

多孔结构无机材料比表面积和孔径分布 对调湿性的影响

冀志江, 侯国艳, 王 静, 张连松

(中国建筑材料科学研究总院 绿色建筑材料国家重点实验室, 北京 100024)

摘要: 测试海泡石、沸石、硅藻土和坡缕石粘土的孔径和比表面积, 研究其孔径和比表面积与吸放湿能力的对应关系。利用氮气等温吸附对孔隙结构进行测试、分析, 通过 BET 法计算得出其比表面积分别为 81.56、2.46、1.68 和 187.70 m^2/g , 平均孔径分别为 8.53、18.20、31.57 和 11.79 nm。在温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 相对湿度分别为 75% 和 35% 的条件下进行吸放湿试验, 4 种样品的最大吸湿量分别为 5.6%、2.2%、1.8% 和 6.0%, 放湿量分别为 4.4%、1.8%、1.6%、5.0%。数据对比发现, 比表面积大且孔径分布符合在相应温湿度下以 Kelvin 公式计算出的孔径分布特点的矿物材料, 如海泡石, 吸放湿能力强。

关键词: 孔结构矿物材料; 比表面积; 孔径分布; 调湿性

中图分类号: TB32; TB34

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)06-0653-08

The effect of the specific surface area and pore radius distribution of inorganic materials on the capacity of absorbing and desorbing moisture in the air

Ji Zhi-jiang, Hou Guo-yan, Wang Jing and Zhang Lian-song

(China Building Materials Academy & State Key Lab of Green Building Materials, Beijing 100024, China)

Abstract: With the aid of the N_2 isothermal adsorption technology, the authors calculated the specific surface area and the pore radius distribution of sepiolite, zeolite, diatomite and attapulgite by using the BET method, and the results showed that the specific surface areas were 81.56, 2.46, 1.68 and 187.70 m^2/g , whereas the pore radius distribution values were 8.53, 18.20, 31.57 and 11.79 nm, respectively. Their maximal absorbing moisture values were 5.6%, 2.2%, 1.8% and 6.0%, respectively, at 25 $^{\circ}\text{C}$ and 75% relative humidity. After the saturation of the absorbing moisture, the samples of these four kinds of minerals were put in the environment of 25 $^{\circ}\text{C}$ and 35% RH to make moisture discharge. The capacities of desorbing moisture were 4.4%, 1.8%, 1.6% and 5.0%, respectively. A comparison of the specific surface area and pore radius distribution of the four inorganic porous minerals with their capacities of absorbing and desorbing moisture in the air demonstrates that the sample whose specific surface area is relatively large and whose pore radius distribution is consistent with the computation result of Kelvin formula, such as sepiolite, has comparatively strong absorbing and desorbing moisture capacity in the air.

Key words: inorganic porous material; specific surface area; pore radius distribution; relative humidity controlling

室内湿热环境的研究成为建筑领域重要的研究课题。湿度对人体的健康和舒适具有重要影响(Anthony *et al.*, 1986)。“调湿材料”这一概念,是由日本学者西藤宫野等首先提出来的,指不需要借助任何人工能源和机械设备,依靠自身的吸放湿性能,感应所调空间空气温湿度的变化,从而自动调

节空气相对湿度的材料(Nishifuji *et al.*, 1949)。上世纪 80 年代起,日本成为最早开发应用调湿材料产品的国家,成果覆盖文物保存、纺织、建筑材料等多个领域。继日本之后,近年来西班牙、德国等西方国家也先后展开了对调湿材料的研究。

无机非金属矿物材料中有一部分具有多孔结构,如硅藻

收稿日期: 2009-04-28; 修订日期: 2009-08-15

基金项目: 十一五科技支撑计划重大资助项目(2006BAJ02A09-3)

作者简介: 冀志江(1964-),男,博士,教授,材料学专业,主要研究方向为环境健康材料。

土、沸石、坡缕石、海泡石、蒙脱石、蛭石等。这类材料具有特殊的内部结构和表面特征,在环境修复领域具有广泛的应用前景,是当今非金属矿应用研究的热点之一(Vaughan and Patrick, 1995; 木士春, 2000; 鲁安怀, 2001; 戴劲草等, 2001; 叶瑛等, 2002; 张红等, 2002)。多孔矿物材料成为制备调湿材料的原材料,如海泡石(Catutiaf and Molina-sabio, 1999; Gonz'alez et al., 2001; 吕荣超等, 2005; 李国胜, 2005)、沸石(冯乃谦等, 1994; 姜洪义等, 2006)、硅藻土(Norihiko and Kazuhiko, 1994)等等。但就多种多孔调湿矿物材料孔道、比表面积等和材料的吸放湿性能的普遍相关关系研究鲜有报道。本文选取一维柱状孔结构海泡石、二维层状孔结构沸石、三维孔道结构硅藻土、管状孔道结构坡缕石粘土作为实验样品,进行调湿与

孔道结构和比表面积的研究。材料孔径分布范围在 0.3 ~ 1 000 nm,包括了从微孔、中孔(介孔)到大孔的全部范围。

1 材料及实验

1.1 材料

海泡石:河北灵寿,天然纤维状,纯度大于 90%;沸石:河北承德,沸石含量 95%,相对密度 2.24;硅藻土:吉林长白,白色,坡缕石粘土:安徽明美,坡缕石含量 > 85%,相对密度 1.98。4 种材料的化学组成用化学法分析(北京工业大学测试),主要成分见表 1。

