

TiO₂基环境稳定性光催化自清洁涂层的设计及制备

王鹏刚 陈睿馨 逢博 张敏 孙晓光 凌梓峻 张海洋

Design and preparation of TiO₂-based environmentally stable photocatalytic self-cleaning coatings

WANG Penggang, CHEN Ruixin, PANG Bo, ZHANG Min, SUN Xiaoguang, LING Zijun, ZHANG Haiyang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240616.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

隧道内壁耐久型CQDs@TiO₂自洁净光催化涂层的制备与性能

Preparation and properties of CQDs@TiO₂ based durable self-cleaning photocatalytic coating for tunnel wall

复合材料学报. 2023, 40(10): 5782–5791 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230117.004>

SiO₂/凹凸棒土复合材料自修复超疏水涂层的制备与性能

Preparation and properties of SiO₂/attapulgit composite self-healing superhydrophobic coating

复合材料学报. 2022, 39(7): 3441–3450 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210916.002>

一步法制备自相似结构超疏水涂层及混凝土表面应用性能

Preparation of superhydrophobic coating with self-similar structure by one-step method and application on concrete surface

复合材料学报. 2023, 40(10): 5692–5705 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221223.004>

功能化纳米TiO₂/环氧树脂超疏水防腐复合涂层的制备与性能

Preparation and properties of functionalized nano-TiO₂/epoxy resin superhydrophobic anticorrosive composite coating

复合材料学报. 2021, 38(12): 3971–3985 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210309.001>

形状记忆环氧树脂/聚二甲基硅氧烷@ZnO@SiO₂自修复超疏水涂层及其防腐性能

Self-healing superhydrophobic shape memory epoxy resin/polydimethylsiloxane@ZnO@SiO₂ coating and its anticorrosion performance

复合材料学报. 2022, 39(12): 5946–5957 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220506.002>

金属螯合三维交联结构聚丙烯腈中空纤维膜的制备及其自清洁性能

Metal coordinated PAN hollow fiber membranes with triaxial cross-linked structure and its self-cleaning performance

复合材料学报. 2023, 40(10): 5841–5848 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230207.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240616.001

TiO₂ 基环境稳定性光催化自清洁涂层的设计及制备



分享本文

王鹏刚¹, 陈睿馨¹, 逢博^{*1}, 张敏¹, 孙晓光², 凌梓峻¹, 张海洋¹

(1. 青岛理工大学 土木工程学院, 青岛 266525; 2. 山东京博环保材料有限公司, 滨州 256600)

摘要: 将光催化活性与超疏水性相结合, 一方面, 涂层利用表面超疏水作用能够将污染物通过水珠带走; 另一方面, 光催化作用能够对有机污染物进行降解, 同时维持材料的超疏水特性。通过洞渣制石英砂 (Quartz sand) 协同 TiO₂ 构筑微纳米粗糙结构, 以聚甲基氢硅氧烷 (PMHS) 和钛酸四丁酯 (TBT) 作为低表面能物质, 制备了坚固耐磨的 PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ 光催化自清洁成膜涂层。结果表明, 涂层接触角为 154.4°, 滚动角小于 10°。TiO₂ 有效地负载到石英砂表面, 构造了优异的微纳米粗糙结构。涂层具有优良的光催化活性, 可降解表面有机物小分子去除空气中的氮氧化物。此外, 涂层在经过连续摩擦损伤、长期紫外暴露、冻融循环等不同的破坏形式后, 仍能保持环境稳定性。

关键词: 超疏水; 光催化; 微纳米粗糙结构; 自清洁; 复合涂层

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)03-1380-15

Design and preparation of TiO₂-based environmentally stable photocatalytic self-cleaning coatings

WANG Penggang¹, CHEN Ruixin¹, PANG Bo^{*1}, ZHANG Min¹, SUN Xiaoguang²,
LING Zijun¹, ZHANG Haiyang¹

(1. School of Civil Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266525, China;

2. Shandong Chambroad Eco-friendly Materials Co., Ltd., Binzhou 256600, China)

Abstract: Combining photocatalytic activity with superhydrophobicity, on the one hand, the surface superhydrophobicity can be utilized to carry away pollutants through water droplets, and on the other hand, photocatalysis can degrade organic pollutants and maintain the superhydrophobicity of the materials. A robust and wear-resistant PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ photocatalytic self-cleaning film-forming coating was prepared by constructing a micro and nano-scrubber structure with quartz sand made from cave slag in synergy with TiO₂, and using poly(methylhydrosiloxane) (PMHS) and tetrabutyl titanate (TBT) as the low-surface-energy substances. The results show that the contact angle of the coating is 154.4°, and the rolling angle is less than 10°. TiO₂ is effectively loaded onto the surface of quartz sand, and an excellent micro and nano rough structure is constructed. The coating has excellent photocatalytic activity, which can degrade small organic molecules on the surface to remove nitrogen oxides in the air. In addition, the coating remains environmentally stable after continuous friction damage, long-term UV exposure, freeze-thaw cycles and other forms of damage.

Keywords: superhydrophobic; photocatalysis; micro-nano rough structure; self-cleaning; composite coating

收稿日期: 2024-03-22; 修回日期: 2024-05-23; 录用日期: 2024-05-31; 网络首发时间: 2024-06-17 14:52:24

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240616.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (U22A20230622); 山东省自然科学基金 (ZR2021ME0081); 山东省泰山学者计划 (tsqn202306031)

National Natural Science Foundation of China (U22A20230622); Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2021ME0081); Taishan Scholar Program of Shandong Province (tsqn202306031)

通信作者: 逢博, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为有机无机复合材料, 修补材料, 机敏材料, 界面粘结 E-mail: pangbo@qut.edu.cn

引用格式: 王鹏刚, 陈睿馨, 逢博, 等. TiO₂ 基环境稳定性光催化自清洁涂层的设计及制备 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(3): 1380-1394.

WANG Penggang, CHEN Ruixin, PANG Bo, et al. Design and preparation of TiO₂-based environmentally stable photocatalytic self-cleaning coatings[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(3): 1380-1394(in Chinese).

水泥基材料在固化过程中颗粒排列都不是紧密的,形成了众多微小孔隙,使得材料具有多孔性和亲水性。因此,水作为侵蚀介质很容易通过毛细管效应渗入材料基体内部^[1]。该过程会导致材料受到外界水和侵蚀离子的加速破坏,严重影响了其结构的耐久性和使用寿命^[2]。超疏水水泥基涂层则是在水泥基表面进行疏水改性的新型建筑材料,这使得材料表面具有高度的自清洁性,水分不易附着在表面,从而提高其耐久性。生活中,我们可以观察到水滴很难在荷叶表面停留,液滴在荷叶表面快速滚落过程中可以快速带走其荷叶表面的灰尘实现自清洁。随着科技的进步,荷叶所具备的“出淤泥而不染”的原因在1997年被 Barthlott 和 Neinhuis^[3-4] 得以发现,并将其称之为“荷叶效应”。研究发现其之所以具有超疏水现象,是因为表面富含微米级乳突结构和蜡状物质。随后,在1996年,Shibuichi 等^[5] 首次阐述了人工制造的超疏水表面。2002年,Feng 等^[6] 进一步对荷叶进行观察,发现荷叶的超疏水现象是由其微-纳米粗糙结构和表面蜡质层共同影响。因此,自然界超疏水结构一般具有较高粗糙度和较低的表面能。2000年~2010年,为超疏水的早期研究阶段,相关学者主要研究了微观结构与生物宏观特征之间的关系。玫瑰花瓣表面的水珠之所以呈现球状,是因为花瓣表面的微纳米凸起和褶皱的结合^[7];水龟凭借其腿上存在的微米级刚毛和纳米级沟槽,可以在水面上快速跳跃^[8];蝴蝶翅膀上有微纳米鳞片、沟槽,因此可以防止液滴沾湿虫体^[9]。随着科学技术的进步,研究学者开始制备人工仿生超疏水材料,不少材料被用来对水泥基材料表面进行疏水改性。通常情况下,通过检测水泥基材料表面涂层的静水接触角来定量评价超疏水改性效果。当 $150^{\circ} \leq \text{静态接触角 (Static contact angle of water, WCA)} \leq 180^{\circ}$ 且滚动角 (Rolling angle, RA) $\leq 10^{\circ}$ ^[10-11] 时,涂层表现出超疏水性能。然而,现实生活中,附着在建筑表面的污染物主要来自于大气中复杂性气溶胶污染物,空气中的颗粒物和有机污染物通过有机粘合剂粘附在建筑表面。这会使得超疏水性能降低,无法实现自我清洁,限制了传统超疏水涂层在工业化生产和实际应用中的推广。相比之下,超疏水性和光催化降解的协同效应有助于增强自清洁能力。当这些有机污染物附着在减阻表面时,光催化降解可以分解吸附的污染物,从而恢复超疏水性能。光催化剂的氧化过程是降解空气或水介质中各种

无机和有机污染物的有效手段。在各种光催化剂中, TiO₂ 的光催化降解因其低能耗和环境友好的特性而被广泛研究^[12-15],在环境污染治理和太阳能-化学能转换等方向显示出巨大的应用潜力。当前, TiO₂ 超疏水光催化材料在自清洁领域有着广阔的应用前景^[16-17],成为自清洁研究领域的热点。该纳米材料不仅具有很高的物理化学稳定性,还具有成本低,原料来源丰富,低毒性以及优异的光催化活性等特性^[18]。但在实际应用过程中,锐钛型纳米 TiO₂ 具有易团聚、难回收等问题,通过负载、掺杂的方法可以缓解该问题。洞渣制石英砂则富含大量 SiO₂,作为一种稳定的材料,具有耐高温和耐腐蚀的性质^[19]。洞渣制石英砂具有坚固的物理支持结构,同样也是 TiO₂ 的优良载体,有助于提高纳米 TiO₂ 的分散性。

