

文章编号:1007-9629(2026)01-0049-10

基于 $ZnCdS@SiO_2$ -CF 光催化剂的水泥基自清洁涂层性能

李相国^{1,2,3}, 王力放¹, 陶鸿涛¹, 但建明², 吕阳^{1,*}

(1. 武汉理工大学 硅酸盐科学与先进建材全国重点实验室, 湖北 武汉 430070; 2. 石河子大学 化工绿色过程兵团重点实验室, 新疆 石河子 832003; 3. 宁波工程学院 建筑与交通工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 针对建筑外墙自清洁涂层需兼具污染物光催化降解与疏水的双重功能需求, 开发了 $ZnCdS@SiO_2$ -CF 核壳结构复合材料。采用分步离子交换-共沉淀法在常温下制备 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ 半导体, 通过原位水解包覆技术构建 SiO_2 壳层并接枝长碳氟链, 形成具有低表面能修饰的微纳粗糙核壳结构复合材料。结果表明: $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ 具有较大的比表面积; 经正硅酸四乙酯水解包覆 6 h 后, 复合材料具有最高粗糙度且能够有效遏制光生载流子的复合。喷涂结果显示: 16.33 mg/cm^2 的涂覆量使水泥基自清洁涂层兼具超疏水性能、耐酸碱侵蚀性及机械稳定性; 该涂层在可见光照射下对亚甲基蓝的降解率达 79.52% , 是二氧化钛的 2.52 倍。

关键词: 水泥; $ZnCdS$; 自清洁涂层; 核壳结构; 可见光响应; 耐久性

中图分类号: TU52

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2026.01.005

Performance of Cement-Based Self-cleaning Coating Based on $ZnCdS@SiO_2$ -CF Photocatalyst

LI Xiangguo^{1,2,3}, WANG Lifang¹, TAO Hongtao¹, DAN Jianming², LÜ Yang^{1,*}

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. State Key Laboratory Incubation Base for Green Process of Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, China; 3. School of Architecture and Transportation Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, China)

Abstract: To address the demand for building exterior wall self-cleaning coatings to simultaneously possess dual functions of photocatalytic degradation of pollutants and hydrophobicity, a core-shell structured $ZnCdS@SiO_2$ -CF composite was developed. $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ semiconductor was synthesized at room temperature via a stepwise ion exchange-co-precipitation method. Subsequently, a SiO_2 shell was constructed through an in-situ hydrolysis coating technology, and long carbon-fluorine chains were grafted onto the shell, forming a micro-nano rough core-shell composite with low surface energy modification. The results show that $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ exhibits a large specific surface area; after 6 h of hydrolysis coating with tetraethyl orthosilicate, the composite exhibits the highest roughness and can effectively suppress the recombination of photogenerated carriers. Spray test results show that a coating amount of 16.33 mg/cm^2 endows the cement-based self-cleaning coating with superhydrophobicity, acid-base corrosion resistance, and mechanical stability. Under visible light irradiation, the coating still maintains a degradation rate of

收稿日期: 2025-04-08; 修订日期: 2025-05-27

基金项目: 兵团重点科技攻关计划(2023AB013-03); 国家自然科学基金资助项目(52172024)

第一作者: 李相国(1976—), 男, 湖北黄冈人, 武汉理工大学研究员, 博士生导师, 博士。E-mail: lxggroup@163.com

通讯作者: 吕阳(1987—), 男, 湖北武汉人, 武汉理工大学研究员, 硕士生导师, 博士。E-mail: yang.lv@whut.edu.cn

79.52% for methylene blue, which is 2.52 times that of titanium dioxide.

Key words: cement; ZnCdS; self-cleaning coating; core-shell structure; visible light responsive; durability

中国城市化进程加速、城市化率攀升,水泥基材料作为主要建材在城市中广泛分布。然而,大面积暴露的建筑外立面长期受烟雾颗粒物污染,不仅破坏建筑物外观,其浸出的有机化合物还会导致墙体表皮脱落并降低其耐用性^[1]。

针对建筑外表面污染,粉饰材料防护虽常用^[2],但效率低且运维成本高。光催化降解技术经试验证实,具有强氧化性、高处理效率、环保无毒及低成本等优势,是有效环境处理方法^[3-6];且光催化与特殊润湿性协同的自清洁效应,已成为解决建筑污染的绿色途径。如来晓鹏等^[7]在混凝土表面制备单宁酸(TA)/SiO₂疏水涂层,水接触角达148.1°,有效防止了离子侵蚀;Khannyra等^[8]将介孔TiO₂/SiO₂光催化剂喷涂于混凝土基底,紫外光-可见光(UV-vis)照射60 min内亚甲基蓝(MB)去除率达95%;Bai等^[9]在丙烯酸树脂中引入超疏水TiO₂纳米粒子,不仅构筑了超疏水表面还可实现对MB的有效降解。但当前,催化剂效率、涂层疏水性及耐久性等实用问题,限制了水泥基自清洁涂层的应用^[10]。近年来,基于仿生原理的超疏水表面构筑研究进展显著。通过添加高效光催化组分、构建微纳层级粗糙结构及协同低表面能修饰^[11],可有效赋予建筑自清洁功能。

本研究成功开发了ZnCdS@SiO₂-CF复合材料,其壳层SiO₂与内部Zn_{0.5}Cd_{0.5}S以Zn/Cd—O—Si键结合形成核壳结构,既能够通过界面能带调控提升光催化活性,又可借助粗糙度的增加强化疏水性能与耐久性能。基于该材料制备的建筑表面涂层,展现出优异的自清洁性能与耐久性能。同时,本文系统分析了涂层的自清洁机理,以期建筑表面自清洁涂层的工程应用提供理论参考。

1 试验

1.1 原材料

亚甲基蓝(MB)、无水甲醇(MeOH)、氨水和乙醇来自国药集团;2-甲基咪唑(MeIM)、硫代乙酰胺(TAA)、甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(PFDTES)、硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O)、氯化铬(CdCl₂·2.5H₂O)、正硅酸四乙酯(TEOS)和二氧化钛(P25)来自阿拉丁有限公司。以上试剂均为分析纯。

1.2 试样制备

1.2.1 ZnCdS@SiO₂-CF复合材料的制备

Zn_xCd_{1-x}S(*x*为Zn的摩尔分数)的制备:(1)以

1:8的质量比称取Zn(NO₃)₂·6H₂O和MeIM,先溶解在100 mL MeOH中搅拌2 h,随后离心得到反应产物2-甲基咪唑锌盐(ZIF-8)。(2)将ZIF-8分散于圆底烧瓶中(溶剂为体积比1:1的MeOH和去离子水),在磁力搅拌下加入TAA;随后将混合物在40℃下搅拌16 h;最后经离心、干燥得到反应产物ZnS。(3)将ZnS分散于装有60 mL去离子水的圆底烧瓶中,磁力搅拌下加入一定量的Cd(NO₃)₂·4H₂O,40℃下搅拌16 h;随后经离心、干燥得到反应产物ZnCdS。(4)通过调整Cd(NO₃)₂·4H₂O的用量,制备得到不同Zn/Cd比例(摩尔比)的ZnCdS,记为Zn_xCd_{1-x}S。

