

附件 5

湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划 项 目 申 报 表

项目名称: 一种可降解汽车尾气路面涂层的研制与应用——铁氮共掺二氧化钛、二氧化铈涂层				
学校名称	长沙理工大学			
学生姓名	学 号	专 业	性 别	入 学 年 份
杜慧子	201511010109	土木 (道路)卓越	女	2015 年 9 月
解伟	201521030130	土木 (道路)卓越	男	2015 年 9 月
朱小波	201511010121	土木 (道路)卓越	男	2015 年 9 月
陆思航	201508020805	土木 (道路)卓越	男	2015 年 9 月
赵宇	201508020508	土木 (道路)卓越	男	2015 年 9 月
指导教师	金娇	职称	讲师	
项目所属 一级学科	交通运输工程	项目科类(理科/文科)		理科
学生曾经参与科研的情况				
<p>陆思航 2015-2016 年参与《冷补沥青》科技立项。</p> <p>杜慧子 2016-2017 年参与《光伏太阳能空心板路面模型制备及试验研究》科技立项。</p>				
指导教师承担科研课题情况				
<p>金娇, 女, 主持国家自然科学基金 1 项, 湖南省教育厅优秀青年项目 1 项、主持完成教育部自由探索项目 2 项; 参与国家杰出青年科学基金 1 项、国家自然科学基金 2 项、教育部博士点基金项目 1 项, 并参与多项横向课题, 已在国内外期刊上公开发表学术论文 20 篇, 其中 SCI 收录 13 篇, 累计影响因子达 30 以上, 申请国家发明专利 6 项。</p>				

正在承担的科研课题情况：

- [1] 国家自然科学基金—青年科学基金项目，膨润土结构/功能调控制备环保型沥青改性剂及其机理研究，51704040，2018-2020.
- [2] 湖南省教育厅科学研究项目—优秀青年项目，矿物基相变复合材料构筑沥青路面调温层的应用基础研究，16B007，2016-2019.
- [3] 特殊环境道路工程湖南省重点实验室开放基金重点项目，基于复合定形相变材料的调温沥青路面功能层试验研究，kfj160501，2017-2018.
- [4] 固体废物处理与资源化教育部重点实验室开放课题，铁选矿尾矿建材化应用的基础研究，16kfgk02，2017-2019.
- [5] 中央引导地方科技发展专项项目，湖南省新一代高速公路养护智能化及性能提升技术的开发与示范，2016GK2096，2016-2018.

项目研究和实验的目的、内容和要解决的主要问题

1.1 项目研究的背景

随着我国经济社会的发展，汽车行业得到了蓬勃发展，随之而来的是一系列的环境问题，据媒体报导，汽车尾气已经成为仅次于重工业影响环境的第二大因素，治理汽车尾气形势已经十分急迫，十九大中已经将环境治理作为一项发展战略。

汽车尾气不仅排放量大而且含有大量的有毒气体，像固体悬浮物，被人吸入肺部后会导致呼吸道疾病的发生，还会阻塞汗腺和毛囊，引起皮肤炎，尤其到固体悬浮颗粒达到一定量后，便会导致恶性肿瘤的发生；一氧化碳（CO）会与血红蛋白结合，阻碍氧气的吸收和运输，吸入超过一定量会导致人们严重缺氧，甚至死亡；氮氧化物（NO_x）会损害呼吸系统，而且在一定的条件下会生成光化学烟雾；碳氢化合物（HC）在太阳光紫外线的作用下会生成含有硝酸脂类、醛类、臭氧等刺激性气体，会导致喉炎和眼睛红肿。对环境而言，会导致酸雨、空气能见度降低、全球变暖等危害，对环境与人类健康造成了严重的威胁。作为汽车的载体——道路，近几十年的发展也是十分迅速的，截止到2015年我国的公路通车里程为457万多公里，2018年高速公路通车里程已超过13万公里。因此从道路路面入手，研究路面对汽车尾气的吸收处理尤为重要。现在意大利、日本等国家已尝试将具有催化降解有害气体作用的二氧化钛材料应用于道路工程建设中。和国外相比，我国的研究起步较晚、起点较低。

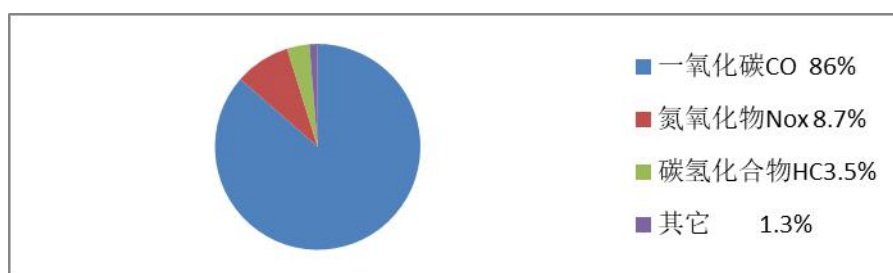


图 1. 汽车尾气中主要污染物的含量

TiO₂极易受光照影响，必须在紫外光下才能激发其催化作用，对光的利用效率很低^[1]。江鸿等^[2]研究表明，阴阳离子共掺杂TiO₂会产生二元协同效应，显著

提高TiO₂在可见光区的光催化能力，其中以Fe-N掺杂效果较好。此外，二氧化铈(CeO₂)是稀土材料中一种高效经济的光催化成分，在众多领域都得到了广泛应用，但是研究表明洁净CeO₂对NO的吸附能力较低，且均是物理吸附^[3]，所以限制了其对汽车尾气的处理效率。在此基础上，我们提出一种假设：将氮、铁、二氧化铈、二氧化钛通过一定比例掺配复合，制取新型纳米复合材料。

