фибра</b></i>			
Фибра	7,11	3,55	11,27
ФКМ	8,47	7,70	6,15

термообработке;

– СФ: увеличение активных центров на поверхности волокна при высокотемпературной обработке, выдержка в уксусной кислоте приводит к снижению первоначальных показателей;

– СЦФ: температурное воздействие негативно сказывается на ее активности, снижая в 2 раза; химическая обработка позволяет увеличить концентрацию центров до 36 % в сравнении с контрольным образцом.

Дополнительная обработка фибры в рамках технологии синтеза ФКМ позволяет активировать поверхность волокна – перераспределить и «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.

Для дискретных носителей наибольшая концентрация основных центров Льюиса и наибольшая суммарная концентрация кислотно-основных центров отмечается у молотого известняка (табл. 2), что обусловлено высокой удельной поверхностью и наличием микропор; более равномерное распределение концентрации брэнстедовских центров, как кислотных, так и основных – на поверхности частиц мраморной крошки.

**Таблица 2** – Концентрация кислотно-основных активных центров на поверхности дискретных носителей и ФКМ на их основе

Наименование материала	Концентрация активных центров, ммоль/г			
	Основания по Льюису –4,4 ... 0	Кислоты по Брэнстеду 0 ... +7	Основания по Брэнстеду +7 ... +13	Сумма
Известняк молотый (ИМ)	20,87	24,15	40,85	85,87
Мраморная крошка (МК)	6,76	13,69	28,11	48,56
ФКМ (ИМ)	16,15	8,43	32,08	56,66
ФКМ (МК)	7,02	13,30	18,02	38,34

Для получения конечного продукта с высокими эксплуатационными характеристиками и способностью к самоочищению важным являлся этап определения *параметров золь-гель синтеза и осаждения  $TiO_2$  на носитель*. Данный процесс начинается с гидролиза и поликонденсации титанового прекурсора (тетрабутоксититана (ТБТ)) в присутствии растворителя, и приводит к образованию стабильного золя. Ключевыми параметрами, определяющими чистоту и наноразмерность частиц  $TiO_2$ , являются: концентрация прекурсора, рН раствора, температурный режим и скорость смешивания компонентов. После формирования золя  $TiO_2$  происходит его осаждение на носителе с использованием метода погружения с целью равномерного покрытия разных видов носителей. Оптимизация условий сушки и обжига, обычно при температурах 400–600 °С, способствует формированию наноразмерной кристаллической фазы анатаза, которая обладает высокой фотокаталитической активностью.

Для определения оптимальных параметров данной технологии проведено варьирование концентрации прекурсора и количества носителя, вводимого в

золь  $\text{TiO}_2$ , в зависимости от его вида, проведена оценка реологических характеристик золью диоксида титана, особенностей влияния концентрации титанового прекурсора ТБТ на морфологию образующихся при высыхании и кристаллизации структур  $\text{TiO}_2$ , осажденных на дисперсный и протяженный носители. Определено, что при введении титанового прекурсора в этанол в концентрации 10 об. % возможно получить сетчатую структуру титаносодержащих новообразований без выпадения агрегатоподобного осадка для получения ФКМ на основе системы «носитель– $\text{TiO}_2$ » с наиболее равномерным распределением и осаждением.

После синтеза ФКМ состава «носитель – анатаз» проведен комплекс исследований по определению его основных характеристик. Анализ *химического состава ФКМ* на основе волокнистых компонентов позволил установить, что содержание  $\text{TiO}_2$  в их составе достаточно высоко и колеблется в пределах от 40 % (СЩФ) до 49 % (СФ) в зависимости от вида волокна и способа предварительной модификации его поверхности. По химическому составу (в пересчете на оксиды) полученные материалы на 80–87 % состоят из  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Следует отметить различия в соотношении  $\text{TiO}_2/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ , в зависимости от вида фибры и способов предварительной модификации поверхности, в конечном материале от 1/0,74 до 1/1. При этом снижение содержания  $\text{TiO}_2$  в составе ФКМ может привести к снижению фотокаталитической активности последнего. Но окончательный вывод об эффективности используемых протяженных носителей будет сделан по результатам определения микроструктурных особенностей формируемых соединений титана.

