

dr inż., Wioletta Jackiewicz-Rek

dr inż., Maciej Kalinowski

dr inż., Karol Chilmon

Wydział Inżynierii Lądowej Politechniki Warszawskiej

mgr inż., Konrad Grzesiak

MC Bauchemie

mgr inż., Ewa Sienkiewicz-Makowska

mgr inż., Mateusz Kłos

SIENKIEWICZ MAT-BUD Sp. z o.o.

Wpływ domieszek napowietrzających i mikrosferycznych na wybrane właściwości wysokowartościowych fotokatalitycznych kompozytów cementowych

The influence of air-entraining and microspherical admixtures on selected properties of high-performance photocatalytic cement composites

Streszczenie

W artykule poddano analizie wpływ uwzględnienia w składzie wysokowartościowych fotokatalitycznych kompozytów cementowych domieszek – napowietrzającej i mikrosferycznej – na właściwości mechaniczne, cechy decydujące o trwałości kompozytu oraz specjalne w zakresie oczyszczania powietrza z tlenków azotu. Celem pośrednim była analiza skuteczności zastosowania mikrosfer polimerowych (domieszki mikrosferycznej) jako alternatywy dla tradycyjnych domieszek napowietrzających w kontekście poprawy cech kompozytów cementowych. Badania w zakresie oczyszczania powietrza przeprowadzono wg autorskiej metodyki opartej na ISO 22197-1, zmodyfikowanej w zakresie pozwalającym na odzwierciedlenie warunków oświetleniowych oraz poziomów zanieczyszczenia tlenkami azotu w aglomeracjach miejskich w Polsce. Przeprowadzone badania wykazały, że polimerowe mikrosfery można z powodzeniem stosować w kształtowaniu mrozoodporności i efektywności fotokatalitycznej wysokowartościowych kompozytów cementowych oraz, że mogą one pełnić rolę nośników nanocząstek, zapewniając ich równomierne rozproszczenie w objętości kompozytu.

Abstract

The article analyzes the impact of incorporating admixtures—air-entraining and microspherical—into the composition of high-performance photocatalytic cementitious composites on their mechanical properties, durability-related characteristics, and specific functionalities related to nitrogen oxide air purification. An additional objective was to evaluate the effectiveness of polymer microspheres (microspherical admixture) as an alternative to conventional air-entraining admixtures in enhancing the performance of cementitious composites. Air purification tests were carried out using an original methodology based on ISO 22197-1, modified to reflect

the lighting conditions and nitrogen oxide pollution levels typical of urban areas in Poland. The conducted research demonstrated that polymer microspheres can be effectively used to improve both the frost resistance and photocatalytic performance of high-performance cementitious composites, and they can also serve as carriers for nanoparticles, ensuring their uniform distribution within the volume of the composite.

1. Wprowadzenie

W ostatnim czasie fotokatalityczne kompozyty cementowe (PCC) zyskały uznanie zarówno środowisk akademickich, jak i branży budowlanej. Wskutek wprowadzenia do kompozytu cementowego ziaren fotokatalizatorów lub powleczenia jego powierzchni powłoką fotokatalityczną, jego funkcjonalność ulega rozszerzeniu o możliwość oczyszczania powietrza, samoczyszczenia oraz samodezynfekcji.

Właściwości te uzyskiwane są w wyniku procesu fotokatalizy heterogenicznej. Pod wpływem absorpcji kwantów promieniowania elektromagnetycznego o energii większej niż szerokość pasma wzbronionego półprzewodnikowego fotokatalizatora, dochodzi do generacji pary elektron-dziura (e^-/h^+). Na skutek dalszych reakcji z cząsteczkami obecnymi na powierzchni kompozytu lub w jego otoczeniu, powstają reaktywne formy tlenu (np. rodnik hydroksylowy $\bullet OH$, anionorodnik ponadtlenkowy $O_2^{\bullet -}$) oraz reaktywne formy wodoru, które inicjują reakcje utleniania i redukcji. Związki te wykazują wysoką aktywność chemiczną, umożliwiając skuteczną degradację zanieczyszczeń organicznych (takich jak wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne) oraz nieorganicznych (np. tlenki azotu, NO_x). W rezultacie, uzyskuje się efekt oczyszczania powietrza z toksycznych związków chemicznych, a także efekt samoczyszczenia (poprzez rozkład zanieczyszczeń osadzonych na powierzchni materiału) oraz efekt samodezynfekcji (poprzez degradację struktur komórkowych wirusów i bakterii) [1, 2, 3].

Fotokatalityczne kompozyty cementowe można wykorzystać przy produkcji prośrodowiskowych wielofunkcyjnych powierzchni, takich jak elewacje budynków czy nawierzchnie dróg oraz chodników, na terenach zurbanizowanych. Wdrożenia tego typu kompozytów napotykają w praktyce na wyzwania, często związane z trwałością efektu fotokatalitycznego, tzn. zmianami efektywności fotokatalitycznej w czasie [4]. Efektywność procesów fotokatalitycznych w kompozytach cementowych jest zależna od licznych czynników, które można pogrupować na czynniki: środowiskowe, materiałowe oraz technologiczne (Tabela 1). Do czynników środowiskowych należy uwzględnić natężenie oraz spektrum promieniowania elektromagnetycznego [4], w szczególności promieniowania wysokoenergetycznego w pasmach UV-A i UV-B [5], niezbędnych do wygenerowania par elektron-dziura w półprzewodniku fotokatalitycznym o stosunkowo szerokim paśmie wzbronionym, takim jak TiO_2 . Wśród czynników środowiskowych uwzględnić należy także wilgotność względną powietrza [6], od której zależy wydajność tworzenia rodników hydroksylowych oraz dostępność powierzchni aktywnej fotokatalitycznie, jak również charakterystykę przepływu powietrza przy powierzchni fotokatalitycznej, determinującą dostępność zanieczyszczeń gazowych i czas ich kontaktu z wolnymi rodnikami na powierzchni fotokatalitycznej [7].

Od strony materiałowej, kluczowe znaczenie ma struktura porowatości w strefie przypowierzchniowej – zarówno wielkość, kształt, jak i rozkład porów określają efektywność dyfuzji reagentów [8]. We współczesnych kompozytach cementowych,

jej charakterystyki mogą być szeroko modyfikowane poprzez dobór jakościowy (spoiwa, mikrowypełniaczy, domieszek, kruszyw drobnych i grubych itd.) jak i ilościowy (współczynnik woda-cement, krzywa uziarnienia kruszywa itd.) składu kompozytu cementowego. Biorąc pod uwagę projektowane funkcje fotokatalityczne, istotne jest zwiększenie dostępnej powierzchni fotoaktywnej jaka może wchodzić w interakcje z zanieczyszczeniami gazowymi, np. poprzez zwiększenie porowatości kapilarnej warstwy przypowierzchniowej kompozytu, umożliwiając w ten sposób dostęp do niej promieniowania zewnętrznego jak i zanieczyszczeń ze środowiska. Choć taka zmiana charakterystyki sieci porów jest pożądana z perspektywy fotokatalitycznej, może istotnie wpływać na trwałość PCC w przypadku długoterminowej ekspozycji na agresywne warunki środowiskowe. Jednocześnie, istotne są charakterystyki samego fotokatalizatora: powierzchnia właściwa jego ziaren, budowa krystaliczna, zawartość w masie kompozytu oraz jednorodność jego rozproszenia w matrycy cementowej [2]. W aspekcie technologicznym, decydujące są warunki formowania i pielęgnacji kompozytu. Proces mieszania, konsystencja oraz sposób zagęszczania i wibracji przekładają się na równomierność rozmieszczenia cząstek fotokatalizatora w matrycy cementowej, kształtując charakterystyki strefy przypowierzchniowej [9].

