

表面活性剂对碱式碳酸铜制备的影响*

钟莲云, 蒯洪湘, 马少妹, 白丽娟, 廖安平

(广西民族大学化学化工学院, 广西高校化学与生物转化过程新技术重点实验室, 广西南宁 530006)

摘要:以 CuSO_4 和 Na_2CO_3 为原料制备碱式碳酸铜, 采用 XRD、FT-IR、SEM 及 TG-DSC 测试样品, 研究了表面活性剂对碱式碳酸铜的结构、形貌及热力学特征的影响。结果表明, 当 $n(\text{CuSO}_4):n(\text{Na}_2\text{CO}_3)=1:1.2$ 、反应温度为 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 均可制备纯相碱式碳酸铜, 但添加表面活性剂可提高产物的生成速度; 无表面活性剂制备的样品形貌为薄片晶体反向成束生长为近似球形的花束状, 添加表面活性剂的样品形貌均为球形; 表面活性剂对碱式碳酸铜的热分解温度具有明显影响: 聚乙烯醇使样品分解温度降低 $35\text{ }^\circ\text{C}$, PEG4000 却使样品的分解温度升高了 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 。

关键词: 表面活性剂; 碱式碳酸铜; 热分解温度

中图分类号: TQ131.21 文献标识码: A 文章编号: 1006-4990(2018)07-0041-03

Effect of surfactants on preparation of basic cupric carbonate

Zhong Lianyun, Kuai Hongxiang, Ma Shaomei, Bai Lijuan, Liao Anping

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Guangxi Colleges and University Key Laboratory of Chemical and Biological Transformation Process Technology, Nanning 530006, China)

Abstract: FT-IR, SEM and TG-DSC were used to study the effect of surface active agent on the structure, morphology and thermodynamic characteristics of the basic cupric carbonate prepared with CuSO_4 and Na_2CO_3 as raw materials. Results showed that all the prepared samples were basic cupric carbonate when the amount-of-substance ratio of CuSO_4 to Na_2CO_3 was 1:1.2 and the reaction temperature was $75\text{ }^\circ\text{C}$, but the addition of surfactant can improve the generation speed of the product. The micromorphology of the sample prepared by CuSO_4 and Na_2CO_3 without surfactant was near spherical bouquet formed by thin crystal growing at the opposite direction. The micromorphology of all the sample prepared by adding surfactant into the CuSO_4 and Na_2CO_3 mixed solution were spherical. Comparison with the sample prepared by adding no surfactant during preparation, the thermal decomposition temperature of the basic copper carbonate was different when different surfactants were adding during preparation. Results were that the thermal decomposition temperature decreased $35\text{ }^\circ\text{C}$ when polyvinyl alcohol was adding, while the decomposition temperature increased $20\text{ }^\circ\text{C}$ when PEG4000 was adding.

Key words: surfactant; basic copper carbonate; heat decomposition temperature

碱式碳酸铜 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ 是一种具有广泛用途的化工产品, 在有机合成、生物、农业、电镀、油漆、颜料等领域有着广泛的应用^[1-4]。目前, 对碱式碳酸铜的制备有较多研究^[1-7], 但未见关于表面活性剂影响的研究报道。笔者研究了不同表面活性剂对碱式碳酸铜的生成速度、形貌及热力学特征的影响, 以期生产应用提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、无水 Na_2CO_3 、PEG200、PEG2000、PEG4000、羧甲基纤维素钠(CMC)、聚乙烯

醇(PVA)、聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯(OP-80), 均为分析纯。

仪器: VEGA3 型扫描电子显微镜、STA449F3 Jupiter 型同步热分析仪、NICOLET 10 型傅里叶变换红外光谱仪、电子分析天平、JB3 型磁力搅拌器、HH-S6 型水浴锅、电热恒温鼓风干燥箱。

1.2 实验方法

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2CO_3 分别溶解配制 0.5 mol/L 的溶液, 表面活性剂(PEG200、PEG2000、PEG4000、CMC、PVA 和 OP-80)分别溶解配制 0.05 mol/L 的溶液。