表 1 海泡石、沸石、硅藻土和坡缕石粘土的化学组成

$w_B/\%$

Table 1 Chemical components of sepiolite, zeolite, diatomite and attapulgite

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	H ₂ O ⁺	TiO ₂	L.O.I
海泡石	49.64	0.35	0.69	6.48	23.19	0.11	0.05	0.01	8.38	—	—
沸石	58.37	15.71	0.13	6.02	0.22	0.36	0.14	—	—	—	17.57
硅藻土	89.60	4.00	1.30	0.50	0.60	3.30	—	—	—	0.20	—
坡缕石粘土	53.70	10.39	6.37	0.74	11.50	0.44	0.00	—	—	—	16.86

1.2 实验

1.2.1 形貌测试与结构分析实验

样品海泡石、沸石、硅藻土、坡缕石粘土的 X 射线衍射(XRD)分析(北京工业大学测试)采用德国布鲁克 AXS 公司生产的 Bruker D8 Advance 型 X 射线分析仪。射线源 Cu 靶, K α 波长 0.154 nm。扫描电镜(SEM)微观观察,采用荷兰飞利浦公司生产的 Quanta 200 型扫描电子显微镜。

孔结构(北京市理化分析测试中心测试)采用美国产 Autosorb-1C(Quantachrome Corporation)自动气体吸附测定仪测定,吸附气体为氮气,实验测定条件为室温 20 ± 5℃,湿度 30%~99.99% 的高纯氮气,77.3 K 的低温液氮,脱附气体温度 110.0℃,脱附气体时间 12.0 h,称取样品重量,测得的数据采用仪器自带的 Autosorb 软件进行处理,利用多点 BET 法计算样品的比表面积,低压下的吸附等温线 and 高压下的脱附等温线分别用 HK 方法和 BJH 方法解析。

1.2.2 调湿实验

将样品放入干燥箱中,在温度 50℃ 恒温 1 h 后取出用分析天平进行精确称重:海泡石 9.56 g、沸石 9.74 g、硅藻土 10.26 g、坡缕石粘土 9.96 g。样品放置在调湿箱内,调湿箱的内部温、湿度调节至 25℃、相对湿度 75%,每隔一定的时间进行精确称重。记录所得数据,直到样品质量不再增加为止,认定此时样品达到饱和吸湿状态。再将经过饱和吸湿实验的样品放入调湿箱内,调湿箱内部温湿度调节至 25℃、相对湿度 35%。每隔一段时间用分析天平进行精确称重,至样品质量不再减少为止,认为此时样品完全放湿。

调湿箱采用 SHR-0.5 恒定湿热试验箱,上海增达环境试

验设备有限公司制造,温度均匀度 ≤ 2℃,温度波动度 ≤ ± 0.5℃。温湿度记录采用 R3000/R4000 无纸记录仪,浙江浙大中控自动化仪表有限公司制造,温度误差 ≤ 0.5℃,湿度误差 ≤ 0.2%。采用德国制造 Serice F/T 温湿度传感器监测温度和湿度,温度误差 ≤ 1℃,湿度误差 ≤ 2%。DT-100 分析天平,北京光学仪器厂制造,精度 0.000 1 g。

2 实验结果分析与讨论

2.1 矿物材料形貌物相结构分析

图 1 为海泡石、沸石、硅藻土、坡缕石粘土的 SEM 照片。图 1a 看出海泡石的纤维以束状存在,这种结构使海泡石纤维之间存在较大空隙,堆积松散,理论上具有较好的吸湿性;图 1b 看出片沸石呈板状且不规则排列,片状颗粒之间存有较大空隙;图 1c 可以清晰看出硅藻土呈不规则形状,整齐地排列着许多微孔和空隙;图 1d 显示坡缕石粘土内部矿物呈无明显棱角的粒状,颗粒之间膨松,表面呈絮状。另外,硅藻土内部层与层之间存在着大量不规则的微米级孔穴(Yang et al., 1993)。

图 2 为海泡石、沸石、硅藻土和坡缕石粘土的 XRD 图谱。可以看出,海泡石物相成分以 Mg₈(OH)₄Si₁₂O₃₀·12H₂O 为主,并含有部分的方解石(CaCO₃);沸石中含 90% 的片沸石 Ca₄(Al₈Si₂₈O₇₂)·24H₂O,10% 的石英;硅藻土的主要物相成分是 SiO₂,还含有少量的碳酸钙和镁硅酸盐;坡缕石粘土的主要成分为坡缕石 Mg₅Si₈O₂₀(OH)₂·8H₂O,含有少量的 Mg₃(OH)₂Si₄O₁₀。

