

纳米 TiO_2 基催化剂在环保功能路面应用的研究进展

刘浪¹, 解伟¹, 金娇^{1,2}, 王海成¹, 杜慧子¹, 郑健龙^{1,2}

(1. 长沙理工大学交通运输工程学院, 湖南长沙 410114)

(2. 长沙理工大学特殊环境道路工程湖南省重点实验室, 湖南长沙 410114)

摘要: TiO_2 光催化纳米粒子因其具有捕捉和分解空气污染物的能力, 作为清洁功能型材料被广泛应用于路面中, 且前景可观。在近几年国内外研究的基础上, 对纳米 TiO_2 应用于路面降解汽车尾气的研究进行了较全面总结。首先介绍了纳米 TiO_2 光催化降解汽车尾气的作用机理; 其次对纳米 TiO_2 的改性理论和改性效果进行了总结和论述; 然后介绍了纳米 TiO_2 降解 NO_x 的研究情况以及掺杂纳米 TiO_2 的路面的尾气降解性能和路面使用性能; 最后对目前该领域存在问题进行探讨, 并展望了将纳米 TiO_2 应用于路面降解汽车尾气的发展趋势。

关键词: 纳米 TiO_2 ; 光催化; 改性; 路面性能; 汽车尾气降解

中图分类号: U414; U491.9+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)01-0078-06

Research Progress on the Application of Nanoscale TiO_2 -Based Catalysts in the Environment-Friendly Pavement

LIU Lang¹, XIE Wei¹, JIN Jiao^{1,2}, WANG Haicheng¹, DU Huizi¹, ZHENG Jianlong^{1,2}

(1. School of Traffic and Transportation Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

(2. Key Laboratory of Special Environment Road Engineering of Hunan Province, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: The TiO_2 photocatalytic nanoparticles have been widely used in pavement as cleaning function materials due to the ability of catching and resolving the air pollutant, which have an excellent prospect. This paper summarizes the application research of nano TiO_2 on pavement for the degradation of vehicle exhaust on the basis of domestic and foreign research in recent years. Firstly, the photocatalytic degradation mechanism of vehicle exhaust by nano TiO_2 was introduced. Secondly, the modification mechanism and the modification effect of nano TiO_2 were summarized and discussed. Moreover, the studies on the degradation of NO_x by nano TiO_2 were introduced, the degradation performance of tail gas and pavement performance of pavement containing nano TiO_2 were analyzed. Finally, some problems in this field were discussed, and the development trend and the application prospect of nano TiO_2 on pavement for the degradation of vehicle exhaust were prospected.

Key words: nano TiO_2 ; photocatalytic; modification; pavement performance; exhaust degradation

1 前言

随着全球化进程不断加快, 环境污染问题已成为全球关注的焦点, 同时我国的可持续发展战略也已经上升到全民层次。当今世界汽车工业蓬勃发展, 汽车产业已成为各

个国家支柱型产业, 但汽车在给人们出行带来便利的同时, 汽车尾气在大气污染气体中所占的比重也在逐年增加, 严重影响着自然环境与人类健康。汽车尾气的成分复杂多样, 主要成分包括二氧化碳(CO_2)、一氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC)、氮氧化物(NO_x)、铅(Pb)等。 CO_2 过量排放会引起温室效应, 使全球变暖; NO_2 会破坏呼吸系统, 引起支气管炎等呼吸疾病, CO 和 NO 都会与血红蛋白结合, 降低血液输氧能力, 严重时可使人的神经系统受损甚至窒息死亡^[1]。1943 年在美国洛杉矶市, 由于大气中汽车尾气浓度过高, 导致在高温作用下出现了严重的光化学烟雾, 对当地居民的身体造成了巨大危害, 甚至引起了人员伤亡^[2]; 1995 年我国因环境污染造成的经济损失约占

收稿日期: 2018-05-14 修回日期: 2018-07-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51704040); 湖南省自然科学基金项目(2019JJ50663)

第一作者: 刘浪, 男, 1996 年生, 硕士研究生

通讯作者: 金娇, 女, 1988 年生, 讲师, 硕士生导师,

Email: jinjiao@csust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201805025