ZnCdS@SiO₂-CF的制备:(1)将Zn_xCd_{1-x}S加入去离子水和乙醇体积比为1:20的混合溶液中,用超声破碎机以750 W功率超声处理2 min。(2)将上述溶液转移至玻璃瓶中,在800 r/min搅拌速率下加入适量氨水,调节溶液pH值到10~11;缓慢滴加TEOS,并在60℃水浴下搅拌3、6、9 h。(3)收集中间产物ZnCdS@SiO₂备用,不同水解时长产物记为ZnCdS@yhSiO₂(*y*=3、6、9)。(4)将ZnCdS@SiO₂加入去离子水和乙醇体积比为1:20混合溶液中,随后加入PFDTES,常温搅拌4 h后离心干燥,得到ZnCdS@SiO₂-CF复合材料(CF表示SiO₂表面上的接枝长碳氟链)。

1.2.2 水泥基自清洁涂层的制备

在30℃下,开展水泥基ZnCdS@SiO₂-CF自清洁涂层的制备工作。首先,将ZnCdS@SiO₂-CF分散至去离子水和乙醇体积比为1:20的混合溶液中,经机械搅拌使其分散均匀后,加入适量MTMS,继续搅拌1 h。喷涂前,对预先制备的尺寸为35 mm×35 mm×18 mm的水泥试块表面进行处理,先用砂纸打磨以去除表面污染物,露出新的表面;随后,使用连接到空气压缩机的喷枪,将一定量的ZnCdS@SiO₂-CF溶液喷涂到水泥试块表面,喷枪与基材之间的距离设定为20 cm,喷涂时间为3 min;最后,将喷涂好的水泥试块置于50℃的烘箱中干燥1 h,即可得到水泥基ZnCdS@SiO₂-CF自清洁涂层。

1.3 材料表征

本研究运用多种先进仪器对试样展开系列表征分析:采用德国布鲁克D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)检测试样成分与晶型;借助赛默飞Quattro S型扫描电子显微镜(SEM)和FEI-Talos F200S型透

射电子显微镜(TEM)观察试样微观形貌,并利用配备的X-Twin型能谱仪(EDS)检测试样表面元素分布;运用赛默飞Nexsa型X射线光电子能谱仪(XPS)分析试样表面电子价态;使用麦克ASAP 2420型比表面积和孔径分析仪(BET)测定试样比表面积与孔径分布;通过Lambda 750S型紫外可见近红外分光光度计(UV-Vis-NIR)分析试样能带结构;采用爱丁堡FLS-100型稳态/瞬态荧光光谱仪(PL)观察光照下电子与空穴的复合情况;利用UV1800型分光光度计测量664 nm处MB溶液的最大吸光度。

1.4 性能评估

1.4.1 光催化活性评估

选用175 W 氙灯作为光源(光谱范围为320~780 nm),并配备可截止380 nm以下紫外光的滤光片,开展对MB的光催化降解试验,来评估水泥基自清洁涂层在可见光条件下的光催化活性。

具体试验操作如下:将涂覆有自清洁涂层的水泥试块,置于50 mL质量浓度为20 mg/L的MB溶液中;随后在黑暗环境下搅拌30 min,直至达到吸附平衡;开启氙灯后,每隔15 min取出3 mL MB溶液,测试其质量浓度。应用一阶反应模型拟合光催化反应的动力学过程,并计算相应的反应速率常数 k (min^{-1}),计算式为:

$$k = \frac{\ln(\rho_0/\rho_t)}{t} \quad (1)$$

式中: ρ_0 为暗吸附平衡后MB的初始质量浓度,mg/L; ρ_t 为降解 t 时长后MB的质量浓度,mg/L。

1.4.2 表面粗糙度评估

表面分形维数作为一项综合参数,能够涵盖材料表面形态结构的相关信息。已有研究表明,材料表面粗糙度与其三维表面分形维数 D 之间呈正相关关系。基于此,可通过 D 来评估材料的表面粗糙度^[12]。本研究结合材料的微观形貌特征,借助Matlab软件对材料的三维结构进行重建,并基于盒计数法计算材料的三维表面分形维数,相应计算式为:

$$D = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\ln N_n(A)}{\ln 2^n} \quad (2)$$

式中: $N_n(A)$ 为三维形态空间 A 中立方体盒子的最小数量; 2^n 为立方体盒子边长的倒数。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图1为 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 的XRD图谱。由图1可见:(1) $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 的衍射峰与标准卡片PDF#40-0834一致,证明ZnCdS合成成功,这是由于 Cd^{2+} 与 Zn^{2+} 的离

子半径相近,根据Hume-Rothery定律,当组分原子尺寸差小于14%~15%时利于形成高固溶度的固体,且两者电负性相近,更易生成 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 固溶体。(2) $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 的XRD衍射峰随Cd含量增加向低角度偏移,这是由于 Cd^{2+} 半径略大于 Zn^{2+} 。证实本研究制备方法可形成 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 固溶体,而并非简单的物理混合。

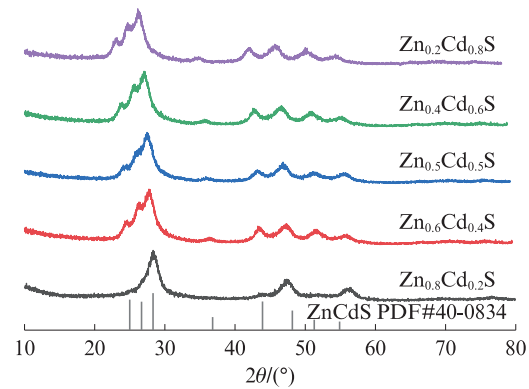


图1 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 的XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$

2.2 微观形貌分析

图2为ZnCdS和ZnCdS@yhSiO₂的SEM照片,表1为对应的三维表面分形维数。结合图2和表1可知:(1)ZnCdS表面被许多SiO₂颗粒均匀覆盖,且未出现微裂缝或界面剥离现象,表明ZnCdS与SiO₂结合牢固。(2)随着水解时间的延长,ZnCdS@yhSiO₂的三维表面分形维数非线性增大,这是由于SiO₂壳层的原位生长显著提高了复合粒子的表面粗糙度。(3)水解3 h时,缩聚反应不完全,ZnCdS@3hSiO₂的三维表面分形维数为2.338 6;水解6 h时,ZnCdS@6hSiO₂的三维表面分形维数为2.364 1,表面粗糙度最大;水解9 h时,ZnCdS@3hSiO₂的三维表面分形维数为2.340 0。此现象成因如下:随着水解时间的延长,生成的SiO₂逐步包覆于ZnCdS颗粒表面,显著提升微球表面粗糙度;而过量SiO₂会填充表面原有空缺,使表面趋于平滑。