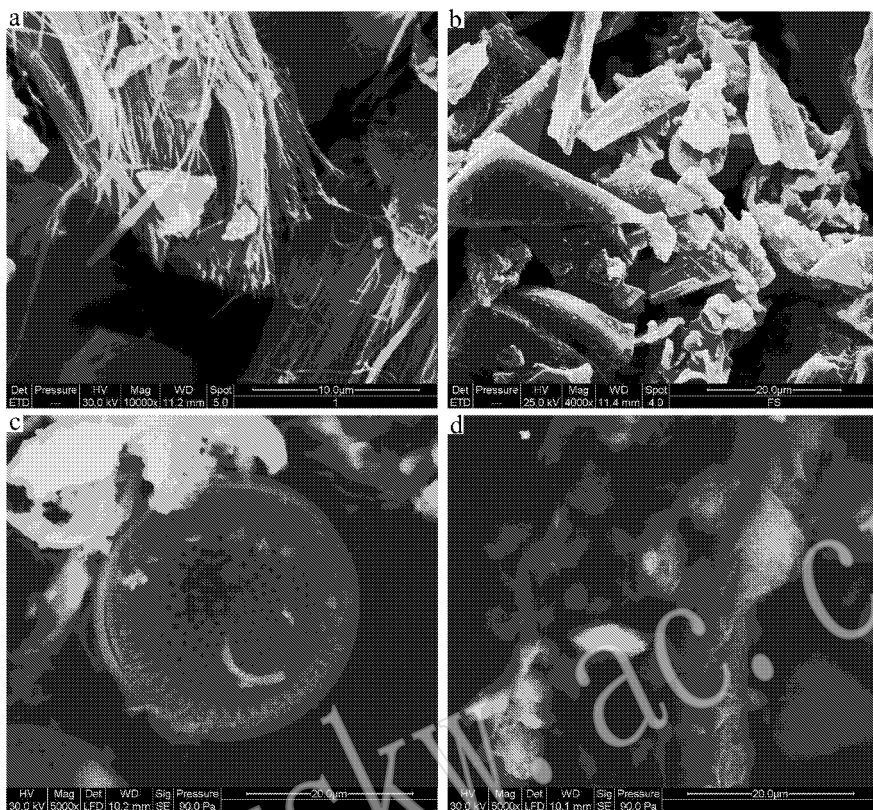


图 1 海泡石(a)沸石(b)硅藻土(c)坡缕石粘土(d)的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of sepiolite (a), zeolite (b), diatomite (c) and attapulgite (d)

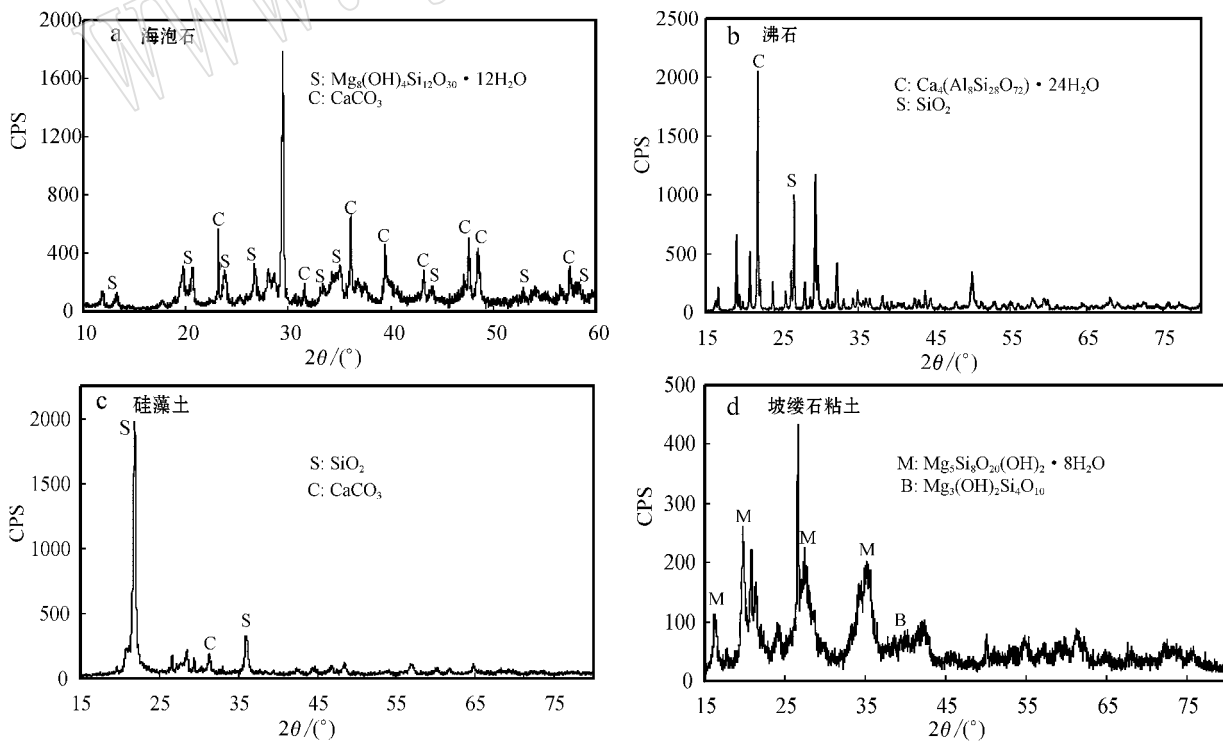


图 2 样品材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of samples

2.2 实验结果与分析

严继民等(1986)进行了大量的物理吸附实验研究,结果表明国际理论与应用化学协会所划分的(IUPAC)5种典型等温吸附线反映了吸附剂不同的表面性质、孔分布性质以及吸附质与吸附剂相互作用的性质,吸附剂等温吸附线类型一定程度上可直观反映出自身的孔道结构。由于材料的孔道结构

