

草甘膦锆:干燥方法对微形貌的影响及甲醛吸附行为

李明磊 张月娟 徐庆红*

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室,北京 100029)

摘要: 本文运用扫描电子显微镜、X 射线粉末衍射仪等手段对在不同干燥方法下得到的层状材料草甘膦锆分子聚集体的形貌及其对甲醛吸附性能进行了深入研究,探讨了干燥条件对材料形态的影响以及化合物形态对甲醛吸附不同的内在因素。研究表明:干燥方法不同,所得草甘膦锆的形貌有明显差别,应用超临界干燥技术得到的产物是具有大比表面($445 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和大比孔容($5.32 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)的三维网状结构,应用冷冻干燥技术得到的产物具有介孔结构,而使用喷雾干燥技术得到的产物为微孔与介孔共存微球。在对 4 种不同干燥产物对甲醛吸附性能的研究发现,甲醛分子在不同形态载体上的吸附能力差距很大,超临界干燥得到的草甘膦锆对甲醛吸附最大百分率(被吸附甲醛的质量占吸附组装体的百分含量)达到 7.8%,且甲醛被吸附后热稳定性较好,具有较好的应用前景。

关键词: 草甘膦锆; 干燥技术; 甲醛吸附

中图分类号: O614.41*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)11-2033-08

Zirconium Glyphosate: Drying Effects on Morphologies and Adsorption to Formaldehyde

LI Ming-Lei ZHANG Yue-Juan XU Qing-Hong*

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract: In this paper, Zirconium Glyphosate (ZrGP) was synthesized via refluxing. Photos coming from scanning electronic microscopy show that there are different on structure of the micro-particles of product morphologies by using different dried results. A 3D porous structure with high surface area ($445 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) and larger pore volume ($5.32 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) of ZrGP was obtained by supercritical drying, and mesoporous microsphere of ZrGP was obtained by using freeze-drying and spray-drying methods. Adsorptions to formaldehyde of these microspheres were studied. Results showed a high adsorptive quantum and a high stability was gained on the product of ZrGP that was dried by supercritical drying. These results indicate a fine application foreground on environment.

Key words: zirconium glyphosate; drying methods; formaldehyde adsorption

α -ZrP 是具有比表面大、热稳定性好且机械强度高的层状化合物,其结构具有可设计性和可调节性。由于磷酸锆及其衍生物在多相催化、离子交换、插层化学、色谱分离、燃料电池、光化学等领域^[1-6]的广泛应用而倍受研究者重视。数十年来,在磷酸锆层间引入有机极性分子或生物大分子而制备层柱状材料,并研究该类材料的独特制备方法及其结构

与性质成为该研究领域的热点。因其具有良好的酸性、离子交换、热稳定性、高机械强度、抗辐射性、耐酸性受到催化等领域的广泛关注^[7],尤其近年来有人开始关注其吸附等特性^[8]。

利用有机磷酸锆与氯化氧锆反应制备有机磷酸锆是继制备并研究 α -ZrP 类化合物后兴起的一个重要研究领域,是对纯无机磷酸锆类化合物研究

收稿日期:2010-05-17。收修改稿日期:2010-08-24。

国家自然科学基金(No.50602004)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xuqh@mail.buct.edu.cn, Tel: 010-64425037

第一作者: 李明磊,女,46岁,讲师;研究方向:无机功能材料的合成及性质。

的一个有力补充。自首个有机磷酸锆类化合物在 20 世纪 70 年代被合成出来^[4],这类化合物因其所具有的独特性能而倍受化学家们的广泛关注。例如,通过层间自由空间的大小,可以计算不同极性的有机分子链在层间双层排布的特征^[9],以及这种结构特点对层内外的离子交换能力影响;另外,通过反应而引入层间的、具有特定功能的有机基团,可能对合成的材料的光学性能、催化性能等都具有很大的影响^[10]。

草甘膦($\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NHCH}_2\text{COOH}$)是一种具有特殊结构的有机化合物。在其分子结构当中,一端为磷酸根结构,另一端则为羧基,同时分子链中间具有配位功能的氨基,因此该化合物除了作为除草剂应用以外,还可以用作制备高性能催化剂的原料。近年来,有关草甘膦作为客体分子在层状化合物中的插层研究时见报道。草甘膦作为插层客体分子的功能研究表明,该类组装材料在不同酸碱条件下具有草甘膦缓慢释放特点,这与作为药物分子的高效利用相一致,能够达到数倍于纯草甘膦的药效效果,同时也能起到最大限度地消除该化合物对环境污染问题^[11-12]。

