

文章编号:1007-9629(2024)07-0659-08

SiO₂@N-TiO₂光催化剂对水泥表层改性研究

刘绍锐¹, 刘春平², 王丹¹, 程新^{1,*}

(1. 济南大学 建筑材料制备与测试技术重点实验室, 山东 济南 250000;

2. 山东华邦建设集团有限公司, 山东 济南 250000)

摘要:为解决 TiO₂ 喷涂于水泥基材料表面时与水泥基材料表面结合不紧密等问题,通过改变尿素的掺加顺序、掺量以及反应温度,设计并合成了不同的 SiO₂@N-TiO₂ 光催化样品,并且研究了其对目标污染物(氮氧化物(NO_x)和罗丹明 B(RhB))的降解效果.结果表明:在 55 °C 掺加尿素后的 SiO₂@N-TiO₂ 光催化样品对 NO_x 的降解效率可达 68%,较未掺尿素的 SiO₂@TiO₂ 光催化样品提高了 278%;对 RhB 的降解率可达 38%,较 SiO₂@TiO₂ 有小幅提升;SiO₂@N-TiO₂ 光催化剂喷涂到水泥基材料表面之后,对 NO_x 的降解率降低较少,证明其与水泥基材料表面具有良好的耦合能力.

关键词:水泥;光催化;二氧化钛;二氧化硅;掺杂

中图分类号:TU52

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.07.012

Modification of Cement Surface Layer by SiO₂@N-TiO₂ Photocatalyst

LIU Shaorui¹, LIU Chunping², WANG Dan¹, CHENG Xin^{1,*}

(1. Key Laboratory of Building Materials Preparation and Testing Technology, University of Jinan, Jinan 250000, China; 2. Shandong Winbond Construction Group, Jinan 250000, China)

Abstract: To solve the problem of TiO₂ can not be tightly bonded with the surface of cement-based material, different photocatalytic materials(SiO₂@N-TiO₂) were designed and synthesized by changing the addition order and amount of urea and the reaction temperature. Their degradation effects on the target pollutants(NO_x and rhodamine B) were studied. The results show that the degradation efficiency of NO_x in the sample after adding urea at 55 °C can reach 68%, which is 278% higher than that of the unmodified sample(SiO₂@TiO₂). The degradation rate of rhodamine B can reach 38%, which is a little higher than that of SiO₂@TiO₂. It still has good degradation efficiency for NO_x after being applied to the surface of cement-based materials, which proves that the photocatalyst has good coupling ability with the cement surface.

Key words: cement; photocatalysis; titanium dioxide; silicon dioxide; doping

随着环境污染的日益严重,全世界每年约有 420 万人死于环境污染^[1-2].如何除去环境中的污染物,降低环境对人体的危害是目前科学家们关注的焦点所在.

TiO₂作为一种光催化剂,可以在光照激发下发生氧化-还原反应,去除诸如罗丹明 B(RhB)及氮氧

化物(NO_x)等污染物^[3-7].虽然 TiO₂是一种优良的光催化剂,但是因为其禁带宽度较大^[8],不容易被可见光激发,难以进行实际应用.因此,近年来很多科学家利用掺杂金属原子或者非金属原子的方式^[9-12],使原子进入 TiO₂的晶格内,以降低其禁带宽度. Khannyra 等^[13]通过掺杂 N 元素使改性 TiO₂的吸收光

收稿日期:2023-10-15; 修订日期:2023-11-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U22A20126);济南市“一事一议”顶尖人才项目;泰山学者攀登计划;博士后创新项目专项类别(SDCX-ZG-202203050)

第一作者:刘绍锐(2000—),男,山东泰安人,济南大学硕士生.E-mail:1057760161@qq.com

通讯作者:程新(1963—),男,山东青岛人,济南大学教授,博士生导师,博士.E-mail:chengxin@ujn.edu.cn

向可见光方向移动,在将其应用于砂浆基体时获得了良好的光催化性能。

虽然 TiO_2 具有比较好的光催化性能,但是其应用时需要较大的负载载体.水泥基材料巨大的比表面积使其可以作为光催化剂的载体^[14-15].具体负载方式分为内掺法^[16-18]和表面涂覆法^[19-20].胡力群等^[21]在水泥混凝土路面进行 TiO_2 涂敷,因为 TiO_2 与水泥基体并不发生反应,这会导致磨损情况下的光催化效果下降.为解决这一问题,许多学者将 TiO_2 与 SiO_2 进行复合^[22-24],得到 $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 材料,借助 SiO_2 可以与水泥水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生火山灰反应^[25],进而促进光催化剂对水泥基体的黏附,同时密实基体,提高基体自身的强度.Wang 等^[26]合成了 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 材料并将其喷涂于水泥基样品的表面,发现在紫外光照射 180 min 后,样品对 RhB 的去除率可达 67%,同时对基体的黏附能力大大增加,获得了比较好的效果。