按物质的量比 1.2:1 将 Na_2CO_3 溶液倒入 CuSO_4 溶液中, 不断搅拌。再将表面活性剂溶液滴入混合

* 基金项目: 广西高等学校特色专业及课程一体化建设项目(GXTSZY008)、广西高校重点实验室—化学与生物转化过程重点实验室建设项目、广西高校校地校企共建科技创新平台(桂教科研[2012]9号)、广西多糖材料与改性实验室建设项目。

溶液中,搅拌均匀后,将混合溶液放入 75 ℃ 水浴锅中持续搅拌反应 15 min,静置至样品沉淀完全,抽滤、烘干制得碱式碳酸铜样品。

分别采用 XRD、IR、SEM 和 TG-DSC 测试样品的结构、形貌、粒度和性能。

2 结果和讨论

2.1 表面活性剂对碱式碳酸铜的生成速度的影响

表 1 为加入不同表面活性剂制备碱式碳酸铜的生成速度和颜色。由表 1 可见,制得的产物均为草绿色,说明产物均为碱式碳酸铜;在制备过程中加入表面活性剂使产物的生成速度加快,其中加入 PVA 的生成速度最快。由于碱式碳酸铜是由 Cu^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 构成,而在该反应中, Cu^{2+} 、 CO_3^{2-} 都可以由原料直接提供, OH^- 要通过 Cu^{2+} 和 CO_3^{2-} 的水解来获取,这个过程是一个双促进的水解过程,加入表面活性剂使反应速度加快,其原因可能溶液中的离子与表面活性剂的亲水基团作用吸附在表面活性剂的表面进行有序排列,从而降低溶液中的游离的离子浓度,并进一步加快水解速度。同时由于表面活性剂的吸附降低了固液表面张力,有利于离子从液相扩散到固相表面,从而也加快了晶体的生长速度。

表 1 不同表面活性剂对样品生成速度和颜色的影响

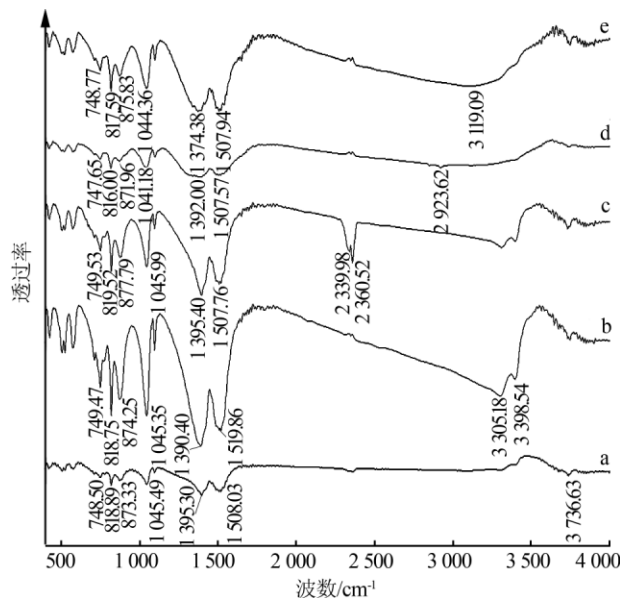
表面活性剂	沉淀生成速度	沉淀颜色	表面活性剂	沉淀生成速度	沉淀颜色
无	最慢	草绿色	CMC	快	草绿色
PEG200	较慢	草绿色	PVA	最快	草绿色
PEG2000	较慢	草绿色	OP-80	较快	草绿色
PEG4000	较快	草绿色			

2.2 表面活性剂对产物组成的影响

图 1 为添加不同表面活性剂制备的碱式碳酸铜的 FT-IR 谱图。由图 1 可见,3 398 cm^{-1} 附近的小峰为羟基($\text{H}-\text{O}-\text{H}$)的伸缩振动产生的峰。1 507 cm^{-1} 和 1 395 cm^{-1} 附近出现的吸收峰分别为 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰;872.83 cm^{-1} 附近的吸收峰是($\text{O}-\text{H}$)面外弯曲振动吸收;748 cm^{-1} 附近的吸收峰是 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 的弯曲振动;1 044 cm^{-1} 附近的吸收峰是 $\text{Cu}-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收;504.37 ~ 575.19 cm^{-1} 处的吸收峰是 $\text{Cu}-\text{O}$ 的伸缩振动,这些都是属于碱式碳酸铜的特征吸收峰,说明反应产物为碱式碳酸铜^[2,7]。