Tabela 1. Główne zmienne środowiskowe, materiałowe i technologiczne istotnie wpływające na właściwości fotokatalityczne PCC

Zmienne		
Środowiskowe	Materiałowe	Technologiczne
❖ Intensywność promieniowania ultrafioletowego ❖ Wilgotność względna powietrza ❖ Prędkość przepływu powietrza nad powierzchnią fotokatalityczną ❖ Stężenie zanieczyszczeń gazowych ❖ Czystość powierzchni, zabrudzenia, osady z cząstek stałych	❖ Rozmiar krystalitów fotokatalizatora ❖ Budowa krystaliczna fotokatalizatora ❖ Powierzchnia właściwa fotokatalizatora ❖ Skład chemiczny fotokatalizatora ❖ Rodzaj i zawartość spoiwa w kompozycie ❖ Rodzaj i zawartość wypełniaczy mineralnych w kompozycie ❖ Zawartość masowa fotokatalizatora w kompozycie ❖ Struktura porowatości matrycy cementowej	❖ Równomierność rozłożenia ziaren fotokatalitycznych w objętości matrycy cementowej ❖ Rozwinięcie powierzchni fotoaktywnej kompozytu ❖ Metoda i przebieg pielęgnacji

Fotokatalityczne kompozyty cementowe wykorzystane w infrastrukturze miejskiej, by spełniać swoje funkcje prośrodowiskowe w zakresie oczyszczania powietrza, powinny być wyeksponowane na działanie środowiska zewnętrznego (m. in.

zanieczyszczeń i promieniowania świetlnego). Taka ekspozycja wiąże się z narażeniem kompozytu na inne, niekorzystnie wpływające na trwałość kompozytów cementowych czynniki środowiskowe, między innymi cykliczne zamrażanie i rozmrażanie. Wymagania trwałościowe wobec elementów betonowych (elewacyjnych i nawierzchniowych), powodują konieczność kształtowania struktury porowej kompozytu cementowego w sposób zapewniający mu mrozoodporność. W kształtowaniu mrozoodporności kompozytów cementowych najczęściej stosuje się środki powierzchniowo czynne wchodzące w skład domieszek napowietrzających (AEA), gdyż jest to relatywnie tanie i łatwe w aplikacji rozwiązanie.

Kompozyty cementowe o właściwościach fotokatalitycznych wykonywane są najczęściej jako elementy wielowarstwowe, w których warstwę wierzchnią stanowi zaprawa lub beton o właściwościach fotokatalitycznych, nanoszona na warstwę betonu zwykłego. W celu obniżenia kosztów produkcji dąży się do minimalizacji grubości warstwy fotokatalitycznej, dlatego coraz częściej stosuje się wysokowartościowe zaprawy cementowe jako warstwę licową.

W przypadku tego typu kompozytów, ze względu na duży udział frakcji drobnych (cement, mikrowypełniacze), oraz wysoką ciekość, uzyskanie odpowiedniej struktury napowietrzenia przy użyciu domieszek napowietrzających jest utrudnione. Drobne pęcherzyki powietrza mają tendencję do zapadania się lub łączenia w większe pęcherze w wyniku zwiększonego parcia fazy stałej w układzie.

Podobne problemy obserwuje się również w przypadku współczesnych betonów cementowych, w których coraz częściej stosuje się cementy zawierające znaczny udział składników nieklinkierowych, drobno mielonych w celu uzyskania pożądanych właściwości betonu. Wysoka zawartość i rozdrobnienie tych składników utrudnia stabilizację struktury porowej z użyciem konwencjonalnych domieszek opartych na środkach powierzchniowo czynnych.

W celu zapewnienia pożądanej struktury napowietrzenia w opisywanych układach wykorzystuje się co raz częściej mikrosferyczne domieszki napowietrzające – ceramiczne bądź polimerowe. Jak pokazują wyniki badań [10,11,12] zastosowanie mikrosfer pozwala w sposób efektywny i powtarzalny kształtować strukturę napowietrzenia kompozytów cementowych, w szczególności tam gdzie ze względu na opisywane problemy jest to utrudnione z zastosowaniem konwencjonalnych domieszek opartych na środkach powierzchniowo czynnych. Domieszka mikrosferyczna może zapewnić porównywalny efekt poprawy mrozoodporności przy znacznie niższym udziale objętościowym (ok. 1%), eliminując wahania zawartości powietrza oraz zwiększając jednorodność i powtarzalność procesu produkcji kompozytów cementowych [11,12,13].

Autorzy postanowili sprawdzić w jaki sposób zastosowanie polimerowych mikrosfer wpłynie na podstawowe właściwości wysokowartościowych cementowych kompozytów fotokatalitycznych, zestawiając to z efektami zastosowania konwencjonalnej domieszki napowietrzającej. Ocenie poddano właściwości fotokatalityczne, mechaniczne oraz trwałość zapraw modyfikowanych z użyciem domieszki napowietrzającej oraz mikrosfer polimerowych.

2. Plan badań i metody badawcze

2.1. Plan badań

Zaprojektowano dwuwartościowy plan badań, w którym jako jakościową zmienną niezależną przyjęto rodzaj zastosowanego materiału wykorzystywanego w kształtowaniu mrozoodporności kompozytów cementowych: domieszki napowietrzającej oraz mikrosfer polimerowych. Dozowanie domieszki napowietrzającej oraz mikrosfer polimerowych określono w wyniku badań wstępnych, w ilości umożliwiającej osiągnięcie zawartości powietrza w świeżej zaprawie na poziomie $6 \pm 0,5$ % objętości. Przyjęto stałe współczynniki masowe: woda-spoivo (w/s), spoivo-kruszywo drobne (s/p) oraz stałą zawartość masową fotokatalizatora we wszystkich przypadkach. Ciekłość zapraw regulowano do rozplywu swobodnego w zakresie 240-280 mm przy zastosowaniu superplastyfikatora PCE w celu osiągnięcia właściwości samopoziomujących.

Jako zmienne zależne w planie eksperymentu przyjęto: wytrzymałość na zginanie i ściskanie według PN-EN 196-1 po 28 dniach, mrozoodporność w oparciu o procedurę IBDiM PB/TM-1/12, współczynnik absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym stwardniałej zaprawy według PN-EN 1015-18, a także skuteczność i selektywność fotokatalitycznego rozkładu tlenków azotu wg autorskiej metody badawczej opartej na ISO 22197-1.

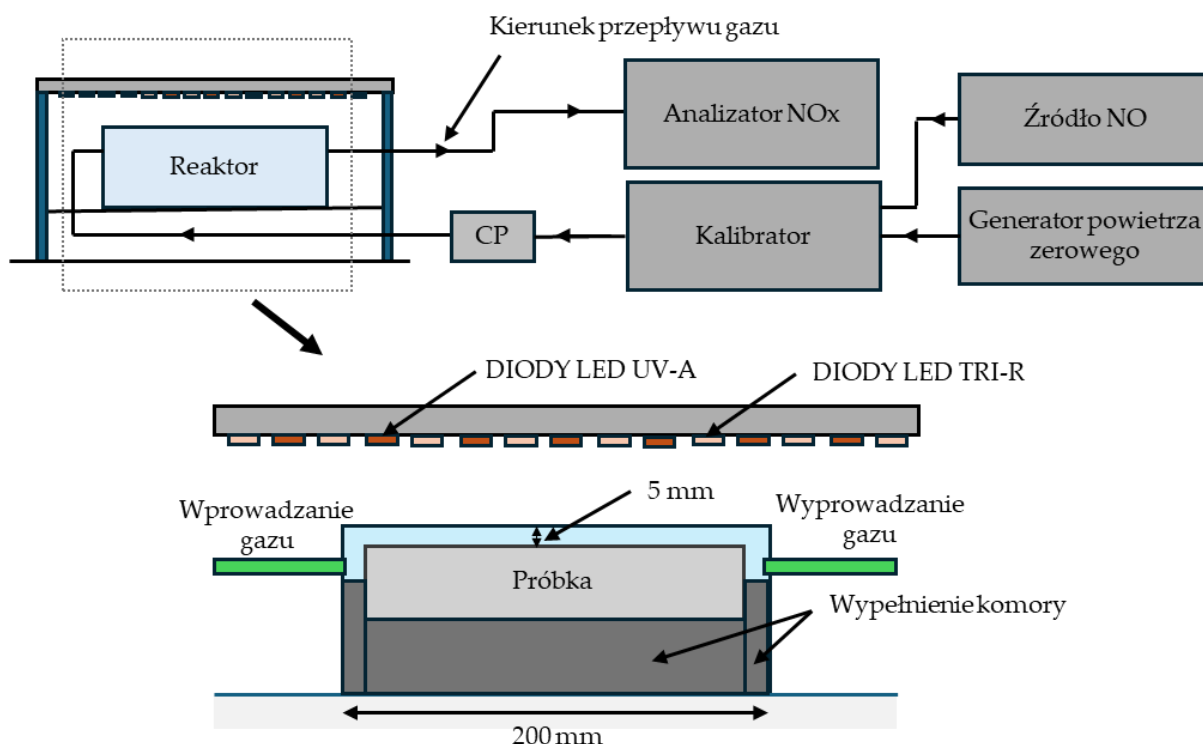
Tabela 2. Udział poszczególnych składników w masie zapraw