与其调湿性能具有密切的联系,故研究多孔材料的吸附等温线类型对研究材料的调湿性能具有重要意义。

2.2.1 氮气吸附-脱附曲线及 BET 法计算比表面积结果与分析

图 3 为 4 种样品的氮气吸附-脱附等温曲线。由图 3 可见,海泡石和坡缕石粘土均属于 IUPAC 曲线分类(Rouquerol

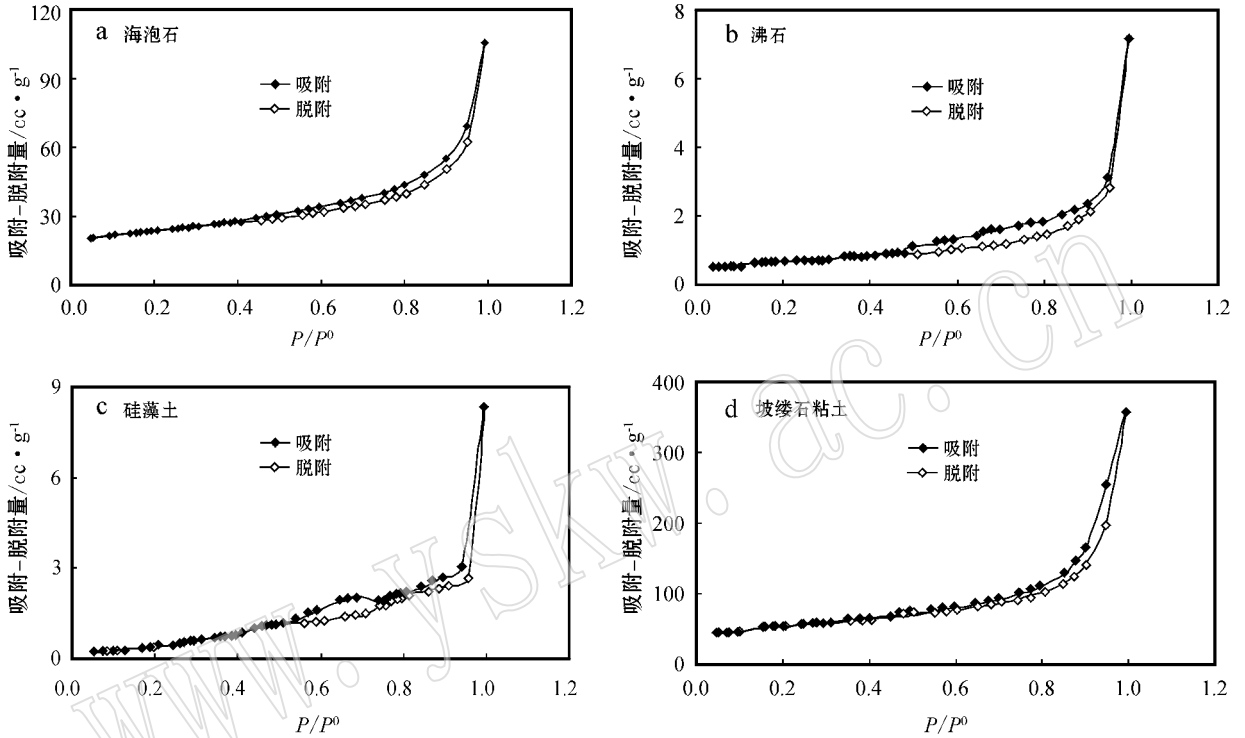


图 3 样品的氮气吸附-脱附等温曲线

Fig. 3 Adsorption/desorption isotherm of N_2 in samples

et al., 1999)中的第 III 类吸附等温线,不出现拐点,表明吸附剂与吸附质之间的作用很弱。在整个压力范围内向下凹,在等温线的后半段,发生了毛细孔凝聚现象,吸附量急剧增大,又因为孔径范围较大,所以不呈现吸附饱和状态(傅献彩等, 1979)。曲线没有拐点,氮气对固体不浸润吸附。吸附与脱附等温线基本重叠,无滞后圈。因此海泡石和坡缕石粘土的内部孔属于一端封闭或两端开口的。沸石吸附等温线属 V 型吸附曲线,吸附支在饱和蒸汽压处陡起,脱附支也在饱和蒸汽压处陡降,中压部分滞后圈较大,具有多层毛细孔凝聚吸附,有 H_3 型回滞环,具有典型的中孔性质(Kruk *et al.*, 2000)。平行板壁狭缝状开口毛细孔是这类回线反映的典型孔结构,体特宽而颈窄短的孔也出现这种回线。蒙脱石等层状粘土矿类催化剂材料,也表现为典型的该类回线。硅藻土的等温线是一种特殊类型的等温线,反映是固体均匀表面上谱式多层吸附的结果,这反映了孔结构的复杂性。由 BET 法计算得的 4 个样品的比表面积见表 2。

表 2 矿物的比表面积、孔径、孔体积、微孔体积

Table 2 BET surface area, pore volume, pore diameter and MP pore volume of the minerals

样品	比表面积 $/m^2 \cdot g^{-1}$	平均孔径 $/nm$	孔体积 $/cc \cdot g^{-1}$	微孔体积 $/cc \cdot g^{-1}$
海泡石	81.56	8.53	0.163 6	0.004 7
沸石	2.46	18.20	0.011 2	/
硅藻土	1.68	31.57	0.013 0	0.004 2
坡缕石粘土	187.70	11.79	0.553 4	0.089 2

2.2.2 孔体积及孔径分布测试结果与分析

利用 Autosob-1 自带的数据处理软件分别采用 HK 方法和 BJH 方法对低压下的吸附等温线 and 高压下的脱附等温线进行解析,得到各个样品微孔和中孔的孔容积分布图。图 4 分别为海泡石、沸石、硅藻土、坡缕石粘土的孔径分布与孔体积曲线。平均孔径、孔体积、微孔体积见表 2。

