

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2026.023



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



坡缕石基材料抗菌改性及其协同调湿抑菌性能

税乐瑶^a, 赵蕾^{a,b}, 夏尊盛^a

(西安建筑科技大学 a. 建筑设备科学与工程学院; b. 绿色建筑全国重点实验室, 西安 710055)

摘要:传统调湿材料长期处于湿热环境中易滋生霉菌,不仅威胁人体健康,也会影响建筑壁面寿命,因而严重限制其应用。将纳米TiO₂和ZnO分别均匀掺入坡缕石基亚麻(FP)/木质纤维(WFP)调湿材料中,制备了T-FP、T-WFP、Z-FP和Z-WFP四种抑菌型调湿材料,旨在协同提升其调湿与抑菌性能。测试了湿缓冲值、吸湿强度及霉菌覆盖率等,并采用SEM、TEM等对复合材料微观样貌及物性参数进行测试,系统探究抗菌剂种类与纤维类型对材料调湿与抑菌性能的协同影响。结果表明,纳米ZnO的添加显著提升了坡缕石基材料的综合性能,与TiO₂体系相比,Z-FP与Z-WFP在实际湿缓冲值(高湿下达2.06~2.75 g/(m²·%))与抑菌性能方面表现更优,其中在60 d自然吸湿发霉试验中,Z-WFP的霉菌覆盖率低于10%,结构完整度高于90%,表现出优异的防霉性与耐久性;通过抑霉菌试验进一步确定,坡缕石与纳米ZnO的最佳质量配比为4:1,纳米ZnO改性材料Z-WFP-4兼具优秀的调湿和抑菌性能,适合用作建筑调湿涂料。

关键词:坡缕石复合材料;湿缓冲值;抗菌性能;纳米抗菌剂;协同效应

中图分类号:TU599 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-6717(XXXX)XX-0001-10

Antibacterial modification of palygorskite-based materials and synergistic performance of moisture buffering and antibacterial properties

SHUI Leyao^a, ZHAO Le^{a,b}, XIA Zunsheng^a

(a. School of Building Services Science and Engineering; b. National Key Laboratory of Green Building, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China)

Abstract: Traditional moisture-buffering materials are prone to mold growth under prolonged exposure to warm and humid conditions, posing risks to both human health and building durability. To address this limitation, this study developed four antibacterial moisture-buffering composites by incorporating nano-TiO₂ or ZnO into palygorskite-based (denoted as T-FP, T-WFP, Z-FP and Z-WFP). The synergistic effects of the type of antibacterial agent and the type of fiber on the moisture regulation and antibacterial performance of the material were systematically explored through tests such as moisture-buffering value (MBV), moisture absorption strength and mold coverage, and by using SEM, TEM and other methods to test and analyze the microscopic appearance and physical property parameters of the composite material. Results indicated that nano-zno

收稿日期:2025-12-31

基金项目:国家自然科学基金(51878535)

作者简介:税乐瑶(2002-),男,主要从事坡缕石基调湿材料抑菌性能研究,E-mail:sly2316212776@xauat.edu.cn.

Received: 2025-12-31

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 51878535)

Author brief: SHUI Leyao (2002-), main research interest: antibacterial properties of palygorskite-based moist materials, E-mail: sly2316212776@xauat.edu.cn.

significantly enhanced the comprehensive performance. Compared to the TiO_2 systems, Z-FP and Z-WFP exhibited superior practical MBV (reaching 2.06-2.75 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \%)$) under high humidity) and antibacterial efficacy. Notably, Z-WFP demonstrated less than 10% mold coverage and over 90% structural integrity after a 60-day natural mold incubation test, identifying it as the optimal formulation. Further antibacterial tests determined that the optimal mass ratio of palygorskite to nano-ZnO was 4:1. The nano-zno modified material Z-WP-4 has excellent moisture-regulating and antibacterial properties and is suitable for use as a building moisture-regulating coating.

Keywords: palygorskite composite; moisture buffer value (MBV); antibacterial performance; nano antibacterial agent; synergistic effect

室内空气湿度是影响建筑环境质量与人体健康的关键参数。不适宜的湿度不仅直接关系到人员热舒适感和室内空气品质^[1-2],还会影响围护结构的耐用性^[3],更为微生物(尤其是霉菌)的滋生提供了条件^[4]。在中国高温高湿的南方地区,墙体表面滋生霉菌已成为一个普遍且严峻的问题^[5-7]。霉菌孢子及其代谢产物会污染室内空气,是诱发哮喘、过敏以及肺炎等多种呼吸道疾病的重要风险因子^[5, 8]。目前,主流的机械除湿(如蒸汽压缩式制冷、溶液除湿等)手段虽能有效控湿,但存在能耗高、设备复杂或需要高温再热等问题^[9]。因此,发展能够被动调节室内湿度、降低建筑能耗的调湿材料,已成为建筑环境领域的重要研究方向之一^[4, 10-11]。然而,传统多孔调湿材料在高效吸湿的同时,其内部孔隙结构中易蓄积水分,长期处于高湿环境中时会为霉菌的生长提供“温床”^[12]。因而限制了此类材料在湿热地区的推广应用。为解决这一矛盾,研发兼具高效调湿与长效抑菌功能的复合材料,已成为突破当前技术瓶颈的关键。

近年来,学者开始在调湿基材中引入抗菌组分以赋予其抑菌性能。例如,胡明玉等^[12-13]通过在泥炭藓/硅藻土复合材料中掺入纳米 MgO 等,显著提升了其对黄曲霉等多种霉菌的抑制作用;卢君等^[14]则在涂料中加入纳米 TiO_2 和 ZnO ,制备出具有防霉功能的涂层;张崇森等^[15]将 TiO_2 与 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在碱性条件下充分混合制备了 TiO_2/ZnO 复合材料,4 h 后材料除菌率高达 99.9% 以上;陈一凡等^[16]利用水热法制备了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料,其在 UVA 紫外光下杀菌率达到 92.7%。这些研究表明,添加无机纳米抗菌剂(如 TiO_2 、 ZnO 、 MgO)是提升调湿材料抑菌性能的有效途径。冯琳等^[17]研发的坡缕石基亚麻纤维(FP)与坡缕石基木质纤维(WFP)材料已展现出优良的调湿潜力,但尚未赋予其抗菌功能。