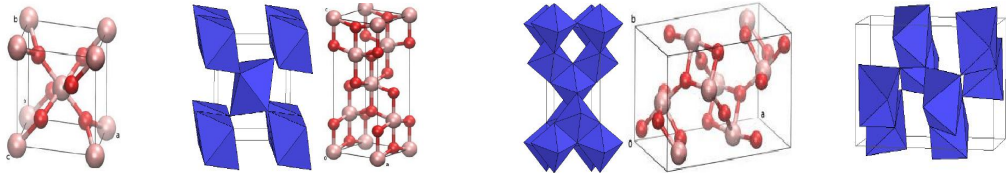


图 2. 锐钛矿相、金红石相、板钛矿相二氧化钛的晶体结构

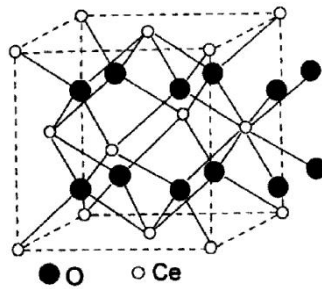


图 3. 二氧化铈晶体结构图

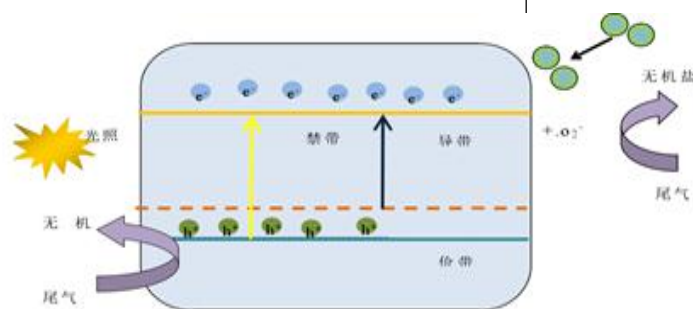
在前人的研究基础上发现，单纯利用溶胶—凝胶法制备掺杂TiO₂时的条件不利于控制，容易出现团聚现象，进而影响制品的晶型和颗粒的大小^{[4][5]}。本项目拟采用溶胶—凝胶和炭黑吸附相结合的方式^[6]，合成具有不同掺杂量的掺杂纳米(TiO₂,CeO₂)光催化材料，再利用水热合成法将铁、氮与纳米(TiO₂,CeO₂)混合反应最后制得Fe,N-(TiO₂, CeO₂)。然后通过涂覆的方式将其应用于路面。在光照和催化剂的作用下，发生化学反应： $CO+O_2 \rightarrow CO_2$ ， $NO_x \rightarrow N_2+O_2$ ， $HC+O_2 \rightarrow H_2O+CO_2$ ，通过汽车尾气降解率式（1）来分析各项指标结果。

$$\eta_i = \frac{c_i - c_{i0}}{c_{i0}} \quad \text{-----式(1)}$$

式中， η_i 为纳米TiO₂对汽车尾气中第*i*种气体的降解效率； c_{i0} 为测试开始时汽

车尾气中第*i*种气体的初始浓度； c_i 为测试结束时汽车尾气中第*i*种气体，从而降低空气中的汽车尾气污染物。

图 4. 光催



1.2 实验目的

1、将硝酸铁作为Fe源，尿素作为N源

合成 $\text{Fe}_3\text{N}-(\text{TiO}_2, \text{CeO}_2)$ 纳米粉体，找出最优的复配比例与光照强度。

2、对 $\text{Fe}_3\text{N}-(\text{TiO}_2, \text{CeO}_2)$ 纳米粉体进行可见光和紫外线照射，通过能谱分析仪研究其对光的利用情况。

3、通过多组实验将硝酸铁、尿素、 $(\text{TiO}_2, \text{CeO}_2)$ 粉体进行不同比例的复配研究，讨论在不同组合下对尾气降解率的影响，找到对尾气处理最佳的复配组合。

4、将纳米粉体与环氧树脂混合搅拌涂覆在沥青路面和水泥路面上。通过研究在不同温度湿度和不同的尾气浓度的条件下其对尾气处理效果，对比分析该实验与两种路面的适应效果。

1.3 实验内容

1.3.1 制备纳米 $(\text{TiO}_2, \text{CeO}_2)$ 粉体

(1) 合成 CeO_2 纳米棒

3g $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入10m L去离子水中溶解，制成A液，4.8g NaOH加入30mL去离子水中溶解，制成B液，把A液和B液混合，搅15min之后，将混合溶液加入到反应釜中，在 130°C 下反应18h，产物用去离子水洗涤，然后在室温下反应干燥20h，继续在 300°C 下焙烧4h，制备得到 CeO_2 纳米棒。

(2) 合成 $(\text{TiO}_2, \text{CeO}_2)$ 光催化剂

将步骤(1)制备的200mg二氧化铈纳米棒放入1000~200mL去离子水中搅拌，重复四次，得到四份 CeO_2 溶液，然后分别加入0.19mL、0.38mL、0.57mL、0.76mL TiCl_3 溶液，将混合液搅拌40min，放入反应釜中，在 180°C 下反应12h，反应结束后，将产物用去离子水和乙醇反复清洗后，放入真空干燥箱中以 60°C 干燥得到 TiO_2 包覆 CeO_2 纳米棒光催化剂。

(3) 制备 $\text{Fe}_3\text{N}-(\text{TiO}_2, \text{CeO}_2)$ 纳米粉体

将硝酸铁作为Fe源，尿素作为N源，与步骤（2）制得的TiO₂包覆CeO₂纳米棒通过水热合成法合成Fe,N-(TiO₂,CeO₂)纳米粉体^[8, 9]。

检测Fe,N-(TiO₂,CeO₂)对光的利用情况。

1.3.2 纳米粒子的表征实验

(1) X 射线衍射

采用组合型多功能水平 X 射线衍射仪对粉体进行 X 射线衍射分析，其中设定的参数为 $\lambda=0.15418\text{nm}$ ，工作电压 40kV，电流 40mA，扫描范围 2θ 从 $5^\circ\sim 80^\circ$ ，扫描角度 $2^\circ/\text{min}$ ，步长 0.02。得到 XRD 衍射图谱，分析其晶型，计算粒径。

