

УДК 666.972:6–022.532

Р. ХЕЛА, профессор (helar.l@fce.vutbr.cz), Л. БОДНАРОВА, доктор-инженер (bodnarova.l@fce.vutbr.cz)

Технический университет г. Брно, факультет гражданского строительства

Институт технологий строительных материалов и компонентов (Чешская Республика, 602 00, г. Брно, Вевери, 331/95)

Исследование возможности тестирования эффективности фотокатализа TiO_2 в бетоне*

Работа посвящена обобщению доступной информации о формах применения фотокаталитического TiO_2 в бетонах, особенно в поверхностных слоях сборных и монолитных конструкций. Подробно описываются свойства диоксида титана и его особенности, ведущие к существенному улучшению окружающей среды посредством фотокатализа. Также рассмотрены способы проверки фотокаталитической активности диоксида титана и его применения в реальных проектах.

Ключевые слова: диоксид титана, наночастицы, бетон, монолитные конструкции.

R. HELA, Professor (helar.l@fce.vutbr.cz), L. BODNÁROVÁ Assoc. prof. (bodnarova.l@fce.vutbr.cz)

Brno University of Technology, Faculty of Civil Engineering, Institute of Technology of Building Materials and Components

(Veverí 331/95, 602 00 Brno, Czech Republic)

Research of Possibilities of Testing Effectiveness of Photoactive TiO_2 in Concrete*

This paper is focused on gathering all available information on the application forms of photocatalytic TiO_2 in concretes, especially in the surface layers of precast and monolithic structures. The paper describes in detail the properties of titanium dioxide alone and its special abilities leading to a substantial improvement of the environment through photocatalysis. Further verification methods of photocatalytic activity of titanium dioxide and titanium dioxide application in real projects are described.

Keywords: titanium dioxide, nanoparticles, concrete, monolithic structures.

Материалы с фотокаталитически активным диоксидом титана (TiO_2) позволяют значительно улучшать качество окружающей среды. В частности, фотокатализатор TiO_2 представляется перспективным материалом для применения в бетонных конструкциях из-за его способности к фотокатализу, который ускоряет замедленные процессы разложения загрязняющих веществ при воздействии света. Кроме того, поверхность материала с фотокатализатором TiO_2 становится частично гидрофильной, что позволяет удалять разлагающиеся загрязнения. Такое сочетание двух явлений – окисления загрязнений и гидрофильной поверхности – приводит к так называемому эффекту самоочистки, который обусловлен использованием вышеупомянутого фотокатализатора. Применение бетона с добавлением TiO_2 практически идентично применению обычного бетона как для монолитных, так и для сборных элементов с условием доступа света к поверхности. Наносимый на бетонную поверхность TiO_2 наиболее часто упоминается в связи с сокращением опасных загрязняющих веществ, в частности NO_x , выработка которого обусловлена увеличением количества транспорта. В данной работе описано применение TiO_2 в основном в слоях износа бетонных блоков. Также TiO_2 применяется в фасадных элементах, поверхности которых постоянно чисты даже в условиях загрязнения городов.

Диоксид титана TiO_2

Диоксид титана TiO_2 представляет собой химическое соединение кислорода и титана, относящееся к оксидам переходных металлов. По внешнему виду это белый блестящий порошок, цветостабильный и способный рассеивать свет, который, однако, обладает необычным свойством: способностью к фотокатализу, которая делает возможным разложение опасных загрязняющих веществ на безвредные вещества. Материалы полупроводникового типа особенно известны их способностью содействовать

Materials with photocatalytically active titanium dioxide (TiO_2) enable considerable improvement of the quality of environment. In particular, the photocatalyst TiO_2 seems to be a very promising and attractive material for application in concrete structures because of its capability of photocatalysis, which speeds up otherwise slow process of decomposition of pollutants when exposed to light. Moreover, the surface of material with photocatalyst TiO_2 becomes partly hydrophilic, which makes it possible to remove decomposed fouling. This combination of the two phenomena – decomposing oxidation and hydrophilous surface, result in so-called self-cleaning effect, which is conditional on using mentioned photocatalyst. Application of concrete with addition of TiO_2 is practically identical with application of common concrete for both monolithic and precast elements with the condition of admission of light onto the surface. TiO_2 applied on the concrete surface is most frequently mentioned in connection with reduction of dangerous pollutants, in particular NO_x produced by increasing traffic. Here, TiO_2 is applied mainly in the wear layer of concrete paving blocks. TiO_2 is also applied in facade elements, which show constantly clean surfaces even in relatively polluted urban environments worldwide. The vision of application of TiO_2 in concrete is very simple – it is the vision of clean environment.

