第 49 卷第 7 期
2021 年 7 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 7
July，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200959

红辉沸石的孔结构调控及其调湿性能

狄永浩，郑水林，李春全，孙志明，张欣超

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院，北京 100083)

摘　要：采用酸浸、碱浸及碱浸–水热联合工艺对红辉沸石进行孔结构调控，并对处理前后样品的孔结构特性、成份组成、微观形貌及调湿性能进行了系统分析。结果表明：酸浸有利于增加红辉沸石中微孔及 2~10 nm 的小尺寸介孔数量，而碱浸有利于增加红辉沸石中 2~50 nm 的介孔数量；碱浸–水热联合工艺可实现以较低碱浓度对红辉沸石孔结构调控；微孔的增加有利于提升红辉沸石的吸湿性能，而 10~50 nm 中大尺寸介孔及大孔的增加有利于提升红辉沸石的放湿性能；在相对湿度 33%~75%的环境下，碱浸样品的吸放湿均衡性优于酸浸样品，经 3.0 mol/L 盐酸酸浸、5.0 mol/L 氢氧化钠碱浸、0.6 mol/L 氢氧化钠水热碱浸后样品的 12 h 调湿量分别可达 4.44%、5.41%、3.72%，相比未处理红辉沸石分别增加 4.62 倍、5.84 倍、3.71 倍。

关键词：红辉沸石；水热法；孔结构；调湿
中图分类号：TD985　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)07–1385–10
网络出版时间：2021–06–28



Pore Structure Regulation and Humidity-controlling Effect of Natural Stellerite

DI Yonghao, *ZHENG Shuilin*, *LI Chunquan*, *SUN Zhiming*, *ZHANG Xinchao*
(School of Chemical and Environment Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083)

Abstract: Acid leaching, alkali leaching and alkali leaching combined with hydrothermal process were used to control the pore structure of stellerite, while the pore structure characteristics, phase composition, micro morphology, chemical composition and humidity controlling performance of stellerite samples were systematically evaluated. The acid treatment led to an increase in the number of micropores and mesopores of 2-10 nm, while the alkali treatment resulted in an increment in the number of mesopores of 2-50 nm. The combined process of alkali leaching and hydrothermal allowed the pore structure regulation of stellerite at lower alkali concentrations. The moisture absorption capacity of the stellerite was increased as the number of micropores was increased, while the moisture release behavior was enhanced if the number of the 10-50 nm mesopore and macropore was raised. In the relative humidity range of 33–75%, the balance of moisture absorption and desorption of the alkali treated samples was better than that of those the acid treated ones. After leaching with 3 mol/L hydrochloric acid solution, 5 mol/L sodium hydroxide solution and 0.6 mol/L sodium hydroxide solution hydrothermal reaction, the 12 h moisture control capacities reached 4.44%, 5.41% and 3.72% respectively, which were 4.62 times, 5.84 times and 3.71 times respectively higher than that of the untreated stellerite.

Keywords: stellerite; hydrothermal method; pore structure; humidity control

调湿材料作为调节空气湿度的功能材料在建筑节能、文物保护、居家健康、医学监护等领域有着广泛的应用前景。根据主要成分的差异，调湿材料可分为硅胶调湿材料、无机盐调湿材料、有机高分子调湿材料、生物质调湿材料、无机矿物调湿材料以及复合调湿材料等[1]几类。硅胶调湿材料和有机高分子调湿材料有着吸湿速度快、吸湿容量大的优点，但存在材料生产成本高、易老化、吸湿后较难放湿的缺陷，制约了其在建筑调湿中大范围应用；无机盐调湿材料因易潮解和产生盐析，其单独作为调湿材料受到诸多限制；生物质调湿材料多以天然木材、竹炭、农作物秸秆以及这些物料加工后

收稿日期：2020–12–25。　修订日期：2021–02–08。
基金项目：国家重点研发计划项目(2017YFB0310803)；中央高校基本科研业务费专项资金资助(YJSHH08)。
第一作者：狄永浩(1987—)，男，博士研究生。
通信作者：郑水林(1956—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–12–25.　**Revised date:** 2021–02–08.
First author: DI Yonghao (1987–), male, Doctoral candidate.
E-mail: 15801765406@163.com
Correspondent author: ZHENG Shuilin (1956–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: 13601339820@163.com

的木质纤维、海洋动植物提取物等为原料，其调湿性能受具体生物质种类的波动较大，且生物质材料本身的耐候性、耐腐蚀性能、防火性能等欠佳，在一定程度上也限制了其应用。无机矿物调湿材料大多以天然多孔矿物为原料，相比硅胶和有机高分子调湿材料，无机矿物调湿材料的吸放湿均衡性较好，且大多数天然矿物原料廉价易得、化学稳定性好、与绝大多数建筑基材的相容性较好，因此可做为理想的建筑调湿材料大面积应用[1–5]。复合调湿材料通常综合了 2 种或 2 种以上调湿材料的优点，但其应用常限于特定的场所，其生产往往需要严苛的工艺，因而其成本一般也较高昂。

目前已报道的无机矿物调湿材料以硅藻土、海泡石、沸石、蛋白土、膨润土和高岭土[6–10]等几种天然非金属矿物为主。高岭土以片状结构为主，内部所含孔道较少，湿容量相对较小；膨润土因具有显著的遇水膨胀、失水收缩特性，作为建筑调湿材料主材时良好的施工性不易保证；硅藻土、海泡石、蛋白土类天然矿物具有发达的孔隙结构、相对理想的调湿性能，但其在自然界中的资源赋存量相比高岭土、膨润土、沸石等要少；而天然沸石不仅具有发达的原生孔隙结构、可逆的吸水性、稳定的理化性质等特点[11–12]，而且来源广泛、价格低廉，这使其在开发建筑调湿材料方面拥有较明显的优势[8,13–14]。

然而，大多数天然沸石微孔数量多，对湿度的调节没有针对性[8]，且在长期的地质作用下，大部分孔道被杂质堵塞或水分占据[15],孔道间相互连通的程度较差造成其调湿能力减弱。此外，天然沸石种类众多，不同种类天然沸石在调湿性能上差异也十分显著。因此，天然沸石作为建筑调湿材料在应用时，不仅有必要对具体的沸石种类加以区分，为进一步优化其调湿性能，对其孔结构进行有效的调控也十分必要。

红辉沸石作为天然沸石矿物中的重要一类，其骨架主要由以硅(铝)氧四面体为基本单元组成的四元环和五元环构成[16]，内部具有呈二维分布的相互连通的 10 元环孔道(沿{100}方向，0.49 nm×0.62 nm)和 8 元环孔道(沿{001}方向，0.27 nm×0.56 nm)[17–19]。红辉沸石在我国储量丰富[20]，且部分矿藏伴生的杂质少、纯度和白度高[21]、流变性能好，可直接作为优良的建筑填料使用。目前在天然沸石中针对斜发沸石和丝光沸石的调湿性能研究较多，而针对红辉沸石调湿性能的研究和其孔结构调控的文献鲜有报道。基于此，采用酸浸、碱浸以及碱浸-水热联合工艺对红辉沸石进行了处理，并分析了不同处理方法下红辉沸石孔结构的变化规律及其对调湿性能的影响机制。