(2) 透射电子显微镜

透射电子显微镜主要用于生物样品、高分子材料的高反差形貌观察和微区的晶体结构。通过透射电镜观测样品形貌，晶体粒径大小，分析纳米粉体在高分辨透射电镜下的微观性能。

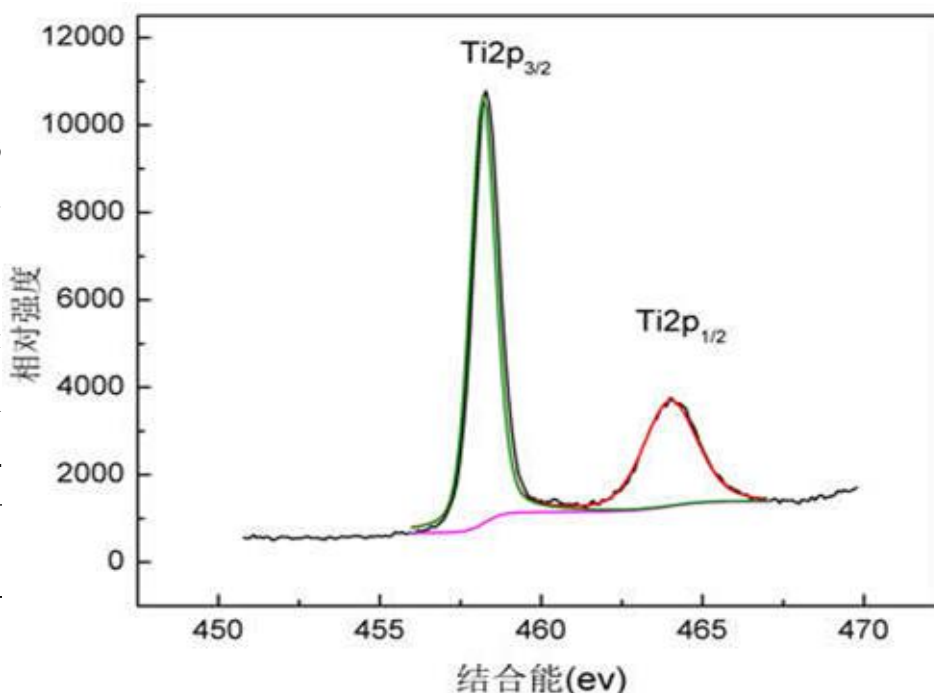
(3) 紫外-可见光光度计

UV-Vis 分析采用 UV-2450 型紫外分光光度计，测量范围 200~900 nm，实验扫描速度为中速，采样间隔为 1.00nm。通过以上三种实验仪器和试验方法进行光谱分析，本实验主要分析研究紫外-可见光的吸收光谱。

(4) X 射线光电子能谱

X射线光电子能谱仪分析样品中各种元素存在形态，主要用于确定固体表面和近表面区各种元素的化学结合状，分析Fe、N掺杂对TiO₂包覆CeO₂纳米棒表面元素结合能的影响。

1.2.3
最后
粒径
放置
1.2.4



区别，
与
瓶中，

(1) 制备水泥混凝土试件与沥青混凝土试件

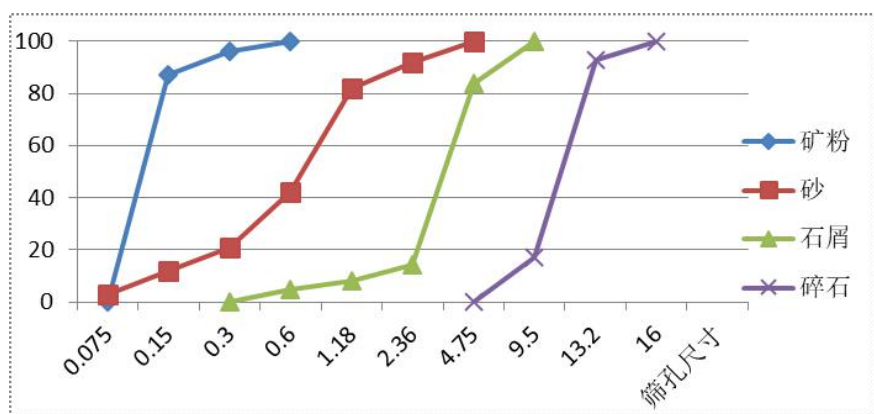


图 6. 拟采用水泥/沥青混凝土骨料的级配曲线

水泥混凝土拟采用普通硅酸盐水泥，集料采用碎石、石屑、砂和矿粉。沥青混凝土拟采用SBS改性沥青，采用和水泥混凝土相同的骨料。

(2) 试件做好养护28d后，将调配好的含有Fe₃N-(TiO₂,CeO₂)纳米粉体的环氧树脂涂覆在混凝土表面1~2mm，静置、常温养护2~3h，将混凝土试件置于事先收集好的储存尾气的玻璃箱中，每隔一定时间检测玻璃箱中的尾气浓度。改变试验温度和掺配比例进行多组实验。

(3) 制备好沥青混凝土马歇尔试件后，采用同样的方法检测尾气的降解效果。

(注：实验过程中试件的大小必须相同，涂覆的面积必须一样。)

1.2.5 测定涂覆后水泥混凝土试件和沥青混凝土马歇尔试件的路用性能

(1) 力学性能试验

参照 JC/T 《环氧树脂地面涂层材料》和 JT/T 《路面标线涂料》，从拉伸粘结强度、抗冲击性、耐摩擦性方面测试力学性能。通过拉伸粘结强度实验，测定涂层的拉伸粘结强度与规范“JC/T10157d 拉伸粘结强度高于 2MPa”比较；通过观察冲击后是否出现裂纹与剥落，以及出现裂纹和剥落时的冲击次数，与每次冲击后涂层剥落的多少，根据标准评价该涂层抗冲击性能的优良。耐摩擦性的测试分为路表宏观构造深度与微观构造深度，根据手工铺砂法测定表面宏观构造深度 TD（见图 7 a），用摆值仪法（见图 7 b）测定试板的摩擦摆值 BPN（反应微观构造深度^[1]）。

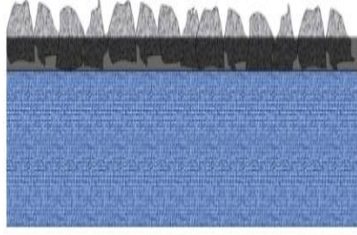


图 7.a 宏观构造深度^[12]



图 7.b 微观构造深度^[12]