Titanium dioxide TiO_2

Titanium dioxide TiO_2 is a chemical compound of oxygen and titanium, belonging among transition oxides of the metal. It is seemingly ordinary white powder with rich brightness, color stability and capability of dispersing light; however, with extraordinary properties: capability of photocatalysis, which enables decomposition of dangerous pollutants to harmless substances. Semi-conductor type materials are particularly known for their capability of facilitating oxidative processes when exposed to UV rays from sunshine. Material most frequently used for this purpose is titanium dioxide at anatase phase treated to the nano-particle size. Development

* Работа выполнена при финансовой поддержке проекта GACR P104/15-23219S «Изучение методов дисперсии наночастиц, определение условий для предотвращения их повторной агломерации для применения в цементных композитах».

* This outcome has been achieved with the financial support of project GACR P104/15-23219S «Study of methods of nanoparticles dispersion, determination of conditions for preventing their re-agglomeration for application in cement composites».

окислительным процессам при воздействии УФ солнечного излучения. Наиболее часто используемым для этой цели материалом является диоксид титана в фазе анатаза, обработанного до размера наночастиц. Разработка новых материалов, предотвращающих загрязнения и легко применимых в строительных конструкциях, является значительным шагом в направлении улучшения качества воздушной среды. Использование нанофотокатализатора TiO_2 в сочетании с цементом и другими строительными материалами оказывает положительное влияние на удаление таких загрязняющих веществ, как NO_x , окись углерода, летучие органические соединения или хлорофенолы [1, 2].

Низкотемпературную модификацию TiO_2 – анатаз получают в виде овальных частиц со средним размером 20 нм. Поверхность 1 г частиц анатаза может охватывать площадь 700 м^2 , а 12 г оксида могут охватывать площадь размером с футбольный стадион. Поверхность наночастиц анатаза довольно пористая, поэтому она обладает широким потенциалом химической активности. Нанотехнологии в строительной индустрии улучшают свойства многих материалов. Если размер диоксида титана уменьшить до наноуровня, то его фотокаталитические свойства проявляются намного сильнее. Благодаря своей химической стабильности и нетоксичности корпускулярный TiO_2 оказывается идеальным материалом для применения в строительной индустрии. Впервые в промышленном масштабе фотоактивные наночастицы TiO_2 были нанесены на поверхность строительного материала в Японии. Это был поверхностный слой стеклокерамического строительного материала, который затем проявил не только способность к самоочищению, но и антибактериальные свойства [3].

В основном наночастицы изготавливают **сульфатным способом**. Он подходит для руд с низким содержанием титана и руд, загрязненных железом. Минерал ильменит используется как сырье для производства титана. Его обрабатывают в концентрированной серной кислоте с выделением сульфата железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и окисульфата титана TiOSO_4 . Сульфат железа (III) восстанавливают до сульфата железа (II) FeSO_4 , который отфильтровывают после насыщения и охлаждения. Вследствие этого TiOSO_4 гидролизуются при кипячении и превращается в рутил или анатаз. Осажденные мелкие кристаллы промывают и затем прокаливают при температуре $800\text{--}900^\circ\text{C}$. Сульфатный процесс делает возможным получение наночастиц более экономически эффективным и менее сложным технологически способом.

Фотокатализ

Фотокаталитические реакции являются основой жизни на Земле, и фотосинтез, использующий огромное количество солнечной энергии, является самой известной из них. Таким способом каждый год на планете производится 170 млрд т биомассы. В фотокаталитической реакции фотокатализатор (полупроводник) поглощает фотоны (УФ излучение) с энергией, равной или превышающей ширину запрещенной зоны E_g (зона E_g дает разность энергии между валентной зоной и зоной проводимости), так что впоследствии может произойти переход электрона (возбуждение) из валентной зоны в зону проводимости. Фаза анатаза TiO_2 является полупроводником с энергией запрещенной зоны $3,2 \text{ eV}$ и соответствующей длиной волны УФ излучения 388 нм . Результатом перехода электрона является образование вакансий в валентной зоне, так что заряд оказывается разделен на электрон–вакансию. Пара электрон–вакансия является очень сильным восстановителем и окислителем в этой реакции.