当年 GDP 的 3.27%，有专家预估，若此情况延续下去，到 2020 年我国因环境污染造成的经济损失将达到 GDP 的 13%^[3]，因此目前国内外对环境保护都格外重视。当前处理汽车尾气的方法主要有机动车尾气机内净化、机动车尾气机外净化、使用清洁能源、行政强制措施和宣传教育等。

传统方法不能完全解决汽车尾气造成的环境污染问题。近年来国内外道路研究者从路面材料入手，希望通过开发新型路面材料达到降解汽车尾气的目的。光催化材料因反应条件简单，产物无污染等优点被广泛应用，而纳米 TiO₂ 作为光催化材料，因其具有高稳定性和较高的催化活性，以及经济和反应产物无污染等特点，近年来受到研究者的青睐^[4]。本文综述了近几年国内外研究者将纳米 TiO₂ 应用于路面降解尾气的研究进展以及现存的问题，重点阐述了其应用于路面的方式与对路面性能的影响，并对其未来发展趋势作出展望。

2 纳米 TiO₂ 光催化及降解尾气机理

2.1 光催化机理

纳米 TiO₂ 作为传统的导体光催化材料，其光催化原理属于固体能带理论(图 1)^[5, 6]。半导体的能带由价带和导带组成，价带为满价带，而导带为空导带，且价带与导带之间不连续，其间存在带隙能。纳米 TiO₂ 的禁带宽度是 3.2 eV，在紫外光(波长小于等于 380 nm)照射下，纳米 TiO₂ 吸收大于等于其带隙能的光子，使价带上的电子(e⁻)受到激发跃迁至导带，并在价带上留下空穴(h⁺)，从而形成具有强氧化还原作用的电子-空穴对(载流子)^[7]。当载流子到达粒子表面时，可与纳米 TiO₂ 表面的水和有机物发生氧化还原反应，生成无污染的产物。

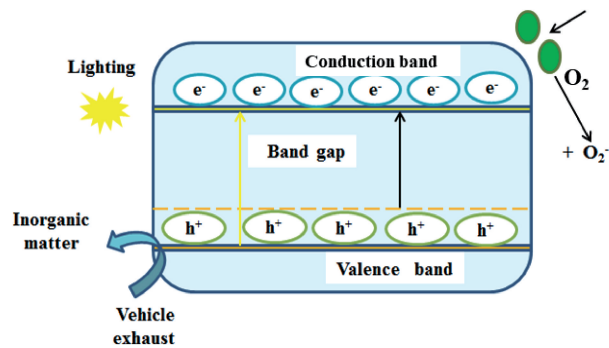


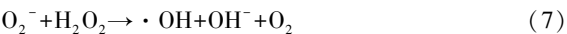
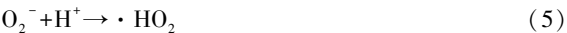
图 1 TiO₂ 光催化机理^[5, 6]

Fig. 1 Photocatalytic mechanism of TiO₂^[5, 6]

纳米 TiO₂ 光催化机理可分为两步^[6, 8]，第一步为光激发产生载流子：



第二步为电子诱发产生氧化性物质：



2.2 降解尾气机理

汽车尾气排出后首先与路面接触，由于路面负载了纳米 TiO₂，纳米 TiO₂ 通过光照后可生成具有强氧化性的自由基·OH，·OH 可进一步将尾气中的 CO、HC 和 NO_x 氧化成 CO₂、H₂O 和 NO₃⁻，CO₂ 直接排向大气，H₂O 被蒸发或被排走，NO₃⁻ 通过雨水或者洒水排走。尾气被氧化原理见图 2^[9, 10]。CO、HC、NO_x 氧化原理为^[2]：

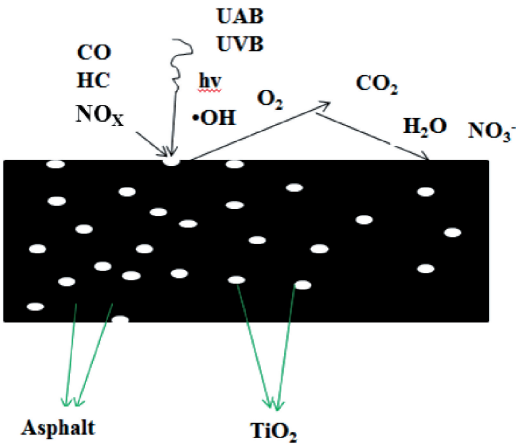


图 2 CO、HC、NO_x 氧化原理^[9, 10]

