

dr hab. inż. Magdalena Janus<sup>1\*)</sup>

# Fotoaktywne materiały budowlane

## *Photoactive building materials*

DOI: 10.15199/33.2015.06.39

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono wybrane wyniki badań dotyczące fotokatalitycznej aktywności modyfikowanych materiałów budowlanych. Testowanymi materiałami były płytki betonowe, płytki gipsowe oraz cegły. Modyfikacja polegała na dodaniu 1, 5, 10 i 20% wag. fotokatalizatorów na bazie  $\text{TiO}_2$  do betonu, gipsu i gliny. Fotokatalizatory otrzymano w wyniku modyfikacji  $\text{TiO}_2$  węglem i azotem. Źródłem węgla był metanol, etanol lub izopropanol, zaś źródłem azotu był amoniak. Temperatura modyfikacji wynosiła 100, 300 i 600 °C. Fotoaktywność płytek betonowych i gipsowych była testowana podczas rozkładania barwnika monoazowego Czerwień Reaktywna 198, natomiast fotoaktywność cegieł podczas rozkładania kwasu oleinowego. Najwyższą fotokatalityczną aktywność osiągały materiały budowlane z 10% wagowym dodatkiem fotokatalizatorów. Do modyfikacji betonu najlepszym fotokatalizatorem był fotokatalizator modyfikowany metanolem w 300 °C, do modyfikacji gipsu fotokatalizator modyfikowany etanolem w 100 °C, zaś do modyfikacji cegieł najlepszy okazał się  $\text{TiO}_2$  modyfikowany metanolem w 100 °C.

**Słowa kluczowe:** fotokataliza, modyfikowane materiały budowlane.

**Abstract.** In this study the photocatalytic activity of modified building materials were presented. Concrete plates, gypsum plates and bricks were tested. 1, 5, 10 and 20wt% of photocatalyst on  $\text{TiO}_2$  base were introduced to concrete, gypsum and clay. Photocatalysts were obtained by modification of  $\text{TiO}_2$  by carbon and nitrogen. The source of carbon were: methanol, ethanol, isopropanol and the source of nitrogen was gaseous ammonia. Modification temperature amounted 100, 300 and 600 °C. Photocatalytic activity of concrete and gypsum plates were tested during monoazo dye Reactive Red 198 decomposition. Photocatalytic activity of brick was tested during oleic acid decomposition. The best photocatalytic activity had building materials with 10wt% of photocatalysts addition. For concrete modification photocatalyst modified by methanol at 300 °C was the best, for gypsum – photocatalyst modified by ethanol at 100 °C and for bricks the best one was photocatalyst modified by methanol at 100 °C.

**Keywords:** photocatalysis, modified building materials.

Od wielu lat są prowadzone badania umożliwiające stworzenie nowych, ulepszonych materiałów budowlanych, ponieważ mają być coraz bardziej wytrzymałe, lepiej izolować ciepło, być coraz tańsze, wykorzystywać materiały z recyklingu. Ponadto okazało się, że użytkowane budynki wywołują tzw. sick building syndrom, czyli że mają negatywny wpływ na zdrowie człowieka. Okazuje się, że wiele stosowanych materiałów budowlanych emituje do atmosfery różnego rodzaju związki chemiczne, które przy długotrwałym kontakcie mogą wywoływać alergię i złe samopoczucie. Nowym wyzwaniem jest więc przeciwdziałanie temu zjawisku, czyli otrzymanie takich materiałów, które nie będą emitować do atmosfery zanieczyszczeń lub też będą w stanie te zanieczyszczenia z powietrza usuwać. Jednym ze sposobów jest **zastosowanie w materiałach budowlanych fotokatalizatorów**, które są w stanie rozłożyć związki organiczne do ditlenku węgla i wody. Najpopularniejszym i najczęściej stosowanym fotokatalizatorem jest półprzewodnikowy ditlenek tytanu.