(2) 高温稳定性实验

采用不同温度下的抗压强度评判所制备的复合材料的高温稳定性^[13]。试件采用 30mm×30mm×30mm 立方体，试验温度为 23℃~50℃。在沥青混凝土试件和水泥混凝土试件表面分别刷 1.5mm 的涂层，两种材料的试件分别与原始试件的抗压强度进行对比，分析涂层对高温稳定性的影响。

(3) 低温抗裂性实验

根据 JT/T280 和 JT/T712《路面防滑涂料》的实验标准，采用先在-10℃下保持 4h，再在室温下放置 4h，依次反复循环的方法研究复合材料涂层的低温抗裂性。反复循环三次“低温常温”后观察各组件表面的裂纹出现情况、裂纹的宽度大小。与 JT/T280 和 JT/T712《路面防滑涂料》的标准值做对比，评价该涂层低温抗裂性的优良。

(4) 耐久性实验

将刷有约 1.5mm 涂层的两种试件依次放入饱和的 Ca(OH)₂ 溶液中浸泡 24h，在 10%的 HCl 中浸泡 4h，在汽油中浸泡 4h，观察试件表面气泡，剥落以及涂层厚度的情况，根据 JT/T280 和 JT/T712《路面防滑涂料》的标准值，评价涂层的耐酸碱及有机物的能力；用高强氙灯持续照射 20d，观察试件表面开裂及剥落情况，判定抗老化性。

(5) 水稳定性实验

通过浸水磨耗实验评价涂层浸水稳定性，将水泥混凝土与沥青混凝土试件在 25℃ 的水中浸泡 14 天，每隔 24h 对试件进行浸水磨耗实验，绘制时间-磨耗值曲线，分析涂层的水稳定性。

1.4 要解决的主要问题

1.4.1 样品制备

(TiO₂,CeO₂) 纳米粉体的制备过程采用溶胶—凝胶和炭黑吸附相结合的方式，其制作工艺较为复杂，其中水比例、抑制剂和焙烧过程都会影响生成物的结构和催化活性，试验中利用XRD对实验得到的粉体进行扫描分析其结构，从而得到符合实验要求的样品，进而将符合要求的粉体样品与硝酸铁和尿素通过水热法制得Fe,N-(TiO₂,CeO₂)纳米粉体，同样实验过程中的实验条件要严格控制，以确保制得的催化剂可靠性。

1.4.2 粉体材料表征

(1) 采用组合型多功能水平X射线衍射仪对粉体进行X射线衍射分析，其中设定的参数为 $\lambda=0.15418\text{nm}$ ，工作电压40kV，电流40mA，扫描范围 2θ 从 $5^\circ\sim 80^\circ$ ，扫描角度 $2^\circ/\text{min}$ ，步长0.02。得到XRD衍射图谱，分析其晶型，计算粒径。

(2) SEM 实验采用场发射扫描电子显微镜LEO1530VP，EHT=5.00kV，WD=5 mm。

(3) UV-Vis分析采用UV-2450型紫外分光光度计，测量范围200~900 nm，实验扫描速度为中速，采样间隔为1.00nm。

(4) X射线光电子能谱分析样品中各种元素存在形态，主要用于确定固体表面和近表面区各种元素的化学结合状，分析Fe、N掺杂对TiO₂包覆CeO₂纳米棒表面元素结合能的影响。

通过以上四种实验仪器和试验方法进行光谱分析，本实验主要分析研究紫外—可见光的吸收光谱。实验期望能谱图的带隙能显著降低，由此可以证明通过实验获得的Fe,N-(TiO₂,CeO₂)纳米粉体，对可见光的利用率提高。

1.4.3 硝酸铁、尿素、(TiO₂,CeO₂)粉体最佳参配分析

因为起到光催化作用的主体是(TiO₂,CeO₂)纳米粉体，该实验中采用控制变量法。首先对(TiO₂,CeO₂)纳米粉体进行试验，控制CeO₂的含量不变改变TiO₂的掺加量进行多组实验找到二者最优比例。在上面的基础上控制(TiO₂,CeO₂)纳米粉体的比例含量不变，通过改变硝酸铁和尿素的掺加的比例找到最优的N/Fe掺量，以此来获得四者的最优参配比。

1.4.4 水泥/沥青混凝土的应用性分析

试验中水泥混凝土和沥青混凝土均采用同一级配的骨料,对试件的大小严格控制相同。目的是排除由于骨料的级配和反应时的接触面积对实验结果的影响。通过在玻璃箱中收集相同浓度的汽车尾气,将含有Fe,N-(TiO₂,CeO₂)纳米粉体环氧树脂涂覆在试件表面,反应相同时间,再次检测玻璃箱中的尾气浓度,从而分析得出水泥混凝土与沥青混凝土对Fe,N-(TiO₂,CeO₂)的实用性。

对涂覆有复合纳米材料的水泥混凝土标准试件、标准沥青混凝土马歇尔试的路用性能,研究纳米涂层的路用性能。

主要参考文献

- [1] 耿九光,李毅,张晨旭. 纳米 CeO₂ 基光催化材料的尾气降解效能及最佳掺量[J]. 公路交通科技, 2014, 31(04): 153-158.
- [2] 江鸿,陈志武,卢振亚,等. 铁、氮共掺杂二氧化钛的水热法合成及其光催化性能研究[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(11): 3292-3296.
- [3] 黄河,孙平,叶松,等. CeO₂ 用于柴油机尾气 NO 还原的 DFT 研究[J]. 中国稀土学报, 2016, 34(05): 618-624.
- [4] 曾宪光,李明田,鲁越,等. 以硝酸为抑制剂溶胶-凝胶法制备二氧化钛粉体的研究[J]. 精细石油化工, 2015, 32(01): 1-3.
- [5] 林琳,肖芳,盛志华,等. 溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 粉体及其光催化性能研究[J]. 包装学报, 2015, 7(02): 32-37.
- [6] 介瑞华. 炭黑吸附法氧化钛及其镓掺杂纳米粉体的制备和光催化性能研究[D]. 内蒙古科技大学, 2013.
- [7] 基于沥青路面载体吸附并降解隧道汽车尾气技术研究[D]. 南京林业大学, 2016.
- [8] Padmarekha A, Krishnan J M. Study on frequency dependency of sol-gel transition of asphalt[C]// Congress of Transportation and Development Institute. 2011: 504-513.
- [9] Candal R J, Zeltner W A, Anderson M A. Titanium-supported titania photoelectrodes made by sol-gel processes [J]. Journal of Environmental Engineering, 1999, 125(10): 906-912.
- [10] 方博文. 基于沥青路面载体吸附并降解隧道汽车尾气技术研究[D]. 南京林业

大学, 2016.