图3为ZnCdS@6hSiO₂复合材料的TEM照片及EDS元素面分布。由图3可见:(1)ZnCdS@6hSiO₂复合材料核壳对比度显著,内核区域因Zn/Cd/S等高原子序数元素(Zn:30、Cd:48、S:16),对入射电子的散射作用强,故呈深色衬度;外壳层为低原子序数元素(Si:14、O:8)构成的SiO₂,电子穿透性强,因此呈现明亮环状结构,二者共同构成典型的核壳界面特征(图3(a))。(2)Zn、Cd、S和Si均匀分布于ZnCdS@6hSiO₂微球内,证实SiO₂已包覆于ZnCdS表面,形成完整壳层结构(图3(b))。

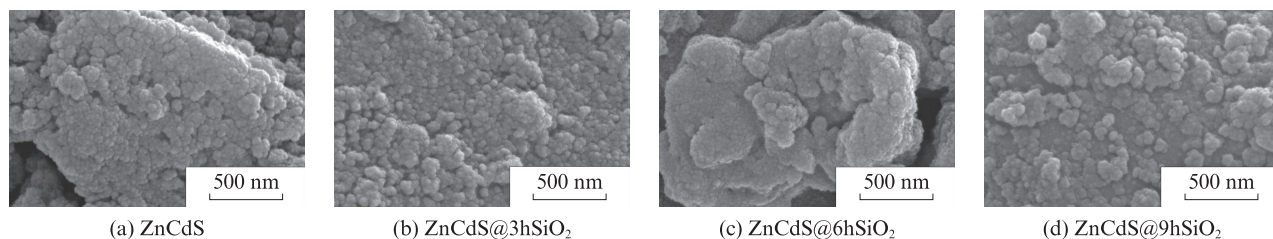


图2 ZnCdS和ZnCdS@yhSiO₂的SEM照片
Fig. 2 SEM images of ZnCdS and ZnCdS@yhSiO₂

表1 ZnCdS和ZnCdS@yhSiO₂的三维表面分形维数
Table 1 3D surface fractal dimensions of ZnCdS and ZnCdS@yhSiO₂

ZnCdS	ZnCdS@3hSiO ₂	ZnCdS@6hSiO ₂	ZnCdS@9hSiO ₂
2.334 7	2.338 6	2.364 1	2.340 0

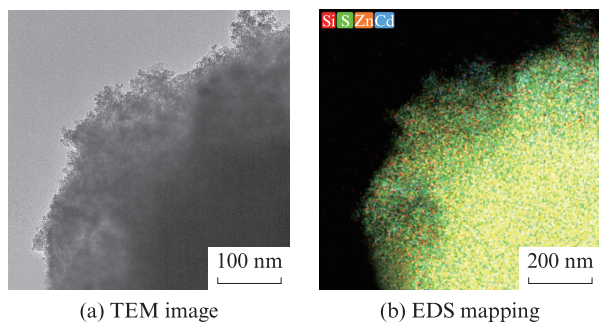


图3 ZnCdS@6hSiO₂的TEM照片和EDS元素面分布
Fig. 3 TEM images and EDS mapping of ZnCdS@6hSiO₂

2.3 XPS分析

图4为ZnCdS和ZnCdS@6hSiO₂-CF的XPS光谱。

由图4(a)可见:ZnCdS@6hSiO₂-CF含有Cd、Zn、Si、O、F、C和S元素。

由图4(b)~(c)可见:(1)ZnCdS在约1 022.10、1 045.18 eV处的2个峰,分别对应Zn 2p_{3/2}和Zn 2p_{1/2}特征峰^[13];ZnCdS@6hSiO₂-CF的Zn 2p谱中,出现结合能较高(1 024.60、1 047.40 eV)的特征峰,这是包裹SiO₂时生成Zn—O—Si键^[14]所致。(2)ZnCdS在约405.29、411.94 eV处出现Cd 3d_{5/2}和Cd 3d_{3/2}2个特征峰^[15],在406.71、413.23 eV处观察到肩峰,这是合成中的轻微氧化所致^[16];ZnCdS@6hSiO₂-CF的Cd 3d谱中,肩峰偏移至407.95、414.67 eV处,可能是形成了Cd—O—Si键^[17]。

由图4(d)~(g)可见:(1)ZnCdS@6hSiO₂-CF中存在SiO₂; (2)532.16 eV处峰验证了Si 2p光谱中的O—Si—O键,532.93 eV处峰证实了Zn 2p和Cd 3d光谱中的Zn—O—Si键和Cd—O—Si键;(3)162.92、161.48 eV处的2个特征峰分别对应S 2p_{1/2}和S 2p_{3/2},表明S以S²⁻形式存在;165.04 eV处峰归因于表面氧

化的硫物种^[18]; (4)688.92、687.16 eV处的2个特征峰分别对应—CF₂和—CF₃基团,表明碳氟链已成功接枝到ZnCdS@SiO₂表面。

2.4 微观结构与光电性能分析

Zn_xCd_{1-x}S的氮气吸附-脱附曲线及孔径分布结果如图5所示。由图5可见:(1)在相对压力(p/p_0) 0.45~1.00的中高压范围内,Zn_xCd_{1-x}S的氮气吸附-脱附曲线呈现窄回滞环,其等温线类型归属于IV型,这表明该材料的粒子存在介孔结构;Zn/Cd比例不同的Zn_xCd_{1-x}S材料在高压区域($p/p_0 > 0.8$)的吸附量存在差异,其中Zn_{0.5}Cd_{0.5}S的吸附量最高,表明该组分材料具有较大的孔容和比表面积。(2)Zn_{0.5}Cd_{0.5}S在介孔区域(孔径 $D=2\sim 5$ nm)内具有丰富的孔结构和较高的孔体积。由于Cd²⁺的离子半径大于Zn²⁺,ZnCdS晶格产生晶格膨胀效应,进而导致其比表面积和孔容增加。然而,当Cd²⁺含量(摩尔比)超过50%时,体系中会生成更多单一的CdS纳米颗粒;这些颗粒会沉积在ZnS颗粒表面或嵌入材料孔道中,最终导致材料的比表面积和孔体积降低。研究表明^[19],较大的比表面积不仅可为多相催化剂表面反应物的吸附提供更多活性位点,还能缩短电荷载流子的传输距离,从而有效提升催化反应效率。因此,Zn_{0.5}Cd_{0.5}S材料因兼具高比表面积(131.318 1 m²/g)和介孔结构,展现出显著提升多相反应的催化活性能力,以及实现自身功能化改性的潜力。基于上述优势,本研究后续将默认以Zn_{0.5}Cd_{0.5}S为研究对象。