因此,本研究中所制备的涂层是采用石英砂作为纳米 TiO₂ 的载体,以无水乙醇为溶剂,利用钛酸四丁酯 (TBT) 的醇基和聚甲基氢硅氧烷 (PMHS) 的硅氢键之间的反应形成的有机-无机杂化结构材料。该有机-无机杂化结构具有较强的界面相容性和结合强度,可以用于改善纳米 TiO₂ 的分散性、稳定性和性能特性,其中所产生的 Ti—O—Si 键可以将有机聚合物和 TiO₂ 牢固地结合在一起,使其更好负载到石英砂表面,得以实现纳米材料的表面修饰、功能化以及构建复合材料。石英砂表层的 SiO₂ 壳体结构中含有大量羟基和氢键, TiO₂ 与其复合会产生协同效应,提高光催化性能。最后,采用环氧树脂 (EP) 作为黏结基底,制备出成膜型的 PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ 光催化自清洁涂层。该涂层具有优异的超疏水性能,能够在表面不被润湿的情况下除去灰尘。暴露在表层的 TiO₂ 能够有效去除表面有机物染料小分子、油膜以及空气中的氮氧化合物。此外,涂层凭借在石英砂和 EP 的坚硬、耐磨性^[20],使得其遭受连续的摩擦损失、长期紫外照射、盐雾干湿循环、冻融循环等破坏形式后,仍旧保持着良好的稳定性。因此, PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ 超疏水光催化涂层在实际应用中能够有效自我清洁且坚硬耐磨。

1 实验

1.1 原材料

聚甲基氢硅氧烷 (PMHS),购至上海麦克林化学试剂有限公司。无水乙醇,钛酸四丁酯 (TBT),氢氧化钠、盐酸、亚甲基蓝 (MB),购至国药集团化学试剂有限公司。水性环氧树脂 (EP) 以及洞渣

制石英砂 (0.42~0.71 mm) 购置于青岛克雷默新型建筑材料有限公司, 其余试剂为市售分析纯。

1.2 样品制备

1.2.1 水泥基基材

采用表 1 中所示的混合比例制备混凝土试块, 样品的制备使用水灰比为 0.5, 配合比如表 1 所示:

- (1) 水泥: P·O 42.5 普通硅酸盐水泥
- (2) 砂: 河砂、细度模数 2.9
- (3) 拌合水: 采用自来水。

表 1 砂浆配合比
Table 1 Mortar mix ratio

Water cement ratio	Cement/(kg·m ⁻³)	Sand/(kg·m ⁻³)	Water/(kg·m ⁻³)
0.46	450	1 350	225

1.2.2 改性颗粒的制备

在烧杯中注入 100 g 无水乙醇, 依次加入 2.5 g PMHS、2 g TBT, 接着掺入 10 g 纳米 TiO₂ 和 20 g 洞渣制石英砂。随后, 将烧杯置于磁力搅拌器

(CJJ, 常州国宇仪器) 上, 以 3 000 r/min 的速度均匀搅拌 5 h, 确保反应完全, 从而得到 PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ 疏水乳液。将疏水乳液混合物静置 24 h, 促使其发生沉淀并分层。通过滤纸过滤, 去除上层透明液层, 获得底部呈浆状的疏水改性混合物。随后, 将其转移到烘箱 (DHG, 上海一恒仪器) 中, 在 80℃ 下烘干, 得到 PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ 疏水改性粉块。最后, 使用研钵研磨成粉块, 并通过孔筛 (孔径 0.3 mm) 去除粗颗粒, 得到具有光催化自清洁功能的 PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ 疏水性粉末。

1.2.3 光催化自清洁涂层的制备

采取“胶水+粉末”的方式, 制备成膜型的光催化自清洁涂层。将砂浆表面用砂纸打磨干净, 把将水性环氧树脂 A 和 B 按一定比例混合, 均匀涂抹在砂浆试样表面, 将所制备的改性颗粒喷洒至半固化的水性环氧树脂表面。在表面层完全固化后, 得到 PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ 成膜涂层。涂层的制备流程如图 1 所示。

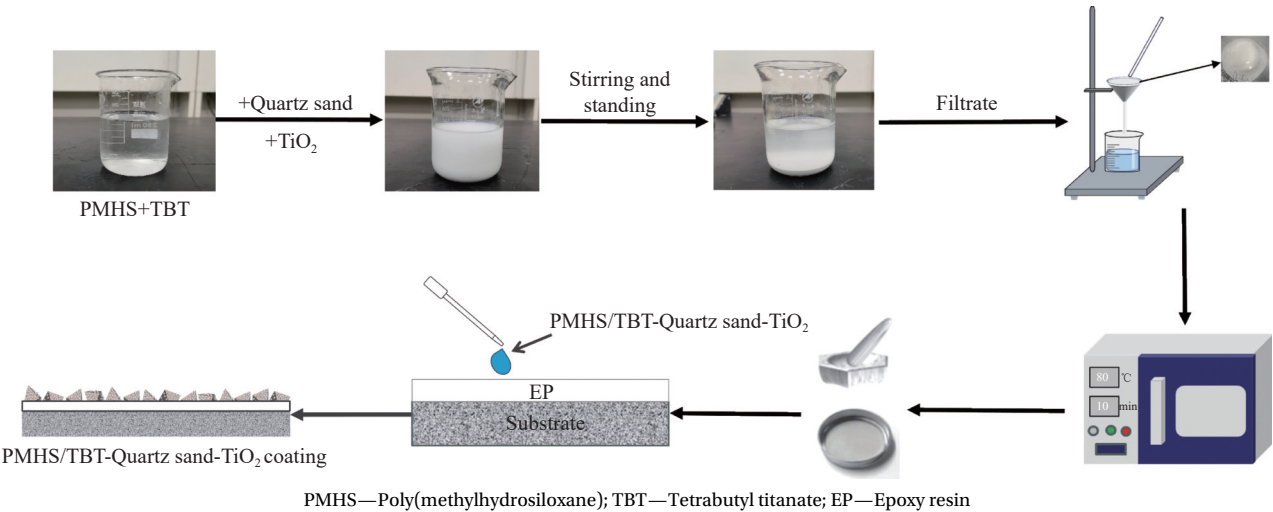


图 1 光催化自清洁涂层的制备流程

Fig. 1 Preparation process for the photocatalytic self-cleaning coating

1.3 微观性能表征

1.3.1 二维-三维形貌表征

通过扫描电镜 (SEM, FEI3D) 分析和观察了光催化自清洁涂层表面的粗糙度结构和 TiO₂ 在洞渣制石英砂表面的负载情况, 以解释涂层疏水性变化的原因。采用原子力显微镜 (AFM, Bruker Dimension ICON) 测量, 评估涂层表面粗糙度。拓扑图像和相位图像记录在一个维图标模型设备上。数据采样率为 10 MHz, 而扫描大小为 2 500 μm²。

1.3.2 样品组成分析

采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Nicolet iS 10) 鉴定 PMHS、TBT 和 TiO₂ 的相互作用力。红外光谱范围为 500~4 000 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹。采用 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Fisher) 测试涂层的表面成分和化学价态, 对于改性和负载过程中表面组分的影响进行相关分析。

1.3.3 热重分析

使用热重分析 (TG, TA) 测试涂层的热稳定性。

加热程序规定其初始温度为 30℃, 在 10℃/min 的加热速率下增加到 800℃。样品 (2.95~3.05 mg) 放在铝锅中, 氮气流通量为 200 mL/min。

1.4 光催化自清洁性能

1.4.1 超疏水能力测试

采用接触角仪器 (OCA 15 Plus, 德国德飞 dataphysics) 测量接触角和滚动角。收集一些干燥的土壤并均匀地将其散布在该涂层表面。然后, 使涂层处于大约 15°倾角的高度, 再用水滴模拟自然环境中的雨水对该涂层的除尘性能进行测试。实际应用中, 涂层通常会暴露到在各种环境条件下, 包括不同液滴污渍和 pH 值的影响。为了模拟这一过程, 本研究将强酸、强碱、果汁、咖啡等液滴滴落至两种涂层表面, 查看疏水变化情况。

1.4.2 耐油酸分解能力测试

用油酸对样品表面进行污染处理, 将涂覆好的试块浸没于 7wt% 油酸-乙醇溶液中 1 min 后, 将其提拉取出。随后, 将其置于 60℃ 烘箱烘 10 min 后取出, 测试其接触角。然后, 利用氙灯模拟太阳光照 24 h 后, 测试接触角变化情况。连续进行操作 3 个循环, 查看其油酸污染和光照前后接触角变化情况。

1.4.3 降解亚甲基蓝能力评价

将 1% 的 MB-无水乙醇溶液分别喷涂在未处理和涂覆涂层的样品表面, 并在黑暗条件下静置烘干。将其置于紫外光照下, 每隔 1 h 用相机拍照记录样品表面颜色变化情况。为了获得定量结果, 把样品浸渍于 10 mg/L 浓度的 MB 溶液 (最大吸收波长 665 nm) 中, 并置于 300 W/m² 的紫外辐照条件下, 记录样品吸收光谱随时间的变化规律, 并根据朗波-比尔定律 ((1)、(2)) 计算算亚甲基蓝降解率。

$$\eta = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中: η 为 MB 脱色率; A_0 为反应前 MB 的吸光度, 即初始吸光度; A 为降解后 MB 的吸光度。

$$A = Kbc \tag{2}$$

式中: A 为吸光度; K 为摩尔吸收系数, 它与吸收物质的性质和入射光的波长 λ 有关 (L/(g·cm)); c 为吸光物质的浓度 (mol/L); b 为吸收层的厚度 (cm)。

1.4.4 光催化降解 NO_x 污染物性能评价

根据规范要求, 本试验采取 10 cm×5 cm×1 cm 的片状样品, 对其表面进行涂层涂覆。将待测样品置于光催化反应容器中, 固定光源打开气路,

通过动态校准仪设定持续通入 NO 浓度为 550×10⁻⁹, 在未打开光源的情况下进行暗吸附平衡。等到反应器中的 NO 浓度达到设定浓度基本保持不变时, NO 气体在光催化表面达到吸附平衡。此时打开 8 W 的紫外光源, 通过气体分析仪实时监测 5 h 内气体流动相中的 NO、NO₂、NO_x 的气体浓度变化情况。

1.5 涂层耐久性测试

1.5.1 砂纸磨损测试

样品的表面用 800 # 碳化硅砂纸进行了摩擦试验。摩擦面加载压力为 100 g 的砝码, 一个磨损循环定义为水平和垂直方向分别移动 10 cm, 每个循环后进行接触角测试, 一共进行 20 次循环。