尽管抑菌型调湿材料的研究已取得初步进展,但目前的研究多集中于硅藻土、沸石等体系,对坡

缕石这一高性能调湿基材与纳米抗菌剂复合的研究尚不充分;而且,对于不同纳米抗菌剂(如 TiO_2 与 ZnO)在相同基材中的性能对比、及其与不同植物纤维(亚麻与木质)协同效应的系统性研究较为缺乏;此外,复合材料的抗菌机理,以及抗菌剂添加对材料核心调湿性能与力学性能的影响机制仍需深入探讨。笔者以冯琳等^[17]研发的坡缕石基亚麻纤维(FP)和木质纤维(WFP)材料为对象,分别系统地引入纳米 TiO_2 、 ZnO 两种无机抗菌剂,制备 4 种抑菌型坡缕石基调湿材料(T-FP、T-WFP、Z-FP、Z-WFP),旨在依据 ISO 12571:2021^[18]和 ASTM C1498-04a(2023)^[19],测试其湿缓冲值等核心调湿性能,并通过自然吸湿发霉试验与接种抑霉菌试验,综合评价其抑菌效能与耐久性,结合孔隙结构分析,探讨材料组成-微观结构-调湿抑菌性能之间的构效关系。

1 试验

1.1 样品制备

试验所用原材料包括调湿基体材料、纤维增强相与抗菌功能相。坡缕石(P308)与石膏(ZT303)作为主要基体与黏结相,购于河北德航矿产品有限公司,其主要化学成分分别为 $(\text{Mg}, \text{Al})_5[(\text{OH})_2(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,分别呈白色和淡红色粉末状。增强纤维选用亚麻纤维(Y-500)和木质纤维(H-1000),购于石家庄市创盛建材科技公司,二者分别取自亚麻的茎叶部分和可再生木材,其中木质纤维纯度不小于 99%。因更小的亚麻纤维碎片其吸湿能力更强且更易与其他材料充分混合成型^[20],力学强度更高,故使用 1000A 型多功能粉碎机将亚麻纤维研磨至 0.1~0.5 mm,以增强其分散性和混合均匀性。抗菌功能相为纳米 TiO_2 (粒径约为 20 nm)与纳米 ZnO (粒径 30~50 nm)。图 1 和图 2 分别给出上述 6 种原材料的实物照片与 SEM 微观形貌(采用德国 ZEISS Sigma 300 型扫描电子显微镜(SEM)观察)。

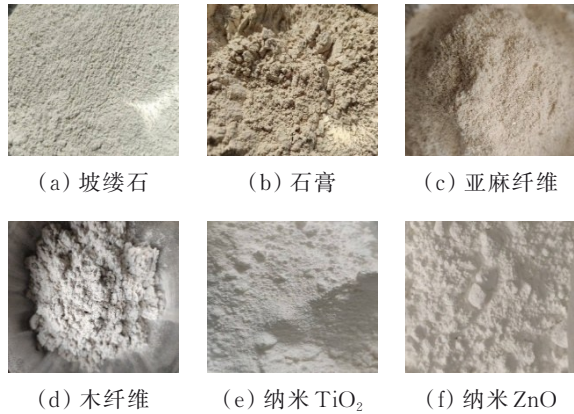


图 1 6种原材料的实物照片

Fig.1 Pictures of six raw material physical specimens

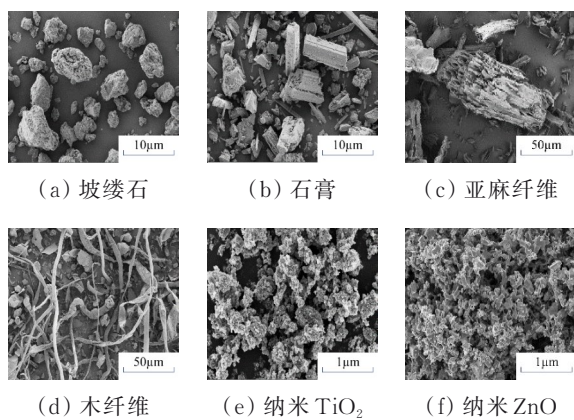


图 2 6种原材料的SEM照片

Fig.2 SEM images of six raw materials

采用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪 (DLS) 获得原材料的粒径分布,采用全自动比表面积及孔隙度分析仪 (BET, 误差 < 0.12%) 测定原材料的孔径,结果如表 1 和表 2 所示。

表 1 两种基体材料的粒径分布

Table 1 Particle size distributions of the two matrix materials

材料	材料粒径分布 / %					
	0~10 μm	10~20 μm	20~30 μm	30~40 μm	40~50 μm	50~60 μm
坡缕石	24	45	17	8	0	6
石膏	38.5	39	11	6.5	5	0

表 2 6种原材料的孔径

Table 2 Pore diameters of the six raw materials

材料	平均孔径/nm	最小孔径/nm
坡缕石	9.717	3.954
石膏	9.040	4.154
亚麻纤维	14.482	1.803
木纤维	33.566	4.155
纳米 TiO ₂	15.660	0.744
纳米 ZnO	16.622	0.779

纳米 TiO₂ 与纳米 ZnO 的粒径分布见图 3。由图 3 可见,纳米 TiO₂ 的粒径主要分布在 140~400 nm 之间,最大粒径 396.06 nm,最小粒径 141.77 nm,平均粒径 239.1 nm,其中粒径在 190~295 nm 之间占 77%;纳米 ZnO 的粒径主要分布在 190~460 nm 之间,最大粒径 458.66 nm,最小粒径 190.14 nm,平均粒径 304.6 nm,其中粒径在 255~341 nm 之间占 74%。

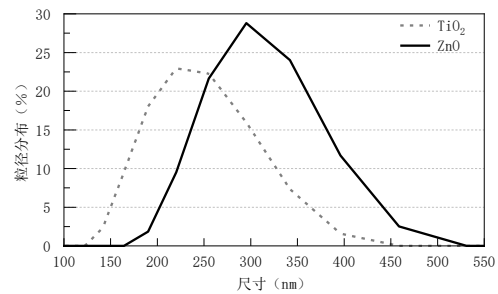


图 3 两种抗菌原材料的粒径分布图

Fig.3 The particle size distribution diagrams of two antibacterial raw materials

结合冯琳等^[17]与胡明玉等^[12-13, 21]的研究结果,将几种原材料按照石膏:坡缕石:亚麻纤维/木质纤维:纳米 TiO₂/纳米 ZnO=44%:40%:4%:12% 的质量配比混合,使用旋转浆式搅拌机(电机转速 35 000 r/min)充分搅拌使纤维相与抗菌材料均匀分布在复合材料中,按照 ISO 12571:2021^[18]的要求制成 4 种直径 12 cm、厚度 2.5 cm 的圆饼状试块,分别记为 T-FP/T-WFP 和 Z-FP/Z-WFP。