本文采用溶胶-凝胶法合成了 $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 复合材料,提高了 TiO_2 对水泥基体的黏附能力,并对获得的材料进行 N 元素掺杂,得到了 $\text{SiO}_2@\text{N-TiO}_2$ 光催化材料并将其喷涂于水泥基材料表面,测试其对 NO_x 及 RhB 的分解能力,以期获得在可见光波长下性能稳定的光催化材料。

1 试验

1.1 原材料

$\text{SiO}_2@\text{N-TiO}_2$ 光催化材料制备所需要的试剂:正硅酸四乙酯 (TEOS)、钛酸四丁酯 (TBOT)、无水乙醇和尿素 ($\text{CN}_2\text{H}_4\text{O}$) 均来自国药集团化学试剂有限公司,冰醋酸 (CH_3COOH)、RhB 和氨水来自天津富宇精细化工有限公司.以上药品均为分析纯,二次水由制水机制备。

水泥采用阿尔博波兰特有限公司生产的 P·W 52.5 白色硅酸盐水泥,其化学组成(质量分数,文中涉及的组成、水胶比除特别说明外均为质量分数或质量比)如表 1 所示.水泥净浆拌和水为自来水。

表 1 水泥的化学组成

Table 1 Chemical composition (by mass) of cement

Unit: %						
CaO	Fe_2O_3	SiO_2	SO_3	MgO	Na_2O	K_2O
64.900	2.400	20.700	4.100	1.600	0.369	0.216

1.2 样品制备

本文通过溶胶-凝胶法合成 $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 复合材料,之后通过改变尿素的掺量及掺加方式,制备出适用于可见光波长下的具有良好光催化性能的

$\text{SiO}_2@\text{N-TiO}_2$ 光催化剂。

1.2.1 $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 复合材料的制备

首先,将氨水、无水乙醇和 TEOS 按 1:10:1 的体积比进行混合,分别在常温和 55 °C 条件下搅拌 6 h;随后,滴加冰醋酸将混合液的 PH 值调为 7;最后,将 TBOT 加入混合溶液并搅拌 6 h,再将获得的溶液离心并放入真空烘干机中在 100 °C 下烘干 12 h,即获得 $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 复合材料。

1.2.2 $\text{SiO}_2@\text{N-TiO}_2$ 复合材料的制备

采用改变尿素的加入顺序,获得 2 种 $\text{SiO}_2@\text{N-TiO}_2$ 光催化剂:第 1 种方法为将尿素在溶液中加入;第 2 种为将尿素在煅烧过程中加入。

1.2.2.1 溶液中 N 元素的掺杂

首先,按照 1.2.1 中获得 $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 复合材料质量的 0%、5%、10%、15%、20% 掺加尿素,搅拌 6 h 并将获得的混合液离心并放入烘箱,在 100 °C 下烘干 12 h;然后,将获得的粉末样品进行研磨后置于瓷舟中,并放入马弗炉,以 10 °C/min 的速率升温至 550 °C,保温 2 h 后冷却取出.根据反应温度及尿素掺量分别得到室温下合成未掺尿素的 $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 样品 (S-0)、室温下合成且掺加尿素的 $\text{SiO}_2@\text{N-TiO}_2$ 样品 (S-5、S-10、S-15、S-20)、55 °C 下合成未掺加尿素的 $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 样品 (T55-0)、55 °C 下合成且掺加尿素的 $\text{SiO}_2@\text{N-TiO}_2$ 样品 (T55-5、T55-10、T55-15、T55-20).编号中数字分别为反应温度和尿素掺量。

1.2.2.2 煅烧过程中 N 元素的掺杂

首先,将 1.2.1 获得的 $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 复合材料与不同比例的尿素 (0%、5%、10%、15%、20%) 混合并放入研钵研细;然后,将样品放入马弗炉内,以 10 °C/min 的速率升温至 550 °C,保温 2 h 后冷却取出.根据反应温度及尿素掺量的不同,分别获得室温下合成并在煅烧时掺不同比例尿样品 (SD-5、SD-10、SD-15、SD-20) 以及 55 °C 下合成并在煅烧时掺不同比例尿样品 (TD55-5、TD55-10、TD55-15、TD55-20).编号中数字分别为反应温度和尿素掺量。

1.2.3 水泥净浆样品的制备

采用 0.35 的水灰比制备水泥净浆.首先,将水泥与自来水加入到搅拌锅中慢速搅拌 2 min 后,再快速搅拌 2 min;然后,将获得的浆体转移到塑料培养皿 ($\phi 90 \times 15$ mm) 中,置于振动台上振动 1 min,并用刮刀除去表面多余的净浆,放入养护箱中 (21 °C、相对湿度 95%) 养护 1 d 后脱模;最后,将水泥净浆样品放入标准养护室进行养护。

