

Наноразмерные фотокаталитические добавки для самоочищающихся бетонов

Тюкавкина В.В.^{ID}, Цырятева А.В.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, v.tiukavkina@ksc.ru; a.tsyriateva@ksc.ru

Аннотация. Изучено влияние наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных с использованием техногенного сырья, на процессы гидратации и формирование структуры цементного камня. Установлено, что введение в состав цементной матрицы нанодисперсной титаносиликатной добавки ускоряет гидратацию и способствует увеличению прочности при сжатии. Увеличение прочности вызвано присутствием кремнезема, который взаимодействует с гидратом кальция, тем самым увеличивает количество гидросиликатов кальция и способствует уменьшению размера пор, снижению дефектности структуры и повышению плотности цементного камня. Эффективность действия наноразмерных титаносиликатных добавок зависит от их удельной поверхности, химического и фазового состава и от способа введения их в объем цементной матрицы. Титаносиликатные порошки, полученные на основе техногенного сырья, могут быть использованы в качестве добавок для бетонов с улучшенными технико-эксплуатационными и специальными свойствами.

Ключевые слова: наночастицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, цементный камень, гидратация, структурообразование, прочность.

Nanoscale photocatalytic additives for self-cleaning concrete

Tiukavkina V.V.^{ID}, Tsyryatyeva A.V.

Tananaev Institute of Chemistry Subdivision of the Federal Research Centre Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russian Federation, v.tiukavkina@ksc.ru; a.tsyriateva@ksc.ru

Abstract. The effect of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanoparticles obtained using technogenic raw materials on the hydration processes and the formation of the cement stone structure has been studied. It has been established that the introduction of a nanodisperse titanosilicate additive into the cement matrix accelerates hydration and increases compressive strength. The increase in strength is caused by the presence of silica, which interacts with calcium hydrate, thereby increasing the amount of calcium hydrosilicates and contributes to a reduction in pore size, a reduction in structural defects and an increase in the density of cement stone. The effectiveness of nanoscale titanosilicate additives depends on their specific surface area, chemical and phase composition and on the method of their introduction into the volume of the cement matrix. Titanosilicate powders obtained on the basis of technogenic raw materials can be used as additives for concretes with improved technical-operational and special properties.

Keywords: $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanoparticles, cement stone, hydration, structure formation, strength.

Введение

В последнее годы все больше внимания уделяется долговечности строительных материалов, в том числе на основе цементирующих вяжущих. Важными аспектами долговечности являются повышение прочности цементной матрицы и устойчивости материала к внешним факторам. Перспективным направлением в решении указанных задач является использование нанотехнологий и нанодобавок.

Одним из наиболее широко применяемых в строительстве наноматериалов является кремнезем. Введения наноразмерных частиц SiO_2 в состав цементной матрицы повышает прочность, морозостойкость, истираемость, огнестойкость, стойкость к проникновению хлоридов и коррозионную стойкость бетона (Quercia et al., 2012; Ibrahim et al., 2012; Heidari et al., 2013; Behfarnia et al., 2013; Horszczaruk et al., 2014). Это обусловлено тем, что высокая реакционная способность и пуццолановая активность нано- SiO_2 ускоряет процесс гидратации цемента, способствует дополнительному образованию гидросиликатов кальция и более плотной компактной структуре, что позволяет получать материал с повышенной прочностью и устойчивостью к внешним факторам.

В литературе имеются многочисленные публикации по использованию в качестве добавки в цементные композиты диоксида титана. Такое внимание связано с его способностью проявлять фотокаталитическую активность в реакциях разложения многих органических и неорганических загрязнителей при облучении ультрафиолетовым светом. Добавление TiO_2 в строительные материалы оказывает влияние на гидратацию, прочность, пористость, а главное помогает очищать воздух, сохранять эстетический вид и долговечность сооружений и конструкций из бетона (Виля Гомез и др., 2013; Mohseni et al., 2015; Laplaza et al., 2017). Однако способность TiO_2 проявлять фотокаталитическую активность только при ультрафиолетовом облучении сдерживает его применение в производстве строительных материалов. В связи с чем, существует необходимость повышения эффективности фотокатализаторов на основе диоксида титана. Одним из методов достижения данной цели является получение смешанных оксидов, в которых вследствие допирования разными элементами изменяются свойства TiO_2 либо образуются новые соединения с более эффективными фотокаталитическими свойствами. Показано, что модифицирование диоксида титана кремнезёмом способствует повышению сорбционных характеристик, увеличивая эффективность фотокатализатора в реакциях разложения органических загрязнителей (Llano et al., 2014; Zafir et al., 2018).