1.2 调湿试验

为了评价材料的湿缓冲性能,通过动态试验法^[22-24]测量 4 种试块的实际湿缓冲值。首先,将自然干燥后的试块放入 105 °C 的恒温干燥箱中烘干 48 h,随后依照 ISO 24353:2008^[25]将其取出并放入密封箱中进行吸湿预处理,直至吸湿达到平衡,即试块质量稳定后,仅保留试块一个底面作为吸放湿面,其余表面均用锡箔纸密封。每隔 12 h 交替置于相对湿度分别为 54%/75% 和 75%/95% 的密封箱(采用饱和盐溶液控制相对湿度,对应关系见表 3,预处理的相对湿度选用阶跃变化的中间值),并将密封箱置于恒温箱((23±1)°C)内,试验持续 7 d。记录各试块质量变化,并依据式(1)计算试块的实际湿缓冲值 η_{pra} 。

$$\eta_{pra} = \frac{\Delta m}{S \cdot \Delta \varphi} \quad (1)$$

式中: η_{pra} 为材料实际湿缓冲值, g/(m²·%); Δm 为试块质量变化, g; S 为试块上表面积, m²; $\Delta \varphi$ 为相对湿

度的阶跃变化量值, %。

表3 饱和盐溶液与相对湿度对应表

Table 3 Saturated salt solutions and corresponding relative humidity

饱和盐溶液	相对湿度/%	误差/%
NaBr	53.49	±0.22
KI	68.86	±0.24
NaCl	75.36	±0.13
KCl	84.65	±0.27
K ₂ SO ₄	97.42	±0.47

当所测得的实际湿缓冲值 η_{pr} 大于2时, 可以认为负载抗菌材料对原坡缕石基调湿材料缓湿能力影响不大, 抑菌型复合调湿材料依然具备优秀的调湿能力。

1.3 自然吸湿发霉试验

基于霉菌生长的临界条件模型^[26-27], 利用电热密闭恒温箱设定其中的温度为 $(27 \pm 1)^\circ\text{C}$, 相对湿度大于85%, 将4种试块放入其中, 进行为期60d的自然吸湿发霉试验。每日观察并记录试块表面的霉菌生长情况, 同时拍摄照片记录。试块完整度 W (%)按式(2)计算, 即仍未开裂表面占总表面的百分比; 霉菌覆盖率 P (%)按式(3)计算, 以表征试块表面长霉程度^[28-29], 作为评价材料抑菌性能的依据。依照《漆膜耐霉菌性测定法》(GB/T 1741—2020)对材料的长霉程度进行分级(见表4), 以分析不同材料组成对霉菌生长的影响。

$$W = \frac{S_1}{S} \times 100\% \quad (2)$$

$$P = \frac{S_2}{S} \times 100\% \quad (3)$$

式中: S_1 为未开裂表面的面积, m^2 ; S_2 为被霉菌覆盖的试块表面面积, m^2 。

表4 材料长霉程度评定表

Table 4 Evaluation form of material mold growth

等级	霉菌生长程度
0	无明显生长
1	肉眼看不到或很难看到长霉, 但在显微镜下可见到少量长霉
2	肉眼看不到长霉, 显微镜下观察到几个局部霉菌生长菌落
3	肉眼明显看到长霉, 在样品表面的覆盖面积为0%~10%
4	肉眼明显看到长霉, 在样品表面的覆盖面积为10%~50%
5	肉眼明显看到长霉, 在样品表面的覆盖面积目视大于50%
6	生长密集, 覆盖率约100%

1.4 抑霉菌试验

通过试验确定最优材料后, 进一步通过抑霉菌试验确定抗菌材料的最佳掺量。按表5中原材料配比制备试块, 以未掺加抗菌材料的原试块作为对照组。试验组及对照组均设置3个平行试样, 分别记

为A、B、C组。参照标准《漆膜耐霉菌性测定法》(GB/T 1741—2020)表3中优势菌种, 结合中国南方湿热地区室内壁面常见菌种, 选择滋生最广泛的枝孢霉菌作为试验菌种, 采用悬挂法培养, 将菌悬液(枝孢霉菌浓度为 1.0×10^6 cfu/mL, 购自上海保藏微生物中心)接种到试块表面。接种前, 对仪器完成灭菌后, 使用移液枪(TopPette手动单道可调式移液枪 100~1 000 μL)将1 mL左右菌悬液分别接种于每个试样表面, 并用涂抹棒涂抹均匀, 在室温下晾干10~30 min, 然后将各试样置于密封盒中, 后续28 d观察各试样上表面的霉菌生长情况, 并通过式(4)计算其霉菌覆盖率, 采用霉菌孢子萌发时间 t (d) 和霉菌覆盖率 P (%)来评价试样的抑菌效果。

$$P = \frac{\sum_{i=1}^3 S_2}{3 \times S} \times 100\% \quad (4)$$

式中: $i=1, 2, 3$ 分别代表组别A、B、C。

表5 抑霉菌试验原材料配比

Table 5 The proportion of raw materials for the anti-mold test

组别	坡缕石含量/g	抗菌材料掺量/g	材料配比
X-2	90	45	2:1
X-3	90	30	3:1
X-4	90	22.5	4:1
X-5	90	18	5:1
对照组 X-1	90	0	