Положительная вакансия обеспечивает образование высокоактивных гидроксильных радикалов (ОН) в по-

of new materials easily applicable on building structures with properties preventing polluting is a considerable step towards improving quality of environment air. Using of nano TiO_2 photocatalyst combined with cement and other construction materials shows its positive effect on removing pollutants like NO_x , carbon monoxide, volatile organic compounds, or chlorphenols [1, 2].

Low temperature modification of TiO_2 – anatase is prepared particularly in the form of small balls with average size of 20 nanometers. To compare: surface of balls of anatase made from a single gram of powder could cover an area of 700 м^2 and mere 12 grams of the oxide could cover an area of the size of a football stadium. Surface or nano-particles of anatase is quite porous, so it has a vast active surface with enormous potential of chemical reactivity. Nanotechnology in building industry enhances behavior of many materials, which show different and often better properties in the form of nano-particles. If the size of titanium dioxide is reduced to nano-level, then the photocatalytic properties are much stronger. Because of its chemical stability and non-toxicity, corpuscular TiO_2 seems to be an ideal material for application in building industry. Photoactive nano particles of TiO_2 were first commercially applied on the surface of building material in Japan – surface layer on ceramic/glass construction material, which then showed not only self-cleaning but also anti-bacterial properties [3].

Nano-particles are mostly manufactured by means of **sulphate process**. It is suitable for ores with lower content of titanium and ores contaminated with iron. Mineral ilmenite is used as a source of titanium. Ilmenite is leached in concentrated sulphuric acid producing ferric sulphate $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and titanium oxysulphate TiOSO_4 . Ferric sulphate is reduced by iron facings (clippings) to iron sulphate FeSO_4 , which is filtered after concentration and cooling down. TiOSO_4 is consequently hydrolyzed by boiling and changed to rutile or anatase. Deposited fine crystals are washed and then calcined at the temperature of $800\text{--}900^\circ\text{C}$. The sulphate process makes it possible to prepare nano-particles in relatively cost-effective and technologically less demanding way.

Photocatalysis

Photocatalytic reactions are the basis of the life on the Earth; photosynthesis, using enormous amounts of solar energy, is the best-known one of them. One hundred and seventy billion ton of biomass are produced in this way on the planet every year. In the photocatalytic reaction, the photocatalyst (semiconductor) absorbs a photon (UV radiation) with energy equal or higher than the width of the forbidden gap E_g (E_g gives the energy difference between the valence and conduction bands) so that subsequent electron jump (excitation) from valence to conduction band could happen. Anatase phase of TiO_2 is a semiconductor with the energy of the forbidden gap $3,2 \text{ eV}$ with corresponding wavelength of UV radiation 388 nm . The result of electron jump is formation of holes in valence band, so the charge was divided into an electron – hole. The pair electron-hole are very strong reducing and oxidizing agents in this reaction.

Positive hole enables formation of highly active hydroxylic radicals (ОН) in consequent reaction with water (air humidity), which are most important in the photocatalytic decomposition; at the same time, electrons react with a molecule of oxygen and form superoxide anions (O^{2-}); we speak about so-called heterogeneous photocatalysis. Products of photocatalysis, hydroxylic radicals and superoxide ions are very strong oxidizing agents, which decompose a wide spectrum of organic materials including pollutants (soot, dirt, oil, particles) and biological organisms (bacteria, algae).

Apart from the above mentioned decomposition of organic pollutants, absorption of UV radiation by the photocatalyst TiO_2 also causes reaction forming surface OH groups,

следующей реакции с водой (влажность воздуха), которые являются наиболее важными в фотокаталитическом разложении; в то же время электроны вступают в реакцию с молекулой кислорода и образуют супероксид-анионы (O_2^-). Мы говорим о так называемом гетерогенном фотокатализе. Продукты фотокатализа, гидроксильные радикалы и супероксид-ионы являются очень сильными окислителями, которые разлагают широкий спектр органических материалов, включая загрязняющие вещества (сажа, грязь, масло, частицы) и биологические организмы (бактерии, водоросли).