L.P.	Rodzaj domieszki	Zawartość domieszki, % m.s.	w/s (masowo), -	s/p (masowo), -	fotokatalizator nano-TiO ₂ , kg/m ³
1	-	-	0,36	0,60	10
2	napowietrzająca	0,3			
3	mikrosferyczna	0,7			

2.2. Metody badawcze

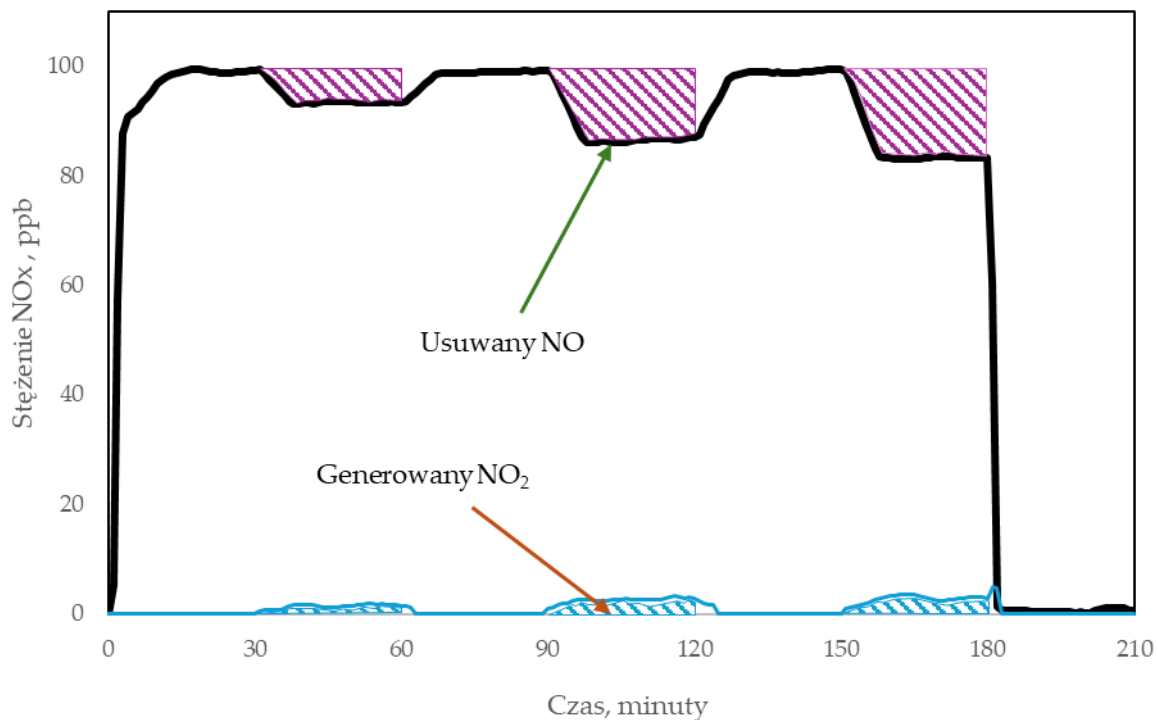
Zaprawy przygotowywano w trzyetapowym procesie, obejmującym: (1) wymieszanie i homogenizację wody zarobowej z domieszkami oraz fotokatalizatorem (2) dodatek tak przygotowanego układu koloidalnego do składników suchych, uprzednio wymieszanych wstępnie w mieszalniku do zapraw (3) mieszanie składników zaprawy do uzyskania jednorodności, ewentualne dozowanie wtórne superplastyfikatora i/lub domieszki napowietrzającej po kontroli ciekłości oraz zawartości powietrza.

Próbki zapraw rozformowywano po 24 godzinach od wykonania, po czym przechowywano je do dnia badania w komorze klimatycznej (RH > 95%, Temp = 20 +/- 2°C). Wytrzymałość na zginanie i ściskanie zapraw, skuteczność oczyszczania powietrza jak i absorpcję wody spowodowaną podciąganiem kapilarnym określono po 28 dniach dojrzewania próbek. Skuteczność oraz selektywność fotokatalitycznego rozkładu tlenków azotu oznaczono na trzech próbkach zapraw o wymiarach 140 x 160 x 40 mm dla każdej serii badawczej, umieszczanych w reaktorze szklanym o pojemności 4 dm³ (Rys. 1). Liczebność pozostałych serii próbek była zgodna z normami według których wykonywano badania.



Rysunek 1. Schemat układu wykorzystanego do badania zdolności do oczyszczania powietrza z tlenków azotu (CP – masowy czujnik przepływu).

Przepływ gazu w reaktorze w czasie badania wynosił 2 l/min. Stężenie tlenku azotu na wejściu do komory wynosiło 100 +/- 5 ppb i było utrzymywane przez cały czas trwania badania za pomocą kalibratora wielogazowego. Przyjęte stężenie było dziesięciokrotnie niższe od wykorzystywanego w ISO 22197-1. Odstępstwo od procedury normowej wprowadzono w celu odzwierciedlenia poziomów stężenia tlenków azotu powszechnie występujących w aglomeracjach miejskich na terenie Polski. W badaniach wykorzystywano dwa źródła oświetlenia LED odtwarzając rzeczywiste warunki oświetleniowe spotykane w naszym kraju w okresie jesienno-zimowym: UV-A (światło ultrafioletowe - 365 nm, 1,0 W/m²) oraz VIS (światło widzialne -150 W/m²). Źródło promieniowania VIS nie emitowało promieniowania w zakresie poniżej 400 nm. Wilgotność względna powietrza w komorze reakcyjnej w czasie badania była utrzymywana w zakresie 40 +/- 5%. Przykładowy przebieg badania przedstawiono na Rysunku 2. Podczas testu, wybrane źródła światła były naprzemiennie włączane i wyłączane, co pozwalało na stworzenie trzech różnych warunków naświetlania: kolejno światła widzialnego, światła UV-A oraz kombinacji światła widzialnego i UV-A.



Rysunek 2. Przykładowy przebieg zmian stężenia NO (czarna linia ciągła) i NO₂ (niebieska linia ciągła) podczas testu zdolności fotokatalitycznych PCC w zakresie usuwania tlenków azotu. W ramach badania włączano kolejno światło widzialne (pierwsza redukcja NO od lewej strony wykresu), światło UV-A oraz jednocześnie światło widzialne i UV-A. Każda faza naświetlania trwała 30 minut, z 30-minutowymi przerwami bez aktywnego źródła światła.