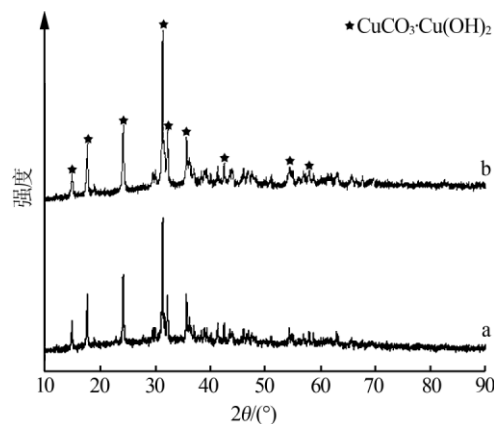
图 2 为添加和未添加表面活性剂样品的 XRD 谱图。由图 2 可见,XRD 衍射峰的位置和强度均与碱式碳酸铜标准卡片(PDF 41-1390)的一致,说明产物均为纯相碱式碳酸铜,该结果与 FT-IR 分析结

果一致。XRD 和 IR 的分析结果说明,制备过程中添加表面活性剂对产物的组成没有影响。



a—PEG200;b—PEG2000;c—PEG4000;d—PVA;e—CMC

图 1 添加不同表面活性剂制备的碱式碳酸铜的 FT-IR 谱图



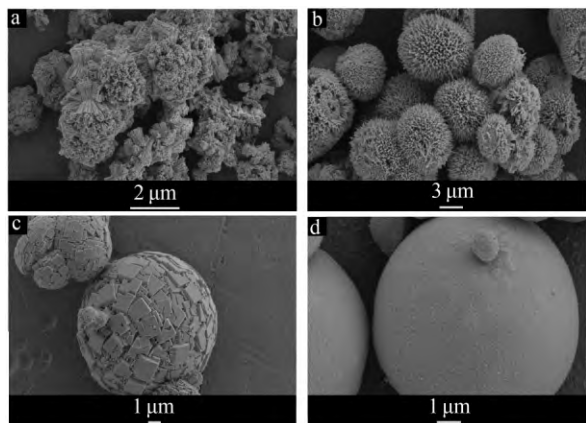
a—无表面活性剂;b—添加 PEG4000

图 2 添加和未添加表面活性剂样品的 XRD 谱图

2.3 表面活性剂对碱式碳酸铜的微观形貌的影响

图 3 为添加和未添加表面活性剂制备的碱式碳酸铜的 SEM 照片。由图 3a 可见,无表面活性剂时所得样品为 1 μm ×3 μm 的薄片晶体反向成束生长为近似球形的花束状,这是由于碱式碳酸铜分子间存在氢键,在氢键的作用下晶体成束生长。图 3b~3d 中加入不同表面活性剂制备的样品形貌均为球形,其中图 3b 的样品形貌犹如卷缩成球的刺猬状,表面呈蜂窝状的刺球直径为 2~6 μm ;图 3c 的样品颗粒为直径 5~15 μm 的准球形,表面由较平整的正方形、长方形或不规则多边形组成,多边形的边长为

1~3 μm 。从多边形的缝隙可以看出,球内部为针状或纤维状的晶体。图 3d 的样品颗粒为表面密实光滑的球形,直径为 1~20 μm 。由于表面活性剂为两亲物质,在溶液中碱式碳酸铜晶核与亲水基团结合吸附在表面活性剂的表面,而表面活性剂的疏水基团为了逃离水而卷缩成团形成球形内核,溶液中的 Cu^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 3 种离子扩散到球形晶核表面定向生长为球形。表面活性剂不同,溶液中的高分子链的长度和浓度、亲水基团的性质及数量不同,使形成的球形内核的大小、分子间的作用力不同,所以形成球形的形貌不同。