- [11] 董祥. 胶粉负载型路面尾气降解复合材料的路用性能[J]. 建筑材料学, 2011, 14(06): 781-786.
- [12] Wang D, Leng Z, Hüben M, et al. Photocatalytic pavements with epoxy-bonded TiO₂-containing spreading material [J]. Construction and Building Materials, 2016, 107: 44-51.
- [13] Chen J, Poon C S. Photocatalytic activity of titanium dioxide modified concrete materials-influence of utilizing recycled glass cullets as aggregates [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(11): 3436-3442.

国内外研究现状和发展动态

在国外研究中, Harada K等^[1]将TiO₂薄膜光催化材料涂覆在建筑墙壁及玻璃陶瓷表面, 结果表明TiO₂可有效降解空气中的甲醛、甲苯、SO_x、NO_x。Tsuyoshi Ochiai^[2]等人结合光催化与等离子技术开发等离子体光催化协同反应堆用来净化空气中的烟雾, 结果表明1m³区域内烟雾在30min内被降解完全。日本大阪^[3]利用氟树脂及TiO₂开发出抗剥离光催化薄板用于降解NO_x, 试验表明NO_x降解度可达90%。Vorontsov^[4]等分别用光沉积技术制得的Pt/TiO₂光催化剂和用NaBH₄处理过的Pt/TiO₂催化剂Pt/TiO₂-C对丙酮进行光分解, 研究表明由于Pt/TiO₂-C对丙酮有较强的吸附能力和较高的反应速率常数, 相对于TiO₂和Pt/TiO₂而言, Pt/TiO₂-C对丙酮具有更高的活性。

2011年Hassan^[5]评估了TiO₂应用于温拌沥青混合料所带来的环境效应, 以涂层形式负载的TiO₂对氮氧化合物的效率可以达到31%~55%, 然而涂层较薄, 使用长期性能有待验证。

2012年葡萄牙Carneiro等^[6]使用直掺法和喷涂法制备光催化沥青混合料试件, 并采用光降解亚甲基蓝的方法评价其光催化性能, 试验结果表明, 喷涂光催化试件的光催化性能优于直掺试件且不影响混合料自身性能及施工性能, 但喷涂后的耐久性需进一步检验; 2014年Thomas Martinez等^[7]以丙烯酸乳液为基料并添入纳米TiO₂及其他助剂制得光催化涂料, 随后将该涂料用于砂浆试件表面并测试其对VOC(苯、甲苯、乙苯、二甲苯)的光催化降解率, 结果表明该涂料对VOC有很好地降解效果且降解率在低浓度条件下随湿度增加而降低, 高浓度条件下变化趋势相反。

国内研究和国外相比起步较晚。叶超、陈华等^[8]认为采用纳米TiO₂对SBS改性沥青进行改性后, 所制备的沥青混合料在不增加最佳油石比的前提下, 水稳定性、高温稳定性、低温抗裂性均明显的优于普通的SBS改性沥青混合料。

姬彪、王国庆等^[9]认为TiO₂可形成降温效果好的新型的沥青路面热反射涂层。苑广友^[10]发现Nano-TiO₂基光触媒材料在混合料中的分散性对其光催化降解尾气中NO_x等气体的降解效果有一定的影响。郭重霄、郝培文^[11]认为温拌沥青混合料中加入TiO₂不但可以减少在制备WMA过程中的能源消耗, 而且还可以降低

污染物排放量。

江鸿等^[12]发现TiO₂是一种只有波长小于388nm的紫外光激发才会使其产光生电子和空穴的宽禁带半导体, TiO₂的光谱吸收和光催化活性取决于它的能带结构, 而改变能带结构并扩展其吸收光谱范围最有效的方法是掺杂其它元素。N能形成亚稳的深能级受主中心和较小的电离能, 减少TiO₂的禁带宽度。

黄清丽^[13]发现掺杂Fe-TiO₂的沥青混合料可以降解汽车尾气中得有害物HC、NO_x和CO, 同种级配同种掺杂方式不同掺量时, 尾气降解速度随掺量的增加而增大, 但并不是呈线性关系, 当采用涂覆式的掺配方式时, 在较小的掺量下就可以达到很好的降解效果, 当涂覆式掺量10%左右, 最为经济合理采用; 而掺入式则需要将光催化剂粉Fe-TiO₂掺量增加到较大的比例后混合料的降解效能才能发挥出来, 所以推荐的掺入式光催化剂掺量为矿粉质量的50%左右较为经济合理。

马春燕^[14]发现排水路面具有排水迅速、减少噪音、表面粗糙、构造深度大、抗滑、降低热岛效应等优点, 而纳米TiO₂技术具有吸收汽车尾气的能力, 没有毒性、能耗低、无二次污染等优势, 将二者有机结合, 橡胶沥青排水路面具有大空隙等特点, 空隙率一般在18%~25%之间, 可以为TiO₂与汽车尾气提供更大的接触面积, 提升了TiO₂的净化效果。纳米TiO₂除了作为光催化剂外, 也可以作为添加剂用于沥青混合料中, 提高混合料的抗老化性能, 改善其力学性能等。但掺入TiO₂会影响沥青混合料的水稳定性, 橡胶沥青能够大大提高混合料的水稳定性, 这可以克服纳米TiO₂带来的沥青混合料水稳定性降低的缺点。光催化颗粒的掺入基本不会影响沥青混合料的其它路用性能, 故在掺入TiO₂时, 可以不考虑其对沥青混合料其它路用性能的影响。