Применение наноструктур из диоксида кремния – диоксида титана в составе цементных растворов способствует приобретению не только самоочищающихся и бактерицидных свойств, но также улучшает механические свойства цементного камня, способствуют повышению степени гидратации и снижению пористости камня (Sikora et al., 2017; Jinfeng et al., 2017; Karthikeyan et al., 2018).

Ранее нами было установлено, что цементные композиты, модифицированные наночастицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученными с использованием техногенного сырья, проявляют фотокаталитическую активность в реакции разложения метиленового синего при облучении ультрафиолетовым и видимым светом, а также обладают более высокими показателями прочности (Тюкавкина et al., 2019; Тюкавкина и др., 2019; Тюкавкина и др., 2021). Также было выявлено, что состав и свойства синтезированных с использованием техногенного сырья наноразмерных титаносиликатных порошков изменяются в широких пределах (Тюкавкина и др., 2022). В зависимости от технологических и физических факторов изменяются не только кинетика процесса структурообразования, но и конечный результат этого процесса – параметры структуры и физико-механические свойства затвердевшего материала.

В задачу данного исследования входило изучить характер влияния наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на процессы гидратации и формирование структуры цементного камня.

Материалы и методы

В качестве наноразмерных фотокаталитических добавок в составе цементной матрицы рассматривались титаносиликатные (ТС) порошки, полученные на основе промышленных отходов Кольского полуострова а именно, с использованием отходов обогащения апатито-нефелиновых руд (образец ТС-1); отходы производства, образующиеся при синтезе титаносиликатного сорбента (образец ТС-2); синтезированные на основе кремнийсодержащих остатков солянокислотного выщелачивания магнезиально-железистых шлаков и раствора сульфата титана (образец ТС-3, ТС-4). Химический, фазовый состав и поверхностные свойства титаносиликатных порошков изменяются в широких пределах (табл. 1). Более подробно свойства ТС образцов и методы их получения рассматривались в работах (Тюкавкина et al., 2019; Тюкавкина и др., 2019; Тюкавкина и др., 2021).

В качестве вяжущего использовали портландцемент типа СЕМ I 52.5Н.

Для изучения процессов, проходящих при твердении цементного камня, модифицированного наночастицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, из цементного теста формовали образцы размерами $2 \times 2 \times 2$ см. Содержание добавки в цементной пасте составляло 1 мас. %. Для предотвращения агрегации и равномерного распределения наночастиц в объеме цементной матрицы титаносиликатный порошок подвергали ультразвуковому диспергированию (УЗД) в течение 10 минут при помощи ультразвукового диспергатора в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) в виде гексаметафосфата натрия. УЗД проводили при помощи ультразвукового диспергатора УЗД 2-0.1/22, генерирующего

ультразвуковое поле с частотой 22 кГц и мощностью 0.2 кВт. Концентрация ПАВ водного раствора составляла 0.1 мас. %, в цементном тесте 0.03 мас. %. Водоцементное отношение цементного теста с увеличением удельной поверхности титаносиликатной добавки изменялось от 0.31 до 0.39. Образцы твердели при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха 90–95 %. Образцом сравнения служил состав без добавки (б/д, контрольный состав). Составы цементных смесей приведены в таблице 2.

Таблица 1. Основные свойства титаносиликатных образцов
Table 1. Basic properties of titanosilicate samples

Показатели		Маркировка образцов			
		ТС-1	ТС-2	ТС-3	ТС-4
Содержание основных компонентов, мас. %:	TiO ₂	54.1	39.5	55.4	73.0
	SiO ₂	44.1	21.1	43.0	18.3
Фазовый состав		рутил, аморфный кремнезем	слабораскристаллизованный иванюкит	анатаз, аморфный кремнезем	аморфные TiO ₂ и SiO ₂
Удельная поверхность ($S_{уд}$), м ² /г		54	50	183	534
Диаметр пор по адсорбции, нм		10	11	4	3

Таблица 2. Состав смесей цементной композиции
Table 2. Composition of cement composition mixtures

№ п/п	Вид добавки	Цемент, мас. %	Кол-во добавки, мас. %	ПАВ, мас. %	В/Ц
1	–	100	0	–	0.31
2	ТС-1	99	1	0.03	0.31
3	ТС-2	99	1	0.03	0.31
4	ТС-3	99	1	0.03	0.35
5	ТС-4	99	1	0.03	0.39

Процессы гидратации и фазовый состав затвердевшего цементного камня исследовали методом рентгенофазового и дифференциально-термического анализов. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 с источником излучения Cu_K. Термические исследования проводились на ТГ/ДСК-анализаторе STA 409 PC/PG («NETZSCH», Германия) Структуру затвердевшего материала и состав фаз изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа LEO 420 фирмы «ZEISS» (Германия), оснащённом энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 400 фирмы «OXFORD Instrument» (Великобритания). Для проведения исследований гидратацию цементных образцов прекращали путем погружения образцов в изопропиловый спирт и выдерживанием в нем в течение 96 часов с последующей сушкой при 40 °С.