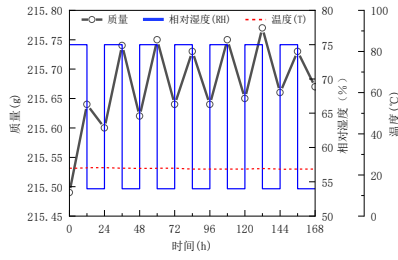
注: 表中“X”指最终确定的材料类型。

2 结果与讨论

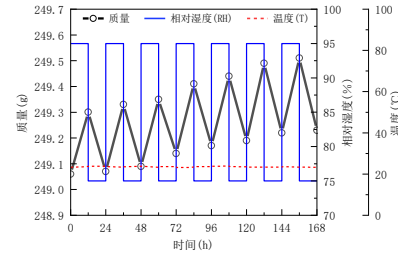
2.1 调湿试验

4种试块在中(54/75%RH)、高(75/95%RH)湿度区间的吸放湿曲线如图4及图5所示。在中湿度区间, T-FP、T-WFP、Z-FP和Z-WFP的总吸湿量依次为16.73、16.94、15.93、16.06 g; 在高湿度区间, 则分别达到24.15、18.89、21.89、19.08 g。整体而言, 在高湿度区间的吸湿量明显高于中湿度区间, 表明材料的吸放湿量受所处环境湿度影响, 且与其初始含湿量有关。而且, 各周期内4种试块的吸湿量均大于放湿量, 吸放湿曲线总体呈上升趋势, 说明材料整体处于持续吸湿状态, 表现出良好的储湿能力。

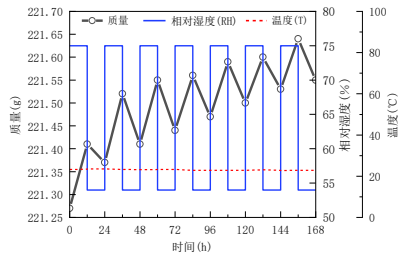
图6所示为4种试块的实际湿缓冲值。在中湿度区间, 它们的实际湿缓冲值依次为1.96、2.60、1.61和2.17 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \%)$; 在高湿度区间, 则分别为2.21、2.75、2.06和2.44 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \%)$ 。图6还显示, T-FP与T-WFP在中、高湿度下的调湿性能分别为



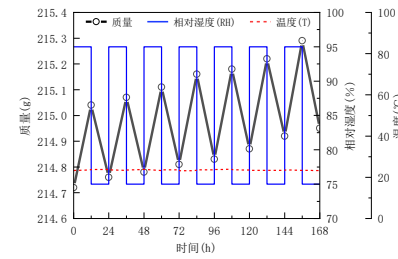
(a) T-FP 质量变化



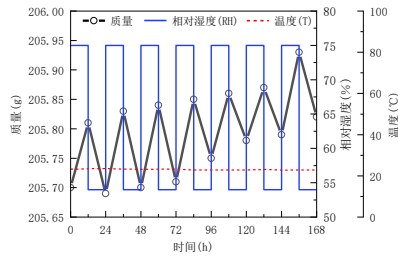
(a) T-FP 质量变化



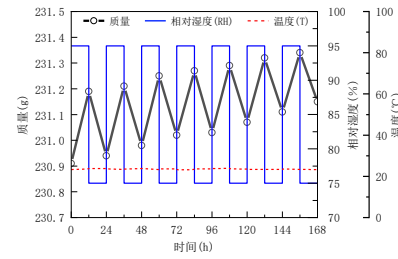
(b) T-WFP 质量变化



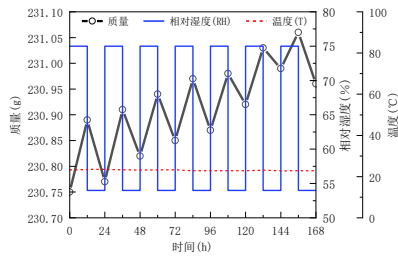
(b) T-WFP 质量变化



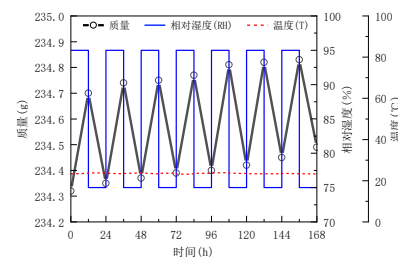
(c) Z-FP 质量变化



(c) Z-FP 质量变化



(d) Z-WFP 质量变化



(d) Z-WFP 质量变化

图 4 中湿度水平调湿试验中试块质量动态变化曲线

Fig.4 The dynamic variation curves of the test block mass in the medium humidity level humidity regulation test

图 5 高湿度水平调湿试验中试块质量动态变化曲线

Fig.5 The dynamic variation curves of the test block mass in the high humidity level humidity regulation test

良好和接近优秀,而Z-FP与Z-WFP在两个湿度区间均表现优秀。与冯琳等^[17]报道的FP和WFP的实际湿缓冲值(分别为2.83和3.11)相比,加入抗菌材料后所有抑菌型复合调湿材料的实际湿缓冲值均有不同幅度的降低。然而,与T-FP和T-WFP相比,Z-FP与Z-WFP的下降幅度较小,且调湿性能仍保持优秀等级,说明纳米ZnO的加入对材料的调湿性能影响相对较小。因此,重点对Z-FP和Z-WFP进行抑菌性能研究。

2.2 自然吸湿发霉试验

4种试块的自然吸湿发霉试验结果如图7(a)所示,试验进行至第17天和第21天,对照组试块FP

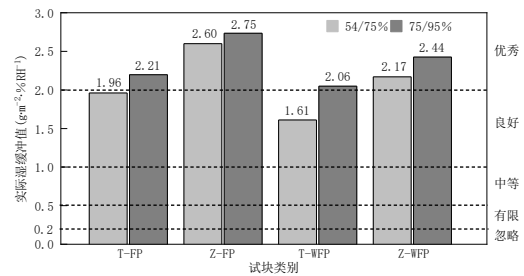
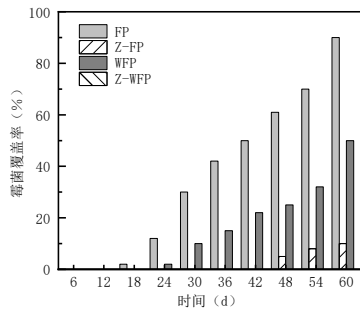


图 6 不同试块的实际湿缓冲值及调湿性能等级

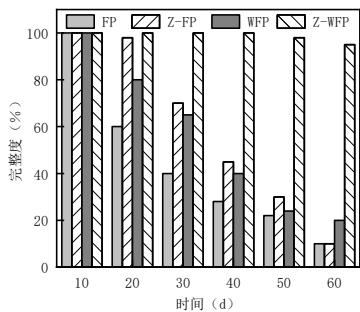
Fig.6 Actual moisture buffer values of various test specimens and grade of moisture buffering performance