1.5.2 紫外光老化试验

为了研究光催化自清洁涂层在紫外线辐照下的耐久性, 将涂覆涂层的样品试块置于紫外老化箱中, 每隔 24 h 测试样品的接触角和滚动角的变化情况。

1.5.3 耐硫酸盐侵蚀试验

根据 GB/T 50082—2024^[21], 采用硫酸盐干湿循环仪 (LSY-18A, 莱佳德) 测试光催化自清洁涂层的抗硫酸盐能力。试块采用 40 mm×40 mm×160 mm 的模具, 每组 3 块。将养护好的试块置于水中进行吸水饱和, 然后将试验组试块表面均匀涂覆光催化自清洁涂料, 随后对试验组和对照组进行耐硫酸盐循环测试。仪器设置每 1 d 为一个小循环, 每 14 d 为一个大循环, 共 140 d。当大循环结束后, 取出待测试块, 擦干表面结晶物质, 按先后顺序测试其质量、动弹性模量。

相对动弹性模量和质量损失可根据公式 (3)、(4) 获得:

$$E_{rd} = \frac{E_{dt}}{E_{d0}} = \frac{\rho_t v_t^2}{\rho_0 v_0^2} = \frac{m_t t_0^2}{m_0 t_t^2} \tag{3}$$

式中: E_{rd} 为相对弹性模量 (GPa); E_{dt} 为循环后的动弹性模量; E_{d0} 为循环前的动弹性模量; ρ_0 为循环前材料的密度 (kg/m³); ρ_t 为循环后的材料的密度 (kg/m³); V_0 为循环前材料的声速 (m/s); V_t 为循环后材料的声速 (m/s); m_0 为循环前的初始质量 (g); m_t 为循环后的质量 (g); t_t 为循环后超声波通过试块所用的时间 (s); t_0 为循环前超声波通过试块所用的时间 (s)。

$$W_n = \frac{G_0 - G_n}{G_0} \times 100\% \tag{4}$$

式中: W_n 为循环后的质量损失; G_0 为循环前的

质量(g); G_n 为循环后的质量(g)。

1.5.4 耐冻融损失试验

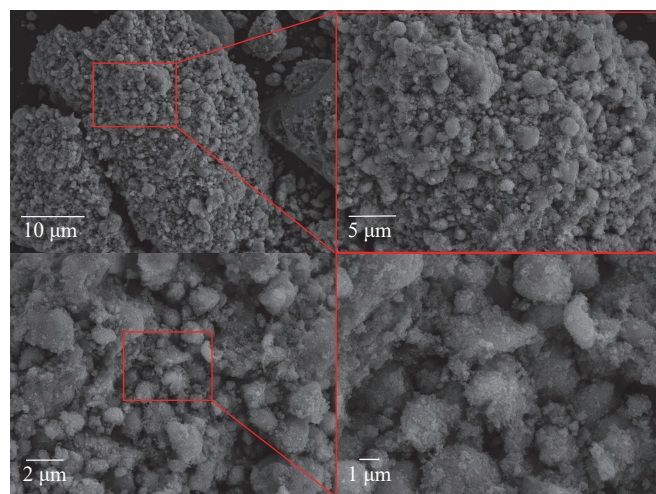
根据 GB/T 50082—2024^[21], 采用快速冻融箱 (TDS, 上海精密仪器) 测试光催化自清洁涂层的抗冻性。将涂覆涂层的样品和对照组其放入冻融箱内开始试验。每循环 25 次测试其质量和动弹性模量, 查看其损失情况, 总共循环 200 次。

2 结果与讨论

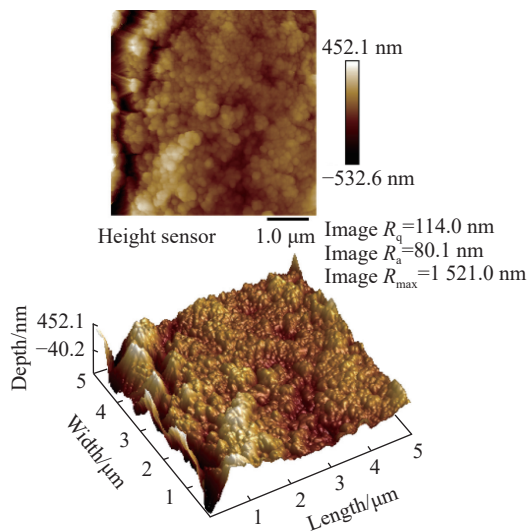
2.1 涂层表征

为了更好地观察负载情况和涂层微-纳米粗糙

形态, 使用 SEM 拍摄材料微区的表面形态。由图 2(a) 可以看出, 不同形状大小的洞渣制石英砂有着较大的比表面积, 成功地负载了大量 TiO_2 。改性纳米 TiO_2 很好地接枝到了石英砂表面, 从而形成了形态各异的粗糙结构。这既构造了超疏水材料所需要的微-纳米粗糙结构, 还使得 TiO_2 的光催化性能有效发挥^[22]。为了更加精细地对涂层的粗糙度进行表征, 本文采用 AFM 将涂层进行测试。由图 1(b) 可以看出, 涂层的具有较高的粗糙度参数。



(a) SEM test results



(b) AFM test results

R_q —Arithmetic mean value of absolute ordinate of roughness profile; R_a —Average roughness depth;
 R_{max} —Average roughness depth

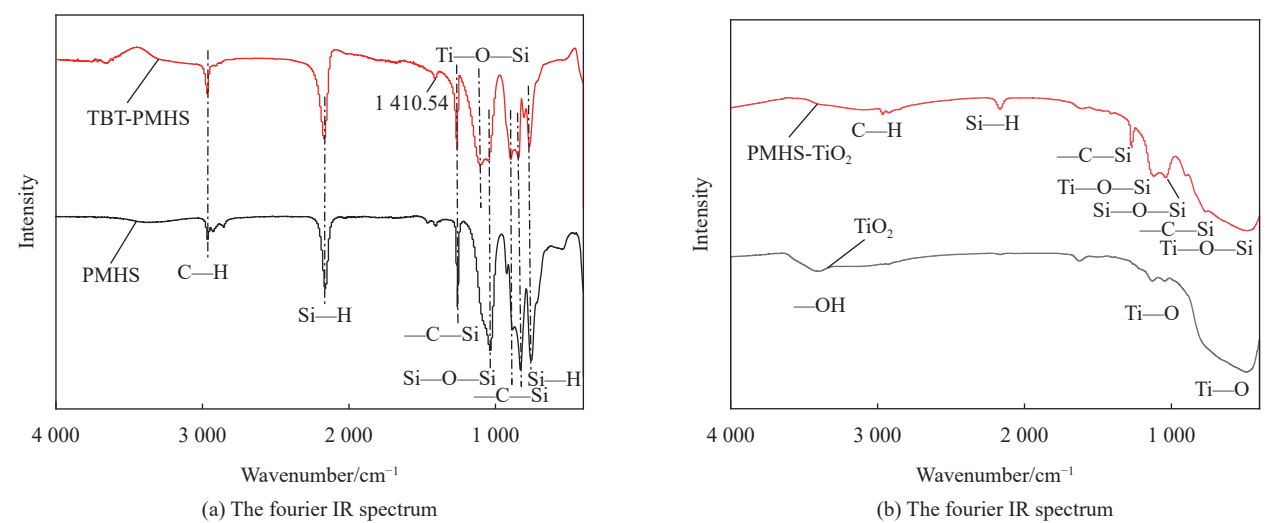
图2 聚甲基氢硅氧烷 (PMHS)/钛酸四丁酯 (TBT)-Quartz sand- TiO_2 涂层的 SEM 照片以及 AFM 粗糙度分析

Fig. 2 The SEM photos of the poly(methylhydrosiloxane) (PMHS)/tetrabutyl titanate (TBT)-Quartz sand- TiO_2 coating as well as the AFM roughness analysis

采用 FTIR 研究 PMHS、TBT 和 TiO_2 之间的反应过程中官能团的变化。从图 3(a) 可以看出, PMHS 的红外光谱中, $2\,964.95\text{ cm}^{-1}$ 对应于 $-\text{CH}_3$ 中的 C—H 伸缩振动峰, $2\,161.76\text{ cm}^{-1}$ 和 755.32 cm^{-1} 的吸收峰对应于 Si—H 键振动峰, $1\,103.43\text{ cm}^{-1}$ 对应于 PMHS 内部 Si—O—Si 键的伸缩振动, 而 $2\,844\text{ cm}^{-1}$ 处的峰对应于封端基团 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$ 的 C—Si 键特征吸收峰^[23]。在复合物中, PMHS-TBT 出现了新的特征吸收峰 Si—O—Ti 键, 位于 $1\,103.43\text{ cm}^{-1}$ 和 804.95 cm^{-1} 处, 主要由于 PHMS 封端基团的 Si—H 和 TBT 酯键中的氧原子 (O) 发生酯交换反应形成硅氧钛键化合物。该 Ti—O—Si 体系有助于将有机聚合物和 TiO_2 紧密结合, 实现纳米材料

在石英砂表面的低表面修饰、功能化以及复合材料的构建。从图 3(b) 中可以观察到, TiO_2 在 $3\,413\text{ cm}^{-1}$ 处存在 $-\text{OH}$ 的特征吸收峰, 说明 TiO_2 粒子表面含有大量的亲水基团 $-\text{OH}$ 。相较于 PMHS, PMHS/TBT- TiO_2 和 Si—H 键吸收峰强度降低, 这是由于 TiO_2 表面的羟基和 PMHS 中的 Si—H 键发生缩合反应, 形成 Ti—O—Si 键和 Si—O—Si 键^[24]。 TiO_2 成功被 PMHS 和 TBT 的低表面能修饰, 呈现出疏水性。

为了进一步测试涂层的电子结构、元素组成以及化学状态, 对涂层进行了 XPS 测试。图 4 是利用 XPS 对涂层测试所得出的结果。O1s 的峰值表明 PMHS 对 TiO_2 进行疏水改性并以 Si—O—Ti



IR—Infrared

图 3 TiO₂ 疏水化改性前后的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of TiO₂ before and after hydrophobic modification