图6为ZnCdS和ZnCdS@yhSiO₂-CF的紫外-可见光光谱、能带图、光致发光(PL)光谱及荧光寿命光谱。

由图6(a)可见:(1)在波长(λ)处于200~500 nm范围内,各试样均表现出显著的光吸收行为。此波长范围主要对应紫外光区域,表明该类材料在紫外光区域具有较强的吸收能力。(2)相较于未包裹试样,经SiO₂包裹处理后,试样吸收边均出现不同程度的蓝移现象。

由图6(b)可见,ZnCdS、ZnCdS@3hSiO₂-CF、ZnCdS@6hSiO₂-CF和ZnCdS@9hSiO₂-CF的禁带宽

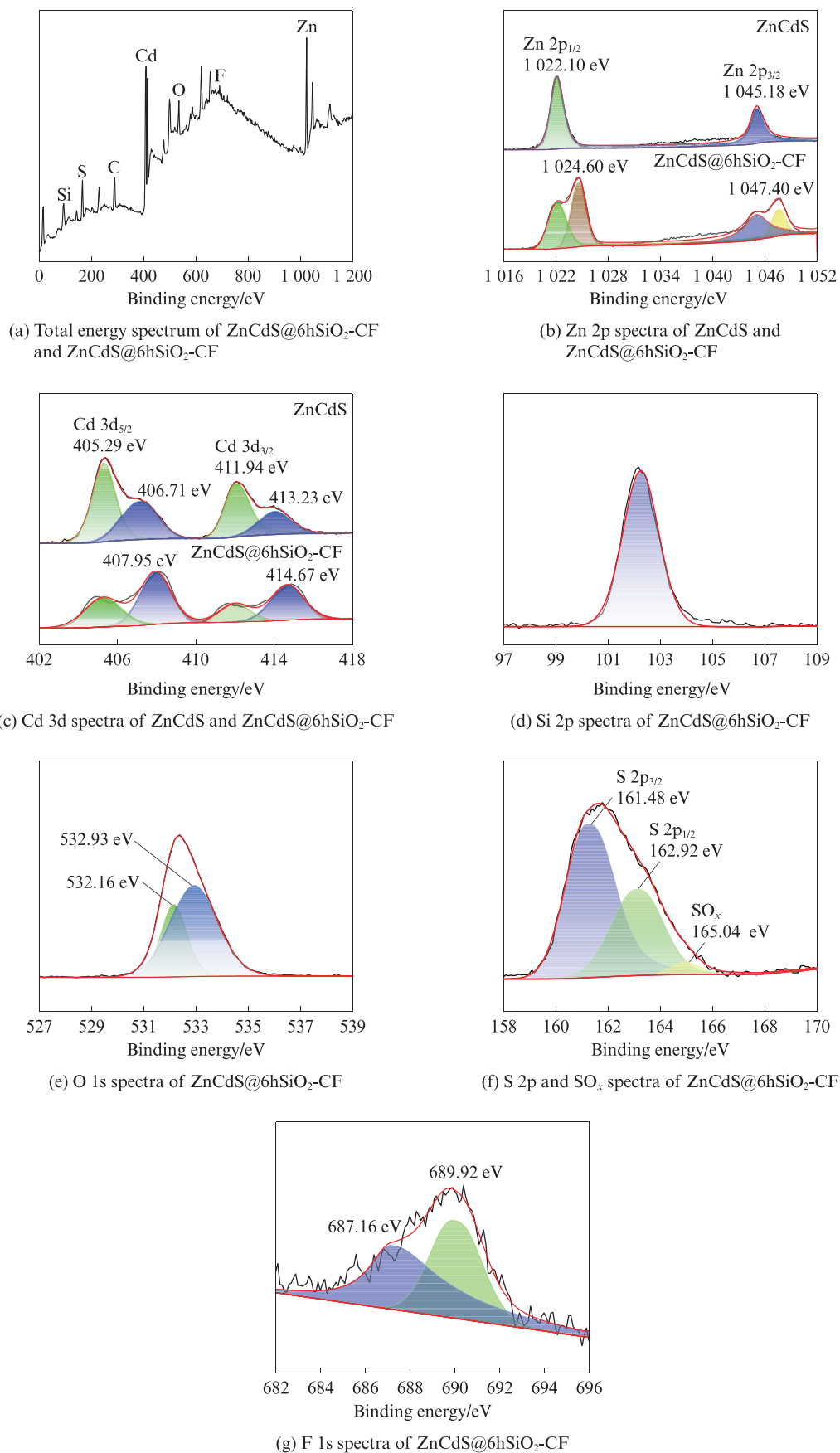
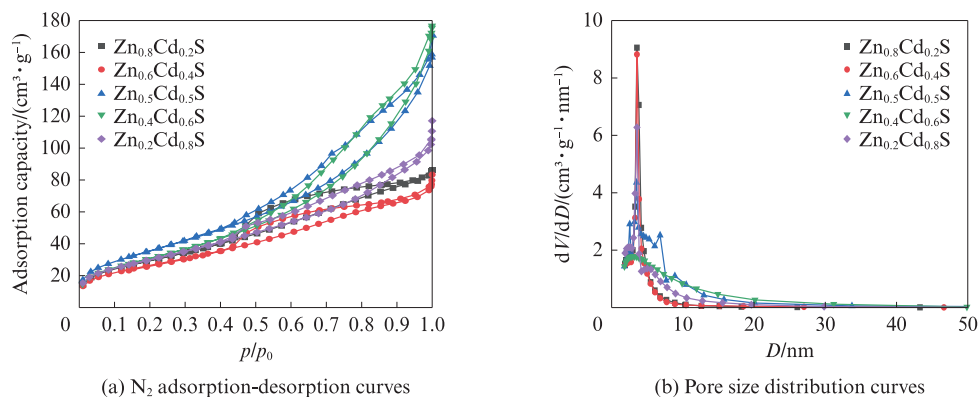
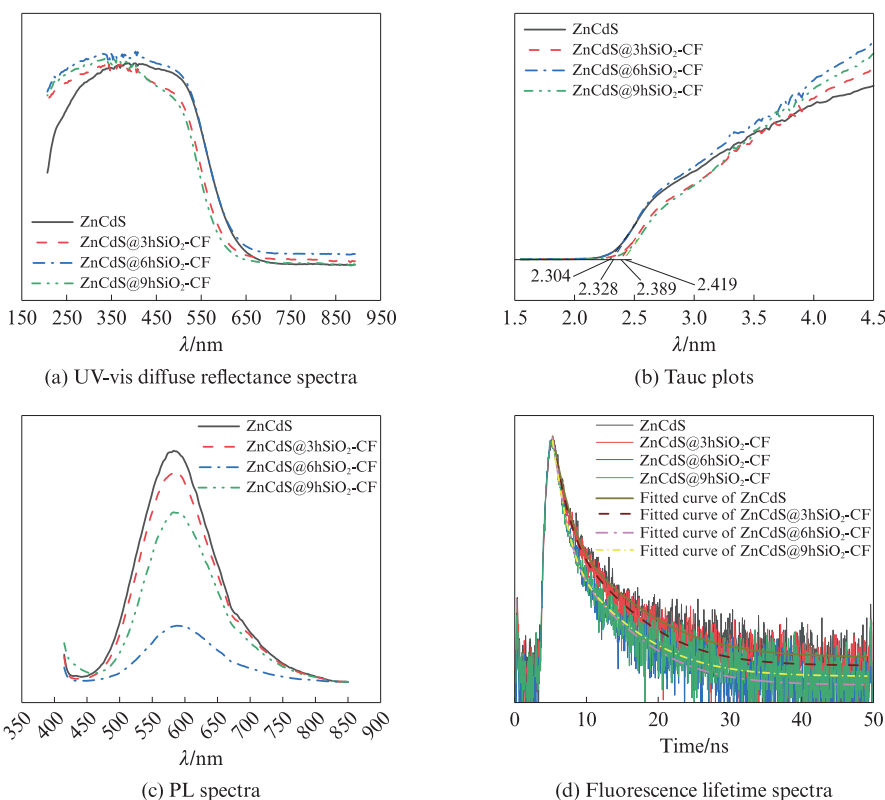