ФКМ, полученные на основе карбонатных носителей, в пересчете на оксиды на 80–87 % состоят из  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$ . Необходимо отметить отсутствие различий в соотношении  $\text{TiO}_2/(\text{CaO}+\text{CO}_2)$ . Качественный рентгенофазовый анализ показывает наличие анатаза во всех синтезированных образцах. Визуально наблюдается сохранение интенсивности пиков анатаза вне зависимости от типа носителя, что позволяет прогнозировать высокую фотокаталитическую активность для всех образцов. Анализ суммарной концентрации активных центров на поверхности ФКМ на карбонатах показал общее снижение активности в 1,5 и в 1,3 раза на ФКМ (ИМ) и ФКМ (МК) соответственно (см. табл. 2), что позволяет предположить осаждение на них соединений титана. Анализ концентраций активных центров кислот Бренстеда на поверхности исследуемых фибр после осаждения диоксида титана показал увеличение активных центров в следующей последовательности ФКМ: на основе стеклянной фибры → стеклянной щелочестойкой фибры → базальтовой фибры (см. табл. 1).

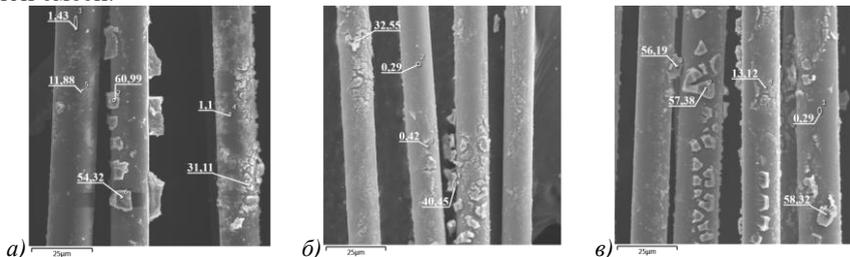
Общее ранжирование ФКМ на основе протяженных носителей по результатам оценки физико-химических свойств (рис. 1) позволило выявить виды фибр, оптимальные для синтеза на их поверхности диоксида титана: базальтовая исходная; стеклянная щелочестойкая исходная; стеклянная фибра, подвергнутая термической обработке.

Далее комплексный подход выбора эффективного носителя подразуме-

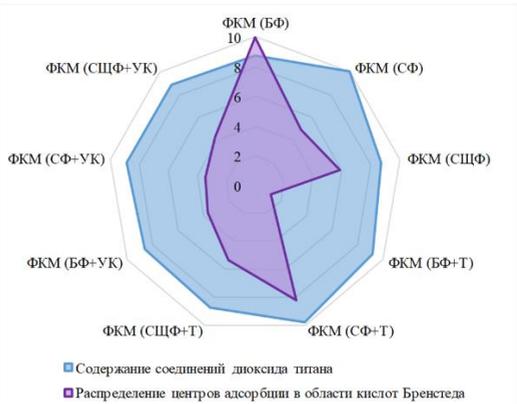
вает оценку морфоструктурных особенностей и фотокаталитической активности ФКМ.

Оценка **морфоструктурных особенностей ФКМ** на основе различных носителей позволила выявить на образцах базальтовой и стеклянной фибры, обработанной уксусной кислотой, стеклянной щелочестойкой фибры наличие частиц диоксида титана, образующих неравномерные наросты или агрегаты, распределенные по поверхности волокна. На остальных образцах наблюдаются частицы диоксида титана, равномерно распределенные по всей поверхности носителя, создавая подобие сетчатой структуры.

Анализ элементного состава поверхности ФКМ на основе протяженных носителей с указанием весового содержания титана в выбранных точках показал, что содержание титана варьируется в широком диапазоне (рис. 2). Содержание титана 0,5–10 % обеспечивает формирование точечного и тонкого покрытия, единичных частиц диоксида титана на поверхности волокна; 15–20 % способствует образованию более плотной пленки; 25–40 % характерно для формирования мелкодисперсных агрегатов с развитой морфологией; при содержании свыше 50 % – наблюдаются неравномерно распределенные крупные плотные наросты на поверхности. Таким образом, полученные ФКМ характеризуются наличием локальных активных зон, которые являются фотокаталитически активными и морфология которых зависит от вида носителя и особенностей процесса формирования и осаждения соединений титана. При этом не закрепленные на носителе частицы анатаза могут выступать в роли центров кристаллизации в твердеющей системе сухой строительной смеси.