Fig. 2 The oxidation principle for CO, HC and NO_x^[9, 10]

3 纳米 TiO₂ 改性

1972 年，日本 Fujishima 和 Honda^[11] 发现 TiO₂ 电极在光催化作用下可使水发生分解，之后以 TiO₂ 作为光催化材料的研究便从未停歇。虽然纳米 TiO₂ 具有反应条件温和、产物无污染、稳定性高、催化活性较高和经济等优点，但是由于其禁带宽度大，因此只能依靠波长小于 380 nm 的紫外光来激发电子跃迁，导致其对太阳光的利用率不高^[12]，使得纳米 TiO₂ 在光催化领域的应用受到一定限制，而克服这一问题的主要方法就是对纳米 TiO₂ 进行改性。研究者们通过过渡金属阳离子、贵金属、复合半导体及非金属阴离子对纳米 TiO₂ 进行改性，以此来提高其对可见光的利用率(表 1)^[8, 13-24]。

表 1 纳米 TiO₂改性物质及改性效果

Table 1 The modified materials and modification effects for nanoscale TiO₂

Modified materials	Modification effects	Ref.
Nitrogen(N)	The band-gap decreases and band-gap energy decreases	[13]
	Hole and electron recombination is inhibited, band-gap energy is reduced from 3.22 to 0.88 eV	[14]
	The band-gap energy decreases, hole and electron recombination is inhibited, the wave range reaches 590~680 nm	[15]
	The nitrogen occupies the space of the lattice of TiO ₂ , the content of rutile increases	[16]
Gold(Au)/palladium(Pd) and platinum(Pt)	Photocatalytic efficiency is improved, modification effect: Pd>Au>Pt	[17]
Sulfur(S) and nitrogen(N) co-doping	The band-gap energy decreases, hole and electron recombination is inhibited, visible light utilization increases	[18]
Cerium(Ce)	The number of carriers increases, band-gap energy decreases, hole oxidation capacity is improved	[19]
Vanadium(V) and iron(Fe)	Visible light utilization increases, the modification effect: Fe>V	[8]
Sulfur(S) and carbon(C) co-doping	The use of efficiency of light reaches the visible range(>400 nm)	[20]
Iron(Fe) and nitrogen(N) co-doping	Visible light utilization increases, the absorption band appears red-shift	[21]
Fe ³⁺	The band-gap energy decreases, hole and electron recombination is inhibited, visible light utilization increases	[22]
Sulfur(S) and cadmium sulfide(CdS)	Catalytic efficiency: nano TiO ₂ composited by CdS>nano TiO ₂ composited by S>nano TiO ₂	[23]
Graphite phase nitride carbon(g-C ₃ N ₄)	Carrier transfer enhances, hole and electron recombination is inhibited, visible light utilization increases	[24]

过渡金属元素包括 Ce, Cu, Hg, V 和 Fe 等, 其可通过焙烧、化学反应、沉积等方法掺杂到纳米 TiO₂ 粒子上。过渡金属元素掺入纳米 TiO₂ 粒子的作用有: 改变了 TiO₂ 表面的电位; 在 TiO₂ 带隙中提供了新的能级; 改变了 TiO₂ 的能带结构; 使 TiO₂ 的禁带宽度降低; 抑制了 TiO₂ 的电子-空穴复合。因此, 过渡金属元素的掺入改善了 TiO₂ 的光催化活性, 提高了其对太阳能的利用率^[8, 19, 22]。

贵金属(Au, Pd, Pt, Ag 和 Ru 等)对纳米 TiO₂ 的改性方式与过渡金属不同, 高活性的贵金属原子簇会沉积附着在纳米 TiO₂ 表面, 以生成纳米级贵金属原子簇, 当该原子簇的费米能级降低到低于纳米 TiO₂ 的费米能级, 则会使电子在贵金属表面富集, 这不仅可以改变金属表面的电子分布状态, 而且也有利于其表面电子-空穴的分离, 从而加强氧化还原反应的作用, 以提高纳米 TiO₂ 光催化效率^[17]。