1 实验

1.1 样品制备

红辉沸石(NS)产自中国广西，原矿的 X 射线衍射(XRD)物相定量分析结果显示，其矿物组成(质量分数)为：红辉沸石 93.5%，石英 6.5%。分别用不同浓度(0.1、1.0、2.0、3.0 mol/L 和 5.0 mol/L)的盐酸溶液、不同浓度(0.1、1.0、2.0、3.0 mol/L 和 5.0 mol/L)的氢氧化钠溶液在 60 ℃水浴和高速磁力搅拌下，保持液固比为 10 的初始矿浆浓度对红辉沸石浸泡 6 h，然后对矿浆过滤、干燥，得到不同浓度酸浸和碱浸处理的红辉沸石样品，样品分别标记为NS-H-*i*、NS-Na-*j* (H、Na 分别代表用盐酸和氢氧化钠溶液处理；*i*、*j* 分别代表盐酸溶液和氢氧化钠溶液的浓度，单位为 mol/L)。将红辉沸石按液固比 5:1 加不同浓度(0、0.3、0.6、0.9、1.2、1.5 mol/L)的氢氧化钠溶液配置成矿浆，将矿浆转入装有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中，反应釜填充率为 80%，设置反应温度 160 ℃，使红辉沸石在水热条件下碱浸 6 h，然后对矿浆过滤、干燥，得到碱浸-水热联合处理的红辉沸石样品，样品标记为 NS-HT-Na-*q*(HT-Na 代表在水热条件下用氢氧化钠溶液处理；*q* 代表水热条件下所用氢氧化钠溶液的浓度，单位为 mol/L；其中 NS-HT-Na-0 代表用去离子水代替氢氧化钠溶液经 160 ℃水热处理后的红辉沸石样品)。

1.2 调湿性能测定

准确称量样品 1 g，放入扁型称量瓶中，均匀摊平，然后放入 105 ℃烘箱中干燥至质量恒定，此时样品质量记为 m_0，再将样品放入温湿度恒定的高低湿度干燥器内进行吸放湿性能测定。干燥器中的高低湿度条件分别通过底部的饱和 NaCl 和 $MgCl_2$ 水溶液获得并维持稳定。保持测试环境温度恒定在 23 ℃，则干燥器的相对湿度分别为 75%和 33%。干燥至恒重的样品进行吸湿测定前，先在相对湿度 33%的低湿度干燥器中放置 12 h 进行湿平衡，湿平衡后样品质量记为 m_e，将此时样品的含湿量称为预平衡含湿量，记为 r_e；之后将样品转入相对湿度 75%的高湿度干燥器中开始计时并进行连续 6 h 吸湿，之后再将样品转入相对湿度 33%的低湿度干燥器中

进行连续 6 h 放湿。记录不同时刻 t 时样品的质量 m_t，样品的含湿量 r、吸湿量 a、放湿量 d、连续 12 h 调湿量 s 分别按式(1)~式(4)计算：

$$r=\frac{m_t-m_0}{m_0}\times 100\% \tag{1}$$

$$a=r-r_e=r-\frac{m_e-m_0}{m_0}\times 100\% \tag{2}$$

$$d=\frac{m_6-m_t}{m_0}\times 100\%,\ 6\leqslant t\leqslant 12 \tag{3}$$

$$s=a_6+d_6 \tag{4}$$

式中：m_6 为样品在相对湿度 75%的湿度环境下吸湿 6 h 后的质量；a_6 为样品在相对湿度 75%的湿度环境下 6 h 吸湿量，d_6 为样品在相对湿度 33%的湿度环境下 6 h 放湿量。测定中质量计量使用的天平为瑞士 Mettler Toledo 公司生产的 ML204T 型电子天平，精度为 0.000 1 g。

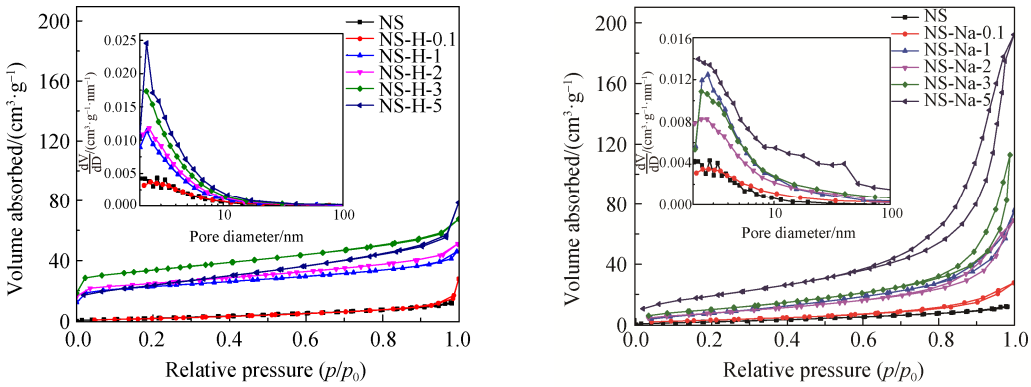
1.3　分析表征

使用北京精微高博科学技术公司生产的 JW-BK122W 型比表面及孔径分析仪基于 N_2 吸附 BET 法测定样品比表面积、N_2 吸附 BJH 法测定样品孔体积、平均孔径以及孔径分布；使用德国 Brucker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪测定样品物相组成及变化[Cu 靶，5°~80°，10 (°)/min]；使用日本日立公司生产的 SU8020 型场发射扫描电子显微镜对样品进行微观形貌分析；使用美国赛默飞公司生产的 ARLAdvantX intellipower TM3600 型 X 射线荧光光谱仪测定样品的化学成份组成。