和WFP表面开始出现霉菌,试块Z-FP在试验第48天才开始生长霉菌,而Z-WFP在整个试验周期内均

未发霉。参照表4所示长霉程度分级,Z-WFP为0级,Z-FP为2级,而FP与WFP分别为6级和5级,表明加入纳米ZnO后增强了调湿材料的抑菌能力。同时,试块在高湿环境中的完整度如图7(b)所示,试验结束时,Z-WFP的完整度高达90%,显著优于其他试块(FP、WFP、Z-FP的完整度分别为10%、10%、20%),说明在坡缕石基材料中加入纳米ZnO后,不仅提升了抑菌性能,还显著增强了材料的机械完整性,显著提高其吸湿强度,其中Z-WFP的表现最优。



(a) 霉菌覆盖率



(b) 试块完整度

图7 不同试块的吸湿发霉记录

Fig.7 Records of moisture absorption and mold growth of different test specimens

2.3 抑霉菌试验

基于试验结果,确定表5中“X”对应的材料为Z-WFP,继而通过抑霉菌试验进一步探究纳米ZnO的最佳掺量,第28天时各试块表面霉菌生长情况如图8所示。为了保证试验结果的准确,使用场发射透射电子显微镜(Talos F200X TEM)对试块表面的霉菌类型进行鉴定,结果如图9所示。可以确定产生的菌种为枝孢霉(图9(a)),且在适宜的环境中霉菌快速生长并已繁殖有霉菌孢子(图9(b)),而在Z-WFP-4未发霉部分只能观察到基体材料(图9(c)和图9(d)),并未发现有霉菌,说明纳米ZnO作用于所接种的霉菌而使其失活,未能进行生长繁殖,该结果也进一步证实适宜浓度的纳米ZnO具有良好的抑菌作用。



(a) A-28



(b) B-28

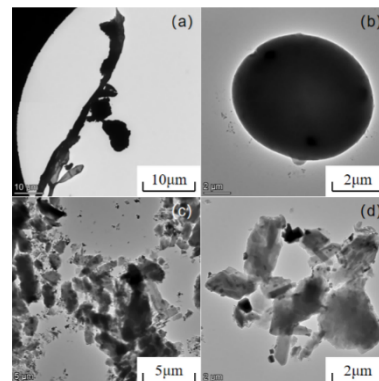


(c) C-28

注:图中试块左上为Z-WFP-5,中上为Z-WFP-1,右上为Z-WFP-4,左下为Z-WFP-3,右下为Z-WFP-2。

图8 不同组试块的吸湿发霉结果

Fig.8 The results of moisture absorption and mold growth of different groups of test blocks



注:(a)、(b)为对照组,(c)、(d)为Z-WFP-4未发霉部分。

图9 试块表面的TEM图

Fig.9 TEM image of the surface of the test block

霉菌覆盖率的逐日变化情况如图10所示。在接种枝孢霉菌悬液后,试验周期内所有试块均不同程度地生长了霉菌。在试验进行至第7天时,C组的对照试块(Z-WFP-1)开始长霉,A、B两组试块Z-WFP-1也在第9天出现霉斑,表明所购置的枝孢霉菌悬液中霉菌活性充足且试验环境符合要求。随后,试验组中部分试块表面也相继出现霉菌:第14天,3组平行试块中的Z-WFP-5与Z-WFP-3均开始滋生霉菌;第16天,A、C两组Z-WFP-4出现霉斑,此时仅B组Z-WFP-4和Z-WFP-2尚未长霉。至第21天,大部分试块表面已形成明显菌落。直至试验

进行至最后一天, A 组试块霉菌覆盖率分别为 100%、50%、70%、30%、90% (试块顺序分别为 Z-WFP-1、Z-WFP-2、Z-WFP-3、Z-WFP-4、Z-WFP-5 下文相同); B 组分别为 100%、20%、50%、20%、80%; C 组分别为 100%、80%、90%、40%、90%, 根据式(4)综合得出霉菌覆盖率分别为 100%、50%、70%、30%、85%。依据《漆膜耐霉菌性测定法》(GB/T 1741—2020)分级标准(表 4)得到 5 种试块的抑菌性能等级分别为 6 级、4 级、5 级、4 级和 5 级, 表明加入纳米 ZnO 显著提升了坡缕石基材料的抑菌性能。尽管 Z-WFP-2 与 Z-WFP-4 的等级均为 4 级, 但前者的霉菌覆盖率为 50%, 而后者的仅为 30%, 说明 Z-WFP-4 的抑菌效果更优, 对应纳米 ZnO 与坡缕石的最佳配比为 1:4。

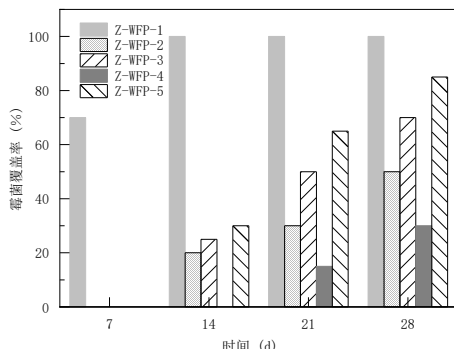


图 10 5 种试块的霉菌覆盖率变化

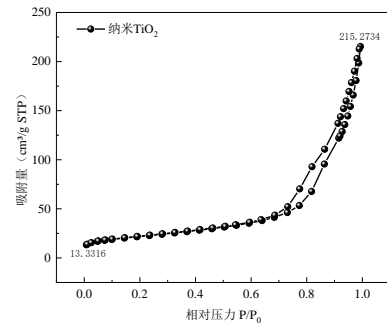
Fig.10 The changes in mold coverage of the five test blocks