复合半导体是通过研磨或者溶解等方法制备双重或多重半导体。通过将其它禁带宽度窄、导带较高的半导体材料分散到纳米 TiO₂ 中, 可得到二元或多元体系复合半导体, 该复合半导体不仅使电子在其表面更易分离, 而且提高了其对可见光的利用率, 从而改善了纳米 TiO₂ 的光催化活性, 常用的半导体材料有 CdS、Fe₂O₃、ZnO、SiO₂ 和 g-C₃N₄ 等^[22-24]。

非金属阴离子(N, S 和 C 等)通过替换 TiO₂ 晶格中的氧原子进而对其进行改性, 氧原子被替换后, TiO₂ 的

带隙宽度降低或产生局部能级, 从而提高其对可见光的利用率^[13-16, 18, 20, 23]。

4 纳米 TiO₂应用性能评价

4.1 尾气降解性能

汽车尾气中对人体和环境危害最大的成分是 NO_x, 其与太阳光的反应产物会形成光化学烟雾, 对环境污染极大, 且光催化降解 NO_x 的原理与降解尾气中其他污染物的原理类似, 因此研究者们对尾气中 NO_x 的降解研究居多。

早期研究者主要基于水泥路面研究 NO_x 的光催化降解。关强等^[25]以 C40 水泥为基本载体, 利用喷涂负载技术将最佳配比的纳米 TiO₂ 光催化材料渗透到该载体中, 研制出掺杂纳米 TiO₂ 的混凝土, 研究发现在纳米 TiO₂ 掺杂量为分散剂质量 5%(质量分数)、活性剂十二烷基苯磺酸钠掺量为分散剂质量 3%(质量分数)时, 该掺杂纳米 TiO₂ 的混凝土对 NO₂ 浓度的降解效率为 6%~12%; 钱春香等^[26]将纳米 TiO₂ 负载在水泥路面, 并分别提出了 NO 降解效率和降解速率与 NO 浓度的关系模型, 如式(11)和式(12)所示:

$$\eta = - 30.764c + 106.18 \tag{11}$$

$$r = \frac{0.1577c}{1 + 0.8254 \times 10^6 c} \tag{12}$$

式中, η 为 NO 的降解效率; c 为 NO 浓度; r 为 NO 降解速率。

在沥青路面研究方面，近年来许多学者通过改变 TiO₂ 负载方式、集料改性、TiO₂ 改性、改变掺入方式等方法来提高路面对 NO_x 的降解效率。

采用传统的涂覆式掺入方式，钱国平等^[27] 制备了纳米 TiO₂ 基沥青路面涂层，当光照强度提高时，该涂层对 NO 的降解效率随之提高(图 3)，当光照强度为 22.5 W/m²，纳米 TiO₂ 用量为 8.9×10⁻³ kg/m² 时，该涂层对 NO 的降解效率可达到 65.6%。谭忆秋等^[28] 研究的涂覆式沥青路面，当纳米 TiO₂ 掺量为醇酸型磁性调和涂料的 15% (质量分数) 时，该路面对 NO 的降解效率最高可达 81.02%；对于直掺式沥青路面，当纳米 TiO₂ 掺入量为矿粉的 80% (质量分数) 时，路面对 NO 的降解效率最高为 77.34%。可见采用传统的掺入方式，该路面对 NO 的降解效率一般都比较 高，但是这两种掺入方法都存在各自的弊端，涂覆式涂层的持续降解能力不能得到保障，直掺式混合料中掺入的纳米 TiO₂ 也会在一定程度上影响路面的路用性能。

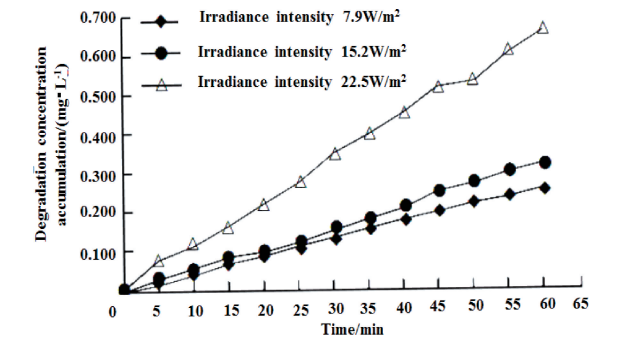


图 3 不同光照强度下纳米 TiO₂ 基沥青路面涂层对 NO 的降解效率^[27]
Fig. 3 NO degradation efficiency of nanoscale TiO₂-based painting surface in asphalt pavement under different light intensities^[27]