图4 ZnCdS和ZnCdS@6hSiO₂-CF的XPS光谱
 Fig. 4 XPS spectra of ZnCdS and ZnCdS@6hSiO₂-CF

图5 $Zn_xCd_{1-x}S$ 的氮气吸附-脱附曲线及孔径分布曲线Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption curves and pore size distributions curves of $Zn_xCd_{1-x}S$ 图6 $ZnCdS$ 和 $ZnCdS@ySiO_2-CF$ 的紫外-可见漫反射光谱、能带图、PL 光谱及荧光寿命光谱Fig. 6 UV-vis diffuse reflectance spectra, tauc plots, PL spectra, and fluorescence lifetime spectra of $ZnCdS$ and $ZnCdS@ySiO_2-CF$

度分别为 2.304、2.328、2.389、2.419 eV。这表明 $ZnCdS$ 与 SiO_2 偶联后带隙增宽,其原因是 $Zn/Cd-Si-O$ 键界面处的强耦合效应,进一步说明, SiO_2 包覆可有效调节 $ZnCdS$ 的能带结构,而该强界面耦合效应通过局域电荷重排,显著降低了光生载流子的复合概率。

此结论与 PL 光谱(图 6(c))高度吻合: $ZnCdS@6hSiO_2-CF$ 的光致发光强度最低,表明其非辐射复合路径被有效抑制。进一步结合荧光寿命光谱(图 6(d))分析可知, $ZnCdS$ 、 $ZnCdS@3hSiO_2-CF$ 、 $ZnCdS@6hSiO_2-CF$ 和 $ZnCdS@9hSiO_2-CF$ 的平均荧

光寿命分别为 4.537、4.176、3.823、4.036 ns。其中, $ZnCdS@6hSiO_2-CF$ 的寿命最短,这一结果证实 $ZnCdS$ 与 SiO_2 界面间存在高效的电荷转移过程——电荷快速转移会减少光生载流子复合,进而缩短荧光寿命。该结果为 SiO_2 包覆增强 $ZnCdS$ 光催化性能的作用机制提供了直接试验证据。

2.5 水泥基自清洁涂层的自清洁性能评估

2.5.1 自清洁涂层光催化活性评估

鉴于 $ZnCdS@6hSiO_2-CF$ 具有最优光催化特性,后续应用研究中默认将其作为研究对象。图 7 展示了 $ZnCdS@SiO_2-CF$ 的单位面积涂覆量对光催

化降解率和反应速率常数的影响,同时列出涂覆量为 16.33 mg/cm² 的 P25 光催化特性曲线,用于与 ZnCdS@SiO₂-CF 进行对比。由图 7 可见:(1)当涂覆量不大于 16.33 mg/cm² 时,光催化降解率随 ZnCdS@SiO₂-CF 涂覆量增多而提高;当 ZnCdS@SiO₂-CF 涂覆量达到 16.33 mg/cm² 时,降解率最高可达 79.52%。(2)16.33 mg/cm² 涂覆量下,ZnCdS@SiO₂-CF 反应速率常数($k=0.01272\text{ min}^{-1}$)是 P25 反应速率常数($k=0.00300\text{ min}^{-1}$)的 4.24 倍。

为模拟不同天气条件下的自清洁效果,设置了可见光谱(云雾天气,380 nm ≤ λ ≤ 780 nm)和全光谱(正常天气,320 nm ≤ λ ≤ 780 nm)两种光照环境。图 8 展示了涂覆量为 16.33 mg/cm² 时,ZnCdS@SiO₂-CF 与 P25 在不同光照环境下的催化性能。由图 8 可见:(1)辐射光谱范围对 ZnCdS@SiO₂-CF 的影响不大,在最终降解率(可见光组为 79.52%,全光谱组为 80.10%)

和反应速率常数(可见光组 $k=0.01272\text{ min}^{-1}$,全光谱组 $k=0.01407\text{ min}^{-1}$)两个表征参数来看,效果相当。(2)P25 的 2 组试验结果发生了一定程度上的变化,全光谱组的最终降解率(50.00%)是可见光组(31.53%)的 1.59 倍,反应速率常数(全光谱组 $k=0.00551\text{ min}^{-1}$,可见光组 $k=0.00300\text{ min}^{-1}$)是可见光组的 1.84 倍。这种差异与 ZnCdS@SiO₂-CF 和 P25 的带隙宽度有关,本试验合成的 ZnCdS@SiO₂-CF 带隙宽度仅为 2.389 eV,而 P25 带隙宽度为 3.060 eV。根据带隙能量与波长的转换公式,推导出 ZnCdS@SiO₂-CF 的光激发波长 λ ≤ 520 nm,涵盖了大部分可见光,而 P25 的光激发波长 λ ≤ 406 nm,主要集中在紫外光区域。因此 ZnCdS@SiO₂-CF 在不同光照环境下的光催化效率变化不大,而 P25 的光催化效率随天气变化波动性较大。表明 ZnCdS@SiO₂-CF 在建筑自清洁领域具有显著的环境适应性优势。