1.3 材料表征

采用Bruker公司生产的D8 ADVANCE型X射线粉末衍射仪(XRD)分析样品的晶相组成。

用ZEISS公司生产的Gemini SEM 360扫描电子显微镜(SEM)观察样品表面形貌并用能谱仪(EDS)对样品进行微区成分分析。

将保存好的粉末样品进行固体漫反射处理,得到数据并进行分析。

1.4 光催化性能测试

1.4.1 NO_x去除测试

采用赛默飞42i型分析仪进行NO_x去除能力的测试。首先,取0.1 g合成样品置于培养皿中,加入无水乙醇进行分散,待干燥后将其放入光反应仪器中,通入N₂直至气流稳定;然后,暗处理5 min,再开灯进行20 min的光照处理,最后关灯再进行5 min的暗处理。将得到的NO浓度(*c*)与初始的NO浓度(*c*₀)相比,即得到残余率(*k*):

$$k=c/c_0 \quad (1)$$

1.4.2 RhB降解测试

选择RhB作为污染物并配置10 mg/L的RhB溶液,之后将50 mg样品充分分散于50 mL RhB溶液中。先对混合溶液进行30 min搅拌处理,随后在无光条件下进行暗处理,开氙灯,模拟光照条件。先开始在10 A电流下保持30 s,后调至8 A并稳定电流,每15 min取样1次,探究RhB的初始浓度及测试后浓度的变化。

1.4.3 水泥基表面RhB降解测试

采用多功能光催化反应仪测试样品对RhB等有机污染物的去除能力。在每块水泥的1个面上选取3个点,用色差仪测定基准,其中一块为对比空白块。首先,取等量样品(0.1 g)放入喷壶,加去离子水后在超声波清洗器中充分分散;接着均匀地喷散在水泥块表面,静置12 h,待样品充分吸收后再喷上80 mg/L的RhB溶液,室温下放置5 h,用色差仪测量色差;最后放进光化学反应仪中暗处理30 min,再开氙灯模拟光源,每隔一段时间用色差仪测量色差并记录。以此为标准,来评估样品在水泥表面上的光催化效果。

1.4.4 水泥基表面雨水冲淋前后对光催化性能的影响测试

提前利用塑料培养皿(φ90×15 mm)进行水泥基体的制作,之后将0.1 g光催化剂溶于5 mL自来水中,并将其喷涂于水泥基体表面,然后置于阴凉处养护2 d。查阅数据得知,济南市2021年平均降水量为1 039.3 mm,按照济南市1 a平均降水量在1 h内,对

附着光催化剂的水泥基材料进行冲淋,模拟雨水冲淋对于水泥基材料表面光催化剂性能的影响,并于冲淋前后对水泥基材料表面光催化剂进行氮氧化物去除能力的测试。

2 结果与分析

2.1 物相分析

图1为T55-10、S-10、SD-15以及TD55-15的XRD图谱。由图1可知:各个样品均合成了结晶性较好的锐钛矿结构TiO₂;宽峰为无定形SiO₂的特征峰,显示有无定形的SiO₂存在于合成的物质内,表明合成了SiO₂@TiO₂复合材料;同时底部列出了锐钛矿相的PDF卡片,通过对其峰位置比对发现,各掺杂尿素样品均较纯TiO₂样品发生了峰位置的偏移且样品TD55-15及SD-15的峰更强,掺杂效果更好,可以确定合成了SiO₂@N-TiO₂光催化材料。

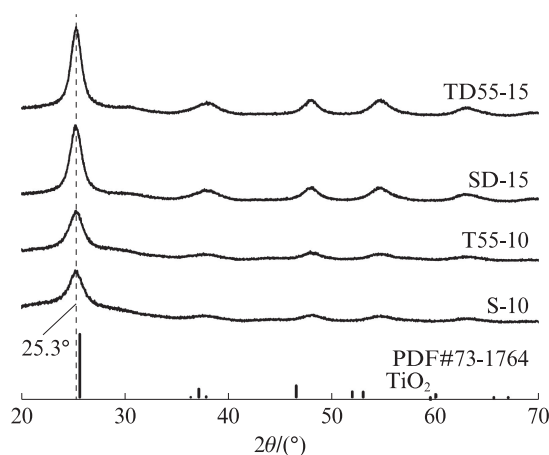


图1 T55-10、S-10、SD-15以及TD55-15的XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of T55-10, S-10, SD-15 and TD55-15

2.2 氮氧化物去除能力的分析

图2为尿素掺量及温度对光催化降解氮氧化物能力的影响。由图2可见:

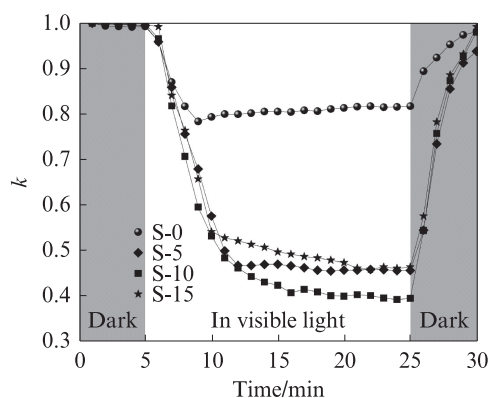
(1)对于在溶液中掺加尿素的2组样品(图2(a)、(b))来说,55℃合成样品的性能相较于室温合成样品并未有明显的提高。掺加尿素后,2组样品均在尿素掺量为10%时获得了最大的氮氧化物去除率,其中55℃合成样品对氮氧化物的去除率可达0.68,较未掺加尿素样品提升了278%;室温合成样品对氮氧化物的去除率可达0.60,较未掺加尿素样品提升了200%。相较于室温合成样品,55℃合成样品的合成温度更高,分子活化性能提高,分子热运动更剧烈,因而掺杂效果更好。同时,掺加尿素样品的性能较未掺加尿素样品均有较大地提升,说明掺加尿素后N