在传统掺入方式研究的基础上，许多学者在新型涂层研究中进行了创新。Zheng 等^[7] 合成了负载 TiO₂ 微孔沥青粘结剂的新型涂层，在该涂层中，微孔沥青提高了该涂层对 TiO₂ 的负载能力，使该涂层光催化反应接触面积增大，并通过对比实验得知，该涂层对 NO 的降解率约是普通涂层对 NO 降解率的 4 倍；Wang 等^[29] 通过包浆法和填充法将 TiO₂ 加入到混合料(图 4)，制备得到改性集料，这两种方法中 TiO₂ 都没有和沥青直接接触，从根本上排除了沥青对 TiO₂ 光催化效率的影响，通过测试得到两种改性集料路面对 NO 的最大降解效率均约为 41.5%，但降解实验结果显示，填充法的降解效率明显优于包浆法。

4.2 路面使用性能

纳米 TiO₂ 及其改性复合物应用于路面的方式一般为掺入式和涂覆式(图 5)，这两种方式对路面材料的路用性能都会产生一定的影响，尤其是掺杂纳米 TiO₂ 的涂层

对路面耐久性的影响较大^[30, 31]。

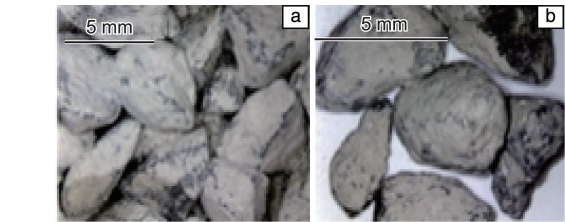


图 4 TiO₂ 改性集料^[29]：(a) 包浆法，(b) 填充法
Fig. 4 The modified aggregate of TiO₂^[29]：(a) coating method, (b) filling method

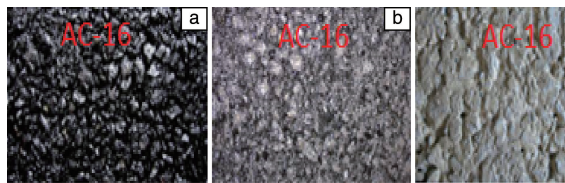


图 5 纳米 TiO₂ 及其改性复合物以不同方式应用于路面获得的试件^[31]：(a) 原始试件，(b) 掺入式试件，(c) 涂覆式试件
Fig. 5 The pavement samples with nanoscale TiO₂ and nanoscale TiO₂-based catalysts by different application methods^[31]：(a) original sample, (b) mixed sample, (c) coated sample

孙立军等^[32] 向沥青混合料中直接掺加纳米 TiO₂，在路用性能试验中，采用辉绿岩石料和含有 12% (质量分数) 直投式改性剂(RST)的改性沥青，制备出孔隙率为 20% 的 OGFC-13 路面，以及纳米 TiO₂ 掺量为 4.6 g 的标准马歇尔试件。试验后得到的混合料性能指标对比见表 2，对比可知，添加纳米 TiO₂ 对混合料中沥青与石料的粘附性无影响，使其马歇尔稳定度和动稳定度有较大提高，而抗水损坏性能略有下降，但仍能满足规范要求，此外，混合料的其他性能基本保持不变。故可以认为添加纳米 TiO₂ 对混合料的性能不会造成负面影响，且能够增强沥青路面的高温性能。

表 2 混合料各项性能指标对比^[32]
Table 2 Performance indexes comparison of mixtures^[32]

Experimental class	No TiO ₂ added	TiO ₂ added	Technical requirements
Flyoff loss/%	18.1	18.2	<20%
Run-off loss/%	0.04	0.04	<0.3%
Friction coefficient	77	79	—
Texture depth/mm	1.32	1.30	—
Dynamic stability/(times·mm ⁻¹)	10 500	10 677	>3000
Marshall stability/kN	4.78	8.49	>5
Immersion residual moisture stability/%	92.5	86.6	>80%
Freezing-thawing split-strength/%	90	86.5	>75%