2　结果与讨论

2.1　酸浸和碱浸处理对红辉沸石孔结构的影响

酸浸和碱浸处理前后红辉沸石的 N_2 吸附-脱附等温线及 BJH 介孔大孔孔径分布曲线如图 1 所示。由图 1a 可见，NS-H-0.1 的吸脱附等温线和孔径分布相比未处理的 NS 没有发生明显变化，说明低浓度的酸浸对红辉沸石孔结构的调控作用不大。随着酸浸浓度的逐渐提高(0.1~3.0 mol/L)，吸附等温线逐渐上移，在相同比压下对 N_2 的吸附量逐渐增大，尤其在 0~0.1 的低比压段，相比未酸浸和过低浓度(0.1 mol/L)酸浸的红辉沸石，等温吸脱附线在此范围内均呈现了陡增，而且在孔径分布曲线中随着酸浓度的提升，2~10 nm 的孔径占比也逐渐提高，说明酸浸处理有效增加了红辉沸石中微孔和小尺寸介孔的数量。NS-H-5 相比 NS-H-3 在 0~0.95 比压段对 N_2 的吸附量出现明显降低，说明当酸浸浓度过大时红辉沸石中的微孔数量减少；而 NS-H-5 相比 NS-H-3 在 0.95~1.00 高比压段吸附量又呈现陡增和反超，且 NS-H-5 相比 NS-H-3 在 2~10 nm 的介孔数量仍保持了增加，说明当酸浸浓度过大时部分微孔发生了兼并形成了新的介孔，从而造成微孔数量减少而介孔数量增加。酸浸红辉沸石的吸附平衡等温线整体上与 I 型等温线接近，I 型等温线主要描述了气体在微孔吸附剂上的吸附特征[22−24]，说明酸浸后红辉沸石对气体的吸附以微孔吸附为主。



(a) Before and after acid treatment　　(b) Before and after alkali treatment

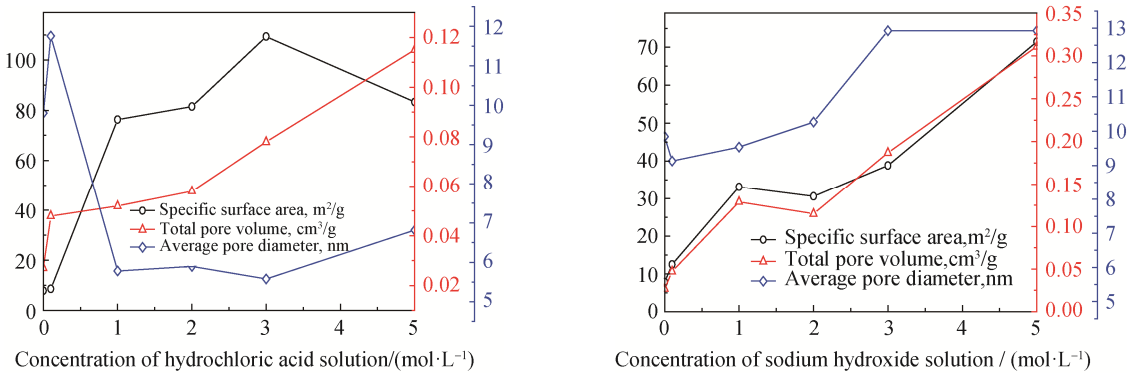
NS is stellerite

图 1　酸浸前后和碱浸前后红辉沸石 N_2 吸附–脱附等温线及 BJH 介孔大孔孔径分布

Fig. 1　N_2 adsorption-desorption isotherms and BJH pore size distribution plots (inset) of natural stellerite before and after acid treatment and alkali treatment

由图 1b 可见，碱浸红辉沸石的吸附平衡等温线整体上与Ⅳ型等温线接近，随着碱浸浓度的提高，在中比压段(0.3~0.8)吸附相对平缓，但在高比压段(0.9~1.0)吸附量快速增加，并且出现了较宽的回滞环，符合典型介孔材料的孔结构特征[25–26]，说明碱浸红辉沸石中的孔道以介孔为主。相比酸浸处理，碱浸红辉沸石的孔径分布除了在2~10 nm的介孔数量大量增加外，在 10~50 nm 范围的介孔数量也有较明显增加，尤其NS-Na-5在10~50 nm的介孔数量增加十分显著，说明高浓度的碱浸更有利于较大尺寸介孔的形成。

酸浸和碱浸前后红辉沸石的比表面积、总孔体积和平均孔径随酸浸、碱浸浓度的变化如图 2 所示。由图 2a 和图 2b 可见，红辉沸石经酸浸和碱浸处理后，总孔体积均随酸碱浓度的增加而变大，其中碱浸样品相比酸浸样品，孔体积的增大程度更加显著，这归因于碱浸后的红辉沸石中形成了更多更大的介孔。对于平均孔径，酸浸和碱浸前后则呈现出了近乎相反的变化：在较低浓度下(0~0.1 mol/L)，酸浸样品平均孔径变大，碱浸样品平均孔径减小；而在较高浓度下(0.1~3.0 mol/L)，碱浸样品平均孔径逐渐增大，酸浸样品平均孔径却逐渐减小；当酸碱浓度更高时，酸浸样品的平均孔径不再进一步减小转而开始变大，碱浸样品的平均孔径也不再进一步变大而基本保持了稳定。这说明，在较低的酸浸浓度下，酸对红辉沸石原有孔道的清洗作用占据主导，酸溶解了原有孔道中的部分杂质(可溶性钙质、铁质及少量粘土杂质等)使得原本堵塞的孔道得到了疏通，从而平均孔径呈现一定程度的增大；当酸浓度继续增大时，酸对红辉沸石骨架中的铝氧八面体的溶蚀作用逐渐增强，但此时还未达到完全溶蚀，在部分溶蚀的铝氧八面体位置上形成了更多的比原孔道更小的微孔，且新形成的微孔逐渐占据主导从而使平均孔径呈现出逐渐降低趋势；当酸浸浓度过高时，酸对铝氧八面体位的溶蚀趋于完全，原先由于溶蚀未完全而形成的分隔孔逐渐合并形成新的更大孔道，从而使平均孔径又呈现一定的增长，这也解释了酸浸红辉沸石的比表面积为何呈现先增后减的趋势。碱浸的情况则与酸浸不同，碱浸对红辉沸石原生孔道的清洗作用较弱，而对无定型硅质和沸石骨架中的硅氧四面体有一定的溶蚀作用[27]，当碱浸浓度较低时，溶蚀作用进行的程度低，形成了较多、较小的微孔，且新形成的孔道逐渐占据主导使平均孔径先呈现一定程度的减小；随着碱浓度的增大，碱对沸石骨架的溶蚀不断加深，形成了更多和较大的介孔，使平均孔径又逐渐增大；当碱浸浓度过高时(≥3.0 mol/L)，平均孔径趋于稳定，说明碱对红辉沸石中孔的刻蚀存在一定的限度，过高浓度的碱不会使先形成的孔无限的合并，但结合图 2b 中总孔体积和比表面积随碱浸浓度增加均同向上升的现象，可以推断碱浓度的进一步增大有利于红辉沸石中更多介孔的形成。