2009 年,本课题组通过草甘膦与氯化氧锆反应制备得到了层状化合物草甘膦锆,研究结果发现,该化合物具有亲、疏水性可调控和强烈的配位性能,可制备疏水材料和高性能的发光材料^[13]。本文对所制备的草甘膦锆浆液在不同干燥条件下所得到的产物进行了深入研究。结果发现,应用不同干燥方法所得到的产物不但形貌上有很大差异,而且产物的微结构也有很大差别。应用超临界干燥技术得到的干燥产物具有大比表面($445\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和大比孔容($5.32\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)的三维网状结构,应用冷冻干燥技术得到的产物具有介孔结构,而使用喷雾干燥技术得到的产物为微球形且比表面积较小。甲醛是一种原生毒物,对人体健康的影响主要是刺激眼部和呼吸道粘膜,产生变态反应,出现免疫功能异常,造成肝、肺损伤,影响中枢神经系统,还可损伤细胞内的遗传物质^[14-15]。为了清除甲醛对人们的危害,国内外科学工作者做了大量的研究,自 20 世纪 50 年代就从甲醛的源头上进行了许多研究和应用^[16-19],国内也有许多甲醛清除制备的报道^[20-21]。超临界干燥产物具有很好的甲醛吸附性能,且这种甲醛的吸附性能随其所处的环境酸碱度及温度的不同而发生变化,具有潜在的应用价值和理论研究价值。本文研

究内容尚未见文献报道。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

磷酸 (85%, A.R.)、氢氟酸 (40%, A.R.)、硫酸 (98%, A.R.)、盐酸 (37%, A.R.) 及无水乙醇 (A.R.) 均系北京化学试剂公司产品;氧氯化锆 (A.R.) 系天津市津科精细化工研究所产品;草甘膦 (A.R.) 来自河北奇峰化工有限公司;乙胺水溶液 (65%~70%, C.P.), 国药集团化学试剂有限公司产品;甲醛溶液 (A.R.), 系济南白云有机化工有限公司产品。

样品的 X 射线粉末衍射谱图 (XRD) 在 X 射线粉末衍射仪 XRD-6000 型 (日本岛津公司) 上得到, 使用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 工作电压为 50 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描的速度 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$; 通过傅立叶红外光谱仪 Vector22 型 (德国 Bruker 公司) 得到测定样品的红外光谱 (FTIR), 样品/KBr, 分辨率 2 cm^{-1} , 扫描范围 $400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$; 样品的比表面和孔径分布、比孔容通过比表面-孔径分布测定仪 AS-1C-VP (美国康塔公司) 分析, 采用氮气为吸附质, 测试样品在 200°C 脱气处理 2 h, 比表面采用多点 BET 法得到, 孔径分布采用脱附支的 BJH 法计算得到; 样品的形貌分析在 Alpha-30A, Akashi-seisakusyo 扫描电子显微镜进行, 工作电压为 15 kV; 用 HCT-2 型热分析仪 (北京恒久科学仪器厂) 对样品的热物理性质进行测试, 测试样品质量小于 10 mg, 升温速率 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 高速离心喷雾干燥机 LPG-5, 转速 $25\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 水蒸发 $5\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, 风量 $15\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$; 冷冻干燥机 FD-1D-50 (北京博医康实验仪器有限公司), 冷冻温度为 -50°C ; SF02 型超临界干燥仪 (法国 SEPAREX 公司), 操作压力: 250 bar, 操作温度: 150°C , 流速: $2.5\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 。应用 Shimadzu ICPS-75000 元素分析仪对样品中的各元素含量进行分析测试。

1.2 实验过程

1.2.1 草甘膦锆的合成

准确称量氧氯化锆 3.03 g 溶解在 31.37 mL 去离子水中配成氧氯化锆水溶液, 准确称量草甘膦 3.18 g 溶于 350 mL 去离子水中配成草甘膦水溶液。将氧氯化锆水溶液滴加到草甘膦水溶液中并持续搅拌、加热回流 6 h 后产物离心分离, 用去离子水洗涤至上层清液呈中性, 得到的凝胶状产物浆液 (控制浆液中水的含量, 使得固含量为 1% 左右)。

1.2.2 草甘膦锆的干燥

普通干燥:70 ℃烘箱中干燥至恒重。

喷雾干燥:采用高速离心喷雾干燥机 LPG-5(转速 25 000 r·min⁻¹,水蒸发 5 kg·h⁻¹,风量 15 m³·h⁻¹)对样品固含量为 1%的 ZrGP 浆液进行喷雾干燥,进料速率 20 mL·min⁻¹。

冷冻干燥:采用冷冻干燥机(型号:FD-1D-50,北京博医康实验仪器有限公司)在-50℃时对样品 ZrGP 浆液进行冷冻干燥。

超临界干燥:合成得到的 ZrGP 凝胶浆液用去离子水洗涤、滤干,用无水乙醇进行溶剂置换制得醇凝胶,然后将醇凝胶放入高压釜内,以无水乙醇作抽取溶剂,在乙醇的超临界状态(262 ℃,7.5 MPa)下,保温 0.5 h,缓慢释放流体,得到 ZrGP 气凝胶,冷却后收集产物。