元素进入了晶格内部,改变了样品的晶体结构,使其吸收可见光的效率增加,对样品的光催化性能有较大提升.

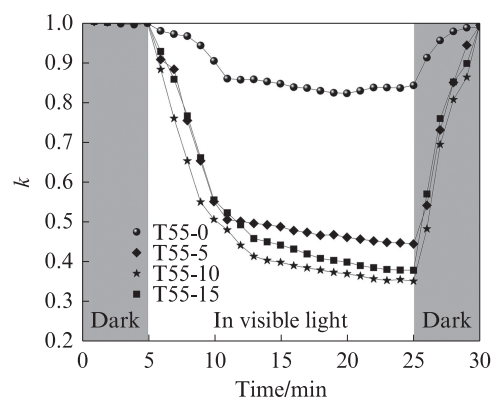
(2)在煅烧过程中加入尿素的室温合成样品(图2(c))对氮氧化物的去除能力均低于在溶液中添加尿素的样品(图2(a)),且其对氮氧化物的去除率随着尿素掺量的增加而提高,最高为SD-15,但其数值远远低于溶液中添加尿素样品对氮氧化物的去除率.究其原因

因,在于煅烧时尿素发生了部分挥发,未能完全掺入.

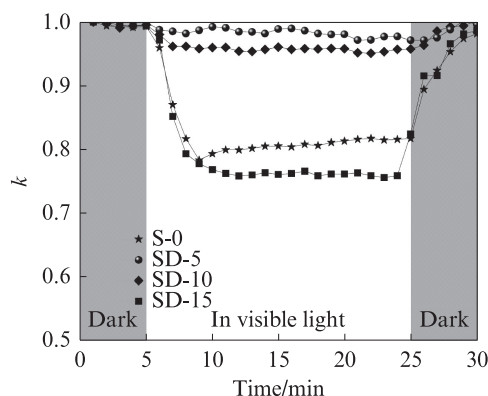
(3)对于在煅烧过程中加入尿素的2组样品(图2(c)、(d))来说,对氮氧化物去除率的最高值均为15%尿素掺量的样品,且样品TD55-15对氮氧化物的去除率高于样品SD-15,为0.30;同时样品SD-5与SD-10对氮氧化物的去除率均低于样品SD-0.55℃合成样品对氮氧化物的去除率均高于室温合成样品,说明煅烧时加入尿素与高温合成的样品结合更好.



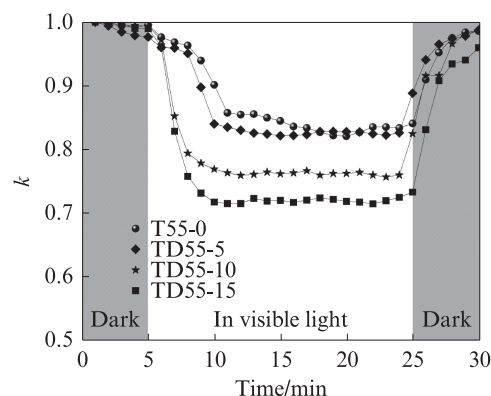
(a) Doped urea at room temperature



(b) Doped urea at 55 °C



(c) Doped urea at room temperature after calcination



(d) Doped urea at 55 °C after calcination

图2 尿素掺量及温度对光催化降解氮氧化物能力的影响

Fig. 2 Effect of urea content and temperature on photocatalytic degradation of nitrogen oxides

2.3 罗丹明B降解测试

图3不同尿素掺量样品对RhB的降解效果.由图3可见:

(1)对于在溶液中添加尿素的2组样品(图3(a)、(b))来说,未添加尿素的样品S-0及T55-0对RhB的去除能力均优于添加尿素的样品,添加尿素后其去除率反而下降,说明溶液中添加尿素样品对RhB的敏感度较低.究其原因,可能是在尿素掺量增大之后,氧原子空位随之增多,进而导致空穴以及电子相互结合,使得光催化能力下降^[27].2组样品在尿素掺量为15%时,对RhB的去除率均为最小.

(2)对于在煅烧过程中加入尿素的2组样品(图3(c)、(d))来说,样品SD-5对RhB的去除率为0.35,样

品SD-10和SD-15对RhB的去除率与未添加尿素样品保持一致;样品TD55-15对RhB的去除率为0.38,较样品TD55-0有小幅提升.这是因为尿素中的N原子进入晶格中取代了部分O原子,提高了催化剂的活性.其余2组不同尿素掺量样品对RhB的去除率均较未掺杂样品TD55-0有不同程度的降低.当尿素掺量相同时,无论是在室温下还是在55℃下,溶液中掺杂样品的效果均不超过煅烧时添加尿素的样品,对RhB的去除率均较差.