(a) Acid leaching concentrations (b) Alkali leaching concentrations

图 2 红辉沸石比表面积、总孔体积和平均孔径随酸浸浓度和碱浸浓度的变化

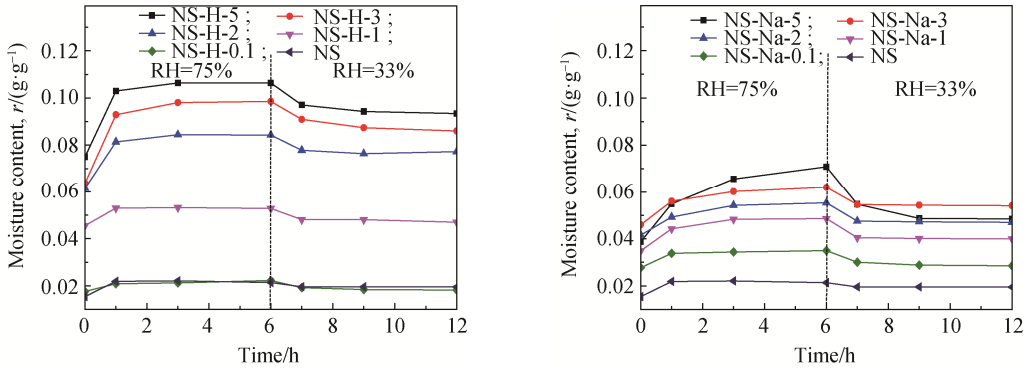
Fig. 2 Changes of specific surface area, total pore volume and average pore diameter of natural stellerite with acid leaching concentrations and alkali leaching concentrations

2.2 酸浸和碱浸处理对红辉沸石调湿性能的影响

酸浸和碱浸前后红辉沸石各样品的连续 12 h 吸放湿曲线如图 3 所示。由图 3 可见，在低浓度(0.1 mol/L)条件下，碱处理对红辉沸石的含湿量影响高于酸处理；而高浓度(≥1.0 mol/L)条件下，酸处理对材料含湿量影响更为显著。在吸放湿速度上，对比图 3a 和图 3b，大部分酸浸样品相比碱浸样品在吸放湿曲线的第 1 h 内呈现出更大的斜率，说明酸浸样品具有更快的吸湿速度；相反，在低湿度环境中放湿时，大部分碱浸样品相比酸浸样

品在吸放湿曲线的第 6~7 h 段(即放湿环境下的第 1 h 内)呈现出更大的负斜率，说明碱浸样品具有更快的放湿速度。

图 3 吸放湿曲线中的含湿量数据包含了预平衡含湿量的影响，而预平衡含湿量反映了材料在低湿度环境下(相对湿度 33%)长时间暴露或存储时已预先吸收的水分。当环境湿度再由低湿度变为高湿度时，这部分预先吸收的水分不能作为有效的吸湿量而反映材料的实际调湿性能。酸浸和碱浸处理前后样品的预平衡含湿量对比结果如图 4 所示。由图 4 可见，当浸取浓度≥1.0 mol/L 时，酸浸样品的预平衡含湿量显著高于碱浸样品。结合前述孔结构分析结果，这主要是由于酸浸样品具有更多的微孔，使其具有更强的低湿条件(相对湿度 33%)下的吸湿能力。对于理想的建筑调湿材料，在低的相对湿度条件下应具有良好的放湿性能即较弱的吸湿性能。因此，碱浸样品在低湿度下更接近理想的建筑调湿材料要求。



(a) Before and after acid treatment　　(b) Before and after alkali treatment

图 3　酸浸前后和碱浸前后红辉沸石的吸放湿曲线

Fig. 3　Moisture absorption-desorption curves of natural stellerite before and after acid treatment and alkali treatment

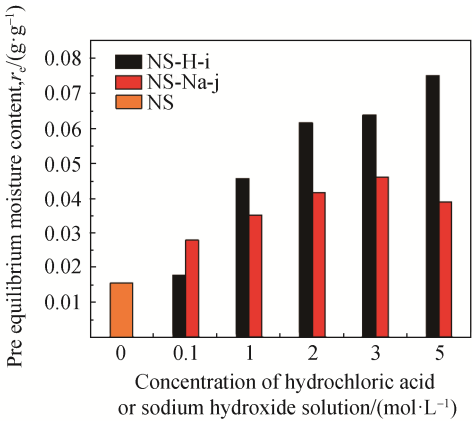
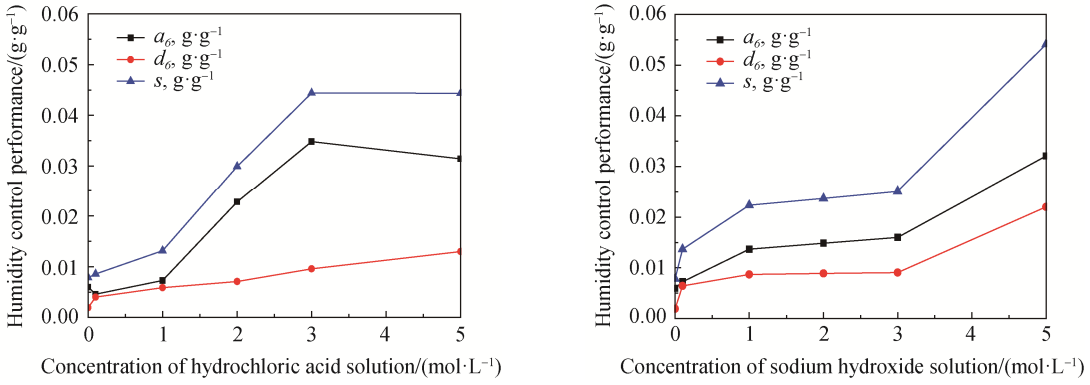


图 4　不同浓度下酸浸和碱浸红辉沸石的预平衡含湿量对比

Fig. 4　Comparison of pre equilibrium moisture content of acid and alkali leached natural stellerite at different concentrations

对酸浸和碱浸前后的红辉沸石样品进行 6 h 吸湿量 a_6、6 h 放湿量 d_6、12 h 调湿量 s 对比，结果如图 5 所示。由图 5 可见，当浸取液浓度在 1.0~3.0 mol/L 时，酸浸红辉沸石的 6 h 吸湿量增长迅速，但 6 h 放湿量却呈现微弱增长并维持在较低值；相比之下，碱浸红辉沸石的 6 h 放湿量与 6 h 吸湿量保持了相对均衡的增长。当浸取液浓度继续升至 5.0 mol/L 时，酸浸红辉沸石的 6 h 放湿量保持了微弱上升，但此时 6 h 吸湿量却出现下降，造成反映其综合调湿性能的 12 h 调湿量没有继续增长；相比之下，碱浸红辉沸石的 6 h 吸湿量、6 h 放湿量均保持了同向增长，从而使 NS-Na-5 的 12 h 调湿量大于 NS-H-5、NS-H-3。调湿材料的放湿吸湿比可有效反映湿滞现象对材料调湿性能的影响[28]。放湿吸湿比越高说明材料湿滞现象越不明显、吸放湿过程的均衡性越好，其在长期的高低湿环境中循环使用时调湿性能的衰减越小。酸浸和碱浸前后所得样品的放湿吸湿比对比结果如图 6 所示。由图 6 可见，在较低浸取浓度(≤1.0 mol/L)条件下，酸浸红辉沸石 6 h 放湿吸湿比较高，但此时材料调湿量的绝对值较低，实际应用价值较小；随着浸取浓度的提高，碱浸红辉沸石 6 h 放湿吸湿比明显高于酸浸样品，说明碱浸后产生的较大孔道更有利于提升材料的放湿性能，使其具有良好的吸放湿均衡性。



(a) Acid leaching concentration (b) Alkali leaching concentration

a_6 is capacity of moisture absorption in 6 h; d_6 is capacity of moisture desorption in 6 h; s is humidity control capacity in 12 h, the value is a_6 plus d_6.