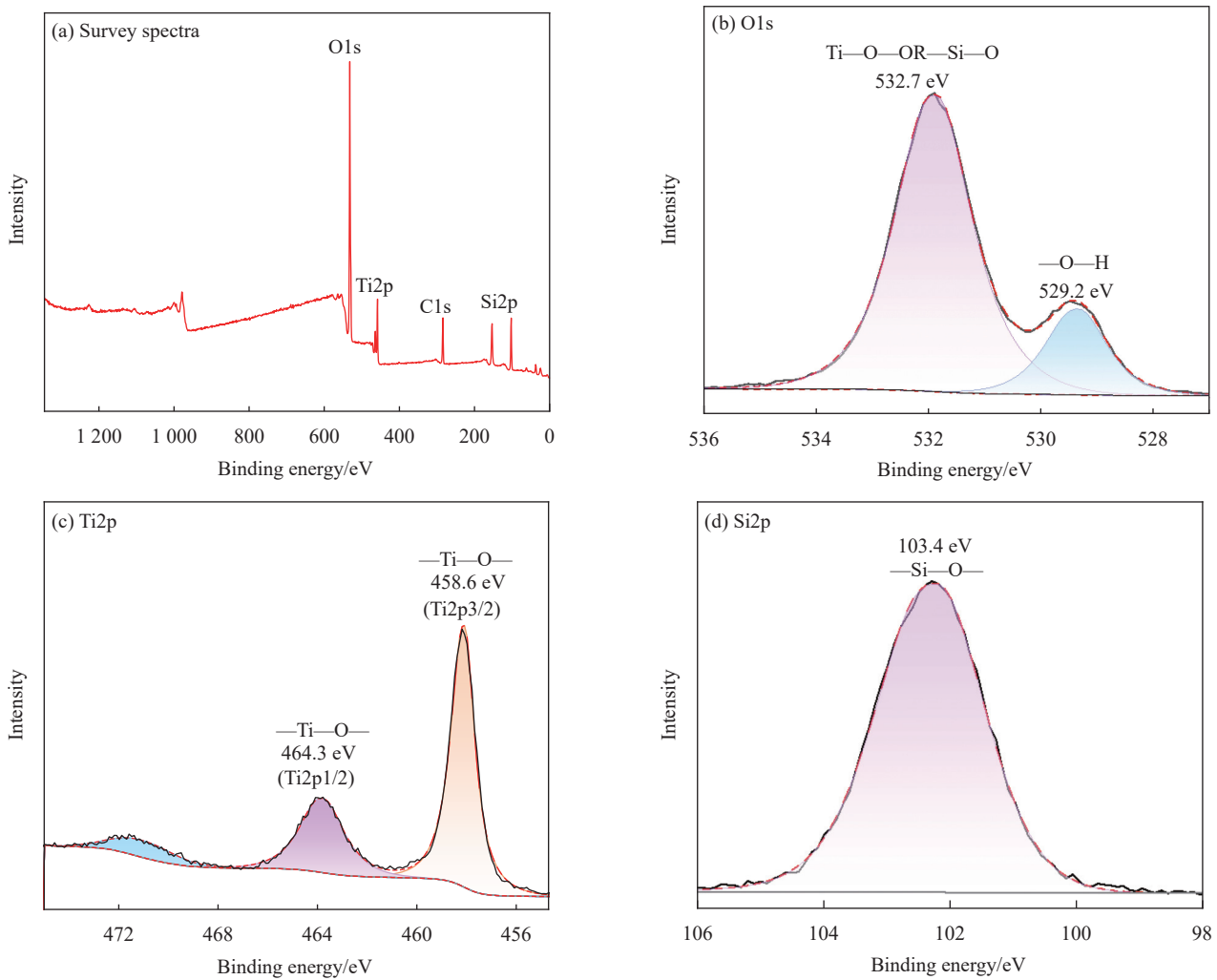


图 4 PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ 涂层的 X 射线光电子能谱

Fig. 4 The X-ray photoelectron energy spectrum of the PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ coating

键的形式化学结合, PMHS 和 TBT 发生酯交换反应也会产生 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 化学键。这种有机-无机杂化体系具有较强的界面相容性和粘接强度, 可以提高 TiO_2 的分散性、稳定性。这进一步证明了之前的 FTIR 结果, 疏水剂成功纳米颗粒进行了改性, 有效提高了整体疏水效果。Ti2p 中的峰表明, 石英砂对 TiO_2 进行有效负载, TiO_2 颗粒得以暴露在涂层表面, 使涂层具有光催化降解性能^[25]。同时, 在图 4(d) 中可见 103.4 eV 处的 Si2p 峰与 $-\text{Si}-\text{O}-$ 的特征峰相对应, 可以看到 PMHS 的活泼氢参与疏水改性, 与洞渣制石英砂里面的 SiO_2 晶体反应, 形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 疏水基团。石英砂整体以 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 体系的形式存在。

TG 不仅可以提供质量损失曲线, 还可以查看涂层在高温情况下表层 TiO_2 的负载情况。由图 5 可知, 最终残留物的质量减少到原来的 94.90%, 最高的失重温度发生在 409℃ 时。其初始失重, 主要是疏水颗粒表面挥发性成分和石英砂表面负载 TiO_2 颗粒吸附的水分的减少。低温到中温区域, 进行改性的疏水颗粒表面可能会经历聚合和分解反应, 导致部分质量减少。与此同时, 洞渣制石英砂负载的 TiO_2 颗粒可能开始释放吸附的挥发性物质。在中温到高温区域, 疏水物质进一步的聚合或分解反应可能发生, 导致质量下降。洞渣制石英砂负载的 TiO_2 颗粒可能经历失重反应, 石英砂表面负载量有所降低。在较高温下, 聚合物可能会发生碳化或氧化, 使得质量有所损失。最终, PMHS/TBT-Quartz sand- TiO_2 疏水颗粒的质量损失量不到 6wt%, 石英砂表面仍然负载大量的 TiO_2 。综上, 所制备的涂层具有良好的热稳定性。

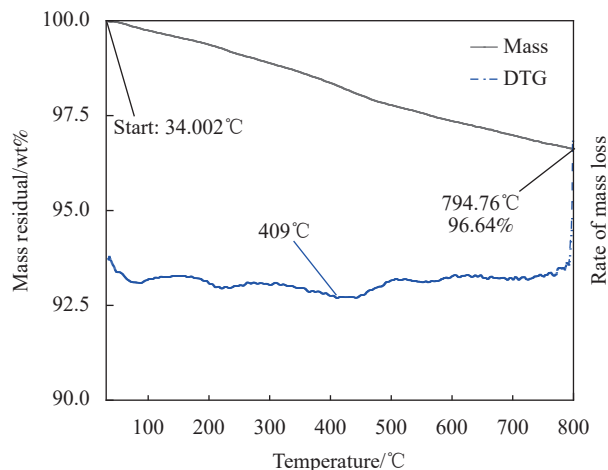
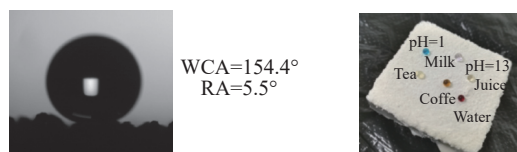


图5 涂层的热重分析

Fig. 5 Thermogravimetric analysis of the coating

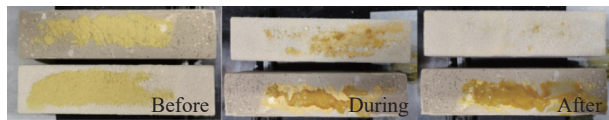
2.2 涂层的超疏水和光催化性能

经过测试, 涂层表面的接触角能够达到 154.4°, 滚动角仅为 5.5°。在实际应用中, 无机污染物(如粉尘)有可能污染该超疏水表面, 超疏水涂层应当能够快速便捷, 并且低能耗、高经济效益地清洁这些污染物。为了验证涂层是否能够有效清洁掉无机粉尘, 对其除尘性能测试^[26], 图 6(c) 为涂层和未处理样品除尘前后所拍摄的照片。试验采用面粉作为污染物, 将其均匀散布在处理 and 未处理样品表面, 使得试块倾斜 15°, 用水滴模拟雨水进行清洁, 大约 30 个水滴后, 可以看出相比于未涂覆涂层的表面, 涂覆涂层表面的污染物基本上处理干净。由此可见, 涂层对粉尘等污染物具有很强的超疏水自清洁能力。光催化自清洁涂层的实际应用通常会暴露到在各种环境条件下, 包括不同液滴污渍和 pH 值的影响。为了模拟这一过程, 将强酸、强碱、果汁、咖啡等液滴滴落至涂层表面, 如图 6(b) 所示。可以看到不同种类的液滴保持球形, 和纯水液滴在涂层表面状态保持一致。由此可以证明涂层在不同液滴污染情况下, 仍然能保持超疏水的性能。



(a) WCA and RA test

(b) Hydrophobic states at different droplets



(c) Dust removal test

WCA—Static contact angle of water; RA—Rolling angle

图6 PMHS/TBT-Quartz sand- TiO_2 涂层表面的超疏水性能Fig. 6 Superhydrophobic properties of the PMHS/TBT-Quartz sand- TiO_2 coating surface

通过油酸污染后以及紫外光照后接触角的变化情况来评价涂层的超疏水恢复能力以及油酸降解能力^[27]。如图 7 可见, 涂层最初接触角分别为 154.4°。经过油酸污染后, 涂层的接触角降至 150° 以下。通常情况下, 传统超疏水材料若未经过有机溶剂的清洗, 表面有机污染物无法去除, 疏水性能也会下降。 TiO_2 的光催化活性则能很好地解决这一缺陷。本文中所制备的涂层经过油酸污染

后, 经过紫外光照 24 h 后, 表面油酸被分解, 其表面的疏水性能得到恢复, 接触角回升到 150°以上。接触角得到回升的原因是其涂层表层得以暴露出来的 TiO₂ 通过紫外光或可见光的照射, 产生活化态的价带电子。这些价带电子会与氧气或水分子发生反应, 形成活性氧物种 (如 •OH 和 •O₂⁻)^[25]。这些活性氧物种具有较强的氧化能力, 可以与油酸分子中的化学键发生反应, 将油酸分解为较小的无机物、水和二氧化碳等。为了测试涂层的超疏水恢复能力的稳定性以及可循环利用性, 本文连续进行了 3 次循环耐油酸分解实验, 被油污污染的涂层在紫外光照下接触角均回升且大于 150°。因此通过该测试可以发现, 所制备的两种涂层均能够保持优良的超疏水恢复能力, 具有良好的光催化活性。