1.2.3 不同温度下草甘膦锆对甲醛的吸附

在 15 mL 甲醛溶液中加入 0.5 g 经过超临界干燥得到的草甘膦锆,分别在 20、30、40、50、60、70、80、90、100 ℃中搅拌条件下吸附 6 h,然后离心分离固液相,产物用去离子水洗涤数次(洗涤次数大于 3),室温下风干后即得到吸附产物。

1.2.4 不同 pH 条件下草甘膦锆对甲醛的吸附

15 mL 甲醛溶液中加入 0.5 g 超临界干燥草甘膦锆产物,水浴温度控制在 40 ℃,控制溶液的 pH 值在 1.0~8.0 之间,混合体系充分搅拌进行吸附 6 h,然后离心、室温下风干后即可得到吸附产物。

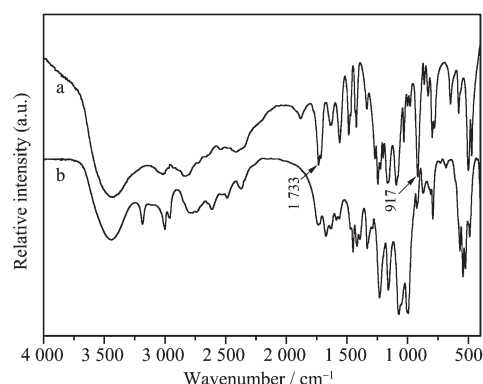
1.2.5 吸附稳定性的测定

取同一样品,每隔一定时间测一次热重,观察所吸附的甲醛的脱附情况以及脱附量随时间的变化规律。

2 结果与讨论

2.1 合成草甘膦锆的结构及组成分析

图 1 为草甘膦(GP)及合成得到的草甘膦锆红外光谱示意图。对于草甘膦来说,其分子中羧基中的 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 吸收位于 1 733 cm⁻¹ 处, $\nu(\text{PO}_3\text{H}_2)$ 吸收在



a: Glyphosate; b: ZrGP

图 1 原料和产物的 FTIR 图

Fig.1 FTIR spectra of the products and the original material

1 159 和 1 094 cm⁻¹ 处表现出来^[10], $\nu(\text{P}-\text{OH})$ 吸收则出现于 917 cm⁻¹ 处^[2],而 1 029 cm⁻¹ 的吸收则来自于 CCNC 骨架震动^[23]。

在所合成的草甘膦锆样品中,917 cm⁻¹ 处的红外吸收消失,说明化合物中不存在 P-OH,表明草甘膦分子中的所有 P-OH 都参与了反应,并和锆原子形成 P-O-Zr 键。草甘膦锆红外光谱中出现了水分子中羟基的红外吸收带(3 300~3 600 cm⁻¹)^[24],说明该合成产物层间含有少量的结构水存在。

各种不同干燥方法得到的草甘膦锆元素组成如表 1 所示。草甘膦锆的理论分子式为 C₆H₁₄N₂O₁₂P₂Zr。离心后自然干燥得到的通过实际分析可计算出草甘膦锆的分子组成为 Zr(O₃PCH₂NHCH₂COOH)₂·1/2H₂O,即一个草甘膦分子结构单位中含有 1/2 个水分子,通过实际分析可计算出喷雾干燥草甘膦锆的分子组成为 Zr(O₃PCH₂NHCH₂COOH)₂·1/5H₂O,即一个草甘膦分子结构单位中含有 1/5 个水分子,冷冻干燥草甘膦锆的分子组成为 Zr(O₃PCH₂NHCH₂COOH)₂·3/4H₂O,即一个草甘膦分子结构单位中含有 3/4 个水分子,超临界干燥草甘膦锆的分子组成为 Zr(O₃PCH₂NHCH₂COOH)₂·1/3H₂O,即一个草甘膦

表 1 ZrGP 中的各元素百分含量

Table 1 Elemental percents in ZrGP (theoretic and experimental percents)

	C	H	N	O	P	Zr
Theoretic	15.69	3.05	6.10	41.83	13.51	19.83
Ordinary drying	15.62	3.19	6.12	42.53	13.19	19.35
Spray-drying	15.55	3.10	6.09	42.14	13.38	19.74
Freeze-drying	15.20	3.31	5.82	43.10	13.13	19.44
Supercritical drying	15.50	3.17	6.00	42.42	13.35	19.56