2.4 复合材料的调湿及抑菌机理研究

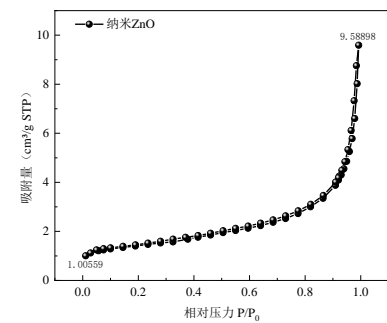
2.4.1 纳米 TiO₂ 与纳米 ZnO 调湿性能对比

由 BET 分析得到两种抗菌材料的氮气低温吸脱附曲线, 如图 11 所示。由图 11 可知, 两种抗菌材料的等温吸附曲线均为 IV(a) 型, 表明两种材料的滞后回环较小, 吸附量最大。纳米 TiO₂ 介孔区域孔径主要集中在 8.5~10.3 nm 范围内, 而纳米 ZnO 则主要集中在 65~96 nm 范围内。纳米 TiO₂ 的滞后回环为 H2(b) 型, 表明其具有复杂的孔结构, 可能包括典型的“墨水瓶”孔、孔径分布不均的管形孔和密集堆积的球形间隙孔等, 故不会由于孔径较窄而发生堵塞现象或者因空穴效应而产生挥发现象; 而纳米 ZnO 的滞后回环为 H3 型, 表明其孔结构很不规整, 没有明显的饱和吸附平台, 其孔洞包括平板狭缝结构、裂缝和楔形结构, 在较高相对压力下没有表现出吸附饱和, 且比纳米 TiO₂ 的孔径更大(表 2), 孔隙大就不容易因毛细冷凝而堵塞进而发生吸附滞后现象, 说明毛细冷凝对纳米 ZnO 明显比对纳米 TiO₂ 的影响小, 使得纳米 ZnO 具有更小的滞后回环, 能在环境湿度发生变化时更快地响应并起

到缓冲作用。这是试块 Z-FP/Z-WFP 相比于试块 T-FP/T-WFP, 其实际湿缓冲值减小幅度更小的一个重要原因。



(a) 纳米 TiO₂



(b) 纳米 ZnO

图 11 两种材料的低温吸脱附曲线

Fig.11 The low-temperature adsorption and desorption curves of the two materials

2.4.2 纳米 ZnO 的抑菌机制

复合调湿材料 Z-FP 与 Z-WFP 主要基于纳米 ZnO 的如下双重作用抑菌。

1) 离子释放机制^[15]: 无机抗菌剂 ZnO 在接触细菌等微生物时会缓慢释放锌离子 Zn²⁺, 锌离子具有氧化还原性, 能与霉菌细胞膜上的羧基、羟基等官能团反应, 破坏霉菌细胞结构使其失活进而获得杀菌的效果。而且, Zn²⁺ 在杀灭细菌后, 从细胞中重新可以游离出来, 实现持续杀菌。

2) 光催化机制^[30]: 在太阳光尤其是紫外光激发下, 纳米 ZnO 能不断释放出空穴 h⁺ 和光生电子 e⁻。h⁺ 将使 H₂O 氧化为氢离子(H⁺)和羟基(•OH)基团, e⁻ 将空气中的 O₂ 还原为超氧阴离子(•O₂⁻)。这两种活性氧自由基(•OH)和(•O₂⁻)具有强氧化性, 可攻击生物大分子, 如脂类、蛋白质、酶类以及核酸等, 直接损害或通过氧化链式反应而损伤性破坏生物细胞结构, 且能在彻底杀死细菌的同时分解细菌代谢出的有毒复合物, 持续、长久地发挥抗菌性能。而且, 由于纳米 ZnO 是从本质上致微生物于死地, 长期使用也不会使微生物产生抗药性。

2.4.3 孔隙结构与调湿-抑菌协同作用

为探究材料的吸湿能力、抑菌性能与材料内部结构的关联性,采用高性能全自动压汞仪(Micromeritics AutoPore IV 9510)测试4种试块的孔隙率与骨架密度等结构特征参数,结果如表6所示。并采用聚焦离子束扫描电子显微镜(Helios 5 UC FIB-SEM)观察材料的微观结构,结果如图12所示。对比可知,掺入的纳米ZnO以附着的形式结合于原材料表面,改变了原材料的表面形貌,絮状结构增多且堆积更密集,进而增加了孔隙数量,试块Z-FP与Z-WFP的孔隙率均高于FP与WFP(表6)。而孔隙率对材料的调湿性能与霉变倾向具有重要影响^[6, 22]:一方面,较高的孔隙率有利于水分吸附与扩散,因此Z-FP与Z-WFP在添加纳米ZnO后仍保持较高的实际湿缓冲值;另一方面,孔隙率过大通常有利于霉菌孢子附着,且毛细作用会使水分滞留,从而增加发霉风险,尤其在孔隙多为封闭性或连通性差时,更为明显。然而,试验结果显示,尽管Z-FP与Z-WFP的孔隙率较大,其表面霉变程度却显著低于FP与WFP。这说明纳米ZnO的添加在提升材料孔隙率的同时,赋予了其显著的抑菌能力,抵消了高孔隙率所带来的霉变风险,体现出该复合材料在调湿与抑菌方面表现出良好的协同性。

表6 四种试块的孔隙率及骨架密度测量值

Table 6 The measured values of porosity and skeleton density of four types of test blocks

试块类型	FP	Z-FP	WFP	Z-WFP
骨架密度/ kg/m^3	1 371.2	2 250.2	1 294.7	2 586.6
孔隙率/%	42.144	56.623	45.717	57.679

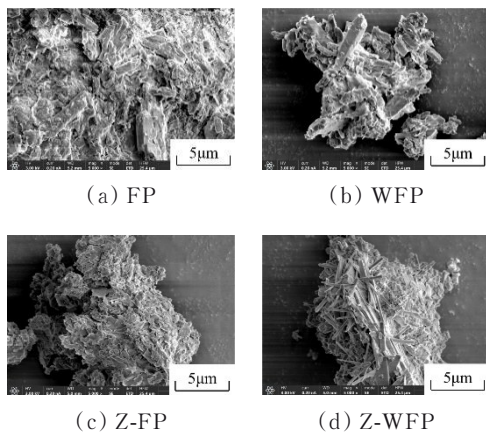


图12 自然吸湿发霉试验试块的微观结构图

Fig.12 Microscopic structure diagram of the test block for natural moisture absorption and mold growth