图 5 红辉沸石调湿性能随酸浸浓度和碱浸浓度的变化

Fig. 5 Effect of acid leaching concentration and alkali leaching concentration on humidity control performance of natural stellerite

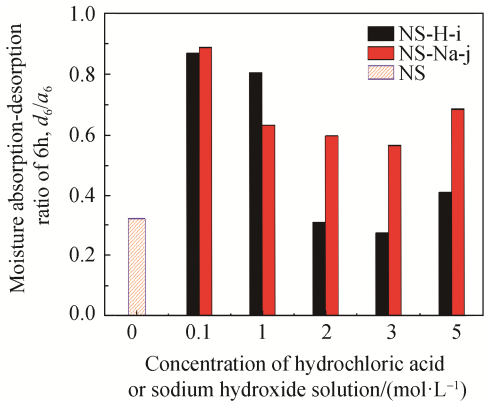


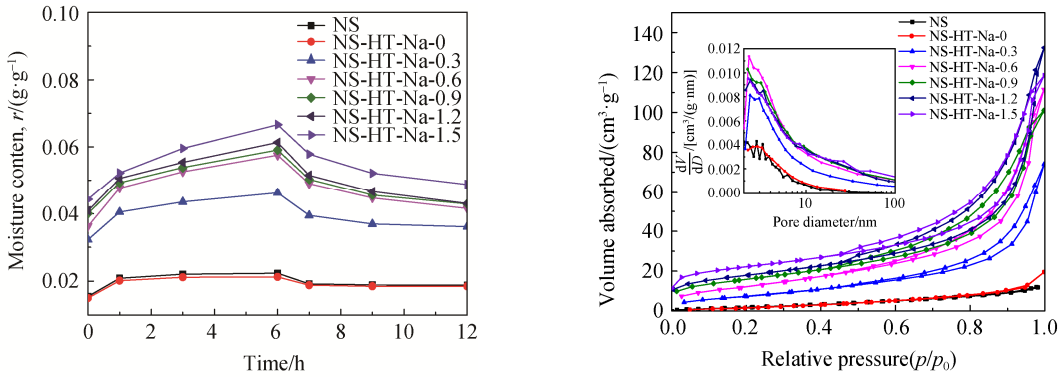
图 6 不同浓度下酸浸和碱浸红辉沸石的 6 h 放湿吸湿比对比

Fig. 6 Comparison of 6 h moisture adsorption-desorption ratio of acid and alkali leached natural stellerite at different concentrations

2.3 碱浸–水热联合工艺对红辉沸石孔结构及调湿性能的影响

前述研究表明，碱浸红辉沸石表现出了相对理想的调湿性能，但需要较高的碱浸浓度(>3.0 mol/L)。为了在较低碱浸浓度下赋予红辉沸石较高的调湿量和较为均衡的吸放湿性能，采用低浓度碱液在水热条件下对红辉沸石进行处理。

碱浸–水热联合工艺处理后样品的吸放湿和 N_2 吸附–脱附等温线及 BJH 介孔大孔孔径分布测定结果如图 7 所示。由图 7a 和图 7b 可见，NS-HT-Na-0 与 NS 的吸放湿曲线和 N_2 吸附等温线均趋于重叠，说明仅经水热处理而无碱的作用下，红辉沸石的孔结构基本没有发生变化，单独的水热处理无法提升红辉沸石的调湿性能；随着碱的加入和碱浓度的逐渐增加，在水热的联合作用下，红辉沸石的结构逐渐发生变化，在 0~1.5 mol/L 的低浓度碱液下同样形成了类似图 1b 较高浓度碱浸样品的吸附等温线和孔径分布。由图 7a 可见，联合处理后的红辉沸石吸放湿曲线逐渐上移，且呈现出了随碱浸浓度逐渐增强的调湿性能，但当碱浸浓度高于 0.6 mol/L 时，碱浸–水热的联合效应对红辉沸石的调湿性能增强作用趋缓。



(a) Moisture absorption-desorption curves of natural stellerite before and after alkali leaching and hydrothermal treatment (b) N_2 adsorption-desorption isotherms and BJH pore size distribution

图 7 碱浸–水热前后红辉沸石吸放湿曲线与 N_2 吸附–脱附等温线及 BJH 介孔大孔孔径分布

Fig. 7 Moisture absorption-desorption curves as well as N_2 adsorption-desorption isotherms and BJH pore size distribution of natural stellerite before and after alkali leaching and hydrothermal treatment

碱浸–水热联合处理与仅碱浸处理样品的比表面积、总孔体积、12 h 调湿量(s)及 6 h 放湿吸湿比(d_6/a_6)的对比如表 1 所示。由表 1 可知，在水热条件下，红辉沸石在较低的碱浓度下获得了较大的比表面积，说明水热作用有效地促进了碱对红辉沸石的溶蚀，而溶蚀产生的孔道致使材料比表面积增大。在总孔体积相对接近的情况下，低浓度碱浸–水热联合处理的样品相比单独碱浸样品，不仅具有较大的比表面积，而且表现出更高的 12 h 调湿量，这说明与海泡石等矿物类似，红辉沸石的调湿性能受总孔体积与比表面积的综合影响[7]。在 12 h 调湿量相对接近的情况下，低浓度碱浸–水热联合处理的样品相比单独碱浸样品的 6 h 放湿吸湿比较高，说明水热作用进一步促进了材料的吸放湿均衡性。

表 1　碱浸–水热联合处理与仅碱浸处理的样品比表面积、总孔体积、12 h 调湿量及 6 h 放湿吸湿比对比

Table 1　Comparison of specific surface area, total pore volume, 12 h humidity regulation and 6 h moisture adsorption-desorption ratio of samples treated by alkali leaching-hydrothermal and only alkali leaching treatment