分子结构单位中含有 $1/3$ 个水分子。

2.2 几种不同干燥方法得到的草甘膦锆形貌分析

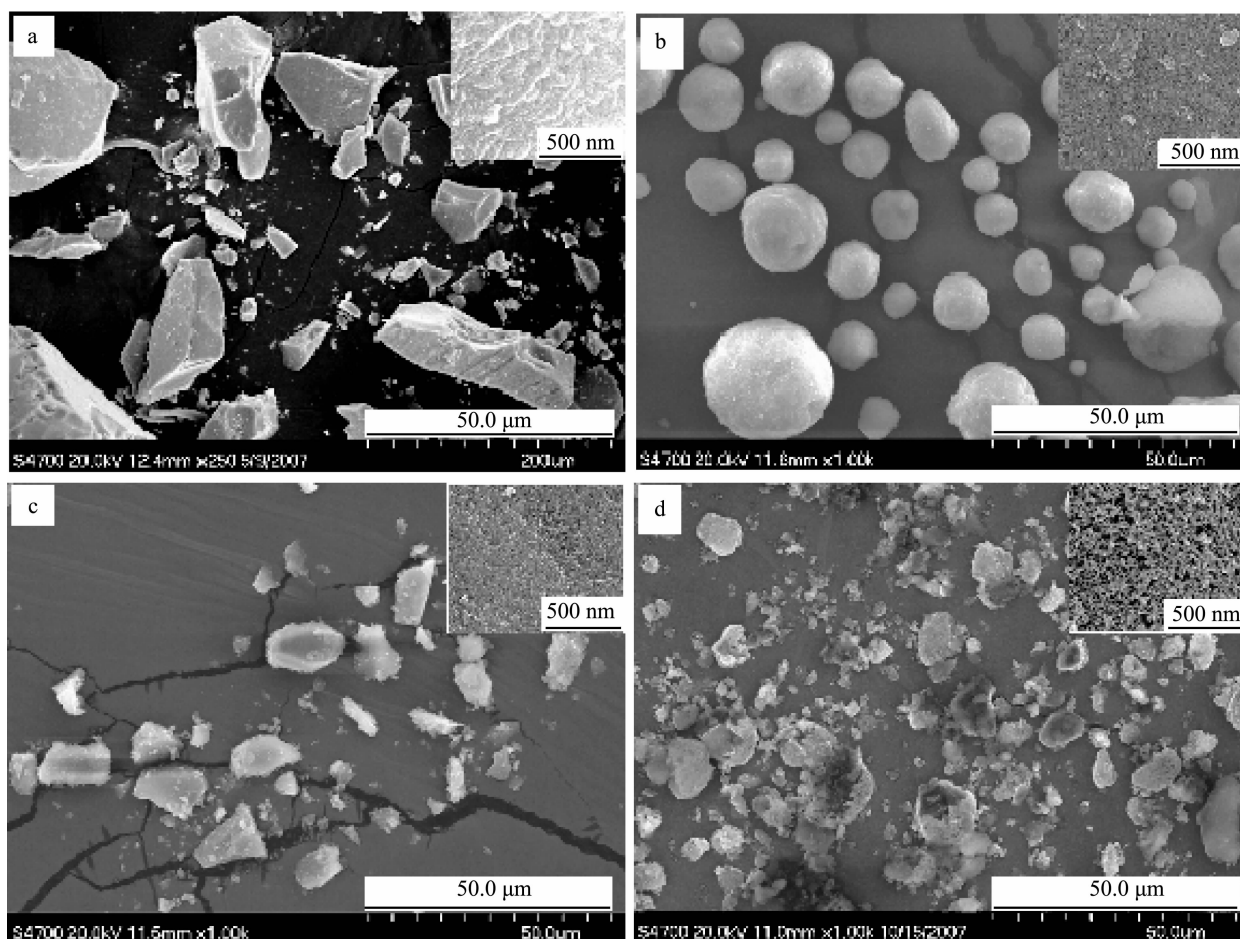
经过回流法制备而得到的草甘膦锆,离心后凝胶浆液通过 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱干燥后,体积发生明显的收缩,得到的样品呈致密的块状(如图 2a 所示)。这是由于在干燥的过程中,存在于凝胶中大量毛细孔道内的水分蒸发后使毛细管内壁形成负压并产生收缩力造成的。扫描电镜照片未发现块状固体中有孔结构的存在。

浆液经过喷雾干燥法处理后得到的 ZrGP 样品形貌呈微球形(如图 2b 所示),微球直径大约在 $10\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ 之间。经过对微球的表面进行照片放大观察后发现,应用该方法所形成的草甘膦锆微球亦形成表面致密结构,这可能是由于喷雾干燥时产物因瞬间干燥而强烈收缩造成的。

样品浆液经过冷冻干燥处理后得到的固体样品较为蓬松,样品微粒表面有大量而细微的孔隙结

构(见图 2c)。这主要是由于在冻结状态下材料的物理结构变化极小,较好地保存了其组织结构和外观形态。在真空冷冻干燥过程中,材料不存在表面硬化问题,且其内部易形成多孔的海绵状,并具有优异的复水性,能够在较短时间内恢复到干燥前状态。另外,由于干燥过程中环境温度很低,并且干燥体系基本与空气隔绝,有效地抑制了热敏性物质的生物、化学或物理变化。

利用超临界干燥技术得到的 ZrGP 具有三维网状结构,保持了草甘膦锆在湿凝胶中的结构,没有明显的团聚现象(如图 2d)。由于在超临界干燥过程中,采用的超临界流体兼具气体和液体的性质,气液界面消失,表面张力下降,有效地阻止了毛细管应力的产生,于干燥过程中就完成了固液分离,避免了晶粒间的团聚,很好地保持了凝胶原有的网格结构。