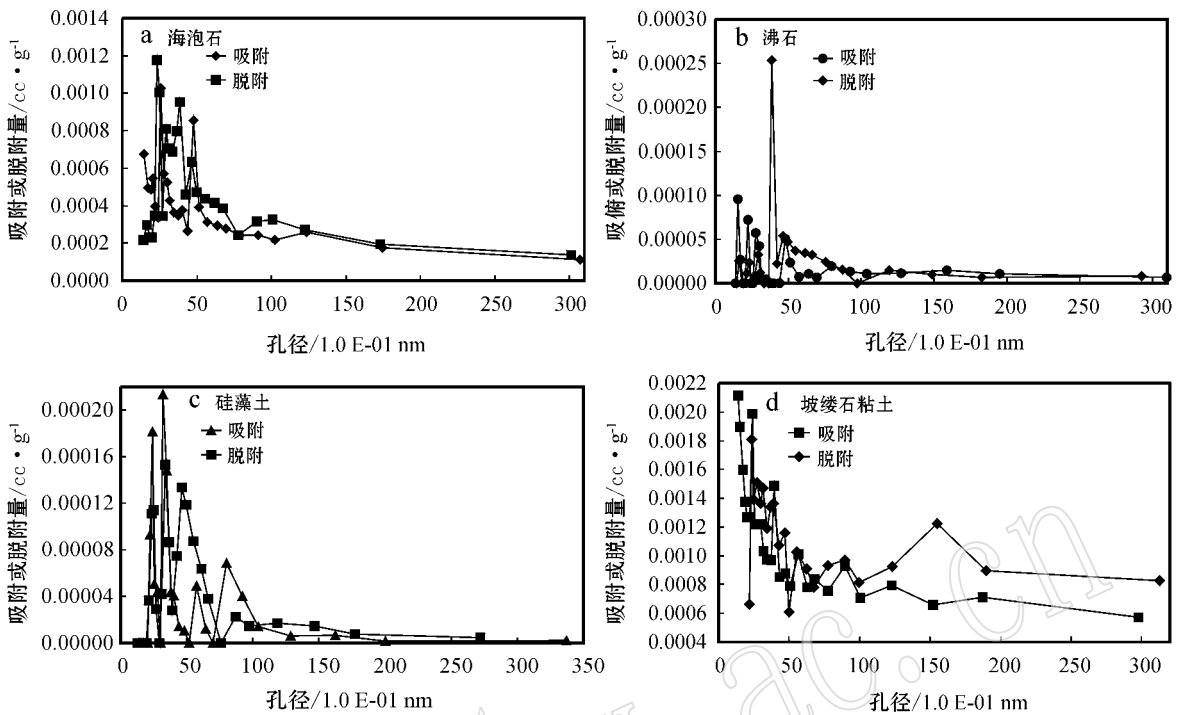


图4 样品的BJH吸附/脱附孔径分布曲线

Fig. 4 BJH adsorption /desorption pore size distribution curves of 4 samples

由图4a可见,海泡石的吸附和脱附孔径分布曲线呈双峰结构。吸附最大值分别在2.56 nm和4.79 nm。孔径为30.71 nm,孔体积为0.0755 cc/g;脱附孔径最大值分别为2.48 nm和3.87 nm。脱附孔径为30.12 nm,孔体积为0.0877 cc/g。孔体系以孔径为2~50 nm的中孔为主,含有少量孔径小于2 nm的微孔。图4b为沸石的吸/脱附孔径的分布图,吸附孔径分布较分散,表现为中孔结构。孔径分布较集中,大多在2~20 nm范围内,其最可几分布为3.87 nm。吸附孔径为30.54 nm,孔体积为0.0041 cc/g。脱附孔径为29.24 nm,孔体积为0.0047 cc/g。片沸石没有微孔。由图4c可见,硅藻土的吸/脱附的孔径分布图,孔径分布曲线呈双峰分布,所对应孔径为2.42 nm、3.19 nm。吸附孔径为33.71 nm,孔体积为0.0049 cc/g;脱附孔径为27.20 nm,孔体积为0.0059 cc/g。脱附孔径最可几分布3.35 nm,存在微孔。图4d为坡缕石粘土的吸附孔径分布较分散,其孔径为29.77 nm,孔体积为0.2672 cc/g;脱附的孔径为31.29 nm,孔体积为0.3591 cc/g,存在微孔,其分布范围0.899~1.299 nm,孔体积为0.0089 cc/g。坡缕石粘土为中孔体系,存在一定量的微孔。

总之,从图4及表2可以看出,海泡石和坡缕石粘土的比表面积较大,海泡石的孔径分布比较窄,坡缕石粘土的孔径分布较宽。海泡石的孔径分布在1~10 nm之间,而坡缕石粘土的孔径分布更大。硅藻土和沸石的比表面积接近,硅藻土的孔径主要分布在2~10 nm之间,而沸石孔径分布较窄,孔径

较小。

2.3 吸/放湿实验结果与分析

图5a为海泡石、沸石、硅藻土、坡缕石粘土的吸湿曲线,4种样品的最大吸湿量依次为5.6%、2.2%、1.8%、6.0%,坡缕石粘土、海泡石的饱和吸湿量较大,沸石、硅藻土饱和吸湿量较低。从曲线走势看,坡缕石粘土、海泡石10 h基本达到饱和,沸石、硅藻土3 h内吸湿速度较快并基本达到饱和吸湿。图5b为海泡石、沸石、硅藻土、坡缕石粘土的放湿曲线,4种样品的放湿量分别为4.4%、1.8%、1.6%、5.0%。坡缕石粘土、海泡石的完全放湿量较大,沸石、硅藻土的完全放湿量较小。几种样品前2 h内放湿速度较快,在10 h左右基本达到完全放湿。从两图对比可以发现样品的放湿能力均明显远弱于其自身吸湿能力。吕荣超等(2005)进行了3个循环的吸放湿实验,吸放湿的能力略有降低,但变化不大,材料的吸湿能力大于放湿能力。