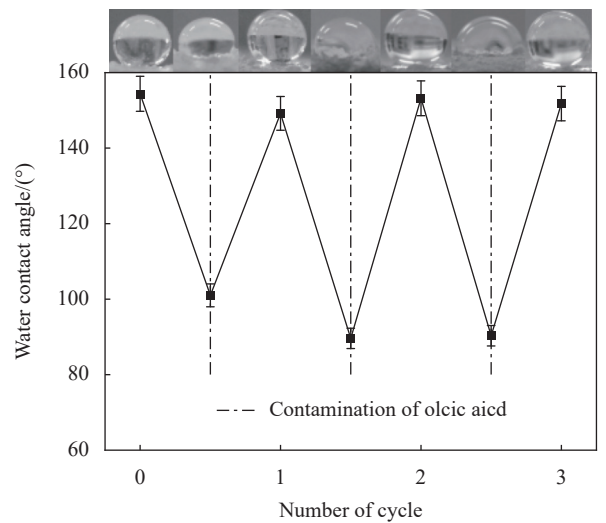


图 7 PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ 涂层的耐油酸降解性能
Fig. 7 The oleic acid-resistant degradation properties of the PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ coating

为了评价涂层样品去除有机分子的光催化活性, 进行了亚甲基蓝光降解试验。首先, 将处理过的样品和对照组表面喷涂 MB-无水乙醇溶液, 拍摄光催化试验过程中样品颜色变化的照片 (图 8)。为了更加直观地查看降解颜色变化趋势, 每一帧的插图为采用色度计对中间位置颜色的测量结果^[28]。我们可以看出, 相比于对照组试块, 涂层样品对于 MB 具有优良的降解能力, 在 4 h 以后涂层表面基本恢复原貌, 并且接触角仍然保持在 150°以上。

为了获得定量结果, 将涂层样品浸渍于 10 mg/L 的 MB 溶液中, 待黑暗中吸附平衡后, 置于紫外

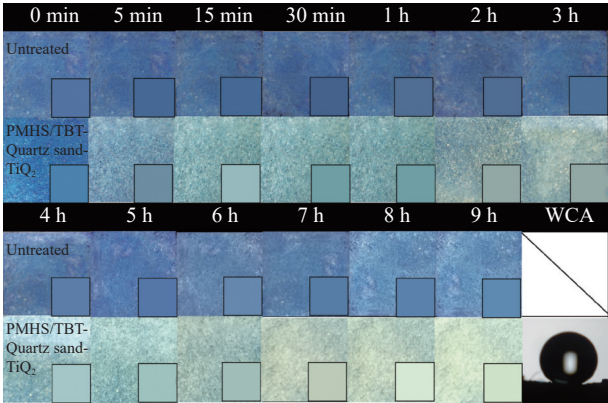


图 8 在光降解试验的 9 h 过程中, 通过照片表征亚甲基蓝 (MB) 脱色的变化情况 (插图为色度计对中间位置颜色的测量结果)
Fig. 8 Changes in methylene blue (MB) decolorization during the 9 h course of the photodegradation test, characterized by photographs (The inset shows the results of colorimeter measurement of the color at the middle position)

辐照下每隔 1 h 利用紫外-可见分光光度计测试吸光度的变化情况。图 9(a) 为 MB 溶液的紫外-可见吸收光谱随紫外辐照时间的演变过程。随着光照时间的增长, 紫外-可见吸收光谱的最大波长逐渐降低。这说明了 MB 得到了有效降解, 涂层对去除有机分子具有很强的光催化活性^[29-30]。图 9(c) 为光照 11 h、24 h 后浸渍试块与未浸渍试块的 MB 溶液的颜色对比图, 经过涂层表面的光催化作用, MB 溶液颜色明显变浅, 在 11 h 时, 涂层对于 MB 溶液降解率达到 78.44%。在 24 h 时, MB 溶液颜色近乎透明, 此时涂层对于 MB 溶液的降解率能够达到 100% (图 9(b))。综上, 可以发现, 洞渣制石英砂则具有不同规则大小形状, 比表面积大, 有效负载大量 TiO₂。同时洞渣制石英砂具有紫外

线透光性, 使得 TiO₂ 光催化性得以有效发挥。在日常生活中, 人们的饮食需要燃烧化石能源来获取, 但伴随着产生大量氮氧化物的产生, 其通过酸沉积和光化学烟雾会对人类、动物、植物和建筑材料产生很多不利的影响^[31-32]。自清洁并不是光催化涂层的唯一功能, 二氧化钛的光催化活性能够氧化空气污染物, 具有清洁无污染性能。选择 NO 作为城市和工业区的典型污染物作为模型污染物, 评估涂层样品的脱污染能力。根据图 10 可以看出, 打开紫外光源后, NO 迅速下降, 其含量均在 5 min 时达到最小量 225.326×10⁻⁹, 总转化率为 59.03%。而在最初反应阶段, 氮氧化物浓度出现先下降、上升再下降的波动, 这可能是由于洞渣制石英砂本身对 NO 的吸附和反应有

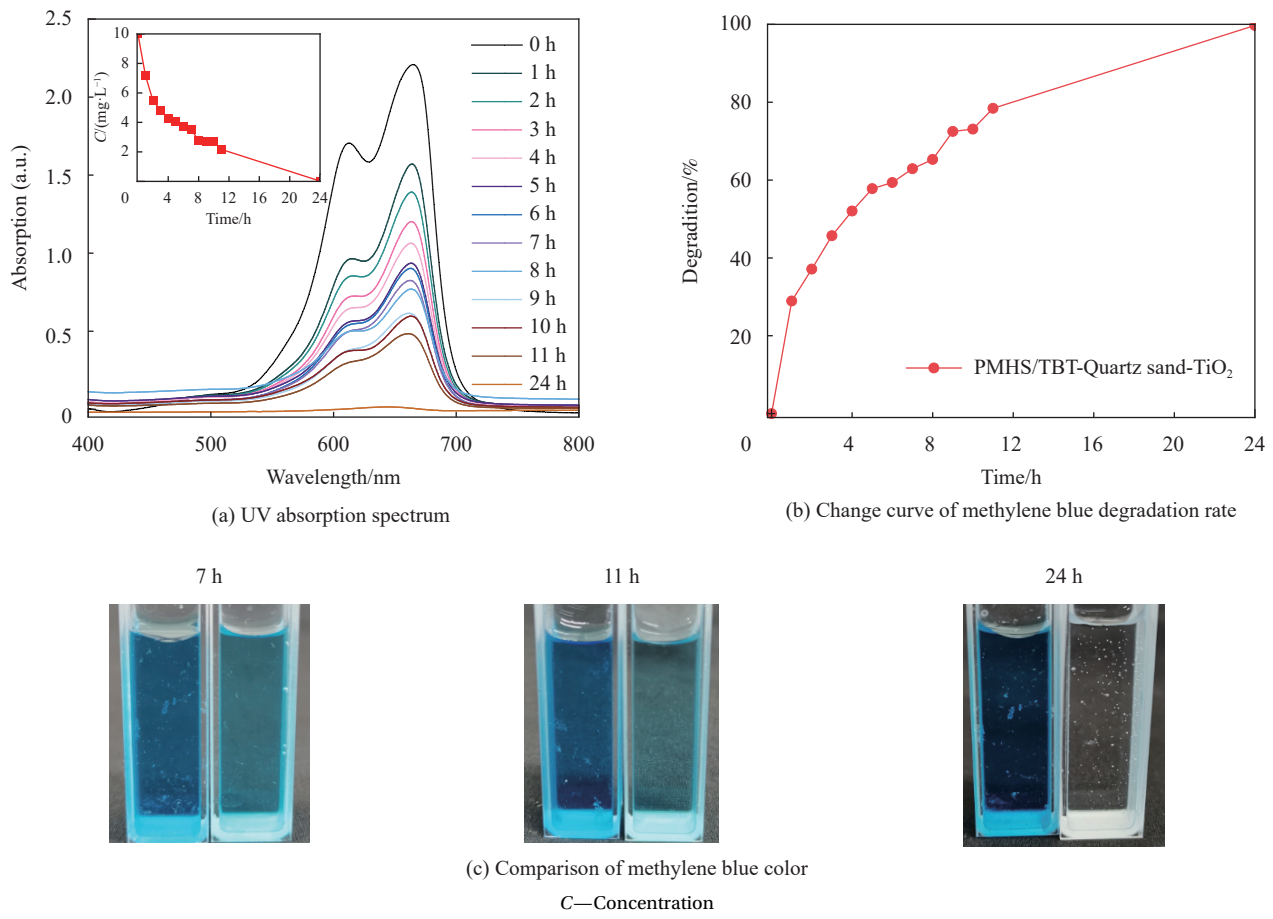


图9 PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ 涂层的光催化降解 MB 性能

Fig. 9 Photocatalytic degradation of the MB properties of the PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ coating

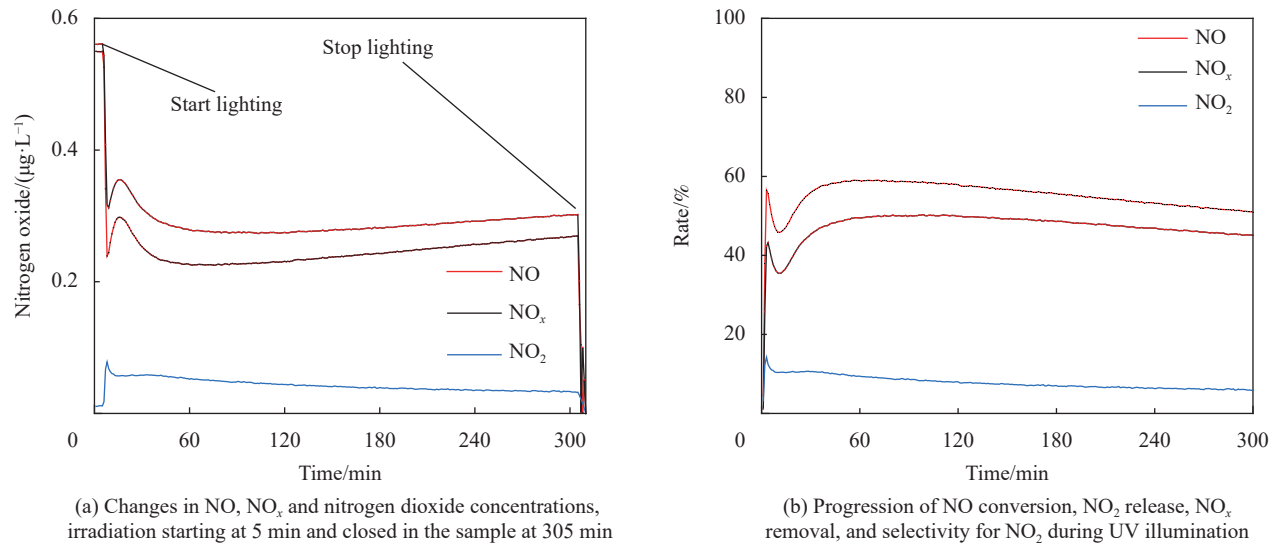


图10 PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ 涂层的光催化降解氮氧化合物性能

Fig. 10 Photocatalytic degradation performance of PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ coatings for nitrogen oxides