Результаты и их обсуждение

Дифференциально-термический анализ цементного камня, гидратированного в течение 28 дней, показал, что характер изменения кривых схож, на всех кривых ТГ наблюдаются три эндотермических эффекта в области температур 110–112, 456–461, 741–830 °С (рис. 1). Потеря веса при 30–440 °С связана удалением поглощенной воды и реакциями дегидратации гидросиликата кальция (CSH) и этtringита (Δm_{H_2O}). Обезвоживание CSH является основной причиной потери массы. Потеря массы, соответствующая пику в интервале температур 440–470 °С соответствует разложению портландита ($\Delta m_{Ca(OH)_2}$). Широкий и плавный пик при 600–1000 °С соответствует разложению различных видов гидросиликатов кальция. Общая потеря массы (Δm) цементного камня, а также потери массы, связанные с дегидратацией портландита, гидросиликатов кальция и гидроалюминатов, определенные по кривым ТГ и ДТА приведены в таблице 3.

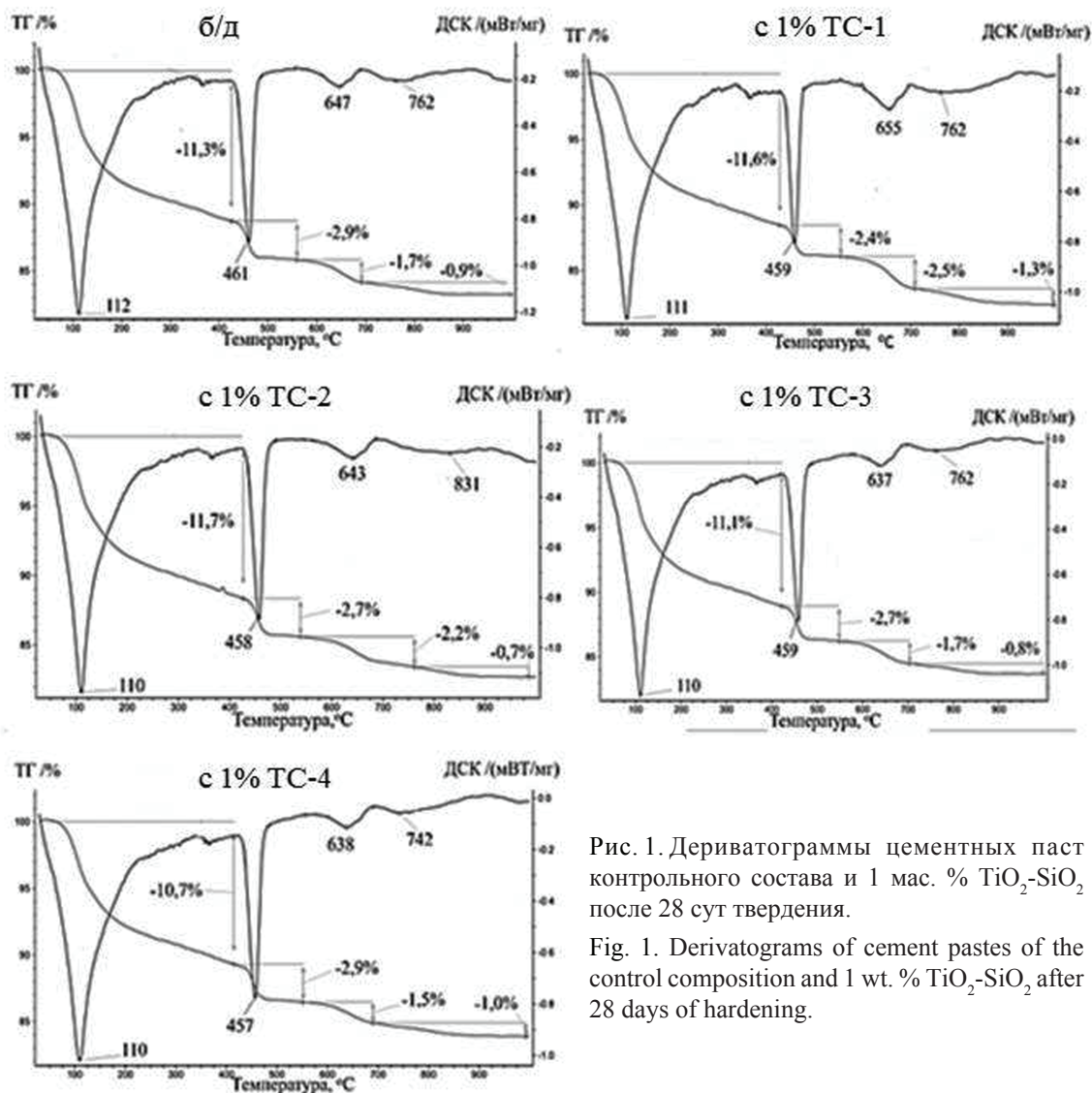


Рис. 1. Дериватограммы цементных паст контрольного состава и 1 мас. % $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ после 28 сут твердения.