Redukcję stężenia tlenków azotu określono wg równania (1), natomiast selektywność procesu fotokatalitycznego utleniania NO_x wg równania (2). Szczegółowy opis procedury badawczej zawarto w [14].

$$\Delta NO_x = \frac{NO_{x_pocz} - NO_{x_konc}}{NO_{x_pocz}} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

ΔNO_x – zmiana sumarycznego stężenia NO i NO₂ w wyniku reakcji fotokatalitycznych, %

NO_{x-pocz}- sumaryczne początkowe stężenie NO i NO₂ przed włączeniem źródła światła po ustabilizowaniu, ppb

NO_{x-konc}- sumaryczne stężenie NO i NO₂ po włączeniu źródła światła i ustabilizowaniu, ppb

$$S = \frac{\Delta NO_x}{\Delta NO} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:

S – selektywność fotokatalitycznego rozkładu NO_x, %

ΔNO_x – zmiana sumarycznego stężenia NO i NO₂ w wyniku reakcji fotokatalitycznych, %

ΔNO – zmiana stężenia NO w wyniku reakcji fotokatalitycznych, %

Badanie mrozoodporności zapraw przeprowadzono w oparciu o procedurę IBDiM PB/TM-1/12, poddając zaprawy 150 cyklom naprzemiennego zamrażania i rozmrażania. Próbkę zapraw (dwanaście próbek z serii badawczej o wymiarach 40x40x160 mm) rozformowywano po 24 godzinach od wykonania, po czym przechowywano je przez 28 dni w komorze klimatycznej ($RH = 90 \pm 5\%$, $Temp = 20 \pm 2^\circ C$). Następnie, przez 7 kolejnych dni próbki były przechowywane w wodzie wodociągowej, do stabilizacji masy. Po tym czasie, połowę próbek umieszczono w komorze do badania mrozoodporności (uprzednio określając ich masę) i poddano 150 cyklom zamrażania-rozmrażania. Po zakończeniu ostatniego cyklu zamrażania-rozmrażania, próbki z komory do badania mrozoodporności wyjęto, zważono i określono ich wytrzymałość na zginanie i ściskanie. W tym samym terminie, określono również wytrzymałość na zginanie i ściskanie próbek świadków (niepoddanych cyklicznemu zamrażaniu). Współczynnik absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym stwardniałej zaprawy określono wg PN-EN 1015-18 na 12 przełamach sześciu próbek o wymiarach 40 x 40 x 160 mm dla każdej z analizowanych serii próbek po 28 dniach przechowywania w komorze klimatycznej. Próbkę od strony przełamu i o ściankach bocznych pokrytych żywicą epoksydową były zanurzane na głębokość ok. 10 mm w wodzie destylowanej przez 10 i 90 minutach oraz po 24 godzinach. Współczynniki absorpcji wody c_{10-90} i c_{0-24} obliczono z równań (3) i (4).

$$C_{10-90} = 0,1 \cdot (M_{90} - M_{10}) \quad (3)$$

$$C_{0-24} = 0,625 \cdot (M_{24} - M_0) \quad (4)$$

gdzie:

M_0 – masa wysuszonej próbki pokrytej żywicą przed umieszczeniem w wodzie, kg

M_{10} – masa próbki po 10 minutach w wodzie, kg

M_{90} – masa próbki po 90 minutach w wodzie, kg

M_{24} – masa próbki po 24 godzinach w wodzie, kg

Uziarnienie mikrowypełniaczy oraz cementu określono z zastosowaniem laserowego analizatora uziarnienia HORIBA LA-300 według metodyki opisanej szczegółowo w [15].

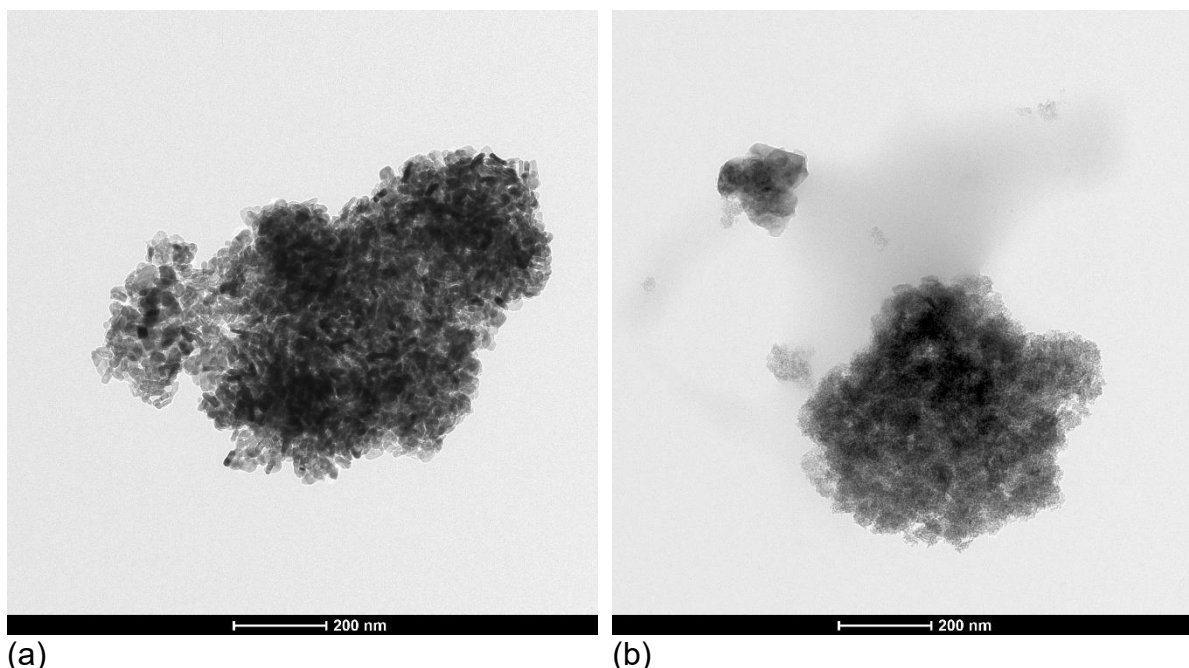
3. Materiały

Do wykonania wszystkich zapraw wykorzystano te same składniki, w tej samej ilości, oprócz analizowanych domieszek (napowietrzającej i mikrosferycznej).

Wykorzystano cement CEM II/A-S 52,5 R o właściwościach przedstawionych w Tabeli 3, mączkę wapienną, pył krzemionkowy, piaski kwarcowe o uziarnieniu 0,1/1,5, wodę wodociągową, superplastifikator PCE oraz mieszankę dwóch fotokatalizatorów – pierwszej i drugiej generacji (Rysunek 3).

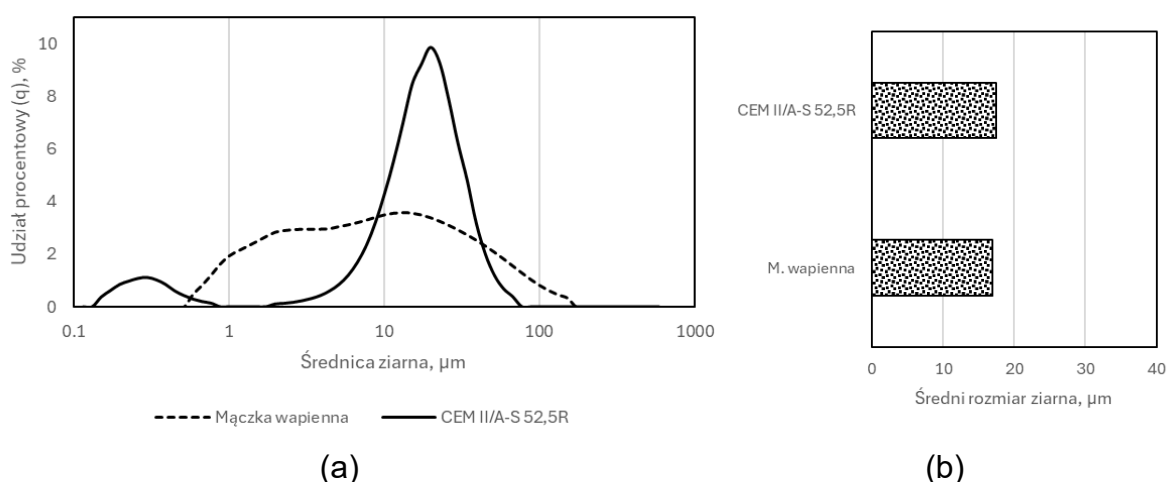
Tabela 3. Wyniki badań poszczególnych właściwości wykorzystanego w badaniach cementu CEM II/A-S 52,5R wg PN-EN 197-1

Wytrzymałość wczesna 2 dni, MPa	Wytrzymałość normowa 28 dni, MPa	Początek czasu wiązania, min	Powierzchnia właściwa, cm ² /g
30,11	53,34	220	4740



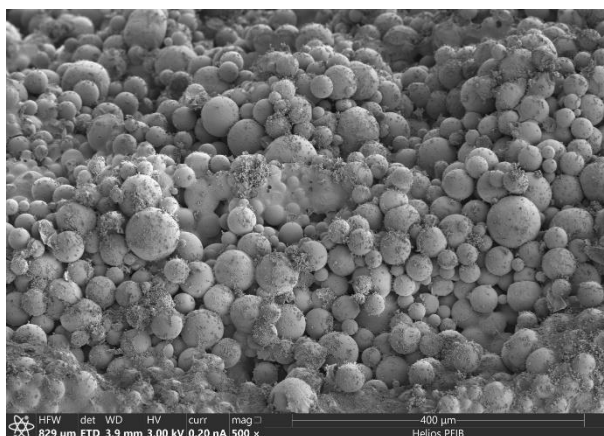
Rysunek 3. Mikrografie TEM aglomeratów krystalitów fotokatalizatorów pierwszej (a) i drugiej (b) generacji wykorzystanych w badaniach

Zastosowana mączka i cement charakteryzowały się uziarnieniem przedstawionym na Rysunku 4. Cement charakteryzował się bimodalnym rozkładem wielkości ziaren, z lokalnymi maksimami przypadającymi na około 0.5 oraz 30 μm . Mączka charakteryzowała się jednomodalnym rozkładem, z wartością średnią wielkości ziaren równą 17,0 μm .