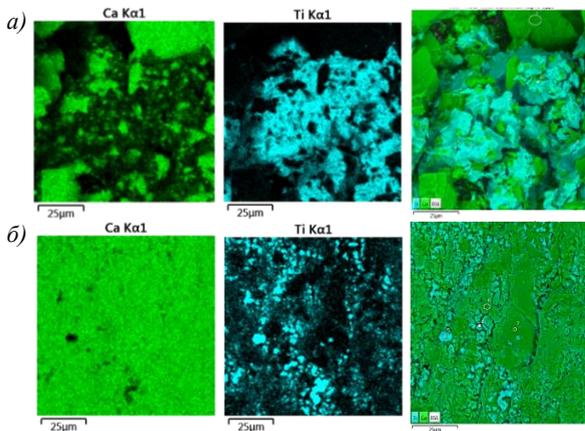


**Рисунок 2** – Весовое содержание титана в зависимости от вида ФКМ и морфологии покрытия: а – ФКМ (БФ); б – ФКМ(СФ+Т); в – ФКМ(СЦФ)



**Рисунок 1** – Ранжирование ФКМ на основе протяженных носителей

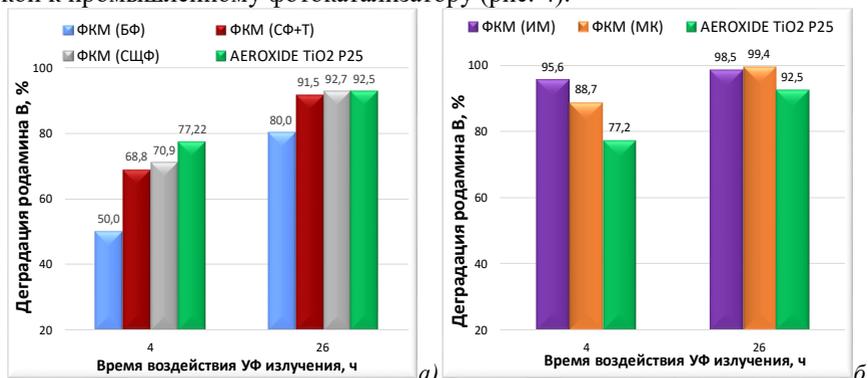
Исследование микроструктурных особенностей ФКМ на основе дискретных материалов (рис. 3) позволило отметить различный характер агломератов частиц анатаза в зависимости от карбонатного носителя. Структура ФКМ на основе мраморной крошки, относительно основы из молотого известняка, отличается более равномерным и дисперсным распределением частиц диоксида титана, формирующих регулярную сетчатую структуру, что обусловлено более равномерным распределением активных центров на поверхности данного вида сырья, а также эффективным диспергирующим эффектом крупных частиц мраморной крошки на золь диоксида титана при его перемешивании.



**Рисунок 3** – Картирование по элементам Ti и Ca ФКМ: *a* – ФКМ (ИМ); *б* – ФКМ (МК)

**Фотокаталитическая активность ФКМ** определялась по методу оценки деградации органического красителя родамина Б под действием ультрафиолетового излучения, согласно которому материал считается фотокаталитическим при выполнении условий  $R4 > 20\%$  и  $R26 > 50\%$ .

Все полученные ФКМ обладают фотокаталитической активностью близкой к промышленному фотокатализатору (рис. 4).



**Рисунок 4** – Разложение родамина Б на поверхности ФКМ на основе протяженных (*a*) и дискретных (*б*) носителей после УФ облучения

Наибольшую фотокаталитическую активность среди ФКМ на протяженных носителях проявляет материал на основе стеклянной фибры (рис. 4, а). При

этом ФКМ на основе дискретных носителей (рис. 4, б) характеризуются большим эффектом фотодеградации загрязнителя относительно материала на основе протяженных носителей. Разработанные ФКМ проранжированы по увеличению фотокаталитической активности, как показателя эффективности их применения как компонентов самоочищающихся систем следующим образом:

- для протяженных носителей: ФКМ (БФ) → ФКМ(СФ+Т) → ФКМ(СЦФ);
- для дискретных носителей: ФКМ(ИМ) → ФКМ (МК).

В то же время, по значениям абсолютных показателей фотокаталитической активности можно рекомендовать все виды ФКМ в качестве компонентов ШСС. Стоит отметить, что ФКМ на основе базальтовой фибры обладает наименьшей фотокаталитической активностью и изменяет цвет сухой строительной смеси, поэтому может быть рекомендован в меньшей степени.