耿九光、李毅等^[15]提出采用累计降解百分率、最大降解反应时间、平均降解速率3项指标评价光催化降解尾气效率的方法, 并以此确定了纳米CeO₂基光催化材料的最佳掺量。所制备的复合涂层材料能高效催化降解汽车尾气中的NO_x、HC等有害气体, 其最大降解百分率可分别达到94%和12%, 但该涂层材料对CO、CO₂降解效果不明显; 综合降解效能和经济成本等多方面因素, 涂层材料中光催化剂纳米二氧化铈和TiO₂的推荐掺量分别为10%和5%。

钱国平、朱俊文等^[16]用硅烷偶联剂将纳米TiO₂材料分别涂于普通沥青砼和乳

化沥青稀浆封层上制得TiO₂涂层，并通过制作车辙板进行光催化降解试验，测试该涂层材料应用于两种路面结构时对汽车尾气中NO气体的降解效果。结果显示，当TiO₂与硅烷偶联剂按质量比1比3混合时制得的涂层材料对NO降解效果最佳，该涂层用于普通沥青路面时1h内对NO的降解率达到40%，用于路面封层时对NO的降解率接近30%，略低于相同条件下的普通沥青路面。

张广泰、邓洋洋等^[17]将TiO₂应用到彩色防滑路面中，研究其对汽车尾气的降解效果及路用性能。试验结果表明：在最佳掺量为20g时，其对汽车尾气中的一氧化氮和碳氢化合物等气体，在太阳光下，实际降解率分别达到了27.20%和14.86%；对比掺入等量TiO₂的彩色防滑试件与沥青混合料试件的实际降解效率，发现前者对一氧化氮和碳氢化合物实际降解效率分别是后者的3倍和1.5倍；TiO₂的掺入对摆值、构造深度以及车辙变形没有影响，动稳定度略有变化。

刘成虎、连瑞扬等^[18]随着纳米TiO₂掺量的不断增加，试件对HC、CO和NO三种尾气成分的降解效果越来越好，从综合降解效果和经济性考虑，选定5%为最佳掺量；纳米TiO₂对尾气的降解效果随光照强度的增强越来越好；混合料的各项路用性能随着纳米TiO₂的掺入而变得更好，所以实际工程应用中不必考虑其对混合料路用性能的不利影响。

孙立军、徐海铭等^[19]考虑在防撞墙表面涂刷纳米TiO₂以增强道路系统对尾气的分解能力。结果表明，直接拌和方法适用于大规模的道路施工，且对尾气分解效果明显；OGFC级配因其较大的空隙而更有利于纳米TiO₂催化作用的发挥；将纳米TiO₂分散在溶剂中后涂刷于防撞墙表面，同样能够催化分解有害气体。

况栋梁、裴建中等^[20]为了研究光催化材料TiO₂对隧道内汽车尾气的净化效果，首先采用溶胶—凝胶法制备纳米TiO₂光催化剂，采用不同掺量的Fe³⁺纳米TiO₂，并在500℃焙烧得到样品，然后利用自制尾气净化设备进行净化试验，接着对其进行X衍射（XRD）测定和红外光谱（FTIR）分析。结果显示，掺杂Fe³⁺能够同时捕获电子和空穴，从而降低电子空穴对的复合几率，提高纳米TiO₂的光催化性能，弱紫外光条件下对CO、CO₂、HC、NO_x的净化效率比未掺杂的纳米TiO₂分别能提高0.6%、0.6%、2.3%、8.2%。

韩相春、白海莹等^[21]为了在道路交通工程中利用TiO₂光催化材料降解汽车尾

气中NO_x、CO₂、O₂、CO、HC有害气体，根据TiO₂光催化机理和特性，研究确定了对光催化材料的测试方法，设计了测试系统的硬件和软件系统。利用该测试系统对TiO₂光催化降解材料的实测表明：测试系统设计方案合理，运行稳定、可靠，既可满足对TiO₂光催化降解材料的测试，又可对汽车尾气进行实时检测。

钱春香等^[22]人对路面水泥基材负载纳米TiO₂光催化氧化汽车尾气氮氧化物过程中湿度、温度和光强对催化反应的影响进行了研究。试验结果表明，光催化氧化效率随湿度增加而急剧下降；当NO₂浓度较低时，光照强度对光催化氧化效率的影响不显著；当NO₂浓度较高时，随着光照强度的增强，光催化氧化效率呈现出上升趋势。在0~25℃的温度范围内，光催化氧化效率随温度升高而提高，但在25~60℃范围内温度的影响并不显著。当相对湿度在60%~72%范围内时，光催化氧化效率随湿度增加而急剧下降，由95%下降到45%。在相对湿度为0时，光催化反应初期具有较好的光催化氧化效率，随着反应时间的延长，光催化性能急剧下降。

李剑飞^[23]针对两种不同晶型的纳米TiO₂对尾气中碳氢化合物分解效果进行了研究，发现锐钛矿型纳米TiO₂对HC的催化分解效果更好，但需要在室外阳光充足的条件下才能发挥作用。而同样在室外阳光充足的情况下，锐钛矿型纳米TiO₂对HC的分解效果夏季优于冬季。

魏鹏采^[24]用水性涂料作为TiO₂载体，将其覆涂在水泥路面或沥青路面。采用单阶段试验和循环试验评价了涂料降解尾气的能力以及使用性能，发现该型涂料对降解HC、NO具有良好的效果；连续试验会造成其降解效能逐渐降低，但经过清洗后降解效能基本恢复，在经历五次循环试验后，对NO的降解效能基本没有。

参考文献

- [1] Harada K, Hisanaga T, Tanaka K. Photocatalytic degradation of organophosphorous insecticides in aqueous semiconductor suspensions [J]. Water Research, 1990, 24(11): 1415-1417.
- [2] Ochiai T, Hayashi Y, Ito M, et al. An effective method for a separation of smoking area by using novel photocatalysis-plasma synergistic air-cleaner [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 209(20): 313-317.
- [3] Negishi N, Takeuchi K, Ibusuki T. The surface structure of titanium dioxide thin