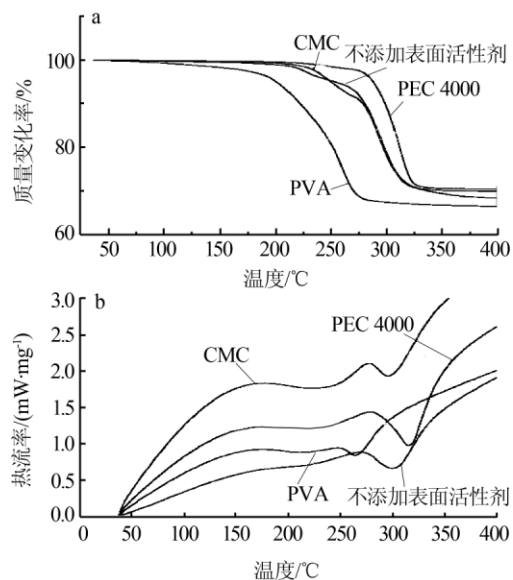


a—无表面活性剂;b—PVA;c—PEG4000;d—CMC

图3 添加不同表面活性剂制备的碱式碳酸铜的 SEM 照片

2.4 对热力学特征的影响

图 4 为碱式碳酸铜的 TG-DSC 曲线。由图 4a 可知,以 PVA 为表面活性剂制备的样品由于其蜂窝状



a—TG 曲线;b—DSC 曲线

图4 碱式碳酸铜的 TG-DSC 曲线

的毛刺表面结构使其含水量高、传热和扩散速度最快,因此开始失重时的温度最低,质量损失最大。加 PEG4000 制备的样品起始失重温度最高,质量损失最少。由图 4b 可知,无表面活性剂制备的碱式碳酸铜的分解温度为 300 $^{\circ}\text{C}$,以 PVA、PEG4000、CMC 为表面活性剂制备的样品分解温度分别为 265、320、295 $^{\circ}\text{C}$ 。加 PVA 制备的样品由于蜂窝针状的形貌特征使得分解温度降低了 35 $^{\circ}\text{C}$ 。加 PEG4000 制备的样品可能是由于其接近球面的板块结构使制备的样品热稳定性提高了 20 $^{\circ}\text{C}$ 。加 CMC 制备的样品热稳定性与不加表面活性剂制备的样品相近。

3 结论

实验得到结论:1) CuSO_4 和 Na_2CO_3 的物质的量比为 1:1.2、反应温度为 75 $^{\circ}\text{C}$ 时,无论是否添加表面活性剂均可制备纯相碱式碳酸铜;2) 添加表面活性剂可使碱式碳酸铜的生成速度加快;3) 表面活性剂对碱式碳酸铜的形貌具有显著影响,其中无表面活性剂制备的碱式碳酸铜的形貌为薄片晶体反向成束生长为近似球形的花束状,添加 PVA、PEG4000、CMC 制备的碱式碳酸铜的形貌均为球形;4) 表面活性剂会影响碱式碳酸铜的热稳定性,其中 PVA 使碱式碳酸铜的温度降低 35 $^{\circ}\text{C}$,PEG4000 使碱式碳酸铜的温度升高,而 CMC 对碱式碳酸铜的热稳定性影响不大。

参考文献:

- [1] 吴永娟,赵大洲,费菲,等.制备参数对碱式碳酸铜形成过程的影响[J].化学教育,2015,36(22):28-33.
- [2] 陈静,石晓波,龚丽维,等.碱式碳酸铜的制备[J].大学化学,2012,27(5):78-82.
- [3] 曹小华,谢燕芸,吴童玲,等.碱式碳酸铜的制备工艺研究[J].化工中间体,2008,4(12):43-45.
- [4] 王卫兵,赵跃强,孙鸿.以硫酸铜为原料制备碱式碳酸铜的工艺条件研究[J].应用化工,2014,43(7):1273-1275.
- [5] 苏黎宁,薛永强,赵苗芝,等.不同粒度纳米碱式碳酸铜的制备[J].应用化工,2012,41(1):23-25.
- [6] 宋力,刘小玉,王晓兰,等.碱式碳酸铜制备实验的改进探讨[J].天津化工,2010,24(6):30-32.
- [7] 孙和云.氧化铜、碱式碳酸铜纳米矿物的合成及其表面络合研究[D].济南:济南大学,2012.

收稿日期:2018-01-10

作者简介:钟莲云(1974—),女,博士,副教授,研究方向为超细粉体及功能材料的合成与制备。

联系方式:229121899@qq.com