Кроме упомянутого выше разложения органических загрязнителей поглощение УФ излучения фотокатализатором TiO_2 также вызывает реакцию образования поверхностных ОН-групп, которые увеличивают поверхностную энергию и приводят к более высокой гидрофильности поверхности.

Для повышения эффективности фотокаталитического процесса исследование направлено на наноразмерные частицы со структурой, отличной от оригинального пигмента. Эти нанопластины размером примерно 7 нм предоставляют оптимальную поверхность для фотокаталитической реакции. Поскольку диоксид титана участвует в фотокаталитической реакции только в качестве катализатора, он не разрушается и эффект самоочистки, в принципе, может быть бесконечным. Тем не менее на поверхности материала с содержанием диоксида титана образуется непрозрачный слой, который необходимо смыть, так как для активации фотокаталитических свойств TiO_2 необходим солнечный свет в УФ диапазоне.

Основные фотохимические явления — окисление и супергидрофильность

Очистка воздуха, самоочистка и антибактериальное действие — все эти свойства можно отнести к двум основным фотохимическим явлениям, происходящим на поверхности катализаторов, подвергающихся воздействию ультрафиолетового излучения, которое является частью не только прямого солнечного света, но и в определенной степени также внутреннего освещения. Эти два явления представляют собой окисление адсорбированных веществ — осевших органических соединений и микроорганизмов, газообразных загрязняющих веществ, присутствующих в окружающей среде, и также супергидрофильность, в силу которых неорганические частицы пыли не слипаются и их можно легко смыть, например дождем. Синергетический эффект двух реакций является основой использования диоксида титана в качестве фотокатализатора на поверхности строительных материалов.

В процессе *окисления* фотокатализатор разлагает органические материалы, которые разрушают поверхность конструкций. Фотокатализ оказывает влияние на такие органические вещества, как загрязнители (сажа, масло, органические частицы), организмы (грибы, водоросли, бактерии, аллергены), атмосферные загрязнители (оксиды азота NO_x , оксиды серы SO_x , формальдегид, летучие органические вещества — бензол и толуол, аммиак, окись углерода, альдегиды, ароматические поликонденсаты).

После разложения катализированные частицы превращаются в кислород, углекислый газ, воду, сульфаты, нитраты и другие молекулы, которые выходят в воздух и окружающую среду с относительно безвредным воздействием на нее. Например, продукты фотокатализа в бетоне нейтрализуются цементной матрицей, содержащей свободную известь. Полученным продуктом является нитрат кальция, который используется в качестве удобрения [4].

Супергидрофильность представляет собой явление, которое происходит, когда водная пленка с TiO_2 на по-

which increase the surface energy and lead to higher hydrophylity of the surface.

To increase effectiveness of the photocatalytic process, the research focuses on the particles of nano-size with the structure different from the original pigment. These nanoparticles are approximately 7 nm wide and give optimal surface for the photocatalytic reaction. Because the titanium dioxide participates on the photocatalytic reaction only as a catalyst, it is not consumed and the self-cleaning effect can be basically everlasting. However, an opaque layer forms on the surface of material with the content of titanium dioxide, which has to be washed down, because sunshine — in particular its UV wavelength — is necessary for activation of photocatalytic properties of TiO_2 .

Basic photo-chemical phenomena — oxidation and superhydrophilicity

Cleaning air, self-cleaning and antibacterial effect — all these properties can be attributed to the two basic photochemical phenomena taking place on the surface of the catalysts exposed to ultraviolet radiation, which is not only a part of a direct sunlight, but to certain extent also of a daily light in interior. These two phenomena are oxidation of adsorbed substances — settled organic compounds and microorganisms, gaseous pollutants present in environment, and superhydrophilicity, by virtue of which the inorganic dust particles do not stick, but can be easily washed away, for example by rain. The synergic effect of the two reactions is the basis of using the titanium dioxide as a photocatalyst on surfaces for construction and building materials.

During *oxidation*, the photocatalyst decomposes organic materials, which attack surface of constructions. Photocatalysis has influence on organic substances, like: pollutants (soot, oil, organic particles), organisms (fungi, algae, bacteria, allergens) air pollutants (nitrogen oxides (NO_x), sulphur oxides (SO_x), formaldehyde, volatile organic substances — benzene and methylbenzene, ammonia, carbon monoxide, aldehydes, aromatic polycondensates).