将图5的材料吸放湿量和表2中的材料比表面积、孔径与孔容积对比,可以看出,材料的吸放湿量和材料的比表面积直接相关。但是,坡缕石粘土和海泡石的比表面积都较大,且前者是后者的二倍多,但是吸放湿量并不是二倍关系,二者相近。海泡石的平均孔径比坡缕石粘土的小,且孔径集中分布在2~10 nm之间。这说明,材料的吸放湿量和比表面积相关,外,孔径的分布也直接相关。沸石和硅藻土的比表面积相近,孔容积相近,吸放湿量亦相近,可以得出吸放湿量和比表面积相关的结论。

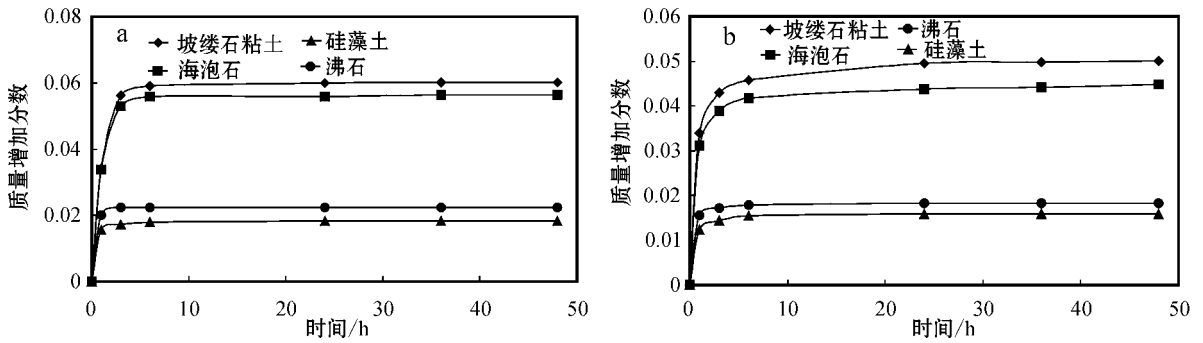


图 5 样品的吸湿(a)、放湿(b)曲线

Fig. 5 Absorbing(a) and desorbing(b) moisture curves

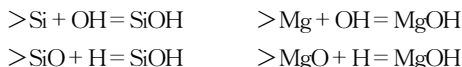
2.4 调湿机理分析

材料的结构和表面性质是决定材料吸放湿能力的两大因素。下面从表面效应和孔道毛细效应两个方面来分析几种材料的调湿机理。

2.4.1 材料的表面效应

(1) 表面化学吸附

材料对水分子的吸附首先是表面吸附。表面吸附的第一层水分子形成表面位,为化学吸附。组成 4 种材料的主要成分为 Si、Al、O 和其他金属与碱土金属离子。以海泡石和沸石为例说明矿物材料的表面化学吸附。海泡石的结构具有两层硅氧四面体,中间一层为镁氧八面体。四面体的顶层是连续的,每 6 个硅氧四面体顶角相反,因此形成由 2:1 的层状结构单元上下层相间排列的与键平行的孔道。Si、O、Mg 离子暴露在外表面时 Si—O 键和 Mg—O 键发生断裂,产生 $>Si$ 、 $>Mg$ 、 $>SiO$ 、 $>MgO$ 等悬键,带正负电荷。当海泡石矿物与空气中水分子接触时表面会产生羟基化反应(吴大清等, 1998) 吸附水分子



沸石具有空旷的骨架结构,构成沸石骨架的最基本结构是硅氧(SiO_4)和铝氧(AlO_4)四面体。沸石晶格孔穴中分布有阳离子,同时部分格架氧也具有负电荷(余振宝等, 2005)。沸石形成的表面位种类有: $>SiOH$ 、 $>AlOH$ 、 $>MOH$ [金属阳离子(M^+)]。

材料的表面位与其比表面积正相关。材料与水分子作用表面羟基化吸附的水分子为化学吸附,形成表面位,不易脱附,对放湿无贡献,但对吸湿有着重要作用。表面位是第一层(化学)吸附,在此上面再吸附水分形成多层(物理)吸附。物理吸附,既可吸附又可脱附,对调湿有着重要作用。

(2) 表面物理吸附

多孔矿物表面位作用吸附的水分子是物理吸附,还可以吸附空气中的水分子,形成多层吸附状态。在表面多层吸附的基础上,毛细孔道中优先形成毛细吸附。毛细管凝聚大多发生在微孔或中孔结构中,孔径较小,孔道壁上吸附的水分子

容易凝聚形成液滴,如图 6 的 A 处。矿物的外表面和内部大孔的内表面吸附水分子可以 BET 多分子层吸附理论解释,如图 6 的 B、C 两处。

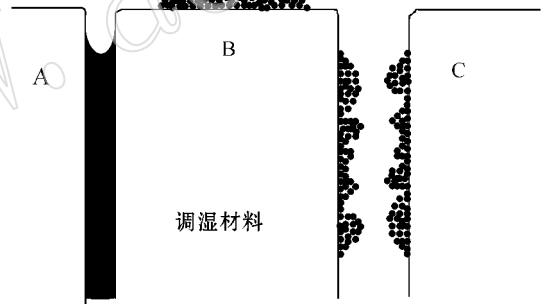


图 6 表面吸附图

Fig. 6 Surface adsorption

物理吸附的特点是速度较快,易达到平衡态。对于吸附水分子而言就是指物理吸湿,优点是容易达到饱和吸湿,并且在外界湿度变化(降低)的时候,随着环境蒸汽压的变化,有着较好的放湿能力。对于海泡石、沸石、硅藻土和坡缕石粘土而言,相同环境下,物理吸附水分子的能力体现在比表面积的大小和孔径大小的分布上。