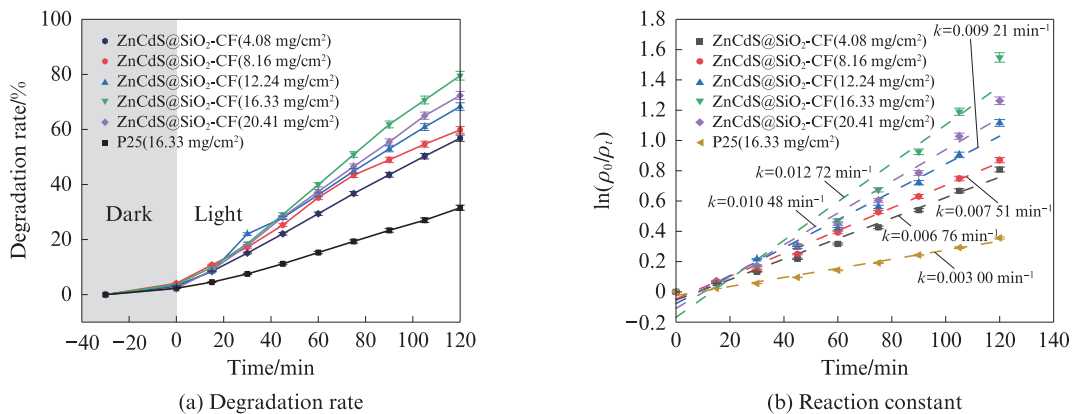


图 7 ZnCdS@SiO₂-CF 的单位面积涂覆量对光催化降解率和反应速率常数的影响

Fig. 7 Effects of coating amount per unit area of ZnCdS@SiO₂-CF on its photocatalytic degradation rate and reaction constant

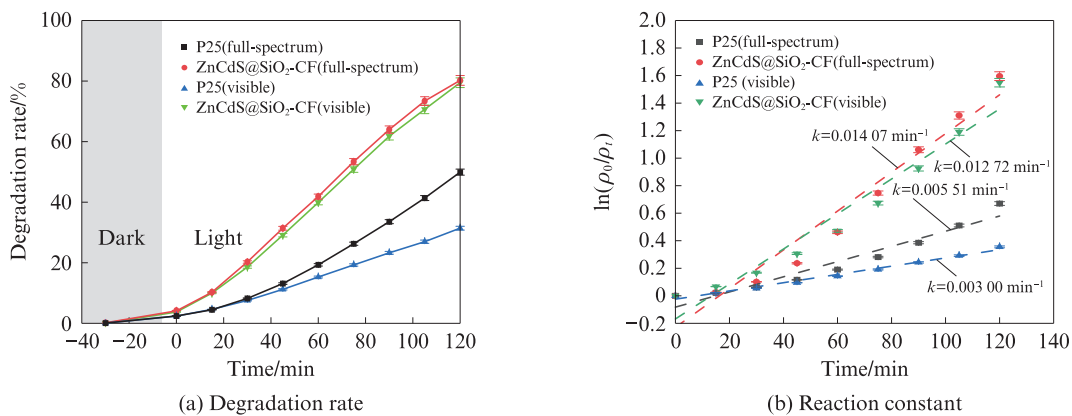


图 8 涂覆量为 16.33 mg/cm² 时,ZnCdS@SiO₂-CF 与 P25 在不同光照环境下的催化性能

Fig. 8 Catalytic performance between ZnCdS@SiO₂-CF and P25 under different light irradiation conditions at a coating amount of 16.33 mg/cm²

2.5.2 自清洁涂层疏水性能评估

为确定各组分对自清洁涂层疏水性能的影响,进行 4 组对照试验。自清洁涂层的配合比如表 2 所

示,其中 E 组为对照组(不添加任何疏水组分)。

图 9 为不同涂层组分下水泥表面的润湿行为。由图 9 可见:(1)未作其他特殊处理的 E 组表现出亲

表2 自清洁涂层的配合比
Table 2 Mix proportion of self-cleaning coating

Formulation No.	$m(\text{ZnCdS})/\text{mg}$	$V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})/\text{mL}$	$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	$V(\text{MTMS})/\mu\text{L}$	$V(\text{TEOS})/\mu\text{L}$	$V(\text{PFDTES})/\mu\text{L}$
A	0	30.0	1.5	0	0	250.0
B	200	30.0	1.5	200.0	0	0
C	200	30.0	1.5	200.0	25.0	0
D	200	30.0	1.5	200.0	25.0	250.0
E	0	30.0	1.5	0	0	0

水特性(水泥试样的静态水接触角 $\theta=30.10^\circ$);A~D组的 θ 值远高于E组, θ 值由大到小依次为D组>A组>C组>B组。(2)疏水组A~D组的滚动角 α 值由小到大依次为D组<A组<C组<B组。说明ZnCdS、TEOS及PFDTES的掺入对涂层的疏水性修饰具有显著优势。A组具备超疏水性能,归因于氟碳链的强电负性与低极化性,能够有效降低水泥基体表面能;C组疏水性优于B组,依据Cassie-Baxter理论,当 $\theta>90^\circ$ 时,表面粗糙度的提升可增强疏水性,C组因额外添加TEOS,其水解6h后包裹的 SiO_2 形成更粗糙表面,使 θ 值有所提升,但未达超疏水标准($\theta>150^\circ$);D组疏水性最佳且具备超疏水性能($\theta=167.58^\circ$),源于其兼具高粗糙表面与极低表面能的协调效应。综上,水泥基ZnCdS@ SiO_2 -CF涂层疏水性能优异。

2.5.3 自清洁涂层耐久性能评估

为研究涂层在酸碱条件下的耐久性,通过模拟外界的极端恶劣环境来评价涂层的稳定性能。图10为酸碱浸泡后不同涂层组分水泥表面的接触角。

由图10(a)可见:(1)水泥试块经酸浸泡后,其表面疏水性能随浸泡时间的延长而降低。(2)不同试样组表现不同,ZnCdS@ SiO_2 -CF、ZnCdS@ SiO_2 、纯CF组浸泡2h后虽失去超疏水性,但仍具较大接触角,浸泡2h后疏水性能稳定;而ZnCdS组浸泡2h便完全失去疏水性。(3)在酸溶液中浸泡48h后,ZnCdS@ SiO_2 -CF

组仍保持较高疏水性能($\theta=132.50^\circ$)。原因在于,酸性环境下 H^+ 与ZnCdS作用释放 H_2S ,致其稳定性差^[20];PFDTES水解形成致密疏水保护层、无定形 SiO_2 耐酸腐蚀,可保护基底ZnCdS。—CF键键能高、稳定性强^[21],酸性溶液中仅末端基团轻微氧化,对整体疏水性影响小,故接触角降幅小。