Rysunek 4. (a) rozkład uziarnienia i (b) średni rozmiar ziaren cementu CEM II/A-S 52,5 R oraz mączki wapiennej wykorzystanych w badaniach

Domieszka napowietrzająca charakteryzowała się gęstością równą $1,01 \text{ g/cm}^3$ i rekomendowanym zakresie dozowania od 0,2 do 1,5 % m.s., spełniającą wymagania normy EN 934-2. Wykorzystane mikrosfery polimerowe (prefabrykowane, puste w środku cząstki) charakteryzowały się wielkością w zakresie $47,3 \mu\text{m} \pm 20\%$, gęstością nasypową $0,102 \text{ g/cm}^3$ oraz sferyczną morfologią (Rysunek 5). Wprowadzone do mieszanki betonowej mikrosfery tworzą w matrycy cementowej pory o ustalonej średnicy i rozmieszczeniu, które są odporne na uszkodzenia podczas mieszania, transportu i wbudowywania. Funkcjonują one jako strefy relaksacyjne naprężeń powstałych w wyniku rozszerzania się zamarzającej wody.



Rysunek 5. Mikrografia SEM przedstawiająca morfologię ziaren mikrosfer polimerowych wykorzystanych w badaniach

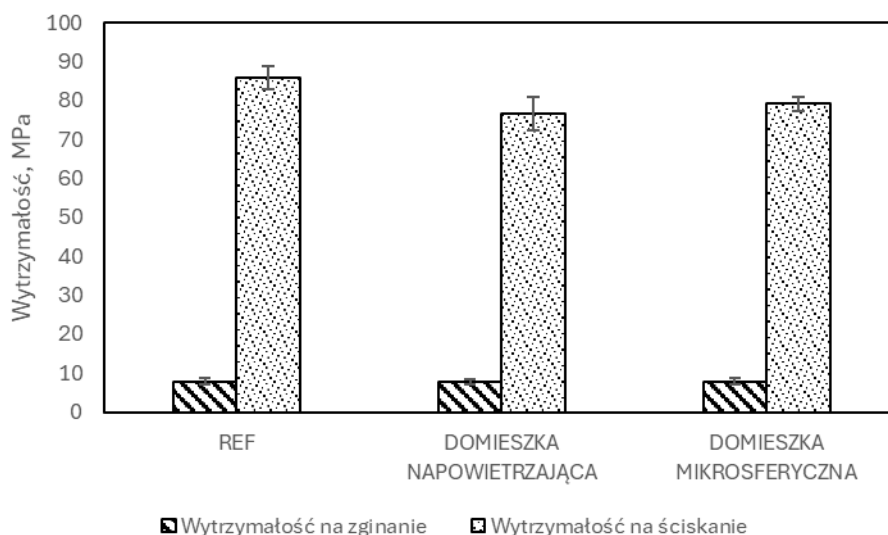
4. Wyniki badań

4.1 Wytrzymałość na zginanie i ściskanie

Średnia wytrzymałość na zginanie zapraw w 28. dniu dojrzewania zawierała się w przedziale od 7,83 do 7,92 MPa (Rysunek 6). Wprowadzenie rozpatrywanych domieszek nie miało istotnie statystycznego wpływu na zmianę wytrzymałości na zginanie. Średnia wytrzymałość na ściskanie w 28. dniu dojrzewania wynosiła od 76,51 do 85,90 MPa. Najwyższą wytrzymałość średnią uzyskano dla serii niemodyfikowanej. Najniższą wytrzymałością charakteryzowała się zaprawa z udziałem domieszki napowietrzającej (76,51 MPa). Jednocześnie, zaprawa ta charakteryzowała się najwyższym odchyleniem standardowym, sięgającym 4,34 MPa. Zaprawa modyfikowana mikrosferami polimerowymi charakteryzowała się średnią wytrzymałością na ściskanie równą 79,18 MPa oraz najmniejszym odchyleniem standardowym (1,79 MPa). W wyniku zastosowania domieszki napowietrzającej odnotowano 11% spadek wytrzymałości na ściskanie, a w przypadku zastosowania mikrosfer zaobserwowano około 8% spadek wytrzymałości na ściskanie względem zaprawy referencyjnej. Odnotowany spadek świadczył o zwiększeniu objętości porów w strukturze analizowanych zapraw poprzez zastosowanie obu rodzajów domieszek.

Biorąc jednak pod uwagę rozrzucenie wyników wokół średniej, można uznać, że użycie domieszki napowietrzającej jak i mikrosfer przyczyniło się do takiego samego,

z punktu widzenia statystycznego, spadku wytrzymałości na ściskanie zapraw. Świadczyło to o poprawnie dobranym dozowaniu obu domieszek i spełnieniu założenia o zbliżonym napowietrzeniu zapraw w obu przypadkach.

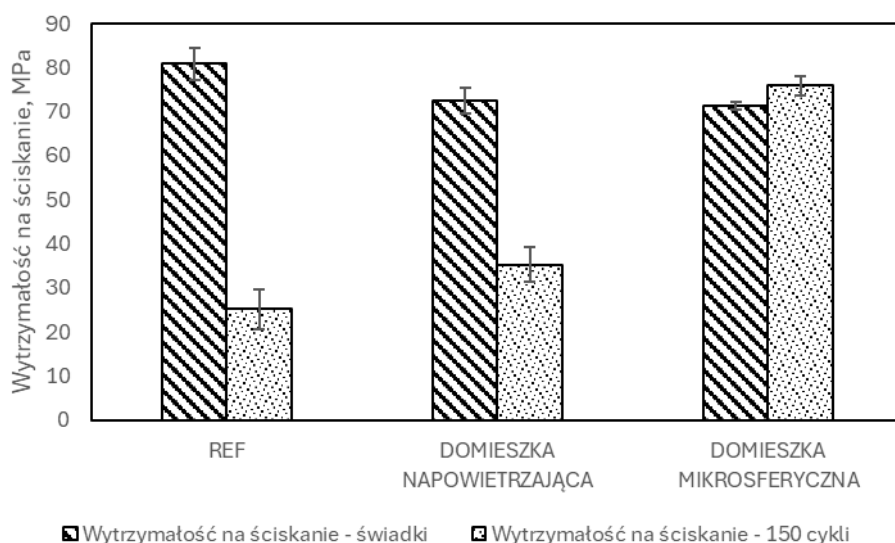


Rysunek 6. Wytrzymałość na zginanie i ściskanie po 28 dniach zapraw fotokatalitycznych w zależności od zastosowanej domieszki