Fotokataliza należy do tzw. grupy procesów zaawansowanego utleniania. Polega on na tym, że półprzewodnik, który jest zbudowany z pasma walencyjnego, pasma wzbronionego i pasma przewodnictwa, ulega wzbudzeniu, absorbując promieniowanie o określonej długości fali. Promieniowanie to musi być na tyle silne, aby po jego zaabsorbowaniu elektron został przetransferowany z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Po przejściu elektronu do pasma przewodnictwa zachodzą na powierzchni półprzewodnika **dwa ważne typy reakcji – utleniania i redukcji**. Wzbudzony elektron w paśmie przewodnictwa reaguje z tlenem, tworząc anionorodnik ponadtlenkowy, który w wyniku dalszych przemian tworzy nadtlenek wodoru. Natomiast

miejsce po elektronie w paśmie walencyjnym, tzw. dziura, reaguje z wodą, tworząc rodniki hydroksylowe. Zarówno rodniki hydroksylowe, jak i nadtlenek wodoru należą do silnych utleniaczy, które są w stanie rozłożyć związki organiczne do ditlenku węgla i wody.

**Najczęściej wykorzystywanym półprzewodnikiem w procesie fotokatalizacji jest ditlenek tytanu ( $\text{TiO}_2$ )**, szeroko stosowany jako biały pigment. Nie każda jednak biel tytanowa może być fotokatalizatorem. Jednym z istotnych czynników jest jej budowa krystalograficzna. Ditlenek tytanu występuje w trzech formach krystalograficznych: anataz, rutyl i brukit. Najczęściej wykorzystywaną do fotokatalizacji formą krystalograficzną jest anataz. Zastosowanie fotokatalizatorów w materiałach budowlanych może spowodować, że materiały te będą usuwać zanieczyszczenia organiczne z wody lub powietrza. Ważnymi cechami ditlenku tytanu są również właściwości hydrofilowe, wykorzystywane np. przy produkcji samooczyszczających się szyb [1, 2]. Ditlenek tytanu jest dodawany do cementów, gliny oraz fotoaktywnych farb, które nałożone na materiały budowlane tworzą powierzchnie samooczyszczające się. Modyfikowane w ten sposób elementy betonowe redukują  $\text{NO}_x$  w powietrzu [3]. Cementy modyfikowane  $\text{TiO}_2$  są stosowane jako składniki fasad budynków, ponieważ jak wykazały badania belgijskich naukowców, zmniejszają one znacznie tempo porostania alg z odmiany *Chlorella vulgaris*, a w niektórych próbkach wręcz całkowicie uniemożliwiają ich porost [4]. Badania włoskich naukowców, którzy badali porost alg z rodziny *Chlorella mirabilis* oraz *Chroococcidiopsis fissurarum* na płytkach ceglanych pokrytych roztworem dwutlenku tytanu, wykazały, że właściwości hydrofilowe  $\text{TiO}_2$  powodują znaczny wzrost skuteczności oczyszczania podczas spłukiwania zanieczyszczeń przez deszcz [5]. Ditlenek tytanu wprowadza się do cementu również po to, aby poprawić jego właściwości mechaniczne. Dodatek  $\text{TiO}_2$  0,9% mas. zwiększa 28-dniową wytrzymałość na ściskanie o 14%, a na zginanie o 16% [6]. Wykazano

<sup>1)</sup> Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Budownictwa i Architektury, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej; e-mail: magdalena.janus@zut.edu.pl

również, że ditlenek tytanu wpływa korzystnie na zmniejszenie porowatości materiałów budowlanych, co jest ważną cechą wykorzystywaną w produkcji betonów samozagęszczalnych [7].

W ramach programu LIDER, finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, został powołany pięcioosobowy zespół realizujący projekt badawczy zatytułowany: *Wyroby budowlane fotoaktywne w zakresie promieniowania słonecznego o właściwościach antibakteryjnych i samooczyszczających się*. Projekt jest realizowany w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie przez zespół badawczy w składzie: **dr inż. Ewelina Kusiak-Nejman; dr inż. Justyna Zatorska; dr inż. Kamila Zajac** oraz **dr inż. Adam Czyżewski** pod kierunkiem **dr hab. inż. Magdaleny Janus**.

W artykule przedstawimy wybrane wyniki badań uzyskane w ramach realizacji projektu. Dotyczą one fotoaktywności płytek betonowych, gipsowych i cegieł, która została określona podczas rozkładania barwników oraz tłuszczów pod sztucznym promieniowaniem słonecznym i promieniowaniem ultrafioletowym.