对掺杂纳米 TiO_2 的路面路用性能的研究, 已成为近年来诸多学者研究的热门方向, 下文将总结相关成果及进展。

4.2.1 高温稳定性

高温稳定性是指沥青混合料抵抗塑性流动变形的能力, 其能力好坏直接影响到沥青路面的耐久性能和使用寿命。通过掺入式的方法, 向混合料中掺杂纳米 TiO_2 对混合料的高温稳定性有一定影响。研究发现, 纳米 TiO_2 的掺入量在一定范围内, 会改善沥青混合料的马歇尔稳定度、流值、动稳定度及抗车辙变形能力, 但随着掺量的增加, 沥青混合料的高温稳定性会有一定的削减, 但其稳定性基本可以满足技术规范要求, 不会影响路面的使用性能^[9, 33-37]。

4.2.2 低温抗裂性

纳米 TiO_2 作为无机物加入沥青混合料中, 会在一定程度上降低沥青混合料的延度与粘度, 使其低温抗裂性、低温抗弯拉强度和弯曲劲度模量降低^[9]。董祥等^[34]研究了胶粉负载纳米 TiO_2 的沥青路面涂料, 实验结果显示, 该涂料的低温抗裂强度达到了 JT/T 280 和 JT/T 712 的要求; 李林萍等^[37]以 MS-2 型为设计配合比研究了掺杂纳米 TiO_2 的环氧树脂微表处混合料的路用性能, 结果显示在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 该混合料的低温最大弯拉应变小于 2×10^{-3} , 弯曲变形能力虽然略微欠缺, 但强度较高, 达到了技术要求, 不会对路面路用性能造成不利影响。

4.2.3 水稳定性

水稳定性的好坏直接影响到沥青路面的抗水损害能力。研究发现, 纳米 TiO_2 的掺入会使沥青膜的厚度减小, 从而降低沥青的粘结性能, 并使沥青混合料的冻融劈裂强度、残留稳定度等都有一定程度的降低^[9, 25, 33, 35]。然而张华等^[38]研究的排水路面 AC-13 沥青混合料, 掺入纳米 TiO_2 后, 该混合料的残留稳定度提高了 2.2%, 浸水飞散损失降低了 6.5%, 冻融劈裂强度比提高了 1.9%, 但是随着混合料孔隙率的增大, 其水稳定性降低。说明纳米 TiO_2 会对特殊级配混合料的水稳定性有一定的提高, 但其他研究发现, 绝大部分级配的混合料掺入纳米 TiO_2 后水稳定性都有一定程度的削弱。

4.2.4 抗滑性能与涂层耐久性能

目前一般通过摆值和构造深度对路面抗滑性能进行评价^[36], 抗滑性能会直接影响到路面的使用性能。Wang 等^[29, 39]研制了 TiO_2 水泥砂浆沥青路面涂层, 通过包浆法和填充法制备了 TiO_2 改性集料, 这两种方式制备的路表构造深度均满足要求; 谭亿秋等^[28]通过涂覆法和掺入法将纳米 TiO_2 应用于沥青路面, 研究发现当涂料用量低于 0.5 kg/m^2 时, 该路面摆值为 60, 且摩擦性能满足要求。

说明 TiO_2 无论是通过直接掺入沥青混合料还是通过涂层粘结应用于沥青路面都不会对路面的抗滑性产生不利影响。

掺杂 TiO_2 的涂层通过环氧树脂等粘结材料应用于路面时, 由于摩擦和水损害等因素, 会导致涂层的耐久性降低。通常使用寿命衡量涂层的耐久性, 一般情况下, 涂层大多为有机材料, 与沥青的结合效果较好, 因此在沥青路面的使用寿命略高于水泥路面。Hasson 等^[40]研究结果表明, TiO_2 涂层在水泥路面的使用寿命为 6~11 个月, 应用于沥青路面时使用寿命为 10~16 个月。涂层易受环境中柴油等有机物、水、空气或太阳光作用而老化, 从而降低使用寿命。