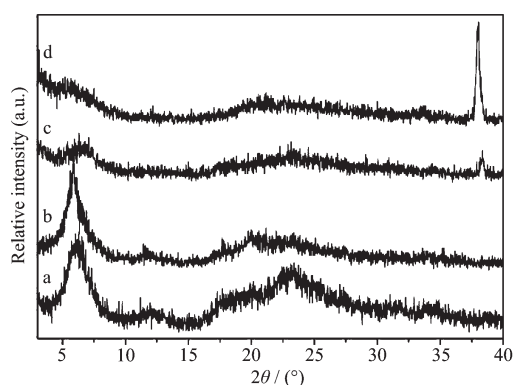
a: Ordinary drying; b: Spray-drying; c: Freeze-drying; d: Alcohol supercritical drying

图 2 不同干燥方法所得产物的扫描电镜照片

Fig.2 SEM images of ZrGP dried by different methods

2.3 4 种干燥方法对草甘膦锆结构的影响

通过分析以上 4 种干燥方法所得到的不同形貌草甘膦锆晶体的 XRD 图(如图 3 所示)可以看出,合成得到的草甘膦锆基本均保持了磷酸锆类化合物的层状结构特点^[13],但不同干燥方法对草甘膦锆微晶结构有一定的影响,表现在衍射峰的强弱变化上。普通干燥得到样品的 XRD 谱衍射峰较强,冷冻干燥和超临界干燥得到产物的 XRD 在 38° 附近出现一个衍射峰。在超临界干燥过程中,较高的温度可能使得草甘膦锆层内部分有机物被焦化,出现部分类似于草甘膦锆煅烧过程中出现的过渡相^[14]。而冷冻干燥后所得产物中该峰的出现无法用层间有机物焦化来解释。一种可能的原因是冷冻干燥过程影响了草甘膦锆的层结构。例如,冻结过程中层间的吸附水在形成冰晶时发生膨胀作用,这种冰晶的膨胀力对草甘膦锆的层状结构有破坏作用,出现部分和煅烧过程中由于有机物热分解而产生的草甘膦锆层状结构受破坏而形成的过渡相类似现象。这种基于猜测的解释尚有待于进一步地被证明。



a: Ordinary drying; b: Spray-drying; c: Freeze-drying; d: Alcohol supercritical drying

图 3 不同干燥方法所得产物的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of ZrGP dried by different drying methods

通过对以上 4 种干燥方法得到的草甘膦锆样品的 BET 比表面、比孔容和孔径分布研究发现(采

用 77 K 氮气吸脱附等温曲线进行计算),普通干燥得到的草甘膦锆颗粒是一种比表面极低材料,这可能与草甘膦锆微晶体本身的比表面低有关,并且在普通干燥过程中,由于草甘膦锆凝胶收缩而形成的密实结构,大大降低了干燥产物颗粒的外表面积。喷雾干燥所得样品的比表面积有所提高,这主要是由于喷雾干燥得到微粒较小且成球形(微粒直径集中在 $20\ \mu\text{m}$),比普通干燥得到的块状草甘膦锆表面大为增加造成的。普通干燥法得到的草甘膦锆块状颗粒直径大约为 $100\ \mu\text{m}$ 。

冷冻干燥得到样品的比表面较大,说明在冷冻干燥过程中能有效地避免凝胶团聚,提高干燥产物的比表面。在冷冻干燥过程中,由于湿凝胶中的水分形成冰并升华,保留了样品在冻结时的结构,使材料中留下了大量孔隙,样品的比孔容也得到提高。

通过超临界干燥方法得到的固相草甘膦锆完全保持了其原始凝胶的网格结构,得到的干燥产物具有大量的孔道结构。众多片层草甘膦锆彼此相互连结而形成大孔状材料,这种大孔材料具有非常大的比表面和比孔容,其比表面达到 $445\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,比孔容达到 $5.32\ \text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,显示出良好的应用开发前景。以上几种干燥方法得到样品的比表面积及比孔容数据均已列入表 2 中。

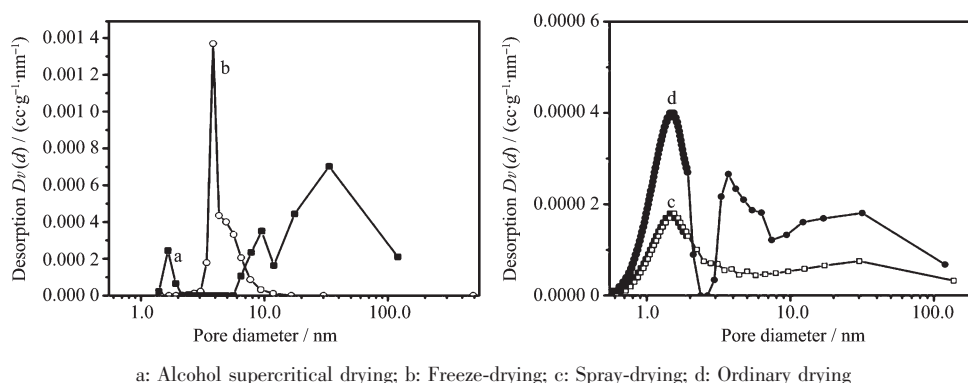
以上 4 种干燥方法所得产物的孔径分布情况如图 4 所示,孔径分布根据 BJH 法获得。超临界干燥和冷冻干燥所得产物具有大孔或介孔结构,超临界干燥所得产物孔径在 $30\ \text{nm}$ 以上,冷冻干燥所得产物孔径集中分布于 $4\ \text{nm}$ 左右。超临界干燥和冷冻干燥所得产物具有介孔结构特征。