2.4 漫反射测试

图4为不同尿素掺量样品的漫反射效果.样品的激发波长为每组样品下降曲线的切线斜率与x轴的交点.由图4可见:

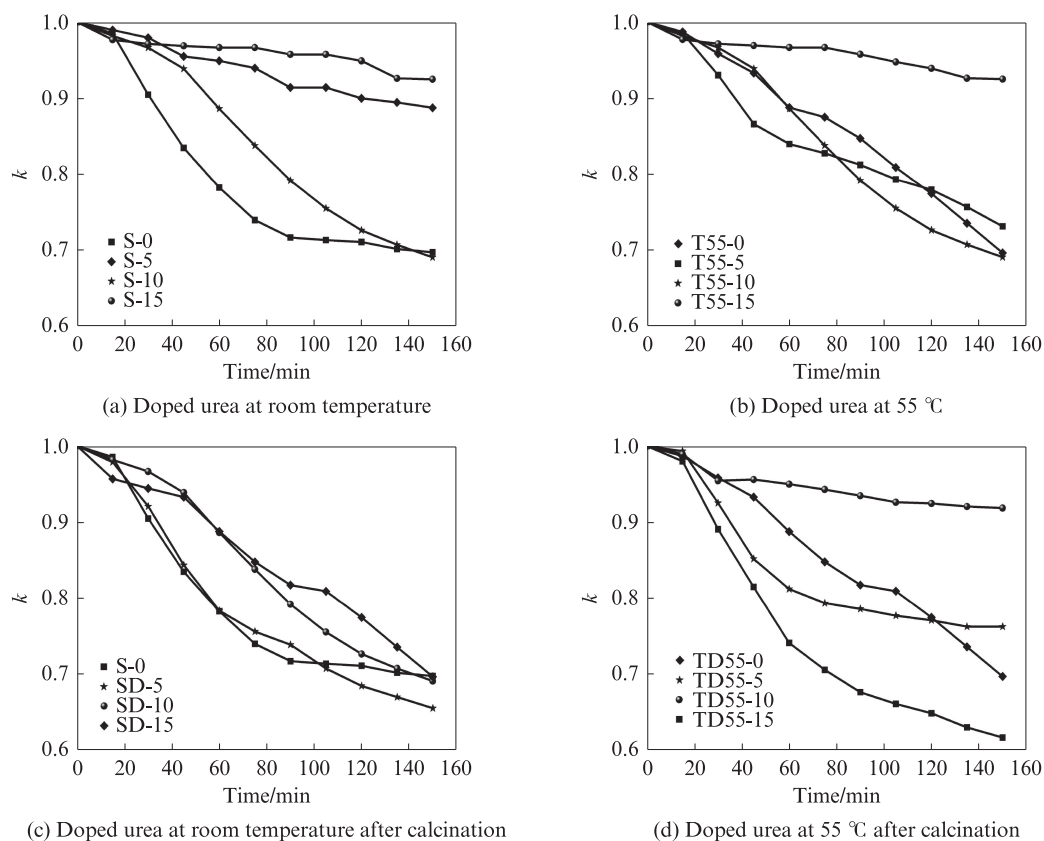


图3 不同尿素掺量样品对RhB的降解效果

Fig. 3 Degradation of RhB by samples with different urea contents

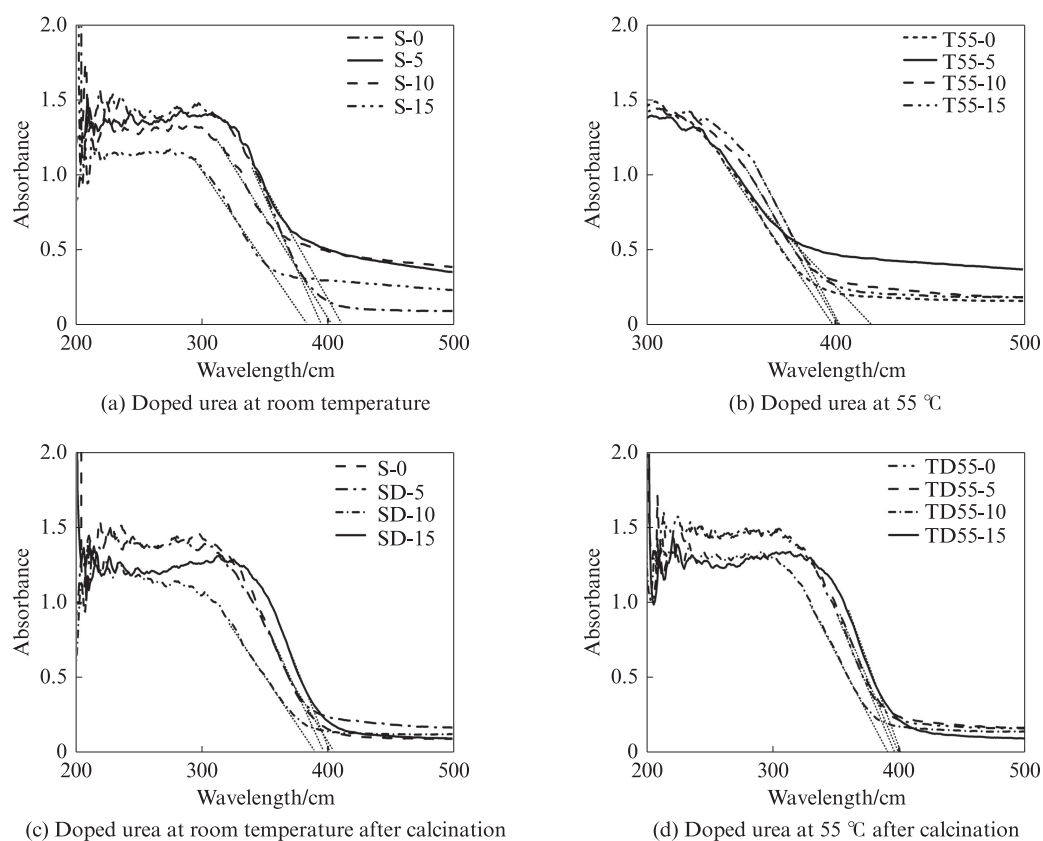


图4 不同尿素掺量样品的漫反射效果

Fig. 4 Diffuse reflection effects of samples with different urea contents

(1)室温合成样品 S-5 的激发波长较长,样品 S-10 和 S-15 的激发波长都要小于样品 S-5,说明二者对可见光的吸收能力更差.

(2)在 55 °C 合成的样品中,掺加尿素样品的激发波长都要比未掺加尿素样品长.其中,样品 T55-5 的激发波长最大,为 420 nm.在图中有一个扬起的部分,说明该样品在更高的波长下有一定的吸光度,即更高的波长下具有一定的光吸收能力,会产生一部分的光催化效果.

(3)室温合成样品 SD-10 的波长明显低于未掺加尿素样品 SD-0,而样品 SD-5 和 SD-15 的激发波长与样品 SD-0 接近.样品 SD-5 的激发波长最大(410 nm),而且在后边既没有趋平,也没有趋于零,仍然具有一定的吸光度.所以,在降解 RhB 时,样品 SD-5 的催化效果相对较好.