After decomposition, the catalyzed particles turn to oxygen, carbon dioxide, water, sulphates, nitrates and other molecules, which escape into the air and surrounding area with relatively harmless influence on the environment. For example, products of the photocatalysis in concrete are neutralized by virtue of the cement matrix, which contains free lime; the resulting product is calcium nitrate, which is used as industrial fertilizer [4].

Superhydrophilicity is a phenomenon, which takes place when a water film with TiO_2 on the concrete surface is exposed to UV radiation under a very small contact angle of water. Water tends to spread on the surface instead of forming droplets. Bond energy of the lattice between a Ti atom and oxygen atom is weakened by forming a hole caused by UV radiation. It can be assumed, that adsorbed molecules of water can break the bond $Ti-O-Ti$ into two new bonds $Ti-OH$ leading to superhydrophilicity [5]. Physical measure of wettability (hydrophilicity) is so-called contact angle θ (the angle between the liquid/vapor interface meets the solid horizontal surface of a structure), the magnitude of which divides wettability of a solid substance into two states:

- *liquid substance wets solid substance* — θ is smaller than 90° (water wets glass)
- *liquid substance does not wet solid substance* — θ is larger than 90° (mercury does not wet glass).

In case of using active layer of TiO_2 the contact angle decreases down to the value below 5° . Instead of the spherical shape of water drop, a continuous water film is created on the surface of the building. This water film macerates, dissolves and washes away particles of dirt [6].

Surface of anatase not exposed to UV radiation is hydrophobic, similar to other oxides of metals. Water vapor condensed on such surface creates separated droplets, which disperse light and

верхности бетона подвергается воздействию УФ излучения при очень небольшом краевом угле смачивания. При этом вода приобретает тенденцию растекаться по поверхности, а не образовывать капли. Сила сцепления решетки между атомом Ti и атомом кислорода ослаблена за счет формирования вакансии, вызванного ультрафиолетовым излучением. Можно предположить, что адсорбированные молекулы воды могут разрывать связь Ti–O–Ti в две новые связи Ti–OH, приводящие к супергидрофильности [5]. Физическим показателем смачиваемости (гидрофильности) является краевой угол смачивания θ (угол на границе жидкость/пар соответствует сплошной горизонтальной поверхности конструкции), величина которого разделяет смачиваемость твердого вещества на два состояния:

- *жидкое вещество смачивает твердое вещество* – θ меньше 90° (вода смачивает стекло);
- *жидкое вещество не смачивает твердое вещество* – θ больше 90° (ртуть не смачивает стекло).

В случае использования активного слоя TiO_2 значение краевого угла смачивания опускается ниже 5° . Вместо капель воды сферической формы на поверхности здания создается сплошная водная пленка. Эта водная пленка истончается, растворяет и смывает частицы грязи [6].

Поверхность анатаза, не подверженная действию УФ излучения, является гидрофобной, как и другие оксиды металлов. Сконденсированный на такой поверхности водяной пар создает отдельные капли, которые рассеивают свет и формируют непрозрачный слой. Тем не менее действие ультрафиолетового излучения делает поверхность анатаза особенно гидрофильной, капли воды соединяются между собой, и создается идеально прозрачная пленка, по которой легко стекает вода. Неорганические загрязнители разлагаются до простых веществ и хорошо смываются дождем благодаря супергидрофильному эффекту. Образовавшийся на поверхности слой воды предотвращает прилипание частиц пыли и масла. Этот защитный барьер пропускает воду, которая смывает частицы с поверхности. Затем в течение длительного времени поверхность остается чистой, что значительно снижает стоимость ремонта и технического обслуживания. Все эти аспекты эффекта самоочистки приводят к снижению стоимости обслуживания и долговечности цветных оттенков, что, следовательно, является экономичным и эстетичным преимуществом использования фотокатализа TiO_2 в бетоне. Различные исследования доказали, что помимо свойства самоочистки наноксид титана может также способствовать ускорению гидратации портландцемента, оказывает влияние на улучшение прочности при сжатии и изгибе и увеличивает износостойкость бетона. Однако было также установлено, что фотокаталитическая эффективность может быть потеряна из-за карбонатизации поверхности, на которой находится фотокатализатор [7].