喷雾干燥所得样品孔径呈双峰分布,介孔部分采用 BJH 法获得,微孔部分采用 HK 法计算得到。喷雾干燥产物的孔径主要集中在 $1.4\ \text{nm}$ 左右,具微孔特征,产物的微孔主要来源于草甘膦锆层状结构所形成的孔道。同时也可以发现产物中有孔径在 $30.0\ \text{nm}$ 附近的介孔存在,这可能是由喷雾干燥成

表 2 不同干燥方法所得到草甘膦锆的比表面积及孔体积

Table 2 Surface area and pore volumes of ZrGP-reflux dried by different drying methods

	BET specific surface / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	specific pore volume / ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
Ordinary drying sample	1.3	0.17
Spray drying sample	10.3	0.09
Freeze drying sample	115	0.18
Alcohol supercritical drying sample	445	5.32



a: Alcohol supercritical drying; b: Freeze-drying; c: Spray-drying; d: Ordinary drying

图 4 不同干燥方法所得产物的孔尺寸分布

Fig.4 Pore size distributions of ZrGP dried by different drying methods

型的过程中草甘膦铝球形微粒之间的空隙所形成的。因此喷雾干燥产物微粒具有多孔径分布特点。

2.4 不同条件下的草甘膦铝对甲醛吸附性能的研究

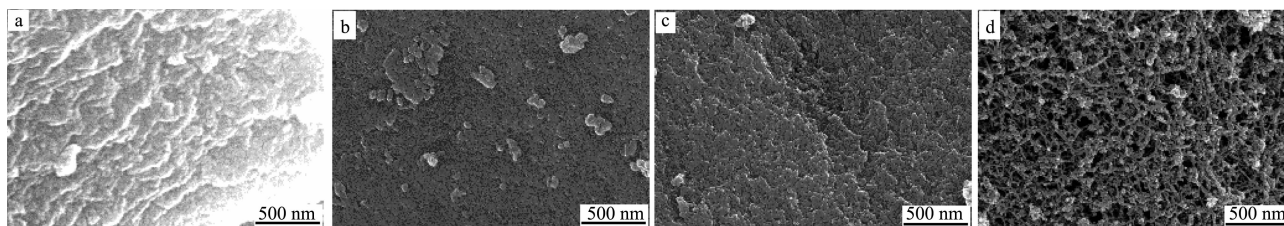
根据以上 4 种干燥手段所得到的草甘膦铝孔结构以及比表面积相差较大的特点,同时结合该层状化合物层表面及层间强极性环境特征,本论文对不同干燥产物颗粒对甲醛的吸附行为进行了较为深入的研究。结果发现以上产物对甲醛的吸附行为具有较强的规律性,其中超临界干燥所得产物的甲醛吸附量最大,呈现出与其大比表面和大比孔容相一致的结果。这一研究发现,为开发新型甲醛吸附剂打下了良好的基础。

在相同温度 $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、甲醛水溶液中($\text{pH}=4.0$),放入相同质量的以上 4 种干燥方法所得到的草甘膦铝粉末,经过 6 h 的搅拌吸附后,测定甲醛在 4 种干燥体上的吸附质量百分率(草甘膦铝吸附的甲醛质量的百分率),其吸附量如表 3 所示。从表 3 数据

可以看出,普通干燥及喷雾干燥法所得草甘膦铝对甲醛的吸附量均较小,而冷冻干燥法及超临界干燥法产物对甲醛的吸附量较大,这与它们的比表面积大小顺序相一致。对于普通干燥法和喷雾干燥法来说,由于产物颗粒的比表面积较小,分别只有 1.3 和 $10.3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,它们对甲醛的吸附主要发生于草甘膦铝的层内吸附,这种层内吸附主要是基于分子间氢键(甲醛分子中的羰基与草甘膦铝层间有机链上的氨基氢或羧基氢发生的作用)的作用而发生的,结合得较为牢固,表现为脱附时所需要的温度较高,吸附量较少。但对于冷冻干燥和超临界干燥法所制备得到的草甘膦铝颗粒颗粒,由于它们的表面较为疏松,颗粒内部有孔结构存在,吸附不但发生于化合物层间,而且发生于颗粒内部的孔道中,强极性孔道表面对于甲醛的吸附起到了巨大的作用,尤其是对于超临界干燥所得到的草甘膦铝体系。在超临界干燥得到的草甘膦铝颗粒中,我们发现了大量的具有纤维组织结构存在(如图 5 所示),这些纤维组织