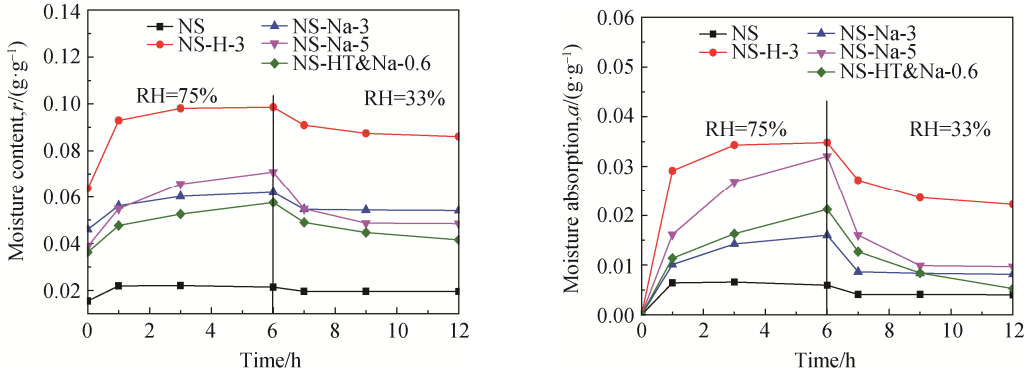
Samples	Specific surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Total pore volume /($cm^3 \cdot g^{-1}$)	s/($10^{-2} \times g \cdot g^{-1}$)	$\frac{d_6}{a_6}$/%
NS	7.85	0.027	0.79	32.3
NS-HT-Na-0	8.04	0.026	0.90	43.9
NS-HT-Na-0.3	28.67	0.106	2.40	72.6
NS-HT-Na-0.6	45.95	0.164	3.72	75.1
NS-HT-Na-0.9	56.89	0.172	3.80	81.6
NS-HT-Na-1.2	62.86	0.196	3.89	89.2
NS-HT-Na-1.5	74.89	0.178	4.02	79.7
NS-Na-0.1	12.48	0.047	1.37	89.0
NS-Na-1	33.12	0.129	2.24	63.4
NS-Na-2	35.58	0.115	2.37	59.8
NS-Na-3	38.83	0.187	2.51	56.7
NS-Na-5	71.46	0.311	5.41	68.8

S is humidity control capacity in 12 h, the value is a_6 plus d_6; a_6 is capacity of moisture absorption in 6 h; d_6 is capacity of moisture desorption in 6 h.

2.4　不同处理条件下红辉沸石的结构表征与对比

为进一步明晰红辉沸石孔结构和调湿性能调控的机理，对不同处理条件下调湿性能相对较优的样品(NS-H-3、NS-Na-5、NS-HT-Na-0.6)进行物相、微观形貌、化学组成分析表征及吸脱附等温线、孔径分布、调湿性能的综合对比分析，结果分别如图 8~图 10 和表 2 所示。

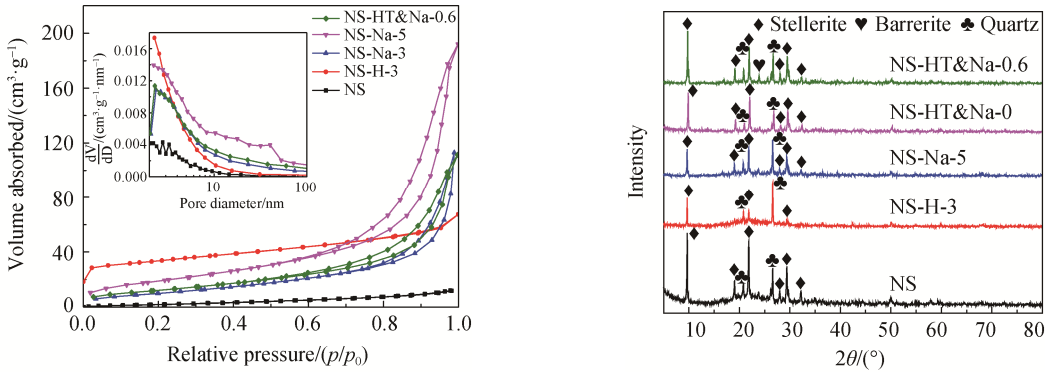
调湿材料的吸湿性能主要包含吸湿量和吸湿速率两个关键指标，放湿性能主要包含放湿量和放湿速率两个关键指标。由图 8b 可见，NS-HT-Na-0.6 的吸湿性能(曲线的 0~6 h 段)和放湿性能(曲线的 6~12 h 段)均优于 NS-Na-3，但弱于 NS-Na-5，结合对比图 9a 中的吸脱附等温线，NS-HT-Na-0.6 的等温线位于 NS-Na-3 和 NS-Na-5 等温线之间，且等温线的上下位置与吸放湿性能的强弱形成良好的对应，说明在吸附类型相似的情况下可通过吸附等温线的位置辅助判断样品调湿性能的强弱。对比图 8a、图 9a 中 NS-H-3 与其它样品的预平衡含湿量大小及等温线的形状、位置，并结合图 10，可以看出酸浸样品等温线类型明显异于碱浸和碱浸–水热联合处理样品，酸浸样品在低比压段呈现更高的吸附量而在高比压段则相反。前述对吸附类型的判定和孔结构的分析与图 10b 中 NS-H-3 呈现的表面微孔形貌及图 10c、10d 中 NS-Na-5 和 NS-HT-Na-0.6 呈现的介孔大孔形貌结果相一致。在调湿性能上，由图 8b 可见，NS-H-3 表现出最优的吸湿量、吸湿速度，表明微孔的增加对材料吸湿性能的提升显著；NS-Na-5 表现出最优的综合调湿性能，特别是最优的放湿量、放湿速度，表明材料孔道组成以 2~50 nm 的介孔为主时且 10~50 nm 的中大尺寸介孔占比的增加对材料放湿性能和综合调湿性能的提升显著。