Методы оценки фотокаталитической активности

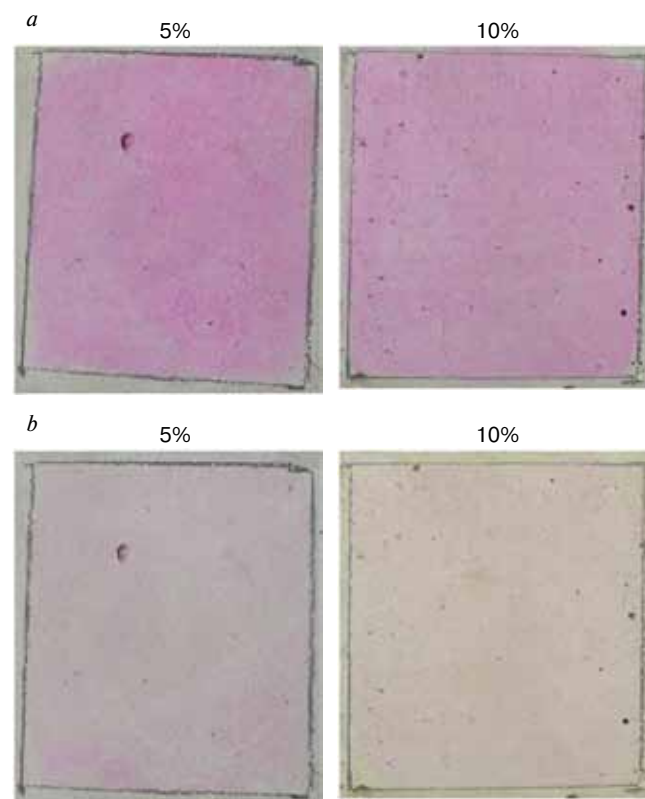
Оценка фотокаталитической активности посредством разложения органического пигмента определяется итальянским национальным стандартом UNI 11259 «Определение фотокаталитической активности гидравлических вяжущих – родамин тест» [8]. Метод основан на нанесении органического пигмента Родамина В (так называемое экспериментальное вещество известной концентрации) на пару образцов фотокаталитического цементного раствора, изготовленного в соответствии с EN 196–1 «Методы испытания цемента – часть 1: Определение прочности» [9]. Один образец помещают в лабораторные условия в качестве эталона, другой под-

Образец Sample	TiO ₂	a*	a*(4)	R (4)	a*(26)	R(26)	Фотоактивный Photoactive
A	5%	10,3	6,72	34,76	4,45	56,8	да yes
B	10%	13,01	7,93	39,05	3,56	72,64	да yes

form an opaque layer. However, action of ultraviolet radiation makes the surface of anatase strongly hydrophilic, water droplets get interconnected and perfectly transparent film is created, on which further water runs down easily. Inorganic pollutants are decomposed to simpler substances and well washed down with rain thanks to the superhydrophilic effect. This layer of water created on the surface prevents adhesion of grains of dust and particles with oil. This protective barrier lets water flow down and wash away particles from the surface. Surface is then clean and light for longer time, which considerably reduces cost of repair and maintenance. All these aspects of the self-cleaning effect lead to lower cost of maintenance and long-term stability of colour shade, hence, this is the economical and aesthetical advantage of using photocatalytic TiO_2 in concrete. Various researches proved that apart from the self-cleaning property, the nano- TiO_2 can also contribute to acceleration of hydration of Portland cement, has effect on improving of compressive strength and bending strength and increases abrasion resistance of concrete. However, it was also found that the photocatalytic effectiveness can be lost due to carbonatation of surface on which the photocatalyst is placed [7].

Methods of testing photo-catalytic activity

Testing of photo-catalytic activity by means of decomposition of organic pigment is determined in Italian National Standard UNI 11259 «Determination of the photocatalytic



Вид бетонной поверхности: а – до воздействия УФ (0 ч); б – после воздействия УФ – обесцвечено (после 26 ч)

View of concrete surface: a – before exposition to UV (0 hours); b – after exposition to UV – discoloured (after 26 hours)

вергают воздействию УФ излучения. Колориметрические измерения проводятся после 4 и 26 ч; замеренное значение является изменением интенсивности окраски органическим пигментом во времени. Испытание оценивает, является ли данный образец цемента фотокаталитическим по уровню окрашивания Родамина В.