表 3 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=4.0$ 环境中 4 种干燥产物对甲醛的吸附质量百分率Table 3 Adsorption ratio of ZrGP to formaldehyde at $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ and environment of $\text{pH}=4.0$

	Ordinary drying	Spray-drying	Freeze-drying	Supercriticaldrying
Adsorption ratio / %	1.53	1.91	4.56	7.30



a: Ordinary drying; b: Spray-drying; c: Freeze-drying; d: Alcohol supercritical drying

图 5 不同干燥方法所得产物颗粒表面分析图

Fig.5 Surface analysis of ZrGP particles dried by different dried methods

所构成网状颗粒表面积非常大(能够达到 $445 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),对甲醛的吸附起到非常重要的作用。计算结果表明,在超临界干燥草甘膦锆颗粒吸附体系中,层内吸附作用约占 20%,而纤维孔表面吸附作用约占 80%左右。

2.4.1 环境温度对甲醛吸附质量百分率的影响

以超临界干燥所制备得到的草甘膦锆微粒为例,在溶液 pH 值接近于 4.0 的甲醛水溶液中,考察环境温度对甲醛吸附的影响(吸附时间为 6 h)。以环境温度对草甘膦锆吸附甲醛的百分含量做曲线,得到甲醛吸附曲线如图 6 所示。从曲线走势可以清楚地发现,随着环境温度的升高,甲醛吸附质量百分

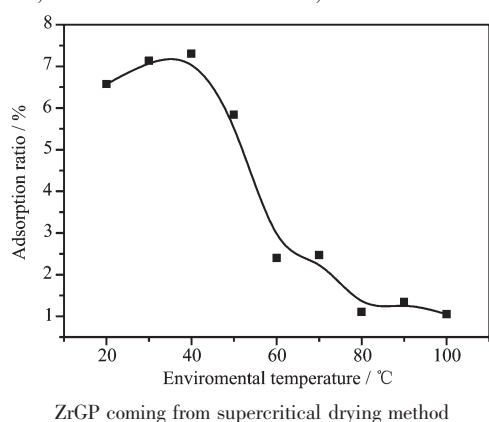


图 6 超临界干燥所得草甘膦锆对甲醛吸附质量率随环境温度的变化关系

Fig.6 Curve of adsorption ratio to formaldehyde with change of temperature

表 4 不同酸碱度下超临界干燥所得产物对甲醛的吸附质量百分率

Table 4 Adsorption rate of ZrGP to formaldehyde at different pH values

pH values	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
Adsorption rate / %	1.87	1.90	7.80	7.30	5.49	4.50	5.80	2.40

2.4.3 甲醛吸附稳定性的评价

将超临界干燥所制备得到的草甘膦锆在 40°C , pH=3.0 的甲醛溶液中刚吸附 6 h 的样品与吸附后放置 30 d 的样品,分别进行热失重分析,结果发现这 2 个样品的失重率无明显变化(30 d 后甲醛吸附百分含量为 7.18%),甲醛与草甘膦锆以氢键相互作用,吸附稳定性较强。与传统的活性炭等吸附剂相比,虽然其对甲醛的吸附量小于比表面积更大的活性炭,但由于活性炭吸附体系中主客体之间主要靠较弱的范德华力作用而维系存在,甲醛在活性炭中的吸附作用力要远小于本研究吸附体系。因此,超临界干燥而制备得到的草甘膦锆甲醛吸附体系

率先升高后下降,当环境温度为 40°C 时,其吸附百分含量达到最大,为 7.30%。环境温度过高对吸附不利,当环境温度达到 100°C 时,原吸附的甲醛基本上发生了脱附作用,该温度下甲醛吸附百分含量只有 1%左右。

2.4.2 溶液 pH 值不同对甲醛吸附性能的影响

由于草甘膦锆层内环境系酸性,甲醛是接近中性的化合物,而甲醛分子在草甘膦锆层内的吸附主要来自于层间的羧基氢或氨基氢与甲醛羰基之间形成的氢键。因此考察草甘膦锆所处环境的酸碱度对甲醛吸附性能的影响是非常必要的。甲醛吸附质量百分率随主体材料(超临界干燥产物)所处环境的酸碱度的变化关系表 4 所示。从表中数据的变化趋势可以看出,当环境的 pH 值在 3.0 前后时,甲醛的吸附质量百分率达到最大值;环境的 pH 值增大或减小,甲醛的吸附质量百分率都将减小。而 pH 在 3.0 前后恰恰是合成草甘膦锆时的环境酸碱度,因此超出主体材料层间的酸碱度将对吸附不利。因为当环境的酸度增强时,甲醛分子首先就和溶液中的 H^+ 形成氢键,这样就大大地消弱了其和层间有机基团之间形成氢键的能力,同样也消弱了其和草甘膦锆极性表面形成强吸附的能力,甲醛的吸附量将大大减小。而当环境的碱性增强时,草甘膦锆的部分骨架将会发生坍塌,因而也就失去了吸附甲醛的能力,甲醛的吸附量将不可避免地减小。