4.2 Mrozoodporność

Po 150 cyklach zamrażania-rozmrażania nie zaobserwowano spadku masy żadnej z analizowanych serii próbek powyżej 5%. W przypadku serii referencyjnej oraz modyfikowanej domieszką napowietrzającą, na powierzchni próbek zaobserwowano zarysowania i spękania charakterystyczne dla korozji mrozowej. Wytrzymałość na ściskanie próbek niepoddanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu zawierała się w przedziale od 71,40 MPa do 80,95 MPa, przy czym najwyższą wytrzymałość uzyskała zaprawa referencyjna (Rysunek 7). W przypadku próbek poddanych cyklicznemu zamrażaniu, najniższą wytrzymałością na ściskanie charakteryzowała się seria referencyjna - 25,12 MPa. Uwzględnienie domieszki napowietrzającej w rozpatrywanej ilości przyczyniło się do nieznacznej poprawy wytrzymałości na ściskanie (35,24 MPa). W przypadku serii modyfikowanej domieszką mikrosferyczną zaobserwowano wzrost wytrzymałości w porównaniu do próbek świadków (z 71,43 MPa do 75,95 MPa). Zarówno próbki referencyjne jak i wykonane z udziałem domieszki napowietrzającej po poddaniu ich 150 cyklom naprzemiennego zamrażania i rozmrażania nie spełniały formułowanych w IBDiM PB/TM-1/12 wymagań pozwalających uznać te zaprawy za mrozoodporne w takich warunkach. Próbkę z udziałem mikrosfer polimerowych spełniły te wymagania (spadek wytrzymałości na ściskanie $\leq 20\%$, spadek masy $\leq 5\%$, brak rys i spękań). Niski spadek wytrzymałości na ściskanie próbek z mikrosferami świadczył o uzyskaniu pożądanej struktury napowietrzenia. Z kolei użycie konwencjonalnej domieszki napowietrzającej nie pozwoliło na uzyskanie zakładanej mrozoodporności zapraw, pomimo zbliżonej zawartości powietrza w zaprawie z domieszką do zaprawy z mikrosferami. Mogło to być spowodowane niewystarczającą stabilizacją

pęcherzyków powietrza o średnicy $<300\ \mu\text{m}$ w zaprawie, na co miała wpływ duża zawartości frakcji drobnych w zaprawie oraz jej wysoka ciekłość.



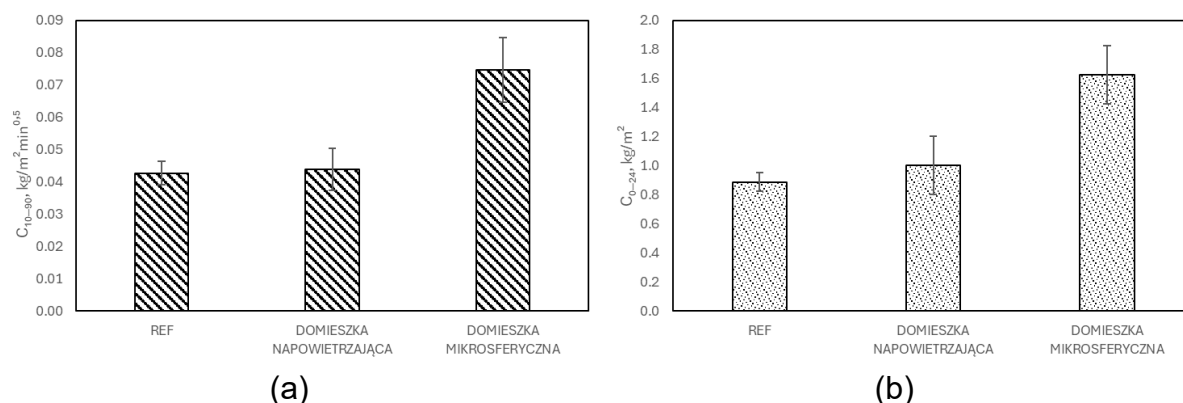
Rysunek 7. Wytrzymałość na ściskanie próbek pielęgnowanych w wodzie oraz poddanych 150 cyklom zamrażania-rozmrażania

4.3 Współczynnik absorpcji wody spowodowany podciąganiem kapilarnym

Wraz z wprowadzeniem domieszek napowietrzającej i mikrosferycznej zaobserwowano zwiększenie współczynników absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym analizowanych zapraw fotokatalitycznych (Rysunek 8). W przypadku zaprawy fotokatalitycznej modyfikowanej domieszką napowietrzającą zwiększenie absorpcji wody było nieznaczne – z c_{10-90} wynoszącego 0,043 do 0,044 $\text{kg/m}^2\text{min}^{0,5}$ oraz z c_{0-24} wynoszącego 0,89 do 1,01 kg/m^2 . Znaczący przyrost zaobserwowano w przypadku modyfikacji zaprawy domieszką mikrosferyczną – z c_{10-90} wynoszącego 0,043 do 0,075 $\text{kg/m}^2\text{min}^{0,5}$ oraz z c_{0-24} wynoszącego 0,89 do 1,63 kg/m^2 , co świadczyło o zwiększeniu objętości porów kapilarnych w zaprawie. Warto jednak zauważyć, że odnotowane w badaniach wartości współczynnika absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym były ok. 10-krotnie niższe od tradycyjnych zapraw stosowanych w murowaniu bądź tynkowaniu [16], wskazując na wysoką szczelność i niską porowatość kapilarną analizowanych kompozytów fotokatalitycznych.

Przedstawione wyniki świadczą o znacznie większym udziale porów kapilarnych w objętości zaprawy z mikrosferami w porównaniu z zaprawą referencyjną oraz wykonaną z użyciem domieszki napowietrzającej. Biorąc pod uwagę otrzymane odchylenia standardowe, można stwierdzić, że użycie domieszki napowietrzającej w analizowanym przypadku zaprawy wysokowartościowej, nie spowodowało statystycznie istotnego wzrostu porowatości kapilarnej w zaprawie. Przemawia to za hipotezą, że środki powierzchniowo czynne zawarte w tych domieszkach nie stabilizują pęcherzyków powietrza o wielkości $<300\ \mu\text{m}$ (kształtujących mrozoodporność kompozytów cementowych) w układach z wysokim udziałem drobnych frakcji i o wysokiej ciekłości w sposób efektywny. W wyniku braku wystarczającej stabilizacji drobne pęcherze powietrza ($<300\ \mu\text{m}$) zapadają się oraz łączą w większe pęcherze, tworzące pory powietrzne, które nie różnicują podciągania

kapilarnego zapraw oraz nie wpływają dodatnio na poprawę ich mrozoodporności. Hipotezę tę należałoby poddać dalszej weryfikacji zmieniając rodzaj środka powierzchniowo czynnego oraz jego stężenie w analizowanych zaprawach.



Rysunek 8. Współczynnik absorpcji wody spowodowany podciąganiem kapilarnym (a) C_{10-90} i (b) C_{0-24} określone dla analizowanych zapraw fotokatalitycznych

