

白炭黑/邻菲啰啉杂化材料的制备及其性能表征分析

詹 庆*, 朱正利, 丁思源, 邓志翔

池州学院材料与环境工程学院, 安徽 池州

收稿日期: 2025年12月25日; 录用日期: 2026年1月20日; 发布日期: 2026年1月28日

摘要

为制备功能杂化材料, 本文以纳米白炭黑(SiO_2)为原料, 经氢氧化钠活化后, 与邻菲啰啉在无水乙醇中加热回流制得白炭黑/邻菲啰啉杂化材料。采用扫描电镜、傅里叶变换红外光谱仪、X射线衍射仪和同步热分析仪对材料的形貌、结构、晶相及热稳定性进行表征, 并研究其结构性能。结果表明, 杂化材料晶型结构改变、结晶度提升, 且耐高温性能优良, 为其后续研究提供了实验依据。

关键词

白炭黑, 邻菲啰啉, 杂化材料, 耐高温

Facile Synthesis and Property Analysis of Silica/Phenanthroline Hybrid Composites

Qing Zhan*, Zhengli Zhu, Siyuan Ding, Zhixiang Deng

School of Materials and Environmental Engineering, Chizhou University, Chizhou Anhui

Received: December 25, 2025; accepted: January 20, 2026; published: January 28, 2026

Abstract

In order to fabricate functional hybrid materials, silica/phenanthroline hybrids were synthesized via a heating reflux method in anhydrous ethanol, using nano-silica (SiO_2) as the raw material after activation with sodium hydroxide. The morphology, structure, crystalline phase, and thermal stability of the prepared materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), and simultaneous thermal analysis (STA). Their structure-performance relationship was also investigated. The results indicate that

*通讯作者。

the crystal structure of the hybrid materials was altered, their crystallinity was enhanced, and they exhibited excellent high-temperature resistance. This study provides an experimental basis for their subsequent research.

Keywords

Silica, Phenanthroline, Hybrid Materials, High-Temperature Resistance

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

白炭黑是一类以二氧化硅(SiO_2)为核心成分的纳米多孔无机非金属材料[1]-[3]，具有高比表面积、高化学活性、优良的物理稳定性及环境友好等独特特性，在医药制剂、涂料涂层、催化载体、橡胶补强等多个领域均有着广泛且重要的应用，是目前国内产量最大的纳米粉体材料之一[4]-[6]。邻菲啰啉作为典型的含氮杂环有机配体，其杂环结构中的氮原子富含孤对电子，可与经活化处理后白炭黑表面的活性羟基发生配位结合或化学键合作用[7]-[12]。通过这种无机-有机复合方式构建的白炭黑/邻菲啰啉杂化材料，能够实现无机相的稳定性与有机相的功能特性协同增效[12]-[15]。本研究通过优化制备工艺，成功合成白炭黑/邻菲啰啉杂化材料，借助系统的性能表征手段阐明材料的结构特征与形成机制，为该类新型功能杂化材料的设计开发与实际应用提供理论参考和实验支撑。

2. 实验部分

2.1. 主要试剂与仪器

试剂：白炭黑，分析纯，天津市凯通化学试剂有限公司；1,10-邻菲