Fig. 1. Derivatograms of cement pastes of the control composition and 1 wt. % $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ after 28 days of hardening.

Таблица 3. Термографические исследования цементного камня, модифицированного наночастицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$
Table 3. Thermographic studies of cement stone modified with $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanoparticles

Наименование добавки	$\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$, мас. %	$\Delta m_{\text{Ca(OH)}_2}$, мас. %	Δm , %
б/д	11.28	2.91	16.75
ТС-1	11.55	2.38	17.65
ТС-2	11.67	2.74	17.28
ТС-3	11.08	2.71	16.28
ТС-4	10.69	2.87	16.17

Как видно из приведенных данных, по сравнению с контрольным составом образцы с наночастицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, показали уменьшение потерь массы, связанных с дегидратацией портландита (CH). Это может быть связано с пуццолановой реакцией кремнезема и CH на поверхности $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и тем, что наночастицы TiO_2 могут действовать как центры зародышеобразования с гидратированными продуктами твердения цемента. Однако, влияние различных образцов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на изменение потерь общей массы и кристаллогидратной воды не так однозначно. Так образцы, модифицированные наночастицами с невысокой удельной поверхностью 50 и 54 $\text{м}^2/\text{г}$ (ТС-1, ТС-2, соответственно)

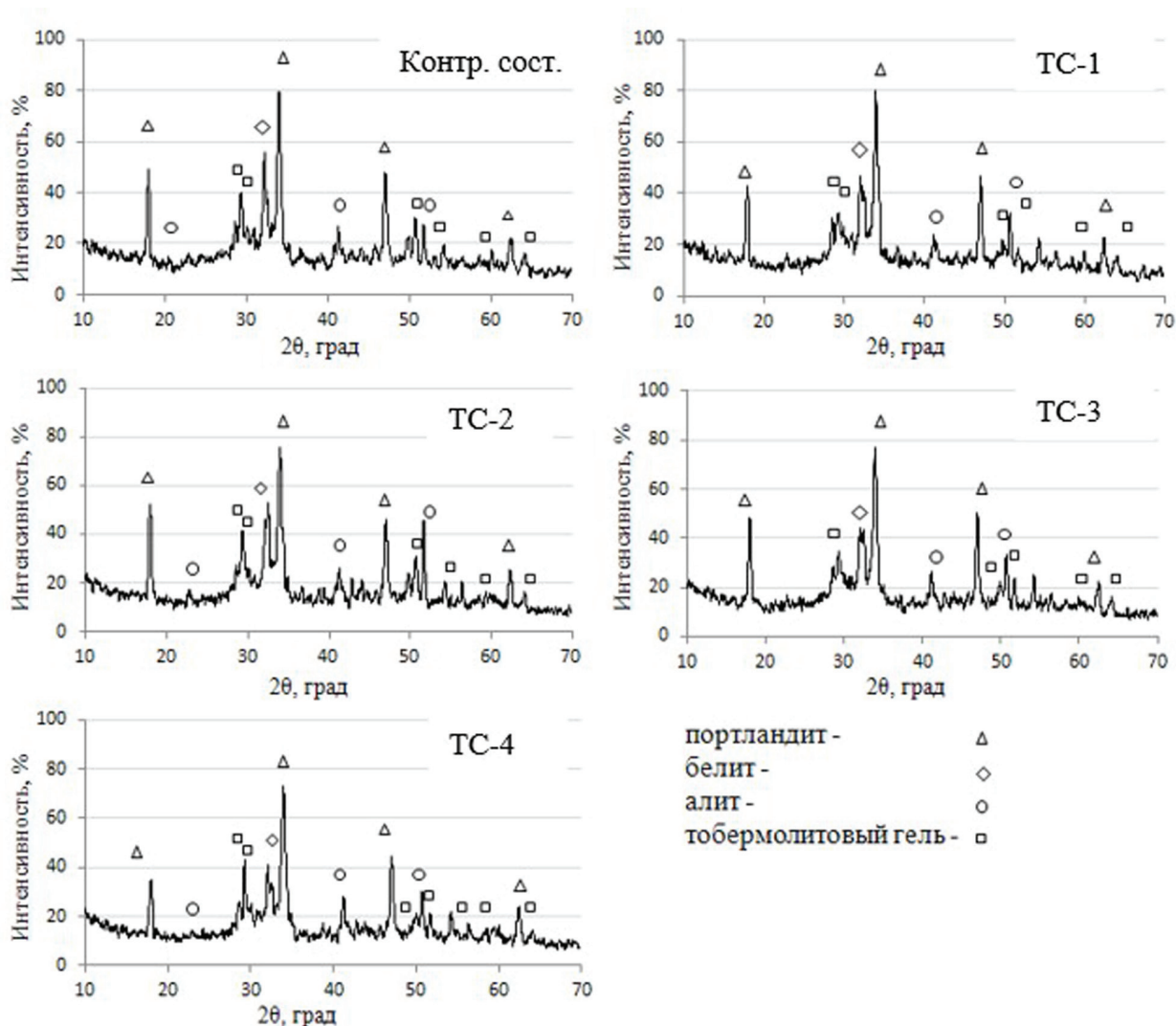


Рис. 2. Рентгенограммы цементного камня, содержавшего 1 мас. % $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

Fig. 2. XRD patterns of cement stone containing 1 wt. % $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