(4)样品 TD55-10 的激发波长最短,对应的光催化效果最差.样品 T55-0 和 TD55-5 的激发波长相似.样品 TD55-15 的激发波长最长,对应的光催化效果最好.

2.5 水泥基光催化测试

本文选择了在所有样品中效果最好的 2 组样品进行水泥表面的光催化测试.因为 RhB 本身具有自敏化的作用,所以在氙灯模拟光照条件下,它也会有一定的降解.图 5 为不同样品在水泥基表面降解 RhB 的效果.由图 5 可见:12 h 后空白对照组的去除率为

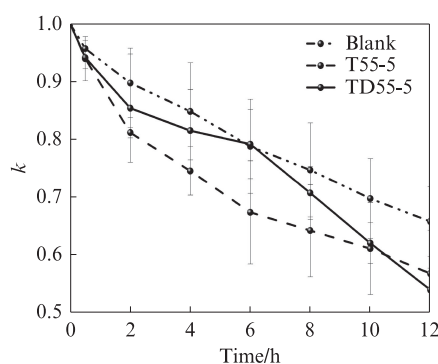


图5 不同样品在水泥基表面降解 RhB 的效果

Fig. 5 Effect of different samples on degradation of RhB on cement-based surface

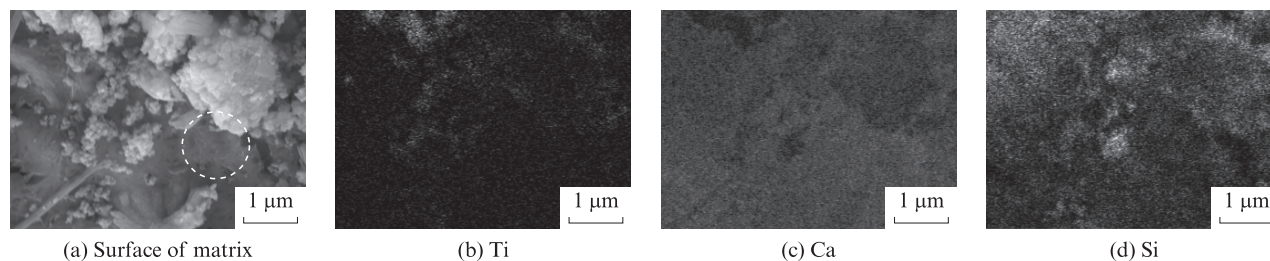


图7 样品 T55-10 喷涂于水泥基材料表面的 SEM 及 EDS 照片

Fig. 7 SEM and EDS images of sample T55-10 sprayed on surface of cementitious materials

0.66, 样品 T55-5 和 TD55-5 的去除率更高,分别为 0.57 和 0.54,表明掺加尿素可以较好地提高样品的去除率.样品 TD55-15 原本的 RhB 去除率可达 0.60,当喷涂到水泥基材料的表面之后,其性能或多或少的有所减弱,但是仍旧具有良好的光催化效果,说明 $\text{SiO}_2\text{@N-TiO}_2$ 是一种可以应用于水泥基表面的具有良好光催化性能的材料.