(a) Moisture content　　(b) Moisture absorption

图 8　不同处理条件下红辉沸石含湿量与吸湿量随时间变化曲线对比

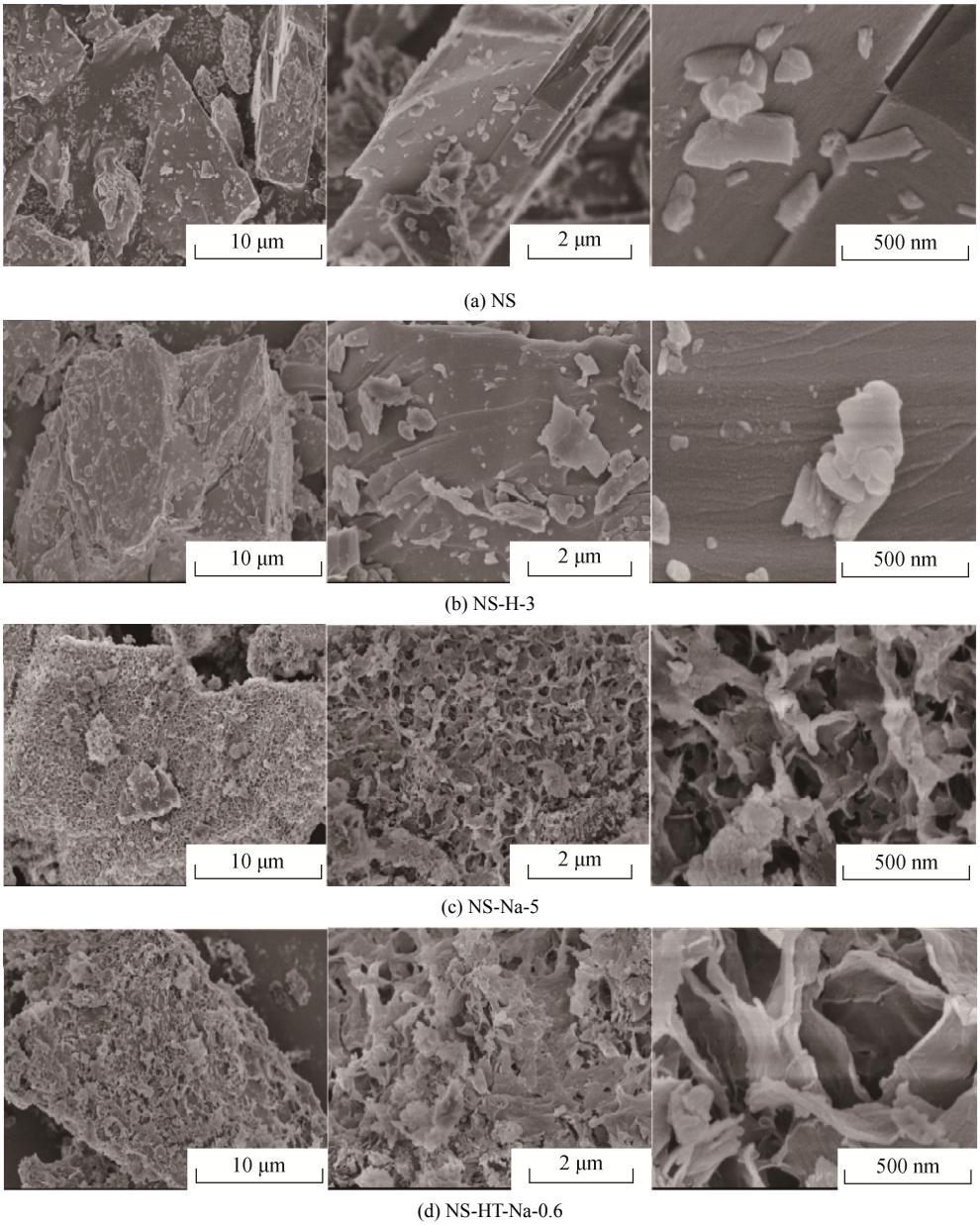
Fig. 8　Comparison of moisture content and moisture absorption of natural stellerite with time under different treatment conditions



(a) N_2 adsorption desorption isotherms, pore size distributions of stellerite (b) XRD patterns of stellerite

图 9 不同处理条件下红辉沸石的 N_2 吸脱附等温线与孔径分布及 XRD 谱对比

Fig. 9 Comparison of N_2 adsorption desorption isotherms, pore size distributions and XRD patterns of stellerite under different treatment conditions



(a) NS

(b) NS-H-3

(c) NS-Na-5

(d) NS-HT-Na-0.6

图 10 不同条件处理前后红辉沸石的 SEM 形貌照片

Fig. 10 SEM morphologies of stellerite before and after treatment under different conditions

表 2　不同条件处理前后红辉沸石主要化学成分对比

Table 2　Main chemical components of natural stellerite before and after treatment under different conditions　　*w*/%

Sample NO.	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3
NS	71.25	16.32	11.37	0.39	0.28	0.13	0.16
NS-H-3	93.94	3.96	1.40	0.27	0.23	0.09	0.06
NS-Na-5	64.80	13.95	12.64	0.50	0.31	3.79	0.17
NS-HT-Na-0.6	66.90	15.15	11.87	0.39	0.27	5.16	0.16

w is mass fraction.

由表 2 成分分析可知，NS-H-3 中的铝、钙、镁、铁含量相比未处理前均明显降低，说明酸对红辉沸石中的铝质、钙质、镁质、铁质组成位点均产生了较深的溶蚀，并在溶蚀位点形成了大量微孔孔道和一定数量的小尺度介孔孔道；从图 9b 中 NS-H-3 与 NS 的 XRD 对比可以看出，酸浸后原有的大部分红辉沸石衍射峰已大大弱化或消失，说明酸浸后原有红辉沸石的晶体结构遭到较大程度破坏，且酸对铝、钙、镁、铁质位点的溶蚀不仅局限于红辉沸石表面及原生孔道中的杂质，对组成红辉沸石骨架的铝氧四面体以及晶格中的钙质、镁质、铁质位点也产生了不同程度的溶蚀。而 NS-Na-5 和 NS-HT-Na-0.6 相比 NS，成分中硅、铝含量呈现出了近似同比例的下降，而钠含量呈现了较明显上升，说明碱对红辉沸石中的硅质和铝质成份位点进行了近似同步溶蚀，由于红辉沸石中硅铝质成份占绝大部分比例，故表面溶蚀后由未溶蚀部分形成的孔道间分割较少，这是碱处理后红辉沸石中形成较多介大孔的原因；由图 9b 可见，碱处理前后红辉沸石中原有的代表晶质石英杂质的峰没有明显变化而代表红辉沸石晶相的各峰峰强相比未处理前有一定的减弱，说明碱对红辉沸石中硅质成分位点的溶蚀主要是非石英质硅和红辉沸石骨架中的硅氧四面体；NS-Na-5 和 NS-HT-Na-0.6 成份中钠含量的上升则主要是由于红辉沸石对钠离子的阳离子交换作用所致。图 9b 中 NS-HT-Na-0 相比 NS 整体上峰型没有发生明显变化，但峰强有所降低，说明单独水热处理后红辉沸石的结晶度有所降低，这有利于在水热条件下用较低浓度的碱液对红辉沸石进行溶蚀。

3　结论

1) 酸浸有助于增加红辉沸石中微孔及 2~10 nm 小尺寸介孔数量，碱浸有助于增加红辉沸石中 2~50 nm 介孔数量；水热后红辉沸石的结晶度有所降低，通过碱浸–水热联合处理可在较低碱浓度下对红辉沸石孔结构调控。

2) 微孔的增加有利于提升红辉沸石的吸湿性能，而 10~50 nm 中大尺寸介孔及大孔的增加有利于提升红辉沸石的放湿性能；在相对湿度 33%~75%的环境下，碱浸样品的吸放湿均衡性优于酸浸样品，经 3.0 mol/L 盐酸酸浸、5.0 mol/L 氢氧化钠碱浸、0.6 mol/L 氢氧化钠水热条件下碱浸后样品的 12 h 调湿量分别可达 4.44%、5.41%、3.72%，相比未处理红辉沸石分别增加 4.62 倍、5.84 倍、3.71 倍。

3) 酸浸红辉沸石中微孔和小尺寸介孔数量的增加主要源于酸对红辉沸石中的铝、钙、镁、铁质成分位点的溶蚀作用；碱浸红辉沸石中介孔数量的增加则主要源于碱对红辉沸石中的非石英质硅、铝质成分位点的溶蚀作用。

参考文献:

[1] 王吉会, 王志伟. 复合调湿材料的研究进展[J]. 材料导报, 2007, (6): 55–58.
WANG Jihui, WANG Zhiwei. Mater Rev (in Chinese), 2007, (6): 55–58.