由图10(b)可见:(1)4组试样的疏水性能经碱浸泡后均有不同程度降低。这是由于在强碱环境中, OH^- 会攻击Si—O—Si键合,缓慢腐蚀使其断裂,这不仅降低了表面粗糙度,还可能导致碳氟链脱落,进而致使疏水性能下降。因此,碱溶液浸泡48h后,纯CF组的接触角仅为 96.30° 。(2)在强碱溶液中浸泡48h后,ZnCdS@ SiO_2 -CF组仍保持较高疏水角($\theta=133.60^\circ$)。这是因为包裹在ZnCdS粒子表面的 SiO_2 可减缓 OH^- 的侵蚀;同时,在强碱性条件下, SiO_2 溶解生成可溶性硅酸盐,当硅酸盐浓度接近溶解度极限时,溶解速率显著减缓,直至 SiO_2 的溶解速率与凝结速率相等^[22],从而使其能维持较好的疏水性能。

表面结构机械强度是功能化涂层长期工程应用的瓶颈,水泥基疏水涂层也不例外。为研究涂层抗磨损耐久性,试验用砂纸磨损测试评估其稳定性。图11为磨损后不同涂层组分水泥表面的接触角。由图11可见,磨损后除ZnCdS组经10次磨损丧失疏水性,其他3组变化小,且ZnCdS@ SiO_2 -CF组仍超疏水

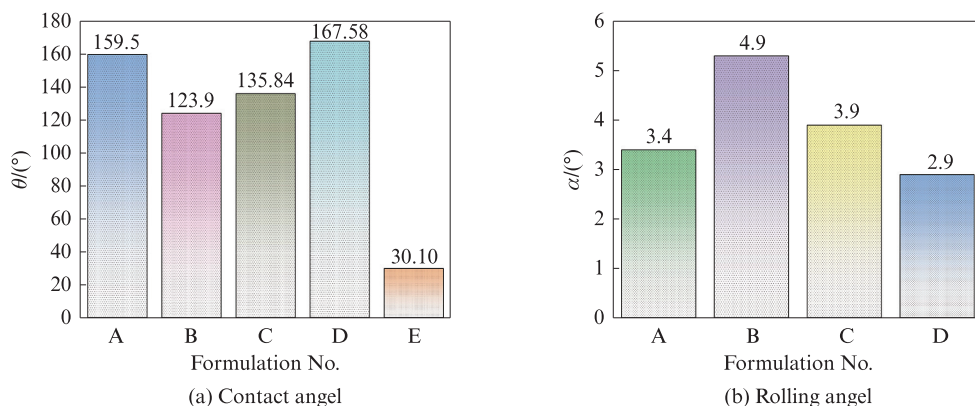


图9 不同涂层组分下水泥表面的润湿行为

Fig. 9 Wetting behavior of cement surface under different coating components

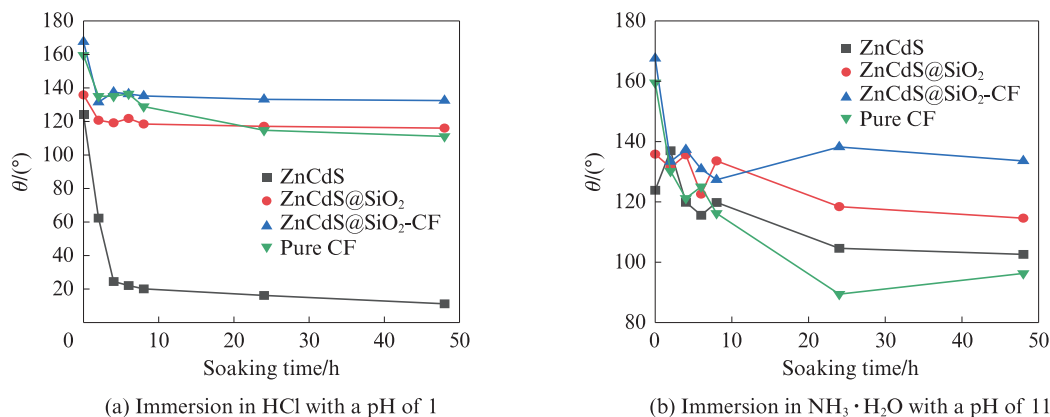


图10 酸碱浸泡后不同涂层组分水泥表面的接触角

Fig. 10 Contact angles of cement surfaces with different coating formulations after acid/alkali immersion treatment

($\theta=154.40^\circ$)。这是因为水泥基材料直接负载的ZnCdS粒子结合力弱,磨损易脱落致表面失微纳结构。而ZnCdS@SiO₂-CF和ZnCdS@SiO₂涂层中SiO₂与硅烷偶联剂作用,形成三维网络结构,黏附力强、机械强度佳。

综上所述,水泥基ZnCdS@SiO₂-CF涂层具备优秀的疏水性能以及良好的耐久性,具备建筑外表面自清洁涂层的发展潜力。

2.6 基于ZnCdS@SiO₂-CF光催化剂水泥基自清洁涂层的自清洁机理分析

通过引入高效光催化活性组分并构建微纳尺度层级粗糙结构,结合低表面能物质修饰,制备出兼具光催化与疏水性能的水泥表面自清洁涂层。SiO₂包覆的ZnCdS纳米粒子形成微纳复合结构,经PFDTES疏水改性并通过MTMS偶联剂实现均匀分布,同时保持ZnCdS活性位点暴露以维持光催化活性。Zn/Cd—O—Si键的三维网络增强了粒子与水泥界面的结合。依据Cassie-Baxter理论,粗糙表面形成气垫层,使液滴仅接触凸起微峰,显著提升接触角并实现滚落自清洁效应;同时,在光照下ZnCdS@SiO₂-CF产生电子-空穴对,在环境水分子和氧气参与下,生成

羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$),能分解附着的有机污染物并杀灭微生物,从而赋予水泥表面优异的光催化自清洁性能与长期耐久性。

3 结论

(1)通过分步离子交换-共沉淀法合成了ZnCdS光催化剂,探究了不同Zn/Cd比例(摩尔比)Zn_xCd_{1-x}S光催化剂的物理性能。Zn_{0.5}Cd_{0.5}S的比表面积最大,达131.318 1 m²/g,优于其他比例。

(2)采用原位水解包覆法合成ZnCdS@SiO₂-CF核壳结构复合材料,探究水解时间对ZnCdS性能的影响。结果表明,水解6 h合成的复合材料表面最粗糙(分形维数 $D=2.364$ 1),可有效降低光生载流子复合速率,提升光催化性能。