5 结 语

国内外研究都已证实, 掺杂纳米 TiO_2 的路面可作为尾气降解型路面进行推广, 但目前关于掺杂纳米 TiO_2 的路面的研究尚需进一步完善。

(1) 纳米 TiO_2 对太阳光的利用率较低, 不易应用于沥青路面, 且需要选择合适的改性物质来降低其禁带宽度和提高其与沥青的配伍性能。

(2) 国内外对掺杂纳米 TiO_2 的路面降解尾气的研究, 目前仍没有统一的实验装置与方法, 也缺乏统一的评价体系, 进而影响对实验效果的评估。

(3) 目前对掺杂纳米 TiO_2 的路面应用性能的研究基本都处于实验室研究阶段, 尾气降解效率和路用性能等在实际工程中的应用性能指标, 仍需要进一步研究。

(4) 目前推广较多的光催化路面的负载方式, 基本只有涂覆式和掺入式, 涂覆式路面的耐久性差及掺入式路面的光催化效率低等问题有待进一步解决, 亟需研究新的负载方式来解决二者弊端。

参考文献 References

- [1] 谢杰光, 匡亚川. 材料导报[J], 2012, 26(15): 141-145.
XIE J G, KUANG Y C. Materials Review[J], 2012, 26(15): 141-145.
- [2] 熊胜益. 城市街谷型交叉口内汽车尾气污染的试验及数值模拟研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2011.
XIONG S Y. Field Monitoring and Numerical Simulation of Vehicle Exhaust Gas Pollution at Urban Street-Canyon Road Intersection[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2011.
- [3] 张征, 曹慧. 中国软科学[J], 2004(11): 57-61.
ZHANG Z, CAO H. China Soft Science[J], 2004(11): 57-61.
- [4] 胡安正, 唐超群. 功能材料[J], 2001, 32(6): 27-30.
HU A Z, TANG C Q. Journal of Function Materials[J], 2001, 32(6): 27-30.
- [5] BAROLO G, LIVRAGHI S, CHIESA M, et al. The Journal of Physical Chemistry C[J], 2012, 116: 20887-20894.