4.4 Skuteczność oraz selektywność fotokatalitycznego rozkładu tlenków azotu

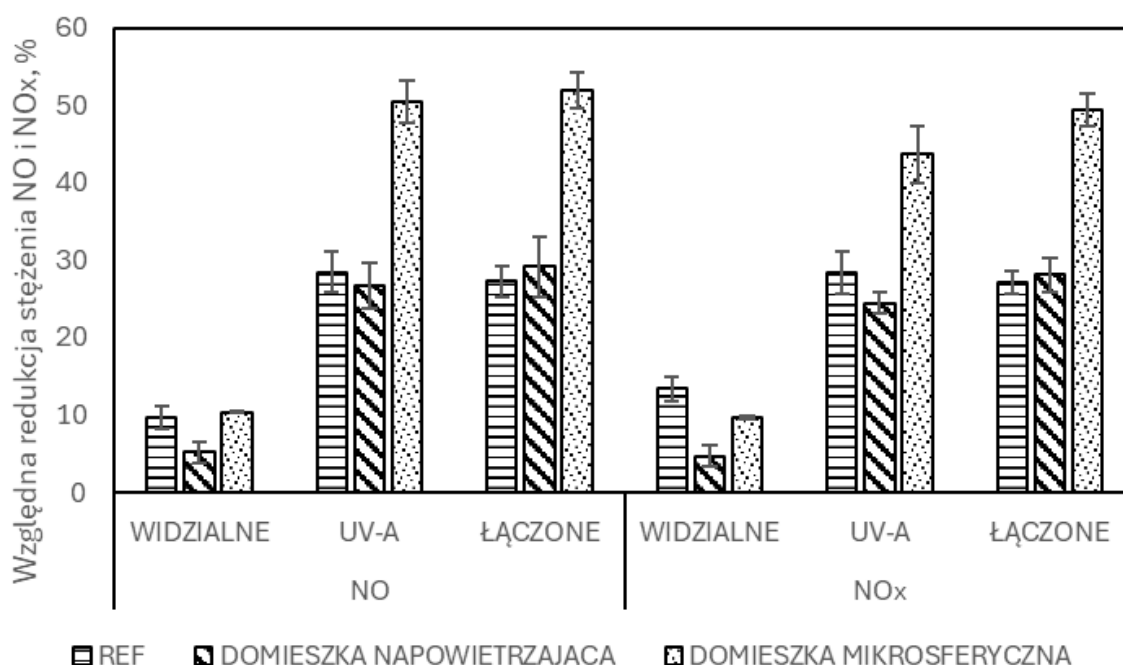
Skuteczność fotokatalitycznego rozkładu tlenków azotu była zróżnicowana zarówno ze względu na skład analizowanej zaprawy fotokatalitycznej jak i rodzaj źródła światła inicjującego procesy fotokatalityczne (Rysunek 9). Najniższe redukcje w stężeniu NO i NO_x zaobserwowano w świetle widzialnym o irradiancji 150 W/m², w zakresie od 5,2 % do 10,4 % redukcji NO i w zakresie od 4,7 % do 13,4 % redukcji NO_x. Najwyższą skutecznością wykazała się seria referencyjna. W przypadku światła UV-A o irradiancji 1 W/m² opracowane zaprawy fotokatalityczne przyczyniły się do redukcji stężenia NO w zakresie od 26,7 % do 50,5 % oraz redukcji stężenia NO_x w zakresie od 24,4 % do 43,6 %. Najwyższą skutecznością wykazała się zaprawa modyfikowana domieszką mikrosferyczną. W warunkach oświetlania światłem łączonym (widzialne + UV-A) zaobserwowano redukcje stężenia NO w zakresie od 27,2 % do 51,9 % oraz NO_x w zakresie 27,1 % do 49,4 %. W tych warunkach również zaprawa modyfikowana domieszką mikrosferyczną wykazała najwyższą skuteczność fotokatalityczną.

Selektywność utleniania tlenków azotu utrzymywała się na wysokim poziomie przekraczającym 85% dla wszystkich analizowanych zapraw fotokatalitycznych. Najwyższą selektywność (99-100%) zaobserwowano dla serii referencyjnej. Taki wynik oznacza bardzo wysoką efektywność fotokatalityczną, tj. equilibrium pomiędzy kinetyką utleniania NO do NO₂ i NO₂ do NO₃⁻. Największy spadek selektywności, tj. zwiększenie ilości generowanego NO₂ podczas fotokatalizy, zaobserwowano dla zaprawy fotokatalitycznej modyfikowanej domieszką mikrosferyczną. Efekt ten był związany ze znaczącym zwiększeniem efektywności utleniania NO do NO₂ w świetle UV-A i łączonym. Ponieważ reakcja dalszego utleniania NO₂ wymaga większej ilości energii, przy założonych w metodzie badania niskich poziomach irradiancji (1 W/m² UV-A i 150 W/m²), była ona niewystarczająca do całkowitego utlenienia całości NO₂ wygenerowanego w ramach pierwszej reakcji fotokatalitycznej (NO → NO₂). Ilość NO₂ która nie brała udziału w drugiej reakcji fotokatalitycznej nie przekraczała jednak 15% całkowitej ilości NO₂ skutecznie usuniętego z układu i

zmineralizowanego na powierzchni fotokatalitycznej, co świadczy o zachowaniu wysokiej efektywności procesu.

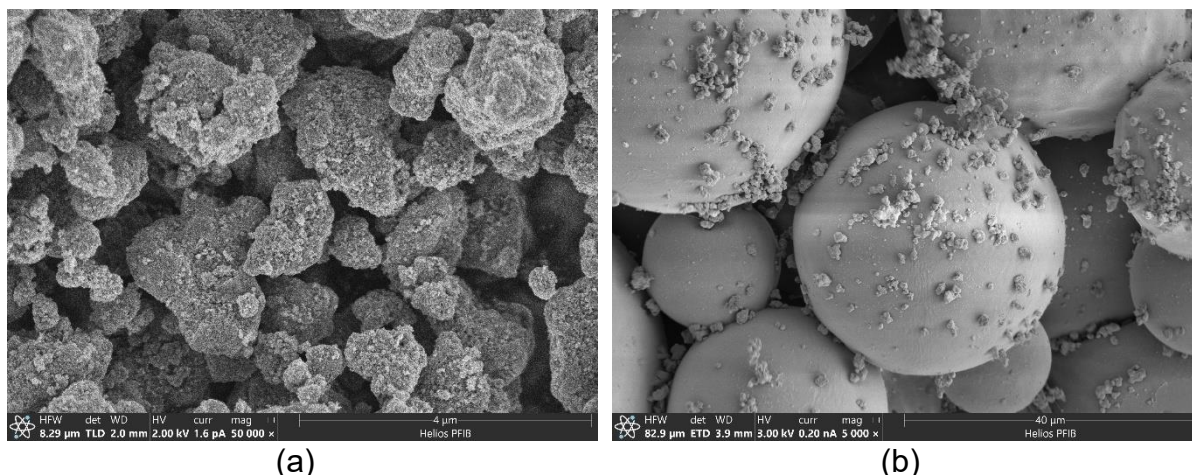
Tabela 4. Selektywność fotokatalitycznego rozkładu tlenków azotu (NO_x) w zależności od zastosowanej domieszki w składzie wysokowartościowej zaprawy fotokatalitycznej

	Selektywność w wybranym źródle światła, %		
	widzialne	UV-A	łączone
Ref	100	99,8	99,4
Domieszka napowietrzająca	90,3	91,5	96,7
Domieszka mikrosferyczna	92,8	86,4	95,1



Rysunek 9. Skuteczność fotokatalitycznego oczyszczania powietrza z tlenków azotu (NO i NO_x) w zależności od zastosowanej domieszki w składzie wysokowartościowej zaprawy fotokatalitycznej

Wzrost efektywności fotokatalitycznej zapraw modyfikowanych domieszką mikrosferyczną był prawdopodobnie spowodowany dwoma efektami: (1) wzrostem porowatości kapilarnej zapraw, co potwierdziły wyniki badań absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnych oraz (2) zaadsorbowaniem części nanoziaren fotokatalizatora na powierzchni zewnętrznej mikrosfer, co przeciwdziałało ich nadmiernej aglomeracji i sprzyjało równomiernemu rozłożeniu w matrycy cementowej (Rysunek 10).



Rysunek 10. Mikrografie SEM przedstawiające (a) aglomeraty ziaren fotokatalizatorów w wysuszonej dyspersji wodnej; (b) rozłożenie ziaren fotokatalizatora na wysuszonych ziarnach nośnika mikrosferycznego

W [3,17] autorzy przedstawili wpływ charakterystyk sieci porowej matrycy cementowej na właściwości fotokatalityczne kompozytów cementowych. Pory kapilarne odgrywają kluczową rolę w transporcie płynów w matrycy cementowej i towarzyszących mu różnych procesach fizycznych i chemicznych [18,19,20]. Wraz ze zwiększaniem ilości porów kapilarnych w matrycy cementowej, zwiększana jest powierzchnia kompozytu dostępna dla płynów ze środowiska zewnętrznego oraz promieniowania słonecznego, zwiększając tym samym powierzchnię fotoaktywną kompozytu, a tym samym, jego efektywność fotokatalityczną. Pory te zapewniają ścieżki dyfuzji reagentów w kierunku miejsc fotokatalitycznych, wzmacniając interakcję między fotokatalizatorem a otaczającym środowiskiem [3,17]. Biorąc pod uwagę zwiększoną absorpcję wody spowodowaną podciąganiem kapilarnym zapraw fotokatalitycznych modyfikowanych domieszką mikrosferyczną, można stwierdzić, że objętość porów kapilarnych w matrycy cementowej uległa zwiększeniu. Pod kątem właściwości fotokatalitycznych, efekt ten spowodował znaczące zwiększenie efektywności fotokatalitycznej. Dodatkowo, wstępne wymieszanie nanomodifikatorów z domieszką mikrosferyczną i wodą zarobową umożliwiło wykorzystanie mikrosfer jako nośników ziaren fotokatalizatorów, pozwalając na ich jednorodne wbudowanie w objętości matrycy cementowej oraz praktyczną funkcjonalizację mikrosfer polimerowych. Jednocześnie, wprowadzona modyfikacja umożliwiła osiągnięcie założonego stopnia mrozoodporności kompozytu, nawet przy znacząco zwiększonej absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym.