показали, по сравнению с контрольным составом, увеличение общей потери массы и потери кристаллогидратной воды, что свидетельствует о дополнительном образовании гидросиликатов кальция. В то время как, образцы, содержащие наночастицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с высокой поверхностью 183 и 534 $\text{м}^2/\text{г}$ (ТС-3, ТС-4, соответственно), продемонстрировали снижение, указанных выше потерь. Скорей всего это обусловлено поглощением воды наночастицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, причем прослеживается зависимость от удельной поверхности: чем больше удельная поверхность, тем меньше общие потери и потери кристаллогидратной воды.

Исследования процессов, происходящих при твердении цементного камня, при помощи рентгенофазового анализа показало, что при введении титаносиликатных порошков ускоряется гидратация клинкерных минералов, что способствует образованию гидросиликатов кальция (CSH), это, в первую очередь, связано, как было уже отмечено выше, с взаимодействием более активного нанокремнезема с клинкерными минералами. На дифраграммах цементного камня, модифицированного добавкой $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, наблюдается снижение интенсивности отражения портландита ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) и уменьшение рефлексов клинкерных минералов по сравнению с контрольным составом (рис. 2).

При помощи сканирующего электронного микроскопа установлен фазовый состав продуктов гидратации цементного камня. По данным микрозондового анализа соотношение CaO/SiO_2 в новообразованиях, модифицированных титаносиликатной добавкой несколько ниже относи-