- [6] MATTHEWS R W. Water Research[J], 1990, 24(5): 653-660.
- [7] LENG Z, YU H Y. Journal of Materials in Civil Engineering[J], 2016, 28(5): 04015188.
- [8] PÉREZ-NICOLÁS M, NAVARRO-BLASCO I, FERNÁNDEZ J M, *et al.* Construction and Building Materials[J], 2017, 7(10): 257-271.
- [9] 张文刚. TiO₂催化分解汽车尾气沥青路面材料研究[D]. 西安: 长安大学, 2014.
- ZHANG W G. Experimental Studies on Automobile Exhaust Photocatalytic Degradation Asphalt Pavement Material[D]. Xi'an: Changan University, 2014.
- [10] CHEN M, CHU J W. Journal of Cleaner Production[J], 2011, 19(11): 1266-1272.
- [11] FUJISHIMA A, HONDA K. Nature[J], 1972, 238(5358): 37-41.
- [12] PLÍŽINGROVÁ E, KLEMENTOVÁ M, BEZDIČKA P, *et al.* Catalysis Today[J], 2017, 281(1): 165-180.
- [13] GUILLÉN C, MONTERO J, HERRERO J. Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 647: 498-506.
- [14] GAGO R, REDONDO-CUBERO A, VINNICHENKO M, *et al.* Materials Chemistry and Physics[J], 2012, 136(2/3): 729-736.
- [15] CHEN M, BAGGLE D, CHU J W, *et al.* Journal of Materials in Civil Engineering[J], 2017, 29(9): 1-5.
- [16] PUSTOVALOVA A A, PICHUGIN V F, IVANOVA N M, *et al.* Thin Solid Films[J], 2017, 627: 9-16.
- [17] ISMAIL A A, AL-SAYARI S A, BAHNEMANN D W. Catalysis Today[J], 2013, 209(23): 2-7.
- [18] TODOROVA N, VAIMAKIS T, PETRAKIS D. Catalysis Today[J], 2013, 209(12): 41-46.
- [19] CAO X J, YANG X Y, LI H, *et al.* Construction and Building Materials[J], 2017, 148: 824-832.
- [20] KHEDR T M, EL-SHEIKH S M, HAKKI A, *et al.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry[J], 2017, 346: 530-540.
- [21] 江鸿, 陈志武, 卢振亚, 等. 人工晶体学报[J], 2015, 44(11): 3292-3296.
- JIANG H, CHEN Z W, LU Z Y, *et al.* Journal of Synthetic Crystals[J], 2015, 44(11): 3292-3296.
- [22] 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: 南京林业大学, 2016.
- FANG B W. Study on Adsorption and Degradation of the Tunnel Automobile Exhaust in Road Tunnel Based on the Asphalt Pavement Carrier[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2016.
- [23] 周晓东. 中外公路[J], 2014, 34(3): 261-264.
- ZHOU X D. Journal of China and Foreign Highway[J], 2014, 34(3): 261-264.
- [24] 吴涛. g-C₃N₄新型沥青路面材料的制备及光催化降解汽车尾气性能研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2017.
- WU T. Study on Preparation and Photocatalytic Degradation Performance of g-C₃N₄ New Asphalt Pavement Materials[D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2017.
- [25] 关强, 陈萌. 公路交通科技[J], 2009, 26(3): 154-158.
- GUAN Q, CHEN M. Journal of Highway and Transportation Research and Development[J], 2009, 26(3): 154-158.
- [26] 钱春香, 赵联芳, 王瑞兴. 材料科学与工艺[J], 2007, 15(4): 582-585.
- QIAN C X, ZHAO L F, WANG R X. Materials Science and Technology[J], 2007, 15(4): 582-585.
- [27] 钱国平, 王娜, 周大珪. 交通科学与工程[J], 2016, 32(1): 29-32.
- QIAN G P, WANG N, ZHOU D Y. Journal of Transport Science and Engineering[J], 2016, 32(1): 29-32.
- [28] 谭忆秋, 李洛克, 魏鹏. 中国公路学报[J], 2010, 23(6): 21-27.
- TAN Y Q, LI L K, WEI P. China Journal of Highway and Transport[J], 2010, 23(6): 21-27.
- [29] WANG D, LENG Z, HÜBEN M, *et al.* Construction and Building Materials[J], 2016, 107: 44-51.
- [30] 高俊锋, 汪海年. 中外公路[J], 2014, 34(1): 79-82.
- GAO J F, WANG H N. Journal of China and Foreign Highway[J], 2014, 34(1): 79-82.
- [31] 魏鹏. 可降解汽车尾气的沥青混合料路面研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- WEI P. Study on the Asphalt Pavement Degrading Tail Gas of Mobile[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008.
- [32] 孙立军, 徐海铭, 李剑飞, 等. 公路交通科技[J], 2011, 28(4): 153-158.
- SUN L J, XU H M, LI J F, *et al.* Journal of Highway and Transportation Research and Development[J], 2011, 28(4): 153-158.
- [33] 任重听, 杨林, 白浪. 东北林业大学学报[J], 2014(6): 111-113.
- REN Z X, YANG L, BAI L. Journal of Northeast Forestry University[J], 2014(6): 111-113.
- [34] 董祥. 建筑材料学报[J], 2011, 14(6): 781-786.
- DONG X. Journal of Building Materials[J], 2011, 14(6): 781-786.
- [35] 张选刚, 闫瑾, 罗代松. 公路交通科技[J], 2017, 13(02): 109-112.
- ZHANG X G, YAN J, LUO D S. Journal of Highway and Transportation Research and Development[J], 2017, 13(02): 109-112.
- [36] 张广泰, 邓洋洋, 叶奋. 中外公路[J], 2016, 36(2): 226-229.
- ZHANG G T, DENG Y Y, YE F. Journal of China and Foreign Highway[J], 2016, 36(2): 226-229.
- [37] 李林萍, 李文博, 胡帮艳. 科学技术与工程[J], 2017, 17(1): 328-333.
- LI L P, LI W B, HU B Y. Science Technology and Engineering[J], 2017, 17(1): 328-333.
- [38] 张华. 中外公路[J], 2016, 36(3): 328-331.
- ZHANG H. Journal of China and Foreign Highway[J], 2016, 36(3): 328-331.
- [39] WANG D, LENG Z, YU H, *et al.* Wear[J], 2017, 382/383: 1-7.
- [40] OSBORN D, HASSON M, ASADI S, *et al.* Journal of Materials in Civil Engineering[J], 2014, 26(2): 331-337.