室温下重新释放甲醛的速度将会大大降低,从而能够避免二次污染的发生。草甘膦锆作为甲醛吸附剂具有良好的应用前景。

3 结 论

通过系统研究发现,应用不同的干燥手段得到草甘膦锆颗粒的形貌相差巨大,草甘膦锆颗粒的形貌及内部组织结构随着干燥方法的改变而出现有规律的变化:普通干燥法得到草甘膦锆形貌不规则且表面致密,表现出微孔材料的特征;冷冻干燥法得到的是不规则介孔球形草甘膦锆;而喷雾干燥所得草甘膦锆形貌为规则球形,内部结构表现出微、介

孔共存的结构特征;超临界干燥法所得草甘膦铝呈现出三维网状结构特征,且其具有较大的比表面积($445 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和比孔容($5.32 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$),系孔径较大的介孔材料。

甲醛吸附研究结果表明,以上不同干燥手段得到的草甘膦铝对甲醛的吸附能力呈现出很强的变化规律性,吸附甲醛能力随材料的比表面积和孔结构的不同而不同。其中超临界干燥产物在 40°C 、 $\text{pH}=3.0$ 的甲醛溶液环境中对甲醛的吸附量最大,达到 7.80%,且吸附稳定性高,具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] Clearfield A. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, **1964**,**26**:117-129
- [2] LIU Jing-Nan(刘津南). *Thesis for the Doctorate of Beijing University of Chemical Technology*(北京化工大学博士学位论文). **2000**.
- [3] He N, Yue Y H, Gao Z. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2002**,**52**:1-9
- [4] Alberti G, Costantino U, Allulli S, et al. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1978**,**40**:1113-1117
- [5] Clearfield A, Smith G D. *Inorg. Chem.*, **1969**,**8**:431-436
- [6] XU Qing-Hong(徐庆红). *Thesis for the Doctorate of Jilin University*(吉林大学博士学位论文). **2001**.
- [7] DING Long-Fu(丁龙福), BIAN Ke-Jian(卞克建), GAO Ju(高炬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **1995**,**11**:203-206
- [8] MA Xue-Bing(马雪兵), FU Xiang-Kai(傅相锴), NIU Li-Ming(牛丽明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**:111-114
- [9] Odobel F, Bujoli B, Massiot D. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:163-173
- [10] LIU Yan(刘燕). *Thesis for the Master of Beijing University of Chemical Technology*(北京化工大学硕士学位论文). **2001**.
- [11] ZHANG Xian(张娴), ZHANG Hui(张慧), WEI Min(卫敏), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2004**,**25**(10):1869-1874
- [12] MENG Jin-Hong(孟锦宏). *Thesis for the Doctorate of Beijing University of Chemical Technology*(北京化工大学博士学位论文). **2005**.
- [13] Xu Q H, Zhang Y Q, Yi J J, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**,**119**:68-74
- [14] WANG Xiao-Hong(王晓红). *Adm. Techn. Environ. Monitoring (Huanjing Jiance Guanli Yu Jishu)*, **1995**,**7**:2-2
- [15] CAI Jian(蔡健), HU Jian-Jun(胡将军), ZHANG Yan(张雁), et al. *Adm. Techn. Environ. Monitor (Huanjing Jiance Guanli Yu Jishu)*, **2004**,**27**:3-3
- [16] Kumiai L S K, Katsuyoshi N. *JP Patent*, 2002085535, 2002-03-26.
- [17] Anatol Evn S K N, Efimovna O S, Evich A V A, et al. *RU Patent*, 2223812, 2004-02-20.
- [18] Mitsui Norin K K. *JP Patent*, 2002126059, 2002-05-08.
- [19] Sun G. *US Patent*, 2001000085, 2001-04-05.
- [20] LIU Jian-Zhang(刘建章), ZHOU Wen-Rui(周文瑞), ZHANG De-Rong(张德荣), et al. *China Forestry Ind. (Zhongguo Linchanye)*, **2004**(8):35-36
- [21] SHI Wei-Jie(匙伟杰), LI Yan-Tao(李彦涛), FAN Shou-Zhen(樊守贞), et al. *J. Hebei Acad. Sci. (Hebeisheng Kexueyuan Xuebao)*, **2003**,**20**(4):243-244
- [22] Undabeytia T, Morillo E, Maqueda C. *J. Agric Food Chem.*, **2002**,**50**:1918-1921
- [23] Henrique D S, Lufs R M, Toni L O D B, et al. *Geoderma*, **2006**,**136**:738-750
- [24] DU Yi-Bo(杜以波), LI Feng(李峰), HE Jing(何静), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **1998**,**14**:79-82