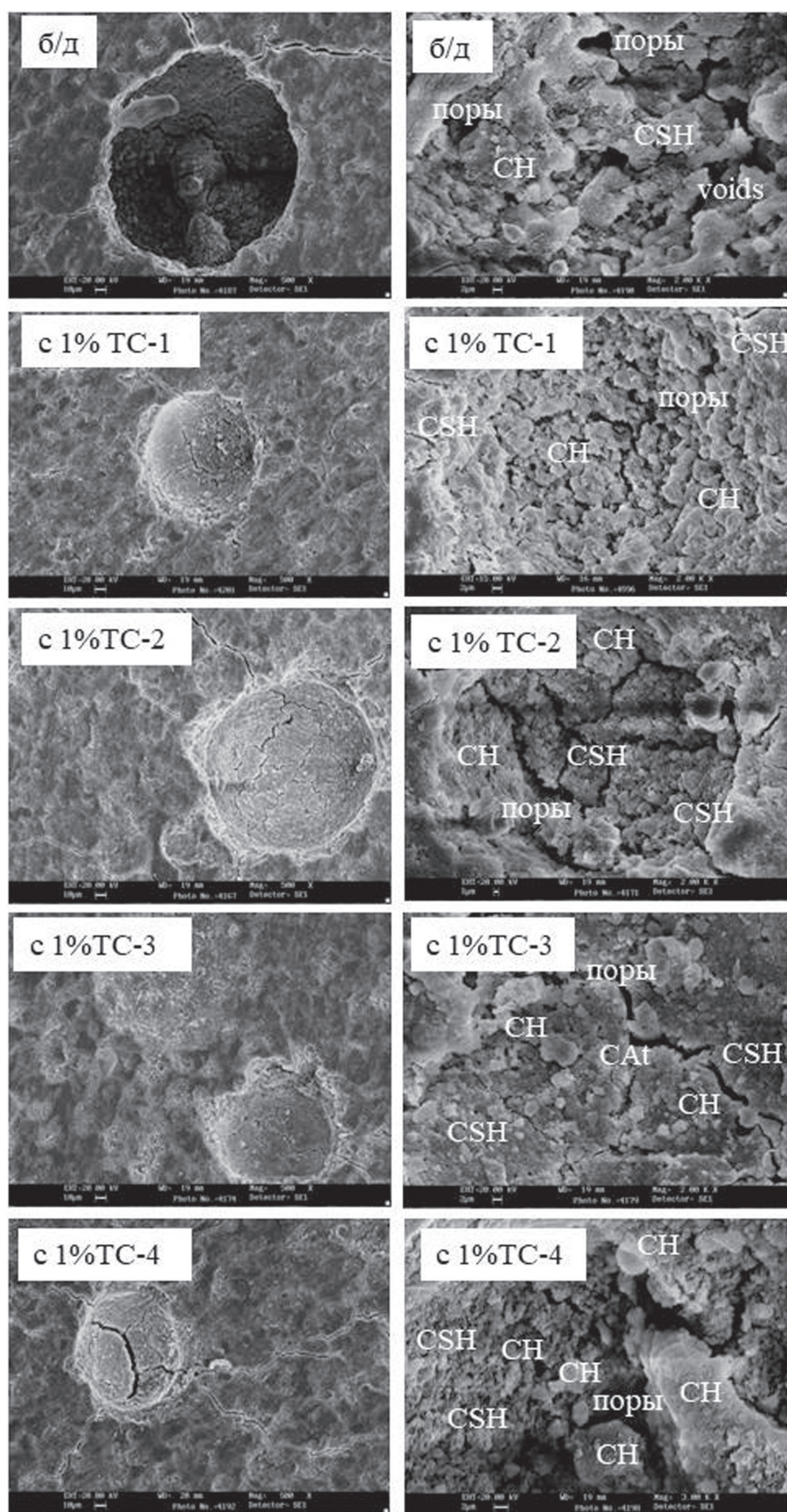


Рис. 3. Микрофотографии морфологии цементного камня после 28 суток твердения, модифицированного наночастицами $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, и контрольного состава.

Fig. 3. Micrographs of morphology of cement stone after 28 days of hardening modified with $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanoparticles and control composition.

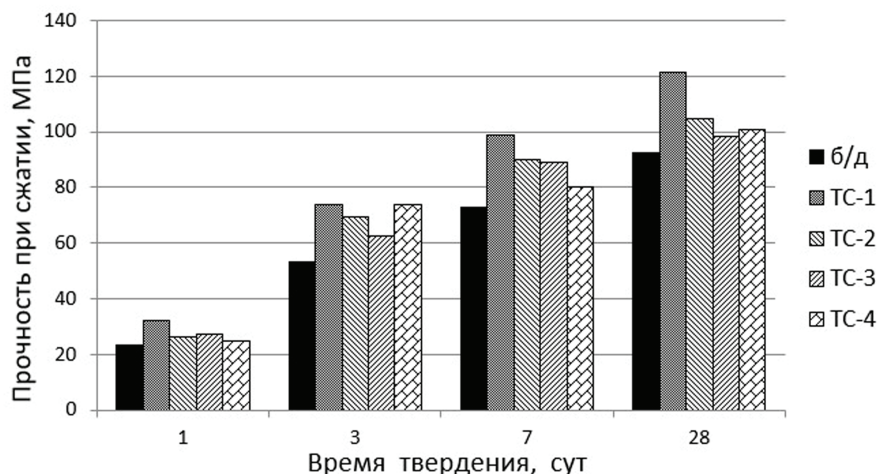


Рис.4. Прочность при сжатии цементных образцов, содержащих 1 мас.% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

Fig. 4. Compressive strength of cement samples containing 1 wt.% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

тельно контрольного состава. Образование гидросиликатов с более низким соотношением CaO/SiO_2 способствует формированию компактной и плотной структуры цементного камня. Определенный состав в точке показал, что диоксид титана входит в состав как гидросиликатов кальция, так и гидратов кальция.

На рисунке 3 представлена морфология микроструктуры цементного камня после 28 суток твердения контрольного состава и с включениями наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Из приведенных данных видно, что введение в состав цементного камня наночастиц способствует уменьшению размеров пор, снижению дефектности структуры и повышению плотности цементного камня. Поры цементного камня, модифицированного наночастицами $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ заполнены продуктами гидратации, в то время как в порах контрольного состава наблюдаются пустоты. На микрофотографии можно