С целью установления возможности использования разработанных ФКМ в составе штукатурных смесей для создания самоочищающихся покрытий были исследованы свойства ССС на всех этапах их технологического цикла (табл. 3). ФКМ на носителях вводились взамен исходных сырьевых компонентов – протяженных и дискретных носителей.

**Таблица 3** – Свойства сухих строительных смесей с ФКМ

Наименование показателя	КС*	КС +ФКМ (ДН**)	КС+ ФКМ (ДН)+ФКМ (БФ)	КС+ФКМ (ДН)+ФКМ (СФ+Т)	КС+ФКМ (ДН)+ФКМ (СЦФ)
<b>Смесь сухая строительная</b>					
Наибольшая крупность зерен, не более, мм	2	2,5	2,5	2,5	2,5
Содержание зерен наибольшей крупности, не более, %	1,2	1	1	1	1
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1218	1225	1320	1319	1320
Цвет	светло-серый/белый				
<b>Растворная смесь</b>					
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	1303	1327	1454	1455	1455
Подвижность, см	11,5	11,4	11,3	11,3	11,3
Сохраняемость первоначальной подвижности, не менее, мин	60	60	60	60	60
<b>Строительный раствор</b>					
Прочность на сжатие в возрасте 28 сут, МПа	3,5	4,5	4,7	5,4	5,3
Прочность на изгиб, МПа	1,3	1,5	1,9	1,8	1,8
Прочность сцепления с основанием, МПа	0,35	0,36	0,43	0,43	0,43
Морозостойкость, не менее, циклы	100	100	100	100	100

\*КС – контрольный состав – исходная ССС без ФКМ

\*\*ДН – дискретные носители ИМ + МК

Совместное введение ФКМ на основе карбонатных и алюмосиликатных носителей дискретной и протяженной структур с осажденным на их поверхность наноразмерным анатазом обеспечивает сохранение характеристик растворной смеси (подвижности), несмотря на присутствие в системе наноразмерного фотокаталитического агента; приводит к повышению прочности на сжатие (на 28–54 %) и изгиб (на 15–46%) в сравнении с составами без фотокатализатора, что связано с совместным применением в составе полифункциональных добавок: армирующего элемента в виде фибры; наличием анатазных образований в виде сетчатых облоечек на поверхности носителей, выступающих в роли центров кристаллизации. При этом наличие ФКМ на протяженных носителя позволяет увеличить фотокаталитическую активность на 15–20 % в сравнении с составами с ФКМ на карбонатных компонентах.

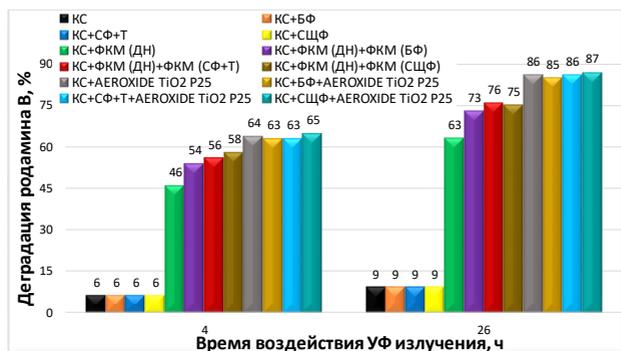


Рисунок 5 – Способность к самоочищению образцов штукатурного раствора различного состава

Достигнутые значения способности к самоочищению штукатурного раствора с ФКМ сопоставимы с значениями образцов с промышленным фотокатализатором (при равном содержании  $TiO_2$ ) (рис. 5), в том числе за счет равномерного распределения  $TiO_2$  в объеме штукатурного раствора

при использовании дискретных и волокнистых носителей. Уменьшение способности к самоочищению строительного раствора с ФКМ по сравнению с промышленным фотокатализатором на 12–25 % не является критичным ввиду положительного влияния добавки на прочностные характеристики.

Предложена модернизация технологии производства ФКМ, что не требует значительного переоснащения линии и может быть внедрено на действующих предприятиях.

Технико-экономическая эффективность разработанного состава штукатурной смеси с ФКМ на основе дискретных/протяженных носителей в качестве полифункциональных добавок обусловлена заменой дорогостоящего импортного фотокаталитического агента, с сохранением (незначительным повышением) физико-механических свойств ШСС, достижением высоких показателей по самоочищению штукатурных растворов и, как следствие, сохранением архитектурной выразительности зданий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Итоги выполненного исследования.** Дополнены теоретические представления о методах создания фотокаталитически активной поверхности строительных материалов при введении ФКМ в состав штукатурных смесей. Обоснована эффективность использования в качестве носителей при золь-гель

синтезе диоксида титана дискретных и протяженных компонентов, входящих в состав штукатурных смесей, и их совместного использования как полифункциональных добавок, обеспечивающих развитую морфологию поверхности покрытия и уплотнение структуры штукатурного раствора.

Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее получение самоочищающихся штукатурных смесей с фотокаталитическими композиционными материалами состава «дискретный/протяженный носитель – фотокаталитический агент», полученными на основе компонентов сухой смеси, соответственно: карбонатного состава – мраморной крошки, известняка; алюмосиликатного состава – стеклянной, стеклянной щелочестойкой, базальтовой фибры. Введение комплекса полифункциональных ФKM различной структуры взамен данных компонентов в состав ШСС при сохранении физико-механических свойств штукатурного раствора обеспечивает самоочищение поверхности (фотокаталитическая активность до 76 %) путем формирования иерархически развитой структуры покрытия за счет физико-химического закрепления, равномерного распределения и минимизации экранирования анатаза, без перерасхода фотокаталитического агента.

Предложены рецептурные и технологические параметры золь-гель синтеза и осаждения  $TiO_2$  на протяженный и дискретный носители, включающие: введение титанового прекурсора (тетрабутоксититана) в растворитель (этанол) при концентрации 10 об.%, обеспечивающей получение сетчатой структуры без выпадения агрегатоподобного осадка. При термообработке при 550 °C на поверхности носителей формируются агрегатные структуры анатаза, обеспечивающие фотокаталитическую активность ФKM 80,0–99,4%. Фотокаталитический агент покрывает до 50 % поверхности носителя, что сохраняет участки его реликтовой поверхности и, следовательно, обеспечивает физико-химический контакт носителя с цементной матрицей штукатурной смеси.

Выявлены закономерности влияния ФKM на свойства и процессы структурообразования штукатурных сухих смесей на всех этапах их технологического цикла: физико-механические свойства сухой строительной смеси; технологические свойства растворной смеси; морфоструктурные особенности, прочностные характеристики и фотокаталитическую активность (способность к самоочищению) штукатурных растворов. Совместное использование ФKM на основе карбонатных и алюмосиликатных носителей позволяет нивелировать негативное влияние анатаза на свойства композита и способствует увеличению площади для фотодеграционных процессов загрязнителя под воздействием УФ-излучения.

Обоснована методология выбора сырья в качестве эффективного носителя фотокаталитического агента, заключающаяся в: оценке химического и минерального/фазового составов, поверхностных свойств, морфоструктурных особенностей и фотокаталитической активности.

Модернизирована технология производства штукатурных смесей за счет внедрения модуля производства ФKM, которая позволяет получать штукатурные растворы с фотокаталитической активностью до 76 % при сохранении физико-механических свойств.

Теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы могут быть **рекомендованы** для внедрения на предприятиях по производству штукатурных сухих смесей, предназначенных для внешней отделки, а также в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Строительство» и «Материаловедение и технологии материалов».

**Перспективы дальнейших исследований** целесообразно рассматривать в направлении расширения областей применения полифункциональных добавок состава «носитель – фотокаталитический агент» для самоочищающихся штукатурных смесей на основе различных минеральных вяжущих.

## СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ, В КОТОРЫХ ИЗЛОЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАБОТЫ

### *В журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий и международных реферативные базы данных и системы цитирования, рекомендованных ВАК РФ*

1. *Строкова, В.В.* Штукатурные покрытия как регулятор параметров микроклимата в помещении: обзор теоретических и экспериментальных исследований / В.В. Строкова, М.Н. Сивальнева, **С.В. Неровная**, Б.Б. Второв // Строительные материалы. – 2021. – № 7. – С. 32–72. – DOI: 10.31659/0585-430X-2021-793-7-32-72. (*RSCI, CA(pt), ИФ – 0,832*).

2. *Неровная, С.В.* Кислотно-основные свойства поверхности микроармирующих фибр как компонента фотокаталитического композиционного материала для штукатурных смесей / С.В. Неровная, М.Н. Сивальнева, В.В. Строкова, Ю.Н. Огурцова, Е.Н. Губарева, Е.В. Клименкова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2023. – № 10. – С. 8–19. – DOI: 10.34031/2071-7318-2023-8-10-8-19. (*K2, ИФ – 0,428*).