- film photocatalyst [J]. Applied Surface Science, 1997, 121(1): 417-420.
- [4] Obee T N, Brown R T. TiO₂ Photocatalysis for indoor air applications: effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene [J]. Environmental Science and Technology, 1995, 29(5): 1223-1231.
- [5] Hassan M M, Dylla H, Mohammad L N, et al. Evaluation of the durability of titanium dioxide photocatalyst coating for concrete pavement [J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(8): 1456-1461.
- [6] Carneiro J O, Azevedo S, Teixeira V, et al. Development of photocatalytic asphalt mixtures by the deposition and volumetric incorporation of TiO₂ nanoparticles [J]. Construction and Building Materials, 2013, 38: 594-601.
- [7] Martinez T, Bertron A, Escadeillas G, et al. BTEX abatement by photocatalytic TiO₂-bearing coatings applied to cement mortars [J]. Building and Environment, 2014, 71(1): 186-192.
- [8] 叶超,陈华鑫,王闯.纳米 TiO₂ 改性沥青混合料路用性能研究[J].中外公路, 2010, 30(03): 315-318.
- [9] 姬彪,王国庆,杨政,等.沥青路面热反射涂层的制备及性能研究[J].工程技术研究, 2017, (09): 11-12.
- [10] 苑广友.TiO₂ 基尾气降解沥青路面材料开发与性能评价[D].北京建筑大学, 2016.
- [11] 郭重霄,郝培文.TiO₂ 光催化剂在沥青路面中的应用[J].中外公路, 2013, 33(05): 271-275.
- [12] 江鸿,陈志武,卢振亚,等.铁、氮共掺杂 TiO₂ 的水热法合成及其光催化性能研究[J].人工晶体学报, 2015, 44(11): 3292-3296.
- [13] 黄清丽.掺杂 Fe-TiO₂ 可降解汽车尾气的沥青混合料[D].湖北工业大学, 2013.
- [14] 马春燕.TiO₂ 掺量对橡胶沥青排水路面吸收尾气能力的影响研究[J].公路工程,2015, 40(05): 165-169.
- [15] 耿九光,李毅,张晨旭.纳米 CeO₂ 基光催化材料的尾气降解效能及最佳掺量[J].公路交通科技, 2014, 31(04): 153-158.
- [16] 钱国平,朱俊文,周大垚.纳米 TiO₂ 涂层在沥青路面及稀浆封层中降解汽车尾

气的效果对比试验研究[J].公路与汽运,2016, (03): 88-90.

- [17] 张广泰,邓洋洋,叶奋.纳米 TiO₂ 彩色防滑路面的尾气降解效率及路用性能研究[J].中外公路,2016, 36(02): 226-229.
- [18] 刘成虎,连瑞扬,任治.纳米 TiO₂ 光催化技术在沥青路面中的应用研究[J].交通运输研究,2015, 1(05): 75-81.
- [19] 孙立军,徐海铭,李剑飞,等.纳米 TiO₂ 处治汽车尾气效果与应用方法的研究[J].公路交通科技,2011, 28(04): 153-158.
- [20] 况栋梁,裴建中,李蕊,等.改性纳米 TiO₂ 在净化汽车尾气中的应用研究[J].材料导报,2014, 28(20): 18-22.
- [21] 韩相春,白海莹,关强,等.TiO₂ 光催化材料降解汽车尾气的测试系统设计[J].东北林业大学学报,2005, (05): 89-91.
- [22] 钱春香,赵联芳,付大放,等.温湿度和光强对水泥基材料负载纳米 TiO₂ 光催化氧化氮氧化物的影响[J].环境科学学报,2005, (05): 623-630.
- [23] 李剑飞,刘黎萍,孙立军.纳米 TiO₂ 对汽车尾气中碳氢化合物 HC 分解效果研究[J].公路工程,2010, 35(02): 151-155.
- [24] 魏鹏.可降解汽车尾气的沥青混合料路面研究[D].哈尔滨工业大学, 2008

本项目学生有关的研究积累和已取得的成绩

项目组成员深入学习了《路基路面工程》、《沥青与沥青混合料》等书，下载阅读了相关文献资料，为前期理论知识打好基础，积极参与了该课题前期资料调研，参与项目评价测试设备仪器的设计与制作，并参与指导老师相关科技项目的前期材料使用效果的初步测试。项目组成员组成合理，骨干成员参与了多个科技项目及赛事，熟悉科技工作流程。