一定影响。洞渣制石英砂的表面性质和微观结构会影响 NO 分子在其表面的吸附和扩散行为，从而影响氮氧化合物在反应中的活性和浓度变化。

综上所述，涂层在紫外光照条件下能够有效降解 NO_x，与此同时中间产物 NO₂ 的释放量相对较少。这是一个必须考量的关键因素，以此确定该涂层

的潜在实际应用。其原因是 NO₂ 的 DLH 值(立即威胁生命和健康的浓度)比 NO 的 DLH 高 5 倍以上。NO 消除效率在 5 min 后达到最大,之后开始下降,最后趋于平衡。如果我们考虑到 NO₂ 的产生,这种活性的下降就会更加明显。这可能是由于硝酸积累促进 NO 转化为 NO₂^[33-34]而导致的光催化剂失活有关。然而,利用涂层的超疏水性能,通过水洗可以带走表层的硝酸,可以恢复表面光催化功效并保持不被润湿,实现了光催化的循环再利用。

2.3 涂层耐久性测试

为了评价涂层的坚固耐磨性,对其进行连续摩擦损伤测试。图 11 为每个磨损循环后的接触角滚动角变化,插图为第 10 次磨损后染色水滴在涂层上的光学图片。由此可以看出,在涂层经历摩擦 4 m 后,接触角降低到 150.6°,滚动角增加到 7°,变化幅度较小,面积完整度达到 99% 以上。涂层之所以能够在连续摩擦的情况下,保持疏水性能,这主要是因为其粘附基底环氧树脂更加耐磨,表面的石英砂更为坚固。尽管涂层在连续砂纸磨损试验后存在一定的损伤,但其表面仍具有多级粗糙结构,保持了良好的超疏水性^[35-36]。

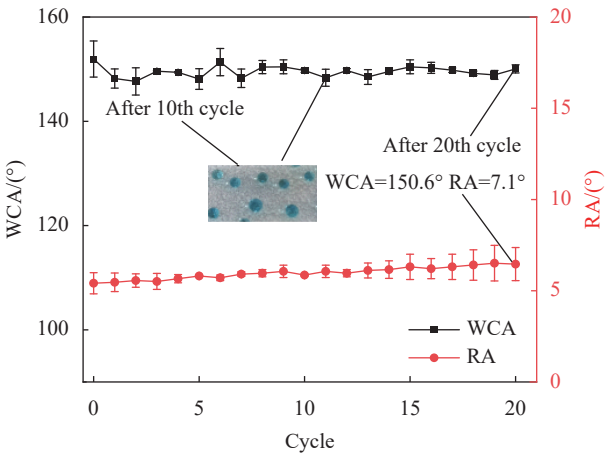


图 11 每个磨损循环后的接触角滚动角变化,插图为第 10 次磨损后染色水滴在 PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ 涂层上的光学图片
Fig. 11 Contact angle rolling angle change after each wear cycle, and the inset is the optical picture of the stained water droplets on the PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ coating after the 10th wear

耐老化是涂料的重要性能,涂料老化不仅影响美观性能,还会对建筑物的使用安全造成威胁^[37]。为了研究光催化自清洁涂层在紫外线辐照下的耐久性,将涂覆涂层的样品试块置于紫外老化箱中,每隔一天记录涂层表面疏水性变化情况,如图 12

所示。经历 20 d 紫外辐照后,最终涂层表面的接触角和滚动角保持在 151°和 6°左右。涂层在紫外辐照条件下,保持良好的超疏水特性,这表明其具有良好的紫外耐久性。结果表明,所制备的复合涂层具有稳定的超疏水和耐紫外性能。这主要是由于涂层中存在 TiO₂ 纳米颗粒,它能有效地吸收紫外线辐射,减缓表面化学物质的降解,因此,紫外光持续照射过程中,涂层疏水性基本上没有发生变化,反而显示出稳定的耐紫外性,该性质有利于涂层在长期紫外照射中发挥自清洁作用。

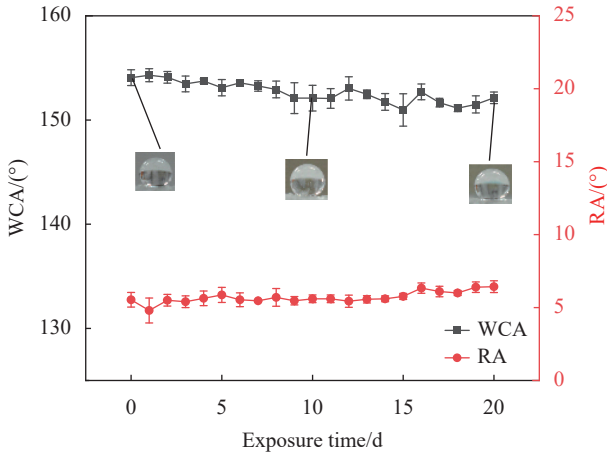
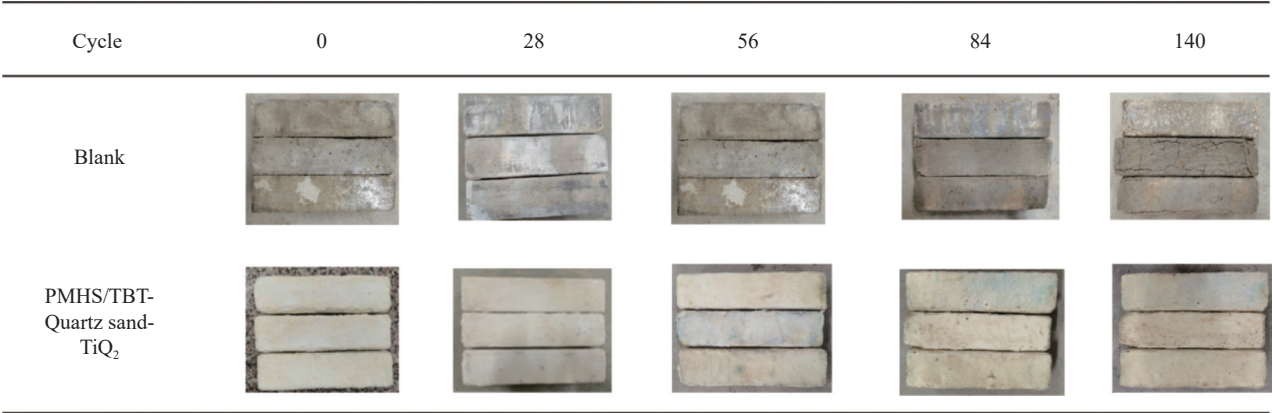
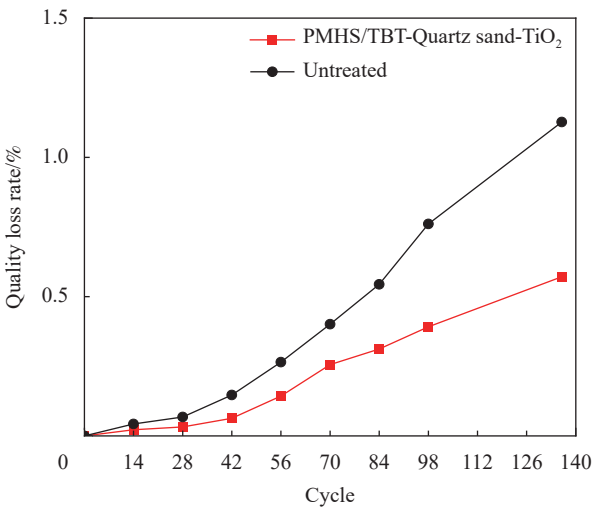


图 12 PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ 涂层的耐紫外老化性能
Fig. 12 The UV-aging resistance of the PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ coating

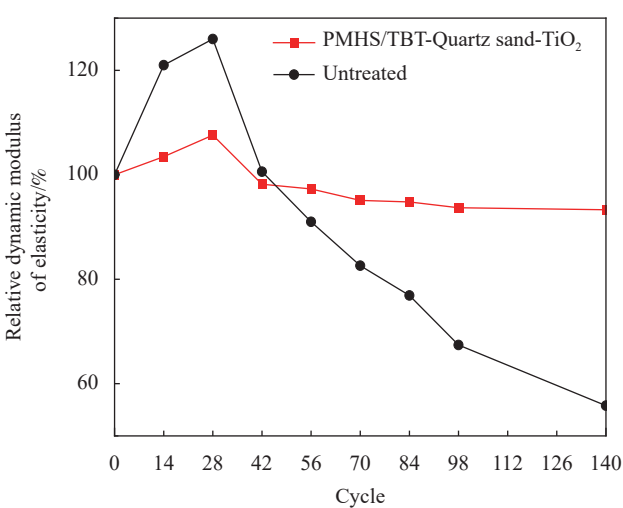
采用硫酸盐干湿循环仪测试光催化自清洁涂层的抗硫酸盐能力。图 13(a)展示了试验过程中每隔一段时间对试验组和对照组形貌拍摄的照片。明显可见,在循环结束时,对照组出现了严重的开裂现象,而试验组成功保持了表面涂层的完整性。通过图 13(b)中的质量损失变化和图 13(c)相对动弹性变化分析发现,在盐雾干湿循环 14 次和 28 次时,试验组和对照组呈现出动弹性模量上升的趋势。这一现象可能归因于两个主要因素。一方面,砂浆经过烘干机加热烘干后,内部未完全水化的胶凝材料进行了二次水化,提高了水化产物含量,如水化硅酸钙(C-S-H)凝胶等;另一方面,砂浆经过侵蚀后体系内产生了大量的钙矾石,增加了体系的密实度^[38]。然而,与对照组相比,试验组的动弹性模量上升趋势较小,这归因于表面涂覆的涂料在保护砂浆试块方面发挥了重要作用。在盐雾干湿循环 28 次后,各配合比的相对动弹模和质量持续下降。在干湿循环 140 次时,试验组的相对动弹性模量仍然维持在 90% 以上,