2.4.2 孔径分布对吸放湿的影响

无机非金属孔道材料的调湿性能是由孔结构以及水蒸气分子在孔中的扩散情况来决定的。由于孔道存在,毛细管现象是决定材料吸、放湿能力的重要因素之一(李国胜, 2005)。利用毛细管凝结的原理分析多孔材料内部孔道吸放湿能力。Kelvin 公式:

$$RT \ln \frac{p_r}{p^0} = \frac{2\sigma M}{\rho r} \quad (1)$$

式中 σ —液体表面张力系数、 ρ —密度、 r —毛细管内径、 p_r —液滴表面的饱和蒸汽压、 p^0 —饱和蒸汽压、 T —空气温度、 M —摩尔质量。 T 为定值, p_r 是 r 的函数。由此 Kelvin 公

式可得毛细凝结临界孔径为:

$$r_k = \frac{2\sigma V_L}{RT \ln(p_r/p^0)} \quad (2)$$

相对湿度定义为空气中实际水蒸气压与同温度下的饱和蒸汽压的百分比($H = p/p^0$)。如果空气和孔道材料处于相同的温度,则临界孔径公式变为:

$$r_k = \frac{2\sigma V_L}{RT \ln(H p_r/p)} \quad (3)$$

产生凝结现象时, $p = p_r$,就可以计算出一定温度下,相对湿度随水蒸气凝结的临界孔径的变化。式(3)变为:

$$r_k = \frac{2\sigma V_L}{RT \ln H} \quad (4)$$

此时,可用公式(4)进行临界孔径的计算。

根据 BET 多分子层吸附理论,在发生毛细凝结前,孔内壁上已经吸附了多层水分子。根据文献(李国胜等,2005)水的单分子吸附层厚度为 0.285 nm,相对湿度为 43% 和 74% 时孔内壁上水的吸附层厚度分别为 0.52 nm 和 0.73 nm,与海泡石和坡缕石粘土等无机非金属材料平均孔径相比可以忽略。这样由(4)式可计算出相对湿度在 20%~90% 之间时,材料的临界孔径(如图 7)。

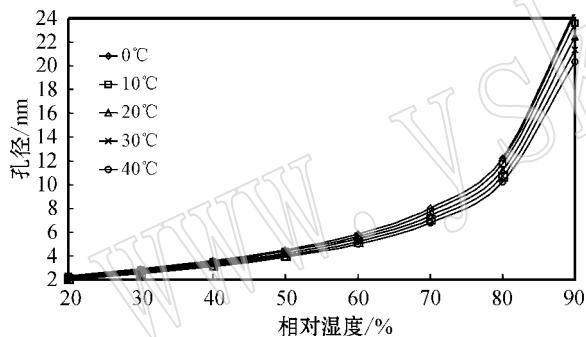


图 7 孔径与温湿度关系图

Fig. 7 Relationship between aperture and temperature-humidity

如图 7 可以看出,不同温度下的临界孔径差别不大。在相对湿度为 75% 时,要有较好的吸湿效果,孔径应为 8~9 nm 之间。恰好验证本实验中平均孔径为 8.534 nm 的海泡石的相对吸湿效果最好;在相对湿度为 35%~75% 之间,材料孔径应分布在 3~9 nm 之间。这一点在研究的 4 个样品中除坡缕石粘土外其他几个样品均满足该条件,但是应该说海泡石最为符合该条件。沸石和硅藻土的孔径分别为 18.2 nm 和 31.57 nm,有较大的孔径,只有在大湿度环境下才表现出好的调湿效果。

3 结论

(1) 多孔无机非金属材料吸放湿能力和其比表面积、孔径分布直接相关。比表面积大,且孔径分布符合以 Kelvin 公式计算出的孔径分布特点的材料在相应温湿度下吸放湿

能力强。

(2) 取决于材料化学组成与结构的多孔无机非金属材料表面位,比表面积大,表面位多,决定了对空气中水分子的吸附能力。在吸附水分子形成多层吸附的基础上,毛细管效应是储存水分调节空气湿度的主要因素。