项目的创新点和特色

(1) 项目基于 TiO_2 和 CeO_2 的物理化学特性、结构特点、化学学科等，创新性的利用这些性质，在一定的条件下降解汽车尾气中的有毒有害气体。

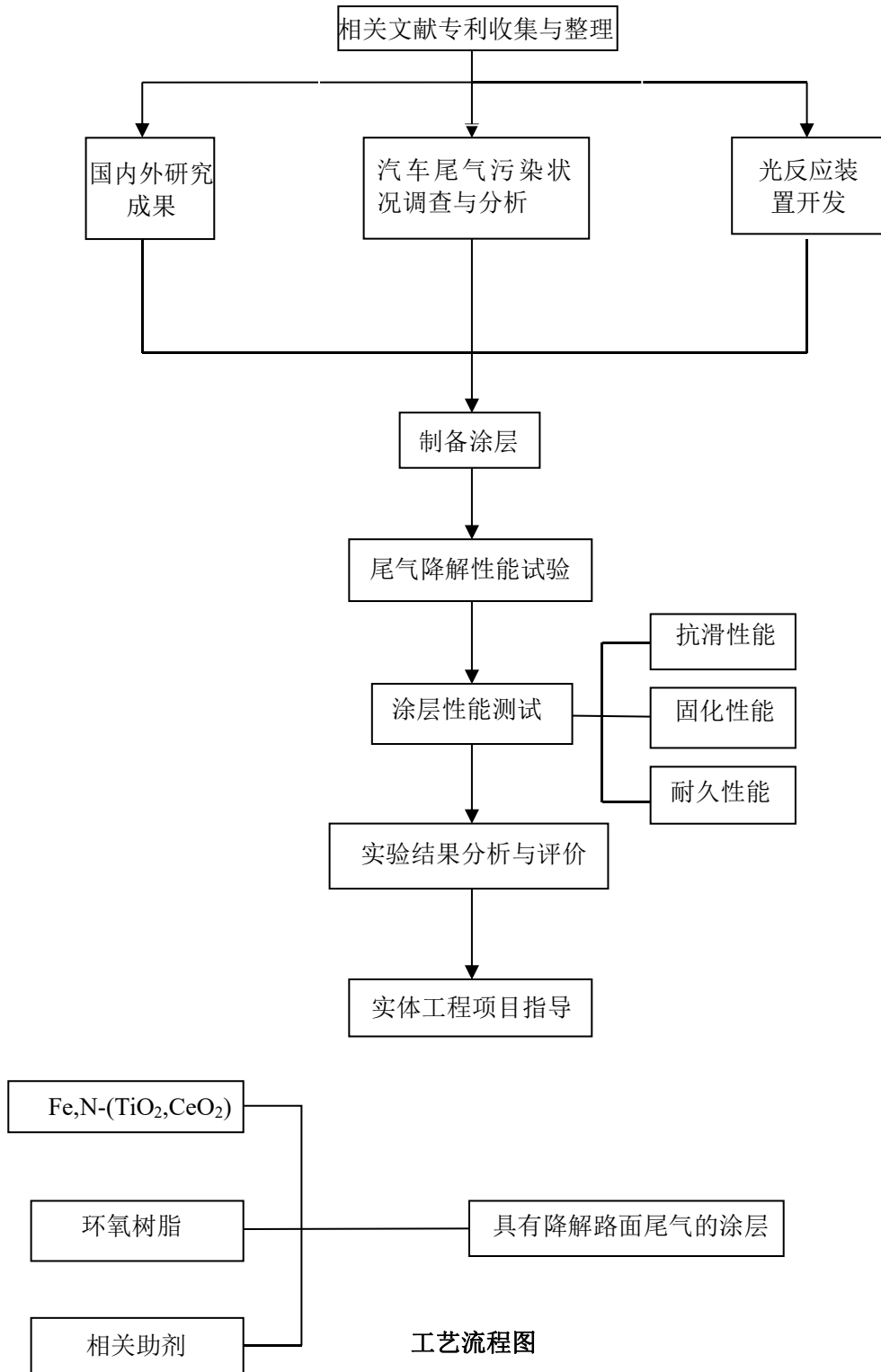
(2) 根据二氧化钛的能带结构特点，掺入合适的掺杂剂来改变二氧化钛的能带结构来扩展其吸收光谱范围，而提高二氧化钛在可见光区的催化能力。

(3) 复合 CeO_2 具有优异的储放氧性能，能够给 NO 氧化还原提供了容易接近的吸附位，以提高涂层对 NO 氧化还原的能力。

(4) 本实验研究通过阴阳离子共掺杂 TiO_2 ，同时复合 CeO_2 产生二元协同效应，显著提高粉体在可见光区的光催化能力，其对有机污染物的可见光催化效率优于单一掺杂。

项目的技术路线及预期成果

1. 技术路线

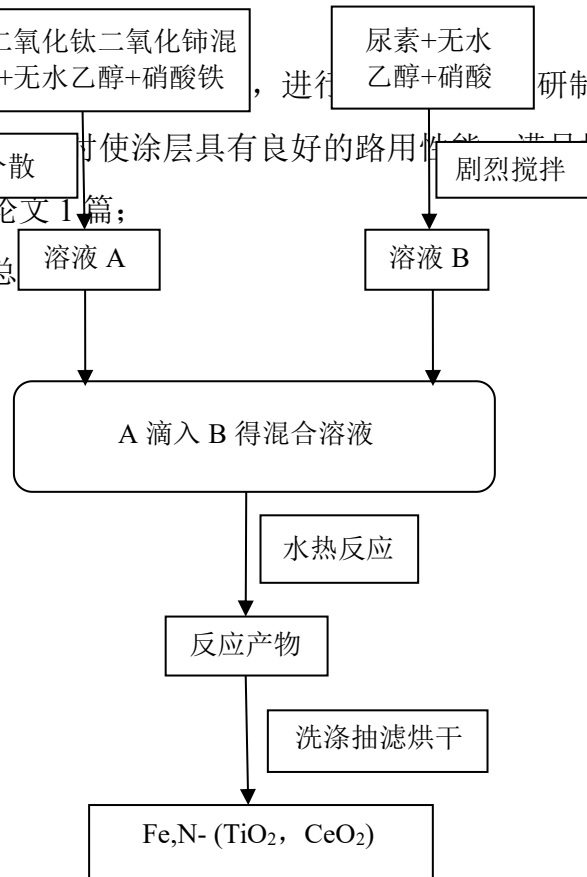


2. 预期

(1) 制备纳米二氧化钛二氧化铈混合物+无水乙醇+硝酸铁，进行超声波分散，使涂层具有良好的路用性能，满足规范要求；

(2) 发表学术论文1篇；

(3) 完成项目总结



Fe,N-(TiO₂, CeO₂)制备工艺流程图

年度目标和工作内容（分年度写）

【第一年度】2018年3月~2018年12月：收集资料，进行涂层比例设计；制备二氧化钛、二氧化铈共掺铁氮粉体及涂层；对粉体进行性能测试与表征。

【第二年度】2019年1月~2019年6月：对涂层进行尾气降解性能试验；试验结果分析整理；项目结果整理以及成果发表，提交项目结题报告。

指导教师意见

申请人拟申报的项目立足交通运输工程的前沿，综合运用多学科基础理论。利用二氧化钛、二氧化铈的结构、光电等特性，通过元素掺杂及复配工艺，获得性能优越的 Fe,N-(TiO₂, CeO₂)纳米粉体材料，并通过调控、优化实验条件，将纳米粉体与环氧树脂混合搅拌涂覆于沥青、水泥路面，研究在不同温度湿度和不同尾气浓度条件下，其对尾气降解的效果及涂层的路用性能。研究目标明确，内容充实，学术思想创新，研究方案合理可行，具有重要的学术价值和现实意义。且本课题组在土木工程材料领域应用有大量的工作积累，预计可以在环保型沥青路面涂层的制备与性能调控方面获得较好的创新成果。同意申报！

签字：

日期：

注：本表栏空不够可另附纸张