(a) During the sulfate resistance test, the morphology of the treated and untreated blocks was compared



(b) Change in quality loss



(c) Change in the relative kinetic elastic modulus

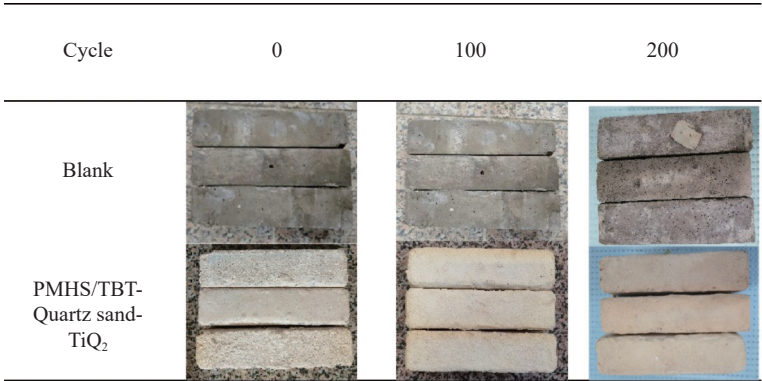
图 13 DE-Diatomaceous earth
PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ 涂层的抗硫酸盐侵蚀能力测试

Fig. 13 Sulfate attack resistance test of PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ coatings

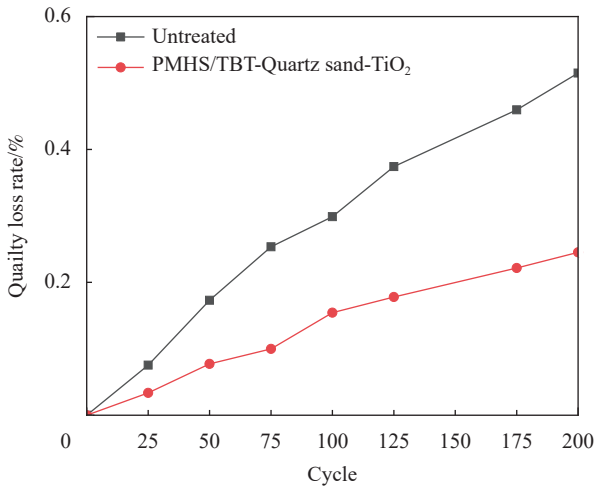
质量损失小于 1wt%。相较之下，对照组的相对动弹性模量降至 60% 左右，质量损失超过 1wt%，并出现严重开裂现象。这得益于成膜涂层在砂浆试块上形成了一层优异的防水表面膜，有效抵御硫酸盐的侵蚀和渗透，从而保护砂浆试块免受腐蚀。同时，涂层的超疏水性质阻碍了水分和污染物的吸附，有助于减缓硫酸盐对试块的侵蚀，维护材料性能，减小质量损失。涂层提供的保护也使得相对动弹性模量的变化较小，有效防止硫酸盐引起的材料结构变化和损伤。

为了探究该涂层的抗冻性能，进行了对涂覆涂层砂浆试块和未涂覆涂层砂浆试块的冻融循环测试，以评估涂层的稳定性。图 14(a) 展示了试验初始、冻融循环 100 次和冻融循环 200 次时，试验组和对照组形貌变化的照片。明显可见，在

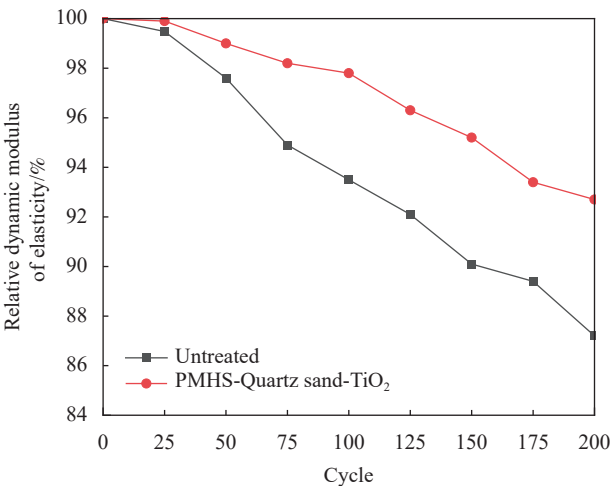
循环结束时，试验组砂浆试块表面涂层整体完整。在图 14(b) 中，试验组和对照组进行 200 次冻融循环后的质量损失变化得以呈现。随着冻融循环次数的增加，对照组和试验组的质量持续降低，但经过涂料处理的试验组质量损失较为缓慢，维持在 0.25% 左右。此外，图 14(a) 中的拍摄形貌也显示涂层表面没有剥落或脱皮现象。在图 14(c) 中，展示了试验组和对照组进行 200 次冻融循环后的动弹性模量变化。在冻融循环 25 次时，试验组和对照组的动弹模没有变化，表明前 25 次循环并未对砂浆内部孔隙结构造成显著破坏。然而，随着循环次数的增加，对照组和试验组试块的相对动弹性模量均降低。当经过 200 次循环后，对照组试块的相对动弹性模量降低到 85%，而涂覆涂料的试验组的相对动弹性模量在 90% 以上，表现出较低



(a) The physical appearance comparison of the treated and untreated blocks during the freeze-thaw cycle test



(b) Change in mass loss



(c) Change in the relative kinetic elastic modulus

图 14 PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ 涂层的抗冻融侵蚀能力测试

Fig. 14 Sulfate attack resistance test of PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ coatings

的内部损伤。所制备的光催化自清洁涂层对砂浆试块具有一定的保护作用，表现出较好的抗冻性能。这是由于涂层形成了具有超疏水性质的表面膜，有效阻止了水分的渗透，从而减缓了砂浆试块的冻融损伤^[39]。涂层形成的防护膜有效隔绝了外部湿气和结冰的影响，并提供了一定的耐冻融性，减少了试块的质量损失，有助于维持整体稳定性。

2.4 PMHS/TBT-Quartz sand-TiO₂ 光催化协同超疏水涂层模型

通过对涂层进行光催化自清洁性和耐久性测试，可以看出其表现出优异的光催化自清洁和耐久性能。如图 15 所示，涂层的表面是通过洞渣制石英砂负载 TiO₂ 纳米颗粒所构造的微纳米粗糙结构，并采用 PMHS、TBT 进行疏水改性。以 EP 为粘合剂，使得疏水颗粒均匀地粘附在材料表面，同时暴露二氧化钛以实现有效的光催化。本文中利用 TBT 的醇基和 PMHS 的硅氢键之间的反应形

成的有机-无机杂化结构。这种有机-无机杂化结构具有较强的界面相容性和粘接强度，可以提高 TiO₂ 的分散性、稳定性，同时提高整体的疏水改性。其形成的 Ti—O—Si 键能够有效地将有机聚合物与 TiO₂ 结合，使得其更好地负载到石英砂表面，从而实现表面修饰、功能化和纳米结构复合材料的构建。洞渣制石英砂表面稳定且具有透光性，包覆在洞渣制石英砂表面的 TiO₂ 颗粒能够充分接受来自其周边的紫外线，也能获得更高的光催化活性^[40]。EP 的固化和成膜效果有助于将光催化自清洁的疏水颗粒均匀地粘附在水泥基基材表面，形成光催化自清洁涂层。这些材料的协同效应建立了超疏水材料所需的微纳米粗糙结构，以提供优越的性能。一方面，这种微纳米粗糙表面不仅能防止表面润湿，还可以通过水滴有效去除表面的无机粉尘。另一方面，暴露在涂层表面的 TiO₂，在光照条件下吸收紫外线，产生激发态电子-空穴

对,并在 TiO_2 内部分离。分离的空穴与吸附在 TiO_2 表层的水和羟基反应形成活性氧物种。这些活性氧物种可以氧化涂层表面的 MB 和油酸,并将其分解为二氧化碳和水,并恢复了表面的自清

洁效果。因此,在涂层表面不被润湿的情况下能够实现自我清洁。其次,在被有机物污染丧失疏水效果时,通过表面的 TiO_2 的光催化作用得以恢复,减少了有机物对涂层超疏水性能的破坏。

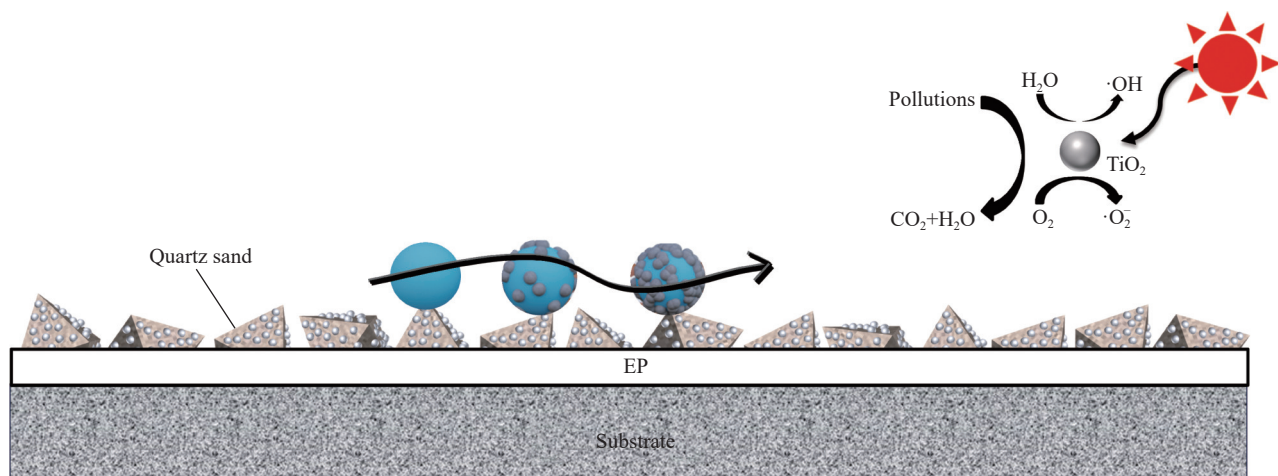


图 15 PMHS/TBT-Quartz sand- TiO_2 光催化协同超疏水涂层模型

Fig. 15 Model of PMHS/TBT-Quartz sand- TiO_2 photocatalytic synergistic superhydrophobic coating