[2] OHASHI F, MAEDA M, INUKAI K, et al. Study on intelligent humidity control materials: Water vapor adsorption properties of mesostructured silica derived from amorphous fumed silica [J]. J Mater Sci, 1999, 34 (6): 1341–1346.

[3] TOMITA Y, TAKAHASHI R, SATO S, et al. Humidity Control Ability of Silica with Bimodal Pore Structures Prepared from Water Glass [J]. J Ceram Soc Jpn, 2004, 112(1309): 491–495.

[4] 冉茂宇, 曹学功. 周期性热湿作用下多孔吸湿体吸解湿性能的实验研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2001, (04): 313–315.
RAN Maoyu, CAO Xuegong. J Xi'an Univ of Arch Tech: Nat Sci (in Chinese), 2001, (4): 313–315.

[5] 王解新, 陈建定. 高吸水性树脂研究进展 [J]. 功能高分子学报, 1999, (2): 93–99.
WANG Jiexin, CHEN Jianding. J Funct Polym (in Chinese), 1999(2): 93–99.

[6] 郑佳宜, 陈振乾. 硅藻土基调湿材料中热湿耦合传递[J]. 化工学报, 2014, (9): 3357–3365.
ZHENG Jiayi, CHEN Zhenqian. J Chem Ind Eng (in Chinese), 2014, (9): 3357–3365.

[7] 李国胜, 梁金生, 丁燕, 等. 海泡石矿物材料的显微结构对其吸湿性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(5): 604–608.
LI Guosheng, LIANG Jinsheng, DING Yan, et al. J Chin Ceram Soc, 2005, 33(5): 604–608.

[8] 雷盼盼. 沸石基调湿材料的制备与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
LEI Panpan. Preparation and properties of zeolite based humidity-controlling material (in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2014.

[9] 王新江, 渡村信治. 利用煤系高岭土制备自律型调湿材料的研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 1998, (6): 17–19.
WANG Xinjiang, DUCUN Xinzhi. Chin Non-metal Min Ind (in

Chinese), 1998(6): 17–19.

[10] DU S F, YUN L, CHEN Y F. Study on the intelligent humidity control materials [J]. Rare Metal Mat Eng, 2002, 31 264–267.

[11] 徐如人, 庞文琴, 于吉红, 等. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 2–5.

[12] 郑水林. 非金属矿加工与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016: 140–142.

[13] 朱化雨, 闫圣娟, 陈怀成, 等. 天然沸石在建材领域中的应用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(5): 1183.
ZHU Huayu, YAN Shengjuan, CHEN Huaicheng, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2012, 31(5): 1183.

[14] 马新宇. 沸石粉的改性及沸石基调湿材料调湿及力学性能试验研究[D]. 长春: 吉林大学，2018.
MA Xinyu. Modification of zeolite powder and experimental study on humidity controlling and mechanical properties of humidity controlling materials based on zeolite (in Chinese, dissertation). Changchun: Jilin University, 2018.

[15] ZHANG X H, CHEN N C. Study on Preparation Zeolite X from Stellerite [J]. Advanced Materials Research, 2012, 624: 283–286.

[16] LI J, QIU J, SUN Y J, et al. Studies on natural STI zeolite: modification, structure, adsorption and catalysis [J]. Micropor Mesopor Mater, 2000, 37(3): 365–378.

[17] LI J, QIU J, SUN Y J, etal. Studies on modification and structural ultra-stabilization of natural STI zeolite [J]. Micropor Mesopor Mater, 2005, 83(1/3): 233–243.

[18] BAERLOCHER C, MEIER W M, OLSON D H. Atlas of Zeolite Structure Types (fifth ed.) [M]. Guildford: Elsevier, 2001: 258.

[19] GEORGIA C, MARTIN F, THOMAS A. Thermal behavior of stilbite and stellerite revisited and dehydration of their Na-exchanged forms: Considerations on the memory effect of the STI framework type [J]. Micropor Mesopor Mater, 2017, 253: 239–345.

[20] 赵临远, 崔天顺. 桂北沸石矿开发应用方向探讨[J]. 矿产与地质, 2001, 15(1): 40–43.
ZHAO Linyuan, CUI Tianshun. Miner Resour Geol (in Chinese), 2001, 15 (1): 40–43.

[21] 申少华, 王大伟, 张术根. 天然红红辉沸石合成 4A 沸石工艺优化研究[J]. 桂林工学院学报, 2001, 21(4): 381–385.
SHEN Shaohua, WANG Dawei, ZHANG Shugen. J Guilin Univ Technol (in Chinese), 2001, 21(4): 381–385.

[22] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A W, et al. Reporting phisorption data for gas/solid systems [J]. Pure Appl Chem, 1985, 57(4): 603–609.

[23] ROUQUEROL J, AVNIR D, FAIRBRIDGE C W, et al. Recommendations for the characterization of porous solids [J]. Pure Appl Chem, 1994, 66(8): 1739–1758.

[24] 金彦任, 黄振兴. 吸附与孔径分布[M]. 北京: 国防工业出版社, 2015: 89.

[25] 胡志波, 演阳, 郑水林, 等. 硅藻土/重质碳酸钙复合调湿材料的制备及表征[J]. 无机材料学报, 2016, 31(1): 81–87.
HU Zhibo, YAN Yang, ZHENG Shuilin, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2016, 31(1): 81–87.

[26] HU Z B, ZHENG S L, TAN Y, et al. Preparation and characterization of diatomite/silica composite humidity control material by partial alkali dissolution [J]. Mater Lett, 2017, 196: 234–237.

[27] PANAGIOTOPOULOU C, KONTORI E, PERRAKI T, et al. Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media [J]. J Mater Sci, 2007, 42(9): 2967–2973.

[28] 陈智. 复合调热调湿材料的理论、制备及性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2017.
CHEN Zhi. Study of the theory, preparation and performance of composite phase change and humidity control materials (in Chinese, dissertation). Nanjing: Nanjing University, 2017.