2.6 水泥基表面雨水冲淋前后对光催化性能影响的测试

图 6 为样品 T55-10 冲淋前后光催化降解氮氧化物的能力.由图 6 可见,未进行喷淋时样品 T55-10 对氮氧化物的去除率可以达到 0.51,进行 1 h 喷淋试验后其对氮氧化物的去除率为 0.38.喷淋后去除率仅降低 25%,说明光催化剂同水泥基材料发生了反应,生成了水化硅酸钙(C-S-H)凝胶等物质,使得光催化剂被固定在水泥基体表面上,改善了光催化剂附着不紧密的问题.

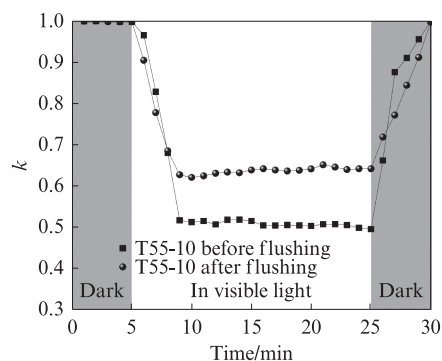


图6 样品 T55-10 冲淋前后光催化降解氮氧化物的能力

Fig. 6 Photocatalytic degradation of sample T55-10 of nitrogen oxides before and after flushing

2.7 显微结构分析

图 7 为样品 T55-10 喷涂于水泥基材料表面的 SEM 及能谱(EDS)图片,SEM 图片中白色物质为样品 T55-10.由图 7 可见:样品 T55-10 与水泥基体表面结合处有少量凝胶状物质生成,可能是样品 T55-10 中的 SiO_2 同水泥表面的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生了火山灰反应,使样品 T55-10 附着于水泥基体上;样品中含有

Ca、Si元素,说明样品 T55-10 中的 SiO₂ 与水泥表面的 Ca(OH)₂ 可能发生了火山灰反应,产生了 C-S-H 凝胶,使得材料与水泥基表面结合更加稳定。

3 结论

(1)通过溶胶-凝胶法合成了 SiO₂@TiO₂ 光催化材料,并通过改变尿素的掺量及掺加方式获得了可以在可见光下具有较好光催化能力的 SiO₂@N-TiO₂ 光催化材料。

(2)样品 T55-10 对氮氧化物的去除效果较好。升高温度对于相同尿素掺量样品的氮氧化物去除率影响不大。掺加尿素样品对氮氧化物的选择性较好;掺加尿素样品对 RhB 的降解提升不大,说明样品对 RhB 的选择性较差。

(3)样品 T55-10 中的 SiO₂ 会同水泥基表面产生的 Ca(OH)₂ 反应生成水化硅酸钙凝胶,使样品同水泥基材料的结合更加紧密,其冲淋前后的氮氧化物去除测试也证明了这一点。

参考文献:

- [1] 张小曳,孙俊英,王亚强,等.我国雾-霾成因及其治理的思考[J].科学通报,2013,58(13):1178-1187.
ZHANG Xiaoye, SUN Junying, WANG Yaqiang, et al. Reflections on the causes and management of fog haze in China [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(13): 1178-1187. (in Chinese)
- [2] 肖飞.氮氧化物的危害及其卫生检测方法研究[J].检验检疫学报,2020,30(2):95-97.
XIAO Fei. Research on the hazards of nitrogen oxides and their hygiene detection methods [J]. Journal of Inspection and Quarantine, 2020, 30(2):95-97. (in Chinese)
- [3] KARAPATI S, GIANNAKOPOULOU T, TODOROVA N, et al. TiO₂ functionalization for efficient NO_x removal in photoactive cement[J]. Applied Surface Science, 2014, 319(1): 29-36.
- [4] LASEK J, YU Y H, WU J C S. Removal of NO_x by photocatalytic processes [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2013, 14(1): 29-52.
- [5] ZHANG L F, KANKI T, SANO N, et al. Development of TiO₂ photocatalyst reaction for water purification[J]. Separation and Purification Technology, 2003, 31(1):105-110.
- [6] SHAYEGAN Z, LEE C S, HAGHIGHAT F. TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase—A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 2408-2439.
- [7] OCHIAI T, FUJISHIMA A. Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2012, 13(4):247-262.
- [8] SCHNEIDER J, MATSUOKA M, TAKEUCHI M, et al. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(19):9919-9986.
- [9] OHNO T, MITSUI T, MATSUMURA M. Photocatalytic activity of S-doped TiO₂ photocatalyst under visible light [J]. Chemistry Letters, 2003, 32(4):364-365.
- [10] 胡明玉,周侠,鄢升,等.硅藻土/泥炭藓基负载 g-C₃N₄-TiO₂ 的光催化调湿性能[J].建筑材料学报,2021,24(6):1234-1241.
HU Mingyu, ZHOU Xia, YAN Sheng, et al. Photocatalytic humidity control performance of g-C₃N₄-TiO₂ supported by diatomaceous earth/sphagnum moss [J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(6):1234-1241. (in Chinese)
- [11] NATARAJAN T S, MOZHIARASI V, TAYADE R J. Nitrogen doped titanium dioxide (N-TiO₂): Synopsis of synthesis methodologies, doping mechanisms, property evaluation and visible light photocatalytic applications[J]. Photochem, 2021, 1(3):371-410.
- [12] PEREZ-NICOLAS M, NAVARRO-BLASCO I, FERNÁNDEZ J M, et al. Atmospheric NO_x removal: Study of cement mortars with iron- and vanadium-doped TiO₂ as visible light-sensitive photocatalysts[J]. Construction and Building Materials, 2017, 149:257-271.
- [13] KHANNYRA S, GIL M L A, ADDOU M, et al. Dye decomposition and air de-pollution performance of TiO₂/SiO₂ and N-TiO₂/SiO₂ photocatalysts coated on Portland cement mortar substrates[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(42):63112-63125.
- [14] GENG Z, XIN M Y, ZHU X T, et al. A new method for preparing photocatalytic cement-based materials and the investigation on properties and mechanism [J]. Journal of Building Engineering, 2021, 35:102080.
- [15] MACPHEE D E, FOLLI A. Photocatalytic concretes—The interface between photocatalysis and cement chemistry [J]. Cement and Concrete Research, 2016, 85:48-54.
- [16] 朱食丰,王功勋,邓静,等.纳米 TiO₂ 分散性对水泥水化和性能的影响[J].建筑材料学报,2022,25(8):843-852.
ZHU Shifeng, WANG Gongxun, DENG Jing, et al. Effect of nano-TiO₂ dispersion on hydration and properties of cement [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(8):843-852. (in Chinese)
- [17] CHEN J, KOU S C, POON C S. Photocatalytic cement-based materials: Comparison of nitrogen oxides and toluene removal potentials and evaluation of self-cleaning performance[J]. Building and Environment, 2011, 46(9):1827-1833.
- [18] SAINI A, ARORA I, RATAN J K. Photo-induced hydrophilicity of micro-sized-TiO₂ based self-cleaning cement [J]. Materials Letters, 2020, 260:126888.
- [19] 廖刚.沸石/TiO₂光催化水泥基材料的降解性能研究[J].硅酸盐通报,2019,38(7):2066-2071.
LIAO Gang. Study on the degradation performance of zeolite/TiO₂ photocatalytic cement-based materials [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(7):2066-2071. (in Chinese)
- [20] BYRNE J A, EGGINS B R, BROWN N M D, et al. Immobilisation of TiO₂ powder for the treatment of polluted water

- [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 17(1/2):25-36.
- [21] 胡力群, 张靖, 杨凤雷. 具有降解 NO 功能的多孔水泥混凝土路面材料研究[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2015, 40(1): 99-105.
- HU Liqun, ZHANG Jing, YANG Fenglei. Research on porous cement concrete pavement materials with NO degradation function [J]. *Journal of Guangxi University (Natural Science)*, 2015, 40(1):99-105. (in Chinese)
- [22] ANDERSON C, BARD A J. An improved photocatalyst of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ prepared by a sol-gel synthesis[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(24):9882-9885.
- [23] SUN J F, CAO X Y, XU Z P, et al. Contribution of core/shell $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanoparticles to the hydration of Portland cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 233:117127.
- [24] KHANNYRA S, MOSQUERA M J, ADDOU M, et al. Cu- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalysts for concrete-based building materials; Self-cleaning and air de-pollution performance [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 313:125419.
- [25] KHALOO A, MOBINI M H, HOSSEINI P. Influence of different types of nano- SiO_2 particles on properties of high-performance concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 113:188-201.
- [26] WANG D, HOU P K, ZHANG L N, et al. Photocatalytic activities and chemically-bonded mechanism of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nanocomposites coated cement-based materials [J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 102:262-268.
- [27] 姚俊, 王潮霞, 付少海, 等. 尿素氮源掺杂二氧化钛对染料可见光脱色的研究[J]. *纺织学报*, 2013, 34(3):66-69.
- YAO Jun, WANG Chaoxia, FU Shaohai, et al. Study on visible light decolorization of dyes using urea nitrogen source doped titanium dioxide[J]. *Journal of Textile Research*, 2013, 34(3): 66-69. (in Chinese)