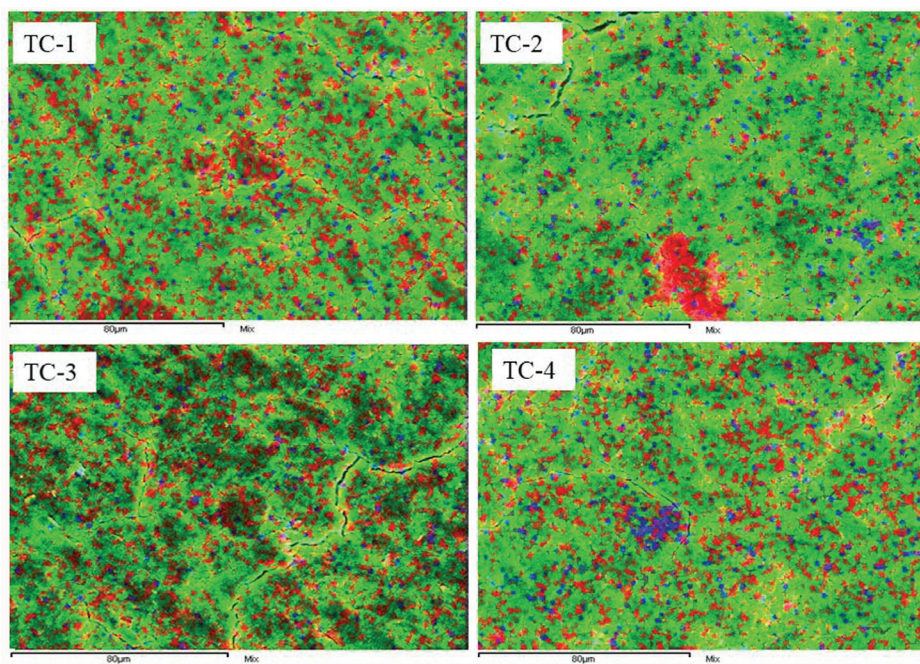


Рис.5. Карта распределения элементов Si (красный), Ca (зеленый), Ti (синий) в цементном камне, модифицированном нанодобавкой $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

Fig. 5. Distribution map of elements Si (red), Ca (green), Ti (blue) in cement stone modified with $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-additive.

различить гели C-S-H, этtringит (AFt) и аморфную фазу СН. Наименьший размер пор и наиболее плотная компактная микроструктура наблюдается для цементной пасты, модифицированной добавкой TS-1, что обеспечивает данному составу более высокий показатель прочности (рис. 4).

Наибольший эффект наблюдается при использовании ТС-1, прирост прочность при сжатии для цементного камня составляет 37, 39, 37, 31 мас. % через 1, 3, 7, 28 суток твердения, соответственно. Это связано в первую очередь с высокой пуццолановой активностью SiO_2 , поскольку ТС-1 представляет смесь рутила и аморфного кремнезема, а также с малым размером частиц, которые обеспечивают большее количество центров зародышеобразования для осаждения продуктов гидратации цемента. При использовании в составе цементной смеси нанодобавок ТС-2, ТС-3, ТС-4 наблюдается неравномерный, скачкообразный процесс гидратации. Такой неоднозначный процесс гидратации зависит от многих факторов. Во-первых, от размера частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, в данном случае, указанные образцы имеют более крупный размер частиц (агломератов). Во-вторых, от химического состава добавки. Так, содержание SiO_2 в ТС-2 составляет 21.13 мас. %, в ТС-4 – 18.32 %, в то время как, в ТС-1 более чем в 2 раза больше 44.13 % (табл. 1). В-третьих, на прочностные свойства оказывает влияние водоцементное отношение, поскольку образцы ТС-3 и ТС-4 характеризуются высокой удельной поверхностью 183 м²/г и 534 м²/г, то при приготовлении цементной пасты нормальной густоты потребовалось большее количество воды, что способствовало снижению прочности. В-четвертых, от удельной поверхности титаносиликатных порошков, которая изменяется от 50 до 534 м²/г. Известно, что большая площадь поверхности означает более высокую поверхностную энергию и большую склонность к агломерации.

Выполненный элементный анализ показал, что при введении добавки 1 мас.% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с удельной поверхностью 534 м²/г наблюдается скопление TiO_2 (рис. 5). Присутствие агрегированных наночастиц может привести к пустотам либо слабым зонам, и, следовательно, к концентрированным напряжениям (Naji G.A. et al., 2011). Это объясняет, почему гидратация имеет скачкообразный характер.

Выводы

Выявлено, что применение наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных с использованием техногенного сырья, в составе цементной матрицы ускоряет гидратацию, увеличивает количество гидросиликатов кальция, уменьшает содержание портландита, способствует уменьшению размера пор, снижению дефектности структуры и повышению плотности цементного камня, что обеспечивает более высокие показатели прочности.

Эффективность действия нанодисперсных титаносиликатных порошков зависит от их удельной поверхности, фазового и химического состава, морфологии. Наночастицы, характеризующиеся высокой удельной поверхностью, обладают повышенной избыточной энергией и имеют способность легко агломерироваться, в результате чего рабочая площадь поверхности и реакционная способность значительно снижается. Для предотвращения агрегации частиц необходимо подвергать нанодобавки ультразвуковому диспергированию в присутствии поверхностно активных веществ, либо вводить совместно с суперпластификатором.