References

- Anthony V A, Elia M S, Judith H B, *et al.* 1986. Indirect health effects of relative humidity in indoor environments[J]. *Environmental Health Perspectives*, 65: 351~361.
- Catutiaf and Molina-sabio M. 1999. Adsorption desorption of water vapor by natural and heat-treated sepiolite in ambient air[J]. *Applied Clay Science*, 15: 367~380.
- Dai Jincuo, Xiao Zijing, Wu Hangyu, *et al.* 2001. The status quo and prospects of nanoporous material[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(3): 284~294 (in Chinese with English abstract).
- Feng Naiqian, Li Guizhi and Xing Feng. 1994. Research on the moisture conditioning material[J]. *New Building Materials*, 6: 16~19 (in Chinese with English abstract).
- Fu Xiancai and Chen Ruihua. 1979. *Physical Chemistry*[M]. Beijing: Higher Education Press, 303~321.
- González J C, Molina-Sabio M and Rodríguez-Reinoso F. 2001. Sepiolite-based adsorbents as humidity controller[J]. *Applied Clay Science*, 20: 111~118.
- Jiang Hongyi, Wang Yiping and Wan Weixin. 2006. Research of pore-structure and humidity-control performance about zeolite and diatomite[J]. *Bulletin of The Chinese Ceramic Society*, 25(6): 30~33 (in Chinese with English abstract).
- Kruk M, Jaroniec M, Ko C H, *et al.* 2000. Characterization of the Porous Structure of SBA-15[J]. *Chem Mater.*, 12(7): 1960~1967.
- Li Guosheng. 2005. Microstructure and self-humidity-control performance of mineral material sepiolite (Master Dissertation [D]). Hebei University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Li Guosheng, Liang Jinsheng, Ding Yan, *et al.* 2005. Influence of microstructure of sepiolite on its water vapor adsorption properties[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 33(5): 604~608 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2001. Basic properties of environmental mineral materials: natural self-purification of inorganic mineral[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 371~381 (in Chinese with English abstract).
- Lü Rongchao, Ji Zhijiang, Zhang Liansong, *et al.* 2005. The application of sepiolite as humidity-controlling materials[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24(4): 329~332 (in Chinese with English abstract).
- Mu Shichun. 2000. Micron sized inorganic porous non-metallic ores in China and their applications[J]. *Geological Journal of China Universities*, 6(2): 340~344 (in Chinese).
- Nishifuji, Niyano and Tanaka. 1949. Wall-materials for change of hu-

- midity indoor[A]. Architectural Institute of Japan. The Report for Research of Architectural Institute of Japan : the 3rd[C]. Fukuoka : Shukosha , 21~25.
- Norihiko Takada and Kazuhiko Tomita. 1994. The exploitation of silica horizon shale used as humidity-control materials in Wakkanai[A]. Japan Air Conditioning Health Industry. The Speeches symposium of Japan Air Conditioning Health Industry , 5 :221.
- Rouquerol F , Rouquerol J and Sing K. 1999. Adsorption by Powder & Porous Solid[M]. London : Academic Press , 4~21.
- She Zhenbao and Song Naizhong. 2005. The Application and Processing of Zeolites[M]. Beijing : Chemical Industry Press , 40~50(in Chinese with English abstract).
- Vaughan D J and Patrick R A D. 1995. Mineral Surfaces[M]. London : Chapman & Hall , 333~354.
- Wu Daqing , Diao Guiyi , Peng Jinglian , *et al.* 1998. Mineral surface reaction and environmental engineering material[J]. Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry , 17(4) : 217~223(in Chinese with English abstract).
- Yan Jimin , Zhang Qiyuan and Gao Jingcong. 1986. Adsorption and Agglomeration(the second Edition)[M]. Beijing : Scientific Publishers , 97~112(in Chinese).
- Yang Yuxiang , Chen Rongsan and Dai Anbang. 1993. Perlite-atom earth composite filter aid and its manufacturing method[J]. Silicates Industrials , 3(4) : 65~67.
- Ye Ying , Shen Zhongyue Xiao Danhong , *et al.* 2002. Accumulation of nature nano-submicro-minerals : a typical unconventional mineral resources[J]. Progress in Geophysics , 17(4) : 651~670(in Chinese).
- Zhang Hong and Du Yucheng. 2002. The status quo of the adsorption of micro-porous nonmetallic mineral to aqueous organic pollution[J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald , 17(5) : 32~33(in Chinese).
- 附中文参考文献
- 戴劲草, 肖子敬, 吴航宇, 等. 2001. 纳米多孔性材料的现状与展望 [J]. 矿物学报, 21(3) : 284~294.
- 冯乃谦, 李桂芝, 刑 锋. 1994. 调湿材料的研究 [J]. 新型建筑材料, 6 : 16~19.
- 傅献彩, 陈瑞华. 1979. 物理化学[M]. 北京 : 高等教育出版社, 330~321.
- 姜洪义, 王一萍, 万维新. 2006. 沸石、硅藻土孔结构及调湿性能的研究 [J]. 硅酸盐通报, 25(6) : 30~33.
- 李国胜, 梁金生, 丁 燕. 2005. 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, 33(5) : 604~608.
- 李国胜. 2005. 海泡石矿物材料的显微结构与自调湿性能研究 [D]. 河北工业大学.
- 鲁安怀. 2001. 环境矿物材料基本性能——无机界矿物自净化功能 [J]. 岩石矿物学杂志, 20(4) : 371~381.
- 吕荣超, 冀志江, 张连松, 等. 2005. 海泡石应用于调湿材料的研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 24(4) : 329~332.
- 木士春. 2000. 我国微米级无机多孔非金属矿物及其应用 [J]. 高校地质学报, (2) : 340~344.
- 余振宝, 宋乃忠. 2005. 沸石加工与应用 [M]. 北京 : 化学工业出版社, 40~50.
- 吴大清, 刁桂仪, 彭金莲, 等. 1998. 矿物界面作用与环境工程材料 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 17(4) : 217~223.
- 严继民, 张启元, 高敬琮. 1986. 吸附与凝聚(第二版)[M]. 北京 : 科学技术出版社, 97~112.
- 叶 瑛, 沈忠悦, 肖旦红, 等. 2002. 天然纳米-亚微米矿物堆积体 : 一种典型的非传统矿产资源 [J]. 地球物理学报, 17(4) : 651~670.
- 张 红, 杜玉成. 2002. 微孔状非金属矿物对水中有机污染物吸附研究现状 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 17(5) : 32~33.