3 结论

采用了有机-无机杂化的方法和环氧树脂 (EP) 的成膜技术成功地制备了坚固耐磨的聚甲基氢硅氧烷 (PMHS)/钛酸四丁酯 (TBT)-Quartz sand- TiO_2 光催化自清洁涂层,其静态接触角 (WCA) 达到 154.4° ,滚动角 (RA) 低于 10° 。其主要研究结论如下:

(1) 涂层体系中形成的 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 键能够将有机聚合物和 TiO_2 牢固地结合在一起,疏水基团与 TiO_2 和石英砂表面的羟基结合,使其疏水化。通过 SEM 和 AFM 可以观察到,石英砂表面较大的比表面积使得二氧化钛能够充分暴露于表面,既能够充分发挥光催化性能,又能够构筑微-纳米粗糙结构。TG 结果表明,涂层具有良好的热稳定性,在高温条件下,质量损失小于 6wt%。

(2) 涂层在不被水流润湿的情况下,能够有效去除表层灰尘。经过连续油酸循环污染后,仍然能够保持疏水性,并对油酸进行了有效降解。涂层具有优异的降解有机染料小分子和氮氧化合物的能力,24 h 内 MB 溶剂降解率达到 100%,最大 NO 去除率达到 59%。

(3) 涂层具有环境稳定性和坚固耐磨性。在经历 20 次摩擦循环后,仍能保持机械稳定。经过连续 20 d 的紫外照射后,涂层仍能保持超疏水性。

经历盐雾循环和冻融损失后,涂层能够保持表层的完整性,并减缓了砂浆内的损伤。

参考文献:

- [1] LIU G, ZHANG Y, NI Z, et al. Corrosion behavior of steel submitted to chloride and sulphate ions in simulated concrete pore solution[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 115: 1-5.
- [2] SHEN W, LIU Y, YAN B, et al. Cement industry of China: Driving force, environment impact and sustainable development[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 75: 618-628.
- [3] BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202: 1-8.
- [4] NEINHUIS C, BARTHOLOTT W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces[J]. *Annals of Botany*, 1997, 79: 667-677.
- [5] SHIBUICHI S, ONDA T, SATOH, et al. Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100: 19512-19517.
- [6] FENG L, LI S Z, LI Y, et al. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial[J]. *Advanced Materials*, 2002, 10: 1857-1860.
- [7] ZHENG Y, GAO X, JIANG L. Directional adhesion of super-hydrophobic butterfly wings[J]. *Soft Matter*, 2007, 3(2): 178-182.

- [8] JIANG L, YAO X, LI H, et al. "Water Strider" legs with a self-assembled coating of single-crystalline nanowires of an organic semiconductor[J]. *Advanced Materials*, 2010, 19(1): 376-379.
- [9] FENG L, ZHANG Y, XI J, et al. Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force[J]. *Langmuir*, 2008, 24(8): 4114-4119.
- [10] WANG Y, OU B, NIU B, et al. High mechanical strength aluminum foam epoxy resin composite material with superhydrophobic, anticorrosive and wear-resistant surface[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 29: 101747.
- [11] 汪雨微, 欧宝立, 鲁忆, 等. 功能化纳米 TiO₂/环氧树脂超疏水防腐复合涂层的制备与性能[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(12): 3971-3985.
- WANG Yuwei, OU Baoli, LU Yi, et al. Preparation and properties of superhydrophobic preservative composite coating of functionalized nano TiO₂/epoxy resin[J]. *Journal of Composite Materials*, 2021, 38(12): 3971-3985(in Chinese).
- [12] BUZZETTI L, CRISENZA G E M, MELCHIORRE P. Mechanistic studies in photocatalysis[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 58 12: 3730-3747.
- [13] MENG A, ZHANG L Y, CHENG B, et al. Dual cocatalysts in TiO₂ photocatalysis[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(30): 1807660.
- [14] MIAO Y, ZHAO Y, ZHANG S, et al. Strain engineering: A boosting strategy for photocatalysis[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(29): 2200868.
- [15] OLABARRIETA J E, ZORITA S, PENA I, et al. Aging of photocatalytic coatings under a water flow: Long run performance and TiO₂ nanoparticles release[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 123-124: 182-192.
- [16] FENG Y, LI S H, LI Y, et al. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial[J]. *Advanced Materials*, 2003, 14: 1857-1860.
- [17] CHEN J, POON C S. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications[J]. *Building and Environment*, 2009, 44: 1899-1906.
- [18] 巩云, 王龙龙, 徐亚琪, 等. 二氧化钛光催化材料的改性研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(2): 37-40.
- GONG Yun, WANG Longlong, XU Yaqi, et al. Progress in the modification of titanium dioxide photocatalytic materials[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(2): 37-40(in Chinese).
- [19] 陈超, 刘欣伟, 陈勇. La 掺杂 TiO₂/改性石英砂复合光催化材料的制备及其光催化性能[J]. *功能材料*, 2019, 50(3): 3096-3100.
- CHEN Chao, LIU Xinwei, CHEN Yong. Preparation of photocatalytic composite materials of La doped TiO₂/modified quartz sand and its photocatalytic properties[J]. *Functional Materials*, 2019, 50(3): 3096-3100(in Chinese).
- [20] 肖智文, 黄静, 余杰, 等. 基于环氧树脂和纳米 SiO₂/TiO₂ 的超疏水自清洁涂层的制备[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(4): 272-274.
- XIAO Zhiwen, HUANG Jing, YU Jie, et al. Preparation of superhydrophobic self-cleaning coating based on epoxy resin and nano SiO₂/TiO₂[J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(4): 272-274(in Chinese).
- [21] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准: GB/T 50082—2024[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2024.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Standard for long-term performance and durability test method of ordinary concrete: GB/T 50082—2024[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2024(in Chinese).
- [22] PANG B, JIA Y, ZHANG Y, et al. Effect of the combined treatment with inorganic and organic agents on the surface hardening and adhesion properties of cement-based materials[J]. *Materials & Design*, 2019, 169: 107673.
- [23] WANG Y, WÖLL C. IR spectroscopic investigations of chemical and photochemical reactions on metal oxides: bridging the materials gap[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(7): 1875-1932.
- [24] 李辉, 冷莹梦, 马长坡, 等. 聚硅氧烷表面改性 TiO₂ 粒子及其超疏水性能[J]. *精细化工*, 2021, 38(9): 1813-1818.
- LI Hui, LENG Yingmeng, MA Changpo, et al. Polilosane surface modified TiO₂ particles and their superhydrophobic properties[J]. *Fine Chemical Industry*, 2021, 38(9): 1813-1818(in Chinese).
- [25] FENG J, FENG Q, XIN J, et al. Fabrication of durable self-cleaning photocatalytic coating with long-term effective natural light photocatalytic degradation performance[J]. *Chemosphere*, 2023, 336: 139316.
- [26] SCHUTZIUS T M, JUNG S, MAITRA T, et al. Spontaneous droplet trampolining on rigid superhydrophobic surfaces[J]. *Nature*, 2015, 527: 82-85.
- [27] YABUMOTO D, OTA M, SAWEI Y, et al. Underwater wettability of oleic acid on TiO₂ photocatalyst surface[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 548: 32-36.
- [28] LUNA M, DELGADO J J, ROMERO I, et al. Photocatalytic TiO₂ nanosheets-SiO₂ coatings on concrete and limestone: An enhancement of de-polluting and self-cleaning properties by nanoparticle design[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 6(4): 338.
- [29] LUNA M, DELGADO J J, Gil M L A, et al. TiO₂-SiO₂ coatings with a low content of AuNPs for producing self-cleaning building materials[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8: 177.
- [30] HUYEN N T, TU N V, HAU T V, et al. Boron nitride

- nanosheets decorated titanium dioxide nanorods for high photocatalytic degradation of methylene blue[J]. *Materials Letters*, 2023, 340: 134213.
- [31] BAULEO L, BUCCI S, AATONUCCI C, et al. Long-term exposure to air pollutants from multiple sources and mortality in an industrial area: A cohort study[J]. *Occupational and Environmental Medicine*, 2018, 76: 48-57.
- [32] BALLARI M M, YU Q, BROUWERS H J H. Experimental study of the NO and NO₂ degradation by photocatalytically active concrete[J]. *Catalysis Today*, 2011, 161: 175-180.
- [33] OHKO Y, NAKAMURA Y, NEGISHI N, et al. Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide using TiO₂ thin films under continuous UV light illumination[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, 205: 28-33.
- [34] 尚欢, 陈子越, 李浩, 等. 光催化去除 NO 的研究进展 [J]. *环境化学*, 2021, 40(11): 3316-3330.
SHANG Huan, CHEN Ziyue, LI Hao, et al. Progress in the photocatalytic removal of NO[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(11): 3316-3330(in Chinese).
- [35] CHENG Y, LU S, XU W, et al. Controllable fabrication of superhydrophobic alloys surface on copper substrate for self-cleaning, anti-icing, anti-corrosion and anti-wear performance[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2018, 333: 61-70.
- [36] WANG P, SUN B, YAO T, et al. A novel dissolution and resolidification method for preparing robust superhydrophobic polystyrene/silica composite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326: 1066-1073.
- [37] PANG B, ZHANG Y, LIU G, et al. Interface properties of nanosilica-modified waterborne epoxy cement repairing system[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10(25): 21696-21711.
- [38] 马保国, 罗忠涛, 高小建, 等. 不同品种水泥的抗碳硫硅酸钙型硫酸盐侵蚀性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2006, 5: 622-625.
MA Baoguo, LUO Zhongtao, GAO Xiaojian, et al. The erosion properties of different varieties of cement[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2006, 5: 622-625(in Chinese).
- [39] XIAO Z, WANG Q, YAO D, et al. Enhancing the robustness of superhydrophobic coatings via the addition of sulfide[J]. *Langmuir*, 2019, 35(20): 6650-6656.
- [40] 王宏, 毕菲非, 杨丽丽, 等. 溶胶-凝胶法制备 Bi₄Ti₃O₁₂/SiO₂ 及其光催化性能 [J]. *材料研究学报*, 2016, 30(9): 675-680.
WANG Hong, BI Feifei, YANG Lili, et al. Preparation of Bi₄Ti₃O₁₂/SiO₂ and its photocatalytic properties[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2016, 30(9): 675-680(in Chinese).