Титаносиликатные порошки, полученные с использованием промышленных отходов, могут быть использованы в качестве добавок в бетонные матрицы для улучшения прочностных свойств, для получения самоочищающихся поверхностей и удаления вредных загрязнителей, присутствующих в городской среде.

Литература

1. Ви́ла Гомез Ж. Обзор по TiO_2 – фотокатализ и некоторые виды его применения в строительной промышленности // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. 2013. № 4–5 (31). С. 72–87.
2. Тюкавкина В.В., Герасимова Л.Г., Цырятьева А.В. Эффективность использования титаносиликатных порошков в цементных композитах // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. 2019. № 2 (55). С. 2–14.

3. Тюкавкина В.В., Цырятева А.В. Аспекты использования нанодисперсных титаносиликатных добавок в составе цементной композиции // Труды КНЦ РАН. Серия: Естественные и гуманитарные науки. 2022. Т. 1(2). С. 75–82. Doi:10.37614/2949-1185.2022.1.2.009.
4. Тюкавкина В.В., Щелокова Е.А., Поживина К.А., Касиков А.Г. Нанодобавки на основе диоксида титана и диоксида кремния для самоочищающихся бетонов // Строительные материалы. 2021. Т. 5. С. 47–53. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-791-5-47-53>.
5. Behfarnia K., Salemi N. The effects of nano-silica and nano-alumina on frost resistance of normal concrete // Constr. Build. Mater. 2013. V. 48. P. 580–584. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.07.088>.
6. Heidari A., Tavakoli D. A study of the mechanical properties of ground ceramic powder concrete incorporating nano-SiO₂ particles // Constr. Build. Mater. 2013. V. 38. P. 255–264. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.110>.
7. Horszczaruk E. et al. Effect of incorporation route on dispersion of mesoporous silica nanospheres in cement mortar // Constr. Build. Mater. 2014. V. 66. P. 418–421. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.061>.
8. Ibrahim R.K., Hamid R., Taha M.R. Fire resistance of high-volume fly ash mortars with nanosilica addition // Constr. Build. Mater. 2012. V. 36. P. 779–786. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.05.028>.
9. Jinfeng S., Kai X., Chaoqi S., Jian M., Weifeng L., Xiaodong S. Influence of core/shell TiO₂-SiO₂ nanoparticles on cement hydration // Constr. and Build. Mater. 2017. V. 156. P. 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.124>.
10. Karthikeyan B., Dhinakaran G. Influence of ultrafine TiO₂ and silica fume on performance of unreinforced and fiber reinforced concrete // Constr. and Build. Mater. 2018. V. 161. P. 570–576. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.133>.
11. Laplaza A., Jimenez-Relinque E., Campos J., Castellote M. Photocatalytic behavior of colored mortars containing TiO₂ and iron oxide based pigments // Constr. and Build. Mater. 2017. V. 144. P. 300–310. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.146>.
12. Llano B., Hidalgo M.C., Rios L.A., Navio J.A. Effect of the type of acid used in the synthesis of titania-silica mixed oxides on their photocatalytic properties // Applied Catalysis B: Environmental. 2014. P. 150–151; P. 389–395. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.039>.
13. Mohseni E., Miyandehi B.M., Yang J., Yazdi M.A. Single and combined effects of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-TiO₂ on the mechanical, rheological and durability properties of self-compacting mortar containing fly ash // Constr. Build. Mater. 2015. V. 84. P. 331–340. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.006>.
14. Naji G.A., Abdul R.S., Naji G.A., Nora A.F. Investigations on the development of the permeability properties of binary blended concrete with nano-SiO₂ particles // J. Compos. Mater. 2011. V. 45. P. 1931–1938. <https://doi.org/10.1177/0021998310389091>.
15. Quercia G., Spiesz P., Husken G., Brouwers J. Effects of amorphous nano-silica additions on mechanical and durability performance of SCC mixtures, in Proceedings of the International Congress // Durability of Concrete. 2012. P. 18–21.
16. Sikora P., Cendrowski K., Markowska-Szczupak A., Horszczaruk E., Mijowska E. The effects of silica/titania-nanocomposite on the mechanical and bactericidal properties of cement mortars // Constr. Build. Mater. 2017. V. 150. P. 738–746. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.054>.
17. Tyukavkina V.V., Gerasimova L.G., Tsyryateva A.V. Synthetic titanosilicate additives for special cement composites // Inorganic Materials: Applied Research. 2019. V. 10. P. 1153–1158. <https://doi.org/10.1134/S2075113319050320>.
18. Zafir Andrei-Vlad, Voicu Georgeta, Bădănoiu Alina-Ioana, Gogan Daniela, Oprea Ovidiu, Vasile Eugeniu Synthesis and characterization of titania-silica fume composites and their influence on the strength of self-cleaning mortar // Composites. B. 2018. V. 140. P. 157–163. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.12.032>.