### Badania

**Przygotowanie fotokatalizatora modyfikowanego węglem i azotem.** Otrzymany z zakładu chemicznego Grupa Azoty Zakłady Chemiczne Police S.A. ditlenek tytanu był wstępnie przygotowywany do badań. Przygotowanie polegało na przemyciu wodą amoniakalną, a następnie wodą destylowaną do osiągnięcia pH 6,8. Taki materiał był następnie suszony w temperaturze 105 °C przez 24 h oraz wygrzewany w piecu rurowym w temperaturze 100, 300 i 600 °C w atmosferze azotowo-węglowej. Atmosferę tę uzyskiwano, przepuszczając gazowy amoniak z prędkością 200 ml/min przez płuczkę z metanolem, etanolem lub izopropanolem przez 1,5 h. Następnie próbki były studzone do temperatury pokojowej w atmosferze argonu. Modyfikację tę wykonuje się, aby umożliwić aktywowanie się fotokatalizatora pod promieniowaniem widzialnym.

Dyfrakcja rentgenowska XRD umożliwiła ocenę struktury krystalograficznej otrzymanych fotokatalizatorów. Potwierdzono również istnienie struktury anatazowej za pomocą spektroskopii Ramana. Spektrofotometria FTIR/DRS pozwoliła scharakteryzować powierzchnię fotokatalizatorów pod kątem obecności grup węglowych, azotowych i hydroksylowych. Spektrofotometria UV-Vis/DR umożliwiła uzyskanie widm absorpcyjnych, dzięki którym wyznaczono energię pasma wzbronionego. Analizatory węgla i azotu pozwoliły na określenie ilościowej zawartości tych pierwiastków w fotokatalizatorach, a analiza BET na wyznaczenie powierzchni właściwej otrzymanych materiałów.

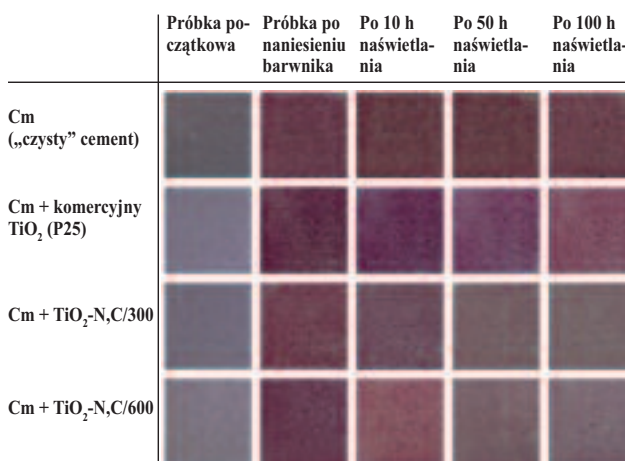
#### Otrzymywanie modyfikowanych materiałów budowlanych.

Do przygotowania płytek materiałów budowlanych użyto dostępnego na rynku TiO<sub>2</sub> firmy Evonik z Niemiec, TiO<sub>2</sub> z zakładów chemicznych Grupa Azoty z Polic wygrzewanego w temperaturze 100, 300 i 600 °C oraz 9 fotokatalizatorów modyfikowanych węglem i azotem. Wszystkie fotokatalizatory były mechanicznie mieszane z betonem, gipsem lub gliną, aby uzyskać materiały budowlane: płytki betonowe, płytki gipsowe i cegły, zawierające 1, 5, 10 i 20% wag. fotokatalizatorów. W przypadku każdego z badanych materiałów otrzymano 52 płytki, które różniły się rodzajem użytego fotokatalizatora lub jego procentową zawartością. Do badań zużyto ok. 50 płytek każdego rodzaju materiału budowlanego, co w sumie daje ok. 7800 otrzymanych płytek. Wszystkie były odlewane w formach o wymiarach 20x20x6 mm i następnie obrabiane w następujący sposób:

- płytki betonowe suszono w temperaturze pokojowej przez 28 dni;
- płytki gipsowe suszono w temperaturze 40 °C przez 24 h;
- cegły wypalano w piecu muflowym w temperaturze 950 °C przez 5 h.