5. Podsumowanie i wnioski

Wykorzystanie domieszek w kompozytach cementowych umożliwia modyfikację ich właściwości co może przyczynić się do poprawy ich trwałości oraz zwiększenia odporności na negatywny wpływ czynników środowiskowych. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że zastosowanie mikrosfer polimerowych umożliwia zbilansowanie charakterystyk kompozytu pozytywnie wpływających na jego właściwości fotokatalityczne (zwiększenie objętości sieci porów kapilarnych), unikając ich negatywnego wpływu na właściwości powiązane z trwałością.

Domieszka mikrosferyczna umożliwiła adsorpcję części ziaren fotokatalizatora na powierzchni zewnętrznej mikrosfer w wykorzystanym procesie wstępnego przygotowywania mieszaniny fotokatalizatora, domieszek i wody zarobowej, przeciwdziałając jego aglomeracji w matrycy cementowej. Zwiększyła w ten sposób powierzchnię fotoaktywną kompozytu oraz przyczyniła się do uzyskania zaprawy cementowej odpornej na działanie 150 naprzemiennych cykli zamrażania i rozmrażania. Zastosowana domieszka napowietrzająca nie poprawiła w oczekiwany sposób trwałości mrozowej zaprawy fotokatalitycznej, której wytrzymałość na ścisnienie spadła o 51% po 150 cyklach zamrażania i rozmrażania, utrzymując jednocześnie właściwości fotokatalityczne kompozytu w zakresie zbliżonym do zaprawy referencyjnej. Nieosiągnięcie założonego stopnia mrozoodporności mogło być związane ze zbyt niską założoną zawartością środka powierzchniowo czynnego w analizowanym układzie, który ze względu na dużą zawartość drobnych frakcji oraz wysoką płynność sprzyjał zapadaniu się drobnych pęcherzyków powietrza oraz łączenia się ich w większe pory powietrzne.

Przeprowadzone badania prowadzą do wniosku, że mikrosfery polimerowe można z powodzeniem stosować w kształtowaniu mrozoodporności oraz efektywności fotokatalitycznej wysokowartościowych cementowych kompozytów fotokatalitycznych. Wyniki przedstawionych badań świadczą również o potencjale funkcjonalizacyjnym polimerowych mikrosfer, które mogą być nośnikami nano-cząstek, umożliwiając ich jednorodne rozłożenie w objętości kompozytu cementowego.

Literatura

- [1] Chen, K.; Qu, F.; Huang, Y.; Cai, J.; Wu, F.; Li, W. Advancing Photocatalytic Concrete Technologies for Design, Performance and Sustainable Futures. *Adv. Nanocompos.* 2024, 1(1), 180–200. <https://doi.org/10.1016/j.adna.2024.05.002>.
- [2] Chen, C.; Tang, B.; Cao, X.; Gu, F.; Huang, W. Enhanced Photocatalytic Decomposition of NO on Portland Cement Concrete Pavement Using Nano-TiO₂ Suspension. *Constr. Build. Mater.* 2021, 275, 122135. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122135>.
- [3] Chilmon, K.; Kalinowski, M.; Jackiewicz-Rek, W. Effect of Cement Substitution with Mineral Fillers on NO_x Air-Purification Efficiency and Photocatalytic Reaction Selectivity of Nano-TiO₂-Modified Cementitious Composites. *Materials* 2024, 17, 5775. <https://doi.org/10.3390/ma17235775>.
- [4] Staub de Melo, J.V.; Trichês, G. Evaluation of the Influence of Environmental Conditions on the Efficiency of Photocatalytic Coatings in the Degradation of Nitrogen Oxides (NO_x). *Build. Environ.* 2012, 49, 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.09.016>.
- [5] Folli, A.; Bloh, J.Z.; Strøm, M.; Madsen, T.P.; Henriksen, T.; Macphee, D.E. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2014, 5 (5), 830–832. <https://doi.org/10.1021/jz402704n>.
- [6] Seo, D.; Yun, T.S. NO_x Removal Rate of Photocatalytic Cementitious Materials with TiO₂ in Wet Condition. *Build. Environ.* 2017, 112, 233–240. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2016.11.037>.

- [7] Wang, H.; Wu, Z.; Zhao, W.; Guan, B. Photocatalytic Oxidation of Nitrogen Oxides Using TiO_2 Loading on Woven Glass Fabric. *Chemosphere* 2007, 66(1), 185–190. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.071>.
- [8] Fei, H.; Wu, J.; Zhang, J.; Zhao, T.; Guo, W.; Wang, X.; Yang, S.; Liu, G. Photocatalytic Performance and Its Internal Relationship with Hydration and Carbonation of Photocatalytic Concrete: A Review. *J. Build. Eng.* 2024, 97, 110782. <https://doi.org/10.1016/j.job.2024.110782>.
- [9] Kalinowski, M.; Chilmon, K.; Jackiewicz-Rek, W.; Rakowski, B. The Influence of Selected Material Variables of Photocatalytic Cementitious Composites on the Self-Cleaning Properties and Air Purification Efficiency from NO_x Pollutants. *Sustainability* 2023, 15, 853. <https://doi.org/10.3390/su15010853>
- [10] Jackiewicz-Rek W., Grzesiak K., "Ocena możliwości poprawy odporności mrozowej betonu do nawierzchni poprzez zastosowanie mikrosfer polimerowych", *Dni Betonu* 2016.
- [11] Bury M.A., Ong F., Attiogbe E., Nmai C., Smith J., "Microsphere-Based Admixture for Durable Concrete", *Concrete International*, March 2014.
- [12] BASF, "Customer A and E Microsphere Project Overview", 2014.
- [13] MC-Bauchemie, "Centrament AirPolymer – Technical Data Sheet", 2022.
- [14] Kalinowski, M.; Chilmon, K.; Jackiewicz-Rek, W. Photocatalytic Performance of Cementitious Composites Modified with Second-Generation Nano- TiO_2 Dispersions: Influence of Composition and Granulation on NO_x Purification Efficiency. *Coatings* 2025, 15, 148. <https://doi.org/10.3390/coatings15020148>
- [15] Kępniak, M. Ocena przydatności odpadu z odpylania kruszywa jako składnika betonu cementowego. Rozprawa Doktorska. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2019, Warszawa
- [16] Lenart, M. Ocena wpływu składu zapraw na ich wybrane właściwości, *DNI BETONU* 2012
- [17] Chilmon K, Kalinowski M, Jackiewicz-Rek W. Predictive Modeling of Air Purification Efficiency in Nano- TiO_2 -Modified Photocatalytic Cementitious Composites Using High-Resolution EDS Mapping and Mercury Intrusion Porosimetry. *Purification*. 2025; 1(1):1. <https://doi.org/10.3390/purification1010001>
- [18] Wang, Y.; Liu, Z.; Wang, F.; Li, Y.; Gao, S.; Jiang, J. Non-Destructive Characterization of Pore Structure and Chloride Diffusion Coefficient of Cementitious Materials with Modified Non-Contact Electrical Resistivity Method. *J. Build. Eng.* 2024, 89, 109173. <https://doi.org/10.1016/j.job.2024.109173>.
- [19] Meng, Z.; Liu, Q.-F.; Ukrainczyk, N.; Mu, S.; Zhang, Y.; De Schutter, G. Numerical Study on the Chemical and Electrochemical Coupling Mechanisms for Concrete under Combined Chloride–Sulfate Attack. *Cem. Concr. Res.* 2024, 175, 107368. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107368>.
- [20] Page, C.L.; Short, N.R.; El Tarras, A. Diffusion of Chloride Ions in Hardened Cement Pastes. *Cem. Concr. Res.* 1981, 11(3), 395–406. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(81\)90111-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(81)90111-3).