表6数据显示,Z-FP与Z-WFP的骨架密度显著大于FP与WFP。材料开裂受多种因素影响,如

材料本身性质、制备工艺及使用环境等。试验中所有试块采用相同的工艺制备,并在一致的温湿度条件下测试,因此,试块间的开裂行为差异主要源于材料本身的性质差异。一般而言,骨架密度大的材料内部结构更为致密,在吸湿过程中更能抵抗由水分入侵引起的应力,从而抵制变形和开裂。反之,骨架密度低材料则更易因吸湿而产生裂缝。相同吸湿条件下密度越小的材料形成裂缝时所需的时间越短。4种试块的骨架密度依次为: $Z-WFP > Z-FP > WFP > FP$,与此相应,它们在相同高湿环境下的开裂程度应依次增加,完整度依次降低,该趋势与图7(b)所示的试验结果吻合。

图13展示了抑霉菌试验中5种不同纳米ZnO掺量的Z-WFP试块的SEM结果。可以看出纳米ZnO掺入显著改变了原材料的表面形貌:石膏的晶状结构与木纤维的光滑杆状结构均转变为多孔絮状结构。随着纳米ZnO掺量的增加,表面改性程度逐渐提高,絮状结构增多,材料的比表面积和孔隙率相应增大。然而,过高的孔隙率通常有利于霉菌孢子附着,且通过毛细作用滞留水分,从而增加发霉风险。这就解释了为何随着纳米ZnO掺量的增加,材料的抑菌性能呈现先增强后减弱的趋势。综合抑霉菌试验结果可知,当纳米ZnO与坡缕石的质量配比为1:4时,材料在保持优秀调湿性能的同时,可避免因孔隙率过高而导致的霉菌滋生风险,实现调湿与抑菌性能的最佳平衡。

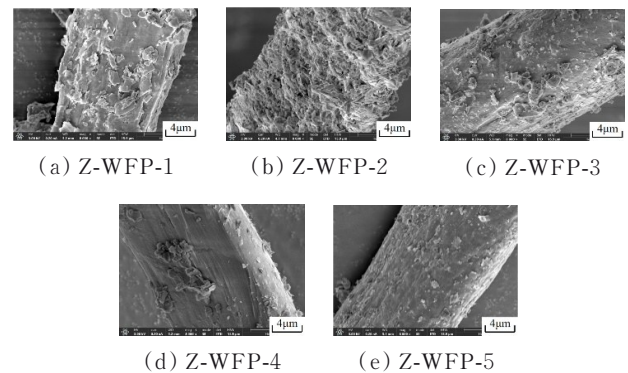


图13 不同ZnO掺入量的Z-WFP试块的微观结构图

Fig.13 Microscopic structure diagrams of Z-WFP test blocks with different ZnO incorporation amounts

3 结论

通过对T-FP、T-WFP、Z-FP和Z-WFP四种抑菌型坡缕石基调湿材料的制备与性能测试,系统比较了 TiO_2 与ZnO在坡缕石基材料中的协同效应,得出以下主要结论:

1) 纳米ZnO的引入显著改善了复合材料的综

合性能。与添加纳米 TiO₂的材料相比,Z-FP 和 Z-WFP 表现出更高的实际湿缓冲值,其在中/高湿度环境下均保持优秀的调湿性能,说明对于坡缕石基材料纳米 ZnO 是更为适配的改性剂。

2)添加纳米 ZnO 不仅提高了复合材料的孔隙率和骨架密度,还赋予其优异的抑菌性能。在 60 d 自然吸湿发霉试验中,试块 Z-WFP 表面未见霉菌生长(为 0 级),同时其骨架密度的增大显著增强了材料的抗开裂能力;在相同吸湿条件下,试块 Z-FP、Z-WFP 比 FP、WFP 表现出更高的结构完整性。

3)综合调湿、力学与抑菌 3 项性能,Z-WFP 在 4 种材料中表现最均衡,具备作为墙体吸湿涂料的应用潜力。通过抑霉菌试验进一步确定,坡缕石与纳米 ZnO 的最佳质量配比为 4:1。该配比下材料在保持高湿缓冲能力的同时,具有最优的抑菌效果。

参考文献

- [1] Hou J, Sun Y X, Dai X L, et al. Associations of indoor carbon dioxide concentrations, air temperature, and humidity with perceived air quality and sick building syndrome symptoms in Chinese homes[J]. *Indoor Air*, 2021, 31(4): 1018-1028.
- [2] Okafor M U, Awuzie B O, Otasowie K, et al. Evaluation of indoor thermal comfort conditions of residential traditional and modern buildings in a warm-humid climate [J]. *Sustainability*, 2022, 14(19): 12138.
- [3] Yurin O, Mammadov N, Semko P, et al. Analysis of the humidity condition of wall enclosing structures of cooling warehouses and possible ways to improve it[M]// *Proceedings of the 3rd International Conference on Building Innovations*. ChamSpringer International Publishing, 2021: 439-448.
- [4] 王倩,魏太兵,李华伟,等.调湿材料应用的研究现状及进展[J]. *武夷学院学报*, 2023, 42(6): 15-18.
Wang Q, Wei T B, Li H W, et al. Application research and development of humidity control materials[J]. *Journal of Wuyi University*, 2023, 42(6): 15-18. (in Chinese)
- [5] 姜雨含,胡锦涛,胡家铖,等.夏热冬冷地区建筑墙体霉菌滋生风险研究[J]. *制冷*, 2024, 43(3): 59-62.
Jiang Y H, Hu J H, Hu J C, et al. Study on the risk of mold growth in building walls in hot-summer and cold-winter zone[J]. *Refrigeration*, 2024, 43(3): 59-62. (in Chinese)
- [6] Chen G J, Luo Q H, Guo X G, et al. Study on mould germination risk in hygroscopic building wall[J]. *Procedia Engineering*, 2017, 205: 2712-2719.
- [7] Zhang H L, Zhang H, Arens E, et al. A study of the inhibitory effect and mechanism of airflow regarding mould on building surfaces[J]. *Frontiers of Architectural Research*, 2024, 13(5): 1067-1078.
- [8] 金玲,张洪玲,刘胜宇,等.岭南农宅围护结构表面优势霉菌的生长特性实验研究[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2025, 47(3): 229-241.
Jin L, Zhang H L, Liu S Y, et al. Experimental study on the growth characteristics of dominant mold on the surface of farmhouse envelope in Lingnan[J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2025, 47(3): 229-241. (in Chinese)
- [9] 张雨虹,宋永兴,张林华.辐射供冷位置对室内热舒适和能耗的影响分析[J]. *山东建筑大学学报*, 2024, 39(1): 57-63.
Zhang Y H, Song Y X, Zhang L H. Analysis of radiation cooling position impact on indoor thermal comfort and energy consumption[J]. *Journal of Shandong Jianzhu University*, 2024, 39(1): 57-63. (in Chinese)
- [10] 郑旭,袁丽婷.复合调湿材料的研究现状及最新进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(4): 1378-1388.
Zheng X, Yuan L T. Recent progress on composite humidity control materials[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(4): 1378-1388. (in Chinese)
- [11] 胡明玉,付超,吴琼,等.海泡石黏土建筑调湿材料的性能及机理研究[J]. *建筑材料学报*, 2018, 21(3): 408-413, 432.
Hu M Y, Fu C, Wu Q, et al. Properties of sepiolite clay as humidity-controlling building materials and its humidity controlling mechanism[J]. *Journal of Building Materials*, 2018, 21(3): 408-413, 432. (in Chinese)
- [12] 胡明玉,王红英,刘子航,等.抑霉菌泥炭藓/硅藻土复合调湿材料的研究[J]. *材料导报*, 2020, 34(14): 14051-14056.
Hu M Y, Wang H Y, Liu Z H, et al. Study on mold-inhibiting sphagnum/diatomite composite humidity-controlling materials[J]. *Materials Review*, 2020, 34(14): 14051-14056. (in Chinese)
- [13] 胡明玉,鄢升,胡裕倩.基于泥炭藓/硅藻土复合调湿材料的抑霉菌改性研究[J]. *功能材料*, 2021, 52(12): 12048-12054.
Hu M Y, Yan S, Hu Y Q. Study on mold-inhibiting modification for the sphagnum/diatomite composite humidity-controlling materials[J]. *Journal of Functional Materials*, 2021, 52(12): 12048-12054. (in Chinese)
- [14] 卢君,李玉平,郑廷秀,等.环保型抗菌防霉涂料的研制[J]. *涂料工业*, 2004, 34(6): 28-31.
Lu J, Li Y P, Zheng T X, et al. Development of environmental friendly fungicidal and antibacterial coatings [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2004, 34(6): 28-31. (in Chinese)
- [15] 张崇淼,詹莉莉,赵珊. TiO₂/ZnO 复合材料的制备及其在不同条件下的抗菌性能研究[J]. *功能材料*, 2015,