(3)采用喷涂法制备水泥基ZnCdS@SiO₂-CF涂层,确定最佳涂覆量为16.33 mg/cm²,此时涂层光催化降解性能最优(反应速率常数 $k=0.012$ 72 min⁻¹)且疏水性最佳(接触角 $\theta=167.58^\circ$)。用控制变量法探究了各组分对自清洁性能的贡献,模拟恶劣环境评估耐候性,结果显示该涂层耐酸、耐碱、耐磨损。

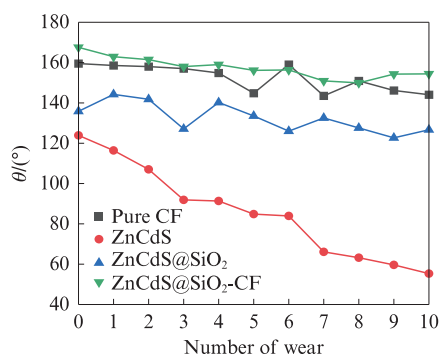


图11 磨损后不同涂层组分水泥表面的接触角

Fig. 11 Contact angles of cement surfaces with different coating compositions after wear

参考文献:

- [1] SLEIMAN M, KIRCHSTETTER T W, BERDAHL P, et al. Soiling of building envelope surfaces and its effect on solar reflectance-Part II: Development of an accelerated aging method for roofing materials[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 122:271-281.
- [2] 叶向东,蔡东宝,侯俊文,等.超疏水、自清洁涂层对建筑墙体的防护[J].复合材料学报,2018,35(12):3271-3279.
YE Xiangdong, CAI Dongbao, HOU Junwen, et al. Superhydrophobic and self-cleaning coating for building wall protection[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(12): 3271-3279. (in Chinese)

- [3] 刘绍锐,刘春平,王丹,等.SiO₂@N-TiO₂光催化剂对水泥表层改性研究[J].建筑材料学报,2024,27(7):659-666.
LIU Shaorui, LIU Chunping, WANG Dan, et al. Modification of cement surface layer by SiO₂@N-TiO₂ photocatalyst [J]. Journal of Building Materials, 2024, 27(7): 659-666. (in Chinese)
- [4] 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-controlling performance of g-C₃N₄-TiO₂ loaded on diatomite/sphagnum composite[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(6): 1234-1241. (in Chinese)
- [5] 何军辉,姚武.沸石及水泥基材料二次负载TiO₂的光催化性能[J].建筑材料学报,2020,23(1):35-39.
HE Junhui, YAO Wu. Photocatalytic performance of twice loading TiO₂ with zeolite and cementitious materials [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(1): 35-39. (in Chinese)
- [6] 鲁祯祯,刘栋,张琪,等.负载氮化碳光催化混凝土的制备及性能表征[J].建筑材料学报,2019,22(4):559-566,583.
LU Zhenzhen, LIU Dong, ZHANG Qi, et al. Preparation and characterization of photocatalytic concrete loaded with carbon nitride [J]. Journal of Building Materials, 2019, 22(4): 559-566, 583. (in Chinese)
- [7] 来晓鹏,王元战,王禹迟,等.TA/SiO₂疏水涂层及其对混凝土抗侵蚀性能的影响[J].建筑材料学报,2024,27(1):30-36.
LAI Xiaopeng, WANG Yuanzhan, WANG Yuchi, et al. TA/SiO₂ hydrophobic coating and its effect on corrosion resistance of concrete [J]. Journal of Building Materials, 2024, 27(1): 30-36. (in Chinese)
- [8] KHANNYRA S, LUNA M, GIL M L A, et al. Self-cleaning durability assessment of TiO₂/SiO₂ photocatalysts coated concrete: Effect of indoor and outdoor conditions on the photocatalytic activity[J]. Building and Environment, 2022, 211: 108743.
- [9] BAI X J, YANG S Q, TAN C H, et al. Synthesis of TiO₂ based superhydrophobic coatings for efficient anti-corrosion and self-cleaning on stone building surface [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 380: 134975.
- [10] LIU G Y, ZHAO T Z, FEI H L, et al. A review of various self-cleaning surfaces, durability and functional applications on building exteriors[J]. Construction and Building Materials, 2023, 409: 134084.
- [11] JIANG P F, LI Y L, ZHANG C, et al. Fabrication of a superamphiphobic coating by a simple and flexible method[J]. Particology, 2018, 39(4): 33-39.
- [12] LIAO G, YAO W, SHE A M, et al. Interfacial design of nano-TiO₂ modified recycled concrete powder for building self-cleaning[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 661: 130925.
- [13] LIU K, YANG S, LI W, et al. Non-noble-metal NiS promoted charge separation and photocatalytic hydrogen evolution for ZnCdS nano-islands on spherical SiO₂[J]. Fuel, 2023, 337: 126840.
- [14] DHARA S, IMAKITA K, GIRI P K, et al. Aluminum doped core-shell ZnO/ZnS nanowires: Doping and shell layer induced modification on structural and photoluminescence properties[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 114(13): 134307.
- [15] SUBILA K B, KISHORE K G, SHIVPRASAD S M, et al. Luminescence properties of CdSe quantum dots: Role of crystal structure and surface composition[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4(16): 2774-2779.
- [16] DAVIS J L, CHALIFOUX A M, BROCK S L. Role of crystal structure and chalcogenide redox properties on the oxidative assembly of cadmium chalcogenide nanocrystals[J]. Langmuir, 2017, 33: 9434-9443.
- [17] LEE H L, MOHAMMED I A, BELMAHI M, et al. Thermal and optical properties of CdS nanoparticles in thermotropic liquid crystal monomers[J]. Materials, 2010, 3(3): 2069-2086.
- [18] LIU Q, ZHANG S H, XU Y. Two-step synthesis of CuS/C@PANI nanocomposite as advanced electrode materials for supercapacitor applications[J]. Nanomaterials, 2020, 10(6): 1034.
- [19] CHEN J M, CHEN J Y, LI Y W. Hollow ZnCdS dodecahedral cages for highly efficient visible-light-driven hydrogen generation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(46): 24116-24125.
- [20] 薛文华,白雪,樊君,等.硫化锌镉固溶体光催化分解水产氢研究现状[J].无机化学学报,2020,36(12):2227-2239.
XUE Wenhua, BAI Xue, FAN Jun, et al. Recent progress of photocatalytic H₂ evolution regarding zinc-cadmium sulfide solid solution [J]. Journal of Inorganic Chemistry, 2020, 36(12): 2227-2239. (in Chinese)
- [21] ZHANG D S, GU X H, LIU S W, et al. Study on properties of regenerated fluorinated polyurethane rigid foam prepared by degrading waste polyurethane[J]. Sustainability, 2022, 14(23): 15685.
- [22] THORNTON S D, RADKE C J. Dissolution and condensation kinetics of silica in alkaline solution [J]. SPE Reservoir Engineering, 1988, 3(2): 743-752.