### Wyniki badań

**Badania fotoaktywności** zostały przeprowadzone z użyciem barwnika monoazowego Czerwień Reaktywna (RR198). Otrzymane płytki nasączono barwnikiem i następnie naświetlano przez 100 h promieniowaniem Vis-UV. Źródłem promieniowania były cztery lampy (LUMILUX T8, OSRAM GmbH o mocy 18 W każda), o natężeniu promieniowania 0,4 W/m<sup>2</sup> UV i 26,0 W/m<sup>2</sup> Vis. W celu kontroli procesu zaniku barwnika wykonywano zdjęcia oraz widma UV-Vis/DR powierzchni płytek. Jak wynika z fotografii 1, powierzchnia płytki spreparowanej z „czystego” cementu jest praktycznie niezmienną po naniesieniu barwnika i po 100 h naświetlania, czyli pozostaje czerwona. Inna sytuacja ma miejsce, gdy do cementu dodano 5% wag. fotokatalizatora. Ditlenek tytanu firmy Evonik usunął za ledwie 11% barwnika po 100 h naświetlania promieniowaniem Vis-UV. Fotokatalizator TiO<sub>2</sub>-N,C/300 usunął 49% barwnika ze swojej powierzchni po 100 h naświetlania promieniowaniem Vis-UV, a fotokatalizator TiO<sub>2</sub>-N,C/600 46% barwnika. Najgorzej wypadł fotokatalizator TiO<sub>2</sub>-N,C/100, który usunął 30% barwnika. Wszystkie modyfikowane węglem i azotem fotokatalizatory wypadły jednak lepiej niż powszechnie stosowany komercyjny TiO<sub>2</sub> P25 firmy Evonik. Szczegółowe informacje dotyczące charakterystyki otrzymanych fotokatalizatorów oraz testów ich fotoaktywności przedstawiono w artykule opublikowanym w czasopiśmie Applied Surface Science [8].

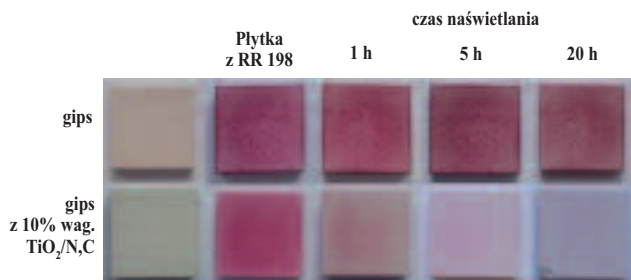


**Fot. 1. Płytki betonowe niemodyfikowane, modyfikowane 5% wag. dodatkiem komercyjnego TiO<sub>2</sub> (P25) oraz węglem i azotem TiO<sub>2</sub> otrzymanym w temperaturze 300 i 600 °C, po naniesieniu barwnika na powierzchnię oraz po 10, 50 i 100 h naświetlania promieniowaniem UV-Vis**

[Fot. E. Kusiak-Nejman, A. Czyżewski]  
 Photo 1. Photographs of concrete plates unmodified and modified by 5%wt of commercial TiO<sub>2</sub> (P25) and modified by carbon and nitrogen TiO<sub>2</sub> obtained at 300 and 600 °C, after dye drift and after 10, 50 and 100 h of UV-Vis irradiation

**Fotoaktywność modyfikowanych płytek gipsowych.** Gipsy modyfikowane przez dodatek fotokatalizatorów były również testowane podczas rozkładania barwnika monoazowego Czerwień Reaktywna (RR198). Tym razem źródłem promieniowania było 6 lamp UV-Vis (Philips, Cleo o mocy 20 W każda) o natężeniu promieniowania 109,7 W/m<sup>2</sup> UV i 115,2 W/m<sup>2</sup> Vis. Płytki naświetlano przez 20 h. Jak wynika z fotografii 2, po 20 h naświetlania promieniowaniem UV-Vis barwnik zniknął z powierzchni płytki gipsowej modyfikowanej TiO<sub>2</sub>-N,C. Szczegółowe informacje w czasopiśmie Polish Journal of Chemical Technology [9].