Исследование свойств «de – NO_x» проводится в лаборатории в реакторе идеального вытеснения в соответствии с ISO 22197-1: 2007 «Тонкая керамика, современная техническая керамика. Метод исследования эффективности очистки воздуха полупроводниковыми фотокаталитическими материалами – часть I: Удаление оксида азота» [10], где уровень снижения концентрации NO и NO₂ в газе измеряется после контакта с активированным веществом.

Пример оценки фотокаталитической активности посредством деградации пигмента

Для эксперимента были изготовлены два состава с добавлением 5% и 10% порошка фотокатализатора. Для доказательств фотокаталитической активности был использован метод в соответствии с UNI 12256 – принцип деградации органического пигмента. Результаты эксперимента, подтверждающие деградацию пигмента Родамина В, представлены в таблице и на рисунке.

Простая визуальная оценка однозначно говорит о четкой деградации органического пигмента Родамина В, который в других случаях устойчив к УФ излучению, после 26 ч воздействия УФ в обоих составах с 5% и 10% TiO₂ [11].

Выводы

Данная статья описывает свойства диоксида титана, в частности его рутильную и анатазную формы. Также подробно описана фотокаталитическая активность TiO₂, ее основы и принципы, ведущие к эффекту самоочищения на поверхностях строительных конструкций, синергия окисления и супергидрофильность поверхностей с TiO₂ и снижение содержания вредных веществ, в частности оксидов азота (NO_x). Во второй части описаны методы оценки фотокаталитической активности диоксида титана, в частности разложение органического пигмента на поверхности бетона, разложение газообразного компонента на бетонной поверхности и примеры противодействия поверхности воздействию слоя биопленки. Экспериментальное исследование двух образцов бетона с TiO₂ показало фотокаталитическую реакцию и применимость метода оценки.

Список литературы / References

1. Ballari M. M.; Hunger M., Husken G. et al. Heterogeneous photocatalysis applied to concrete pavement for air remediation. *Conference «3rd International Symposium on Nanotechnology in Construction»*. Prague, Czech Republic. 2009. Nanotechnology in Construction 3, Proceedings, pp. 409–414.
2. Guerrini G. L., Peccati E. Tunnel “Umberto I”, in Rome: Monitoring program results. Report n. 24. CTG, Italcementi S.p. A., Calci Idrate Marcellina (C.I.M.). 2008.
3. Bartos P. J. M. E -GCR: Improving appearance of concrete buildings and quality of urban environment. *Beton TKS*. 2009. No. 2. Vol. 9, pp. 3–10.
4. Sliwinski J., et al. New Generation Cement Concretes. Ideas, design, technology and application. Self-cleaning concrete. 3rd ed. Cracow: Cracow University of Technology, Faculty of Civil Engineering. 2010. p. 144–146.
5. Fujishima A., Rao T. N., TRYK D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *ScienceDirect*. 2000 Available at: <http://www.sciencedirect.com.katalog.vfu.cz:2048/science/article/pii/S138955670000022#>. [cit. 2012-08-27].
6. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete. *Construction and Building Materials*. 2010. Vol. 24. Issue 11, pp. 2060–2071.
7. Bolte G. Innovative Building Material – Reduction of Air Pollution through TioCem (R). *Conference «3rd International Symposium on Nanotechnology in Construction»*. Prague, Czech Republic. 2009. Nanotechnology in Construction 3, Proceedings, pp. 55–61.
8. UNI 11259:2008. Determination of the photocatalytic activity of hydraulic binders – rodamina test method. UNI Ente Nazionale Italiano di Unificazione, 2008.
9. EN 196–1. Methods of testing cement – Part 1: Determination of strength. 2005.
10. ISO 22197-1: 2007. Fine ceramics, advanced technical ceramics – Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials – part 1: Removal of nitric oxide. ISO, Geneva, 2007.
11. Příkryl J., Hela R., Holák M. Photocatalytic activity of prefabricated concrete. *Conference «10 Concrete Technology»*. Pardubice. Czech Republic. 2012.