- 46(12): 12136-12140.
Zhang C M, Zhan L L, Zhao S. Preparation of TiO_2/ZnO composite and its antibacterial activity under different conditions[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(12): 12136-12140. (in Chinese)
- [16] 陈一凡, 唐晓宁, 张彬, 等. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料的制备及其光催化与抗菌性能的研究[J]. 无机材料学报, 2019, 34(12): 1325-1333.
Chen Y F, Tang X N, Zhang B, et al. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composites: preparation and photocatalytic antimicrobial performance[J]. Journal of Inorganic Materials, 2019, 34(12): 1325-1333. (in Chinese)
- [17] 冯琳, 赵蕾, 亓家伟, 等. 两种坡缕石基复合调湿材料的热湿性能测定与比较[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(8): 931-938.
Feng L, Zhao L, Qi J W, et al. Tests and comparison of hygrothermal properties of two kinds of palygorskite-based composite humidity control materials[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(8): 931-938. (in Chinese)
- [18] ISO 12571:2021(en) Hygrothermal performance of building materials and products: Determination of hygroscopic sorption properties[S].
- [19] ASTM C1498-04a(2023) Standard Test Method for Hygroscopic Sorption Isotherms of Building Materials[S].
- [20] Peuhkuri R H. Moisture dynamics in building envelopes [D]. Kongens Lyngby: Technical University of Denmark, 2003.
- [21] 胡明玉, 周侠, 鄢升, 等. 硅藻土/泥炭藓基负载 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ 的光催化调湿性能[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(6): 1234-1241.
Hu M Y, Zhou X, Yan S, et al. Photocatalytic humidity-controlling performance of $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ loaded on diatomite/sphagnum composite[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(6): 1234-1241. (in Chinese)
- [22] 刘奕彪, 秦孟昊. 多孔调湿材料湿缓冲特性的实验研究[J]. 土木建筑与环境工程, 2015(5): 129-134.
Liu Y B, Qin M H. Experimental analysis of the moisture buffering properties of different porous hygroscopic materials[J]. Journal of Civil, Architectural & Environment Engineering, 2015(5): 129-134. (in Chinese)
- [23] 胡景波. 建筑调湿材料湿缓冲能力及其影响因素的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2021.
Hu J B. Study on moisture buffer capacity of building hygroscopic materials and its influencing factors[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2021. (in Chinese)
- [24] Rode C, Peuhkuri R, Lone H, et al. Moisture buffering of building materials[M]. Kongens Lyngby: Technical University of Denmark, 2006.
- [25] ISO 24353:2008 Hygrothermal performance of building materials and products: determination of moisture adsorption/desorption properties in response to humidity variation[S].
- [26] Wang C Y, Mei Y, Wang H Q, et al. A predictive model for the growth diameter of mold under different temperatures and relative humidities in indoor environments [J]. Buildings, 2024, 14(1): 215.
- [27] Fedorik F, Malaska M, Hannila R, et al. Improving the thermal performance of concrete-sandwich envelopes in relation to the moisture behaviour of building structures in boreal conditions[J]. Energy and Buildings, 2015, 107: 226-233.
- [28] Boardman C R, Glass S V, Lepage R. Dose-response simple isopleth for mold (DR SIM): a dynamic mold growth model for moisture risk assessment[J]. Journal of Building Engineering, 2023, 68: 106092.
- [29] Viitanen H, Krus M, Ojanen T, et al. Mold risk classification based on comparative evaluation of two established growth models[J]. Energy Procedia, 2015, 78: 1425-1430.
- [30] 胡明玉, 周侠, 李晔, 等. TiO_2 /硅藻土/泥炭藓复合光催化调湿材料研究[J]. 材料导报, 2021, 35(10): 10036-10041.
Hu M Y, Zhou X, Li Y, et al. Study on TiO_2 /diatomite/sphagnum composite photocatalytic humidity-controlling materials[J]. Materials Review, 2021, 35(10): 10036-10041. (in Chinese)

(编辑 XXX)