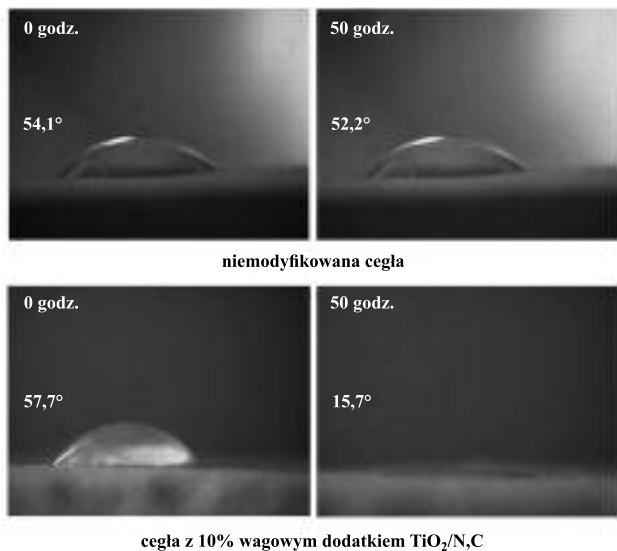
**Fotoaktywność modyfikowanych cegieł.** Do badań fotokatalizacyjnej aktywności cegieł wybrano kwas oleinowy znajdujący się



**Fot. 2. Płytki gipsowa i płytki gipsowa z dodatkiem 10% wag. TiO<sub>2</sub> oraz modyfikowana węglem i azotem TiO<sub>2</sub> otrzymanym w temperaturze 100°C, po naniesieniu barwnika na powierzchnię oraz po 1, 5 i 20 h naświetlania promieniowaniem UV-Vis** [Fot. K. Zajac]

*Photo 2. Photographs of gypsum plate and gypsum plate with addition of 10%wt of carbon and nitrogen modified TiO<sub>2</sub> obtained at 100°C, after dye drift and after 1, 5 and 20 h of UV-Vis irradiation*

w tłuszczach, głównie w oliwie z oliwek i tranie. Na powierzchni badanych materiałów naniesiono kroplę tłuszczu o objętości 50 µl, w wyniku czego utworzyła się „plama”. Następnie naniesiono na nią kroplę wody i zmierzono kąt zwilżania. W związku z tym, że tłuszcze są hydrofobowe, woda ma mały kontakt z tą powierzchnią, a więc kąt pomiędzy kroplą a powierzchnią cegły jest duży, co widać na fotografii 3. Po naniesieniu kropli wody na powierzchnię cegły kąt zwilżania wynosi 54,1 – 57,7°. Następnie powierzchnia cegieł była naświetlana promieniowaniem UV-Vis. Tym razem źródłem promieniowania było również 6 lamp UV-Vis o parametrach jak przy badaniu płytek gipsowych. Po 50 h naświetlania „plamy” z tłuszczu naniesiono ponownie na powierzchnię cegieł kroplę wody. W przypadku niemodyfikowanych cegieł nie ma żadnych istotnych zmian (fotografia 3). Kąt zwilżania jest nadal duży i wynosi 52,2°. Istotną zmianę można zauważyć, gdy naniesiono kroplę wody na „plamę” z tłuszczu na powierzchni cegły modyfikowanej. Wartość kąta zwilżania kropli wody zmniejszyła się do 15,7°, co zna-



**Fot. 3. Kropla wody na powierzchni kwasu oleinowego naniesionego na powierzchnię niemodyfikowanej cegły i cegły z dodatkiem fotokatalizatora TiO<sub>2</sub>/N,C w ilości 10% wag. zaraz po naniesieniu i ponownie po 50 h naświetlania powierzchni cegieł promieniowaniem UV-Vis** [Fot. J. Zatorska]

*Photo 3. Photographs of a drop of water placed on the oleic acid drift on a surface of unmodified brick and brick with addition of 10%wt of photocatalyst TiO<sub>2</sub>/N,C, at once after drift and after 50 h of UV-Vis irradiation*

czy, że obecny na powierzchni cegły kwas oleinowy uległ rozłożeniu. Szczegółowe informacje w artykule wysłanym do czasopisma Materials Research Bulletin [10].

## Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano wiele fotokatalizatorów modyfikowanych węglem i azotem. Źródłem węgla były różne alkohole (metanol, etanol, izopropanol), zaś źródłem azotu gazowy amoniak. Temperatura, w której modyfikowano ditlenek tytanu, wynosiła 100, 300 i 600°C. Wytworzone wyroby budowlane, takie jak płytki betonowe, płytki gipsowe i cegły, zawierały 1, 5, 10 i 20% wag. modyfikowanych katalizatorów. **Najlepsze właściwości fotokatalityczne uzyskano w przypadku:**

- płytek betonowych zawierających TiO<sub>2</sub>-N,C w ilości 10% wag.; źródłem węgla był metanol, natomiast źródłem azotu gazowy amoniak, a temperatura modyfikacji wynosiła 300 °C;
- płytek gipsowych zawierających TiO<sub>2</sub>-N,C w ilości 10% wag.; źródłem węgla był etanol, natomiast źródłem azotu gazowy amoniak, a temperatura modyfikacji wynosiła 100 °C;
- cegieł zawierających TiO<sub>2</sub>-N,C w ilości 10% wag.; źródłem węgla był metanol, natomiast źródłem azotu gazowy amoniak, a temperatura modyfikacji wynosiła 100 °C.

Warto podkreślić, iż otrzymane w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska fotokatalizatory nadały wyrobom budowlanym lepsze właściwości fotokatalityczne niż powszechnie stosowane ditlenki tytanu.

*Składam podziękowania Narodowemu Centrum Badań i Rozwoju za finansowanie badań w ramach programu LIDER III (Lider/14/30/L-3/11/NCBIR/2012).*

## Literatura

- [1] Li F., Li Q., Kim H., Spray deposition of electrospun TiO<sub>2</sub> nanoparticles with self-cleaning and transparent properties onto glass, Appl. Surf. Sci. 276 (2013) 390 – 396.
- [2] Shi J., Yang E., Non-UV Driven Self-Cleaning and Anti-Fogging Glasses Prepared by Ultrasonic Nebulization of TiO<sub>2</sub> Hydrosol Adv. Mater. Research 549 (2012) 674 – 678.
- [3] Smits M., Chan Ch., Tytgat T., Craeye B., Costarramone N., Lacombe S., Lenaerts S., Photocatalytic degradation of soot deposition: Self-cleaning effect on titanium dioxide coated cementitious materials, Chemical Engineering Journal, 222 (2013) 411 – 418.
- [4] Maury-Ramirez A., de Muynck W., Stevens R., Demeestere K., De Belie N., Titanium dioxide based strategies to prevent algal fouling on cementitious materials, Cement and Concrete Composites, 36 (2013) 93 – 103.
- [5] Graziani L., Quagliarini E., Osimani A., Aquilanti L., Clementi F., Yéprémian C., Lariccia V., Amoroso S., D’Orazio M., Evaluation of inhibitory effect of TiO<sub>2</sub> nanocoatings against microalgal growth on clay brick facades under weak UV exposure conditions, Building and Environment, 64 (2013) 38 – 46.
- [6] Feng L. C., The study on mechanical properties and microstructure of cement paste with nano-TiO<sub>2</sub>, Advanced Materials Research, 629 (2012) 477 – 481.
- [7] Nazari A., Riahi S., Wpływ nanocząstek TiO<sub>2</sub> na właściwości samozagęszczającego się betonu, Cement, Wapno, Beton 3 (2011) 167 – 181.
- [8] Janus M., Zatorska J., Czyżewski A., Bubacz K., Kusiak-Nejman E., Morawski A. W., Self-cleaning properties of cement plaster loaded with N, C-modified TiO<sub>2</sub> Photocatalysts, Applied Surface Science, 330, 2015, 200 – 206.
- [9] Janus M., Bubacz K., Zatorska J., Kusiak-Nejman E., Czyżewski A., Morawski A. W., Preliminary Studies of photocatalytic activity of gypsum plaster containing TiO<sub>2</sub> co-modified with nitrogen and carbon, Polish Journal of Chemical Technology, w druku.
- [10] Janus M., Zatorska J., Zajac K., Kusiak-Nejman E., Czyżewski A., Morawski A. W., Development of Clay bricks by implementing of N- and/or C-modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Insight into self-cleaning properties towards fatty contaminant, wysłane do Materials Research Bulletin.

Otrzymano 04.05.2015 r.