3. *Огурцова, Ю.Н.* Особенности подготовки природного и техногенного минерального сырья для получения фотокаталитических композиционных материалов / Ю.Н. Огурцова, В.В. Строкова, **С.В. Неровная**, Е.Н. Губарева // Обогащение руд. – 2023. – № 5. – С. 44–50. – DOI: 10.17580/or.2023.05.08. (*Scopus Q2, CA(pt), K1, УБС2, ИФ – 1,045*).

4. *Строкова, В.В.* Влияние активации фибры на свойства поверхности фотокаталитического композиционного материала на ее основе / В.В. Строкова, **С.В. Неровная**, Ю.Н. Огурцова, Е.Н. Губарева // Нанотехнологии в строительстве. – 2024. – Т. 16. – № 4. – С. 329–341. – DOI: 10.15828/2075-8545-2024-16-4-329-341. (*Scopus Q3, WoS(ESCI) Q4, CA(pt), RSCI, K1, УБС2, ИФ – 0,983*).

### *В изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science*

5. *Stroková, V.* Multifunctional anatase-silica photocatalytic material for cements and concretes / V. Stroková, Yu. Ogurtsova, E. Gubareva, **S. Nerovnaya**, M. Antonenko // Journal of Composites Science. – 2024. – Vol. 8. – Issue 6. – Article number 207. – DOI: 10.3390/jcs8060207. (*Scopus Q1, WoS(ESCI) Q2, K1, УБС2*).

6. *Ogurtsova, Y.* Composition and properties of fine-grained concrete for self-cleaning coatings / Y. Ogurtsova, M. Antonenko, E. Gubareva, **S. Nerovnaya**, V. Stroková // E3S Web of Conferences. – 2023. – Vol. 410. – Article number 01011. – DOI: 10.1051/e3sconf/202341001011. (*Scopus*).

### *В сборниках трудов конференций*

7. *Неровная, С.В.* Влияние микроармирования на характеристики штукатурных смесей / С.В. Неровная, Е.В. Клименкова, Е.Н. Чикилева // Междунар. науч.-техн.

конф. молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященная 170-летию со дня рождения В.Г. Шухова: сб. докладов. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2023. – Ч 4. – С. 132–135.

8. **Неровная, С.В.** Оценка кислотно-основных центров микроармирующих фибр / С.В. Неровная, М.Н. Сивальнева, Е.В. Клименкова, К.С. Сивальнев // Инженерные задачи: проблемы и пути решения: материалы IV Всерос. (национальной) науч.-практ. конф. Высшей инженерной школы САФУ. – Архангельск: Изд-во САФУ, 2022. – С. 60–62.

9. **Сивальнева, М.Н.** Возможность повышения эффективности штукатурных покрытий для наружных работ / М.Н. Сивальнева, **С.В. Неровная**, К.С. Сивальнев, А.С. Найман // Наука и инновации в строительстве: сб. докладов VI Междунар. науч.-практ. конф., посвященной 50-летию кафедры строительства и городского хозяйства. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2022. – Т. 2. – С. 154–157.

10. **Себелева, Н.Ю.** К вопросу о размерном факторе фотокаталитических композитов на карбонатном носителе / Н.Ю. Себелева, Е.Н. Губарева, **С.В. Неровная**, В.В. Строкова // Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова (Национальная конф. с междунар. участием, посвященная 300-летию Российской академии наук): сб. докладов. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2022. – С. 140–144.

#### ***Объекты интеллектуальной собственности***

11. Пат. 2791326 Российская Федерация, МПК С 04 В 22/06, С 04 В 35/46, В 01 J 21/06, В 01 J 37/08. Композиционный фотокаталитический компонент для тонкослойных отделочных материалов и способ его получения / В.В. Строкова, Е.Н. Губарева, П.С. Баскаков, **С.В. Неровная**, Ю.Н. Огурцова, М.В. Антоненко; заявитель и патентообладатель Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. – № 2021134162; заявл. 23.11.2021; опубл. 07.03.2023, Бюл. № 7. – 8 с.

**НЕРОВНАЯ СОФЬЯ ВЛАДИМИРОВНА**

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ШТУКАТУРНЫЕ СМЕСИ  
С ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ**

Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

---

Подписано в печать 26.09.2024 г.  
Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 1,15. Тираж 100 экз. Заказ № 131.

Отпечатано в Белгородском государственном  
технологическом университете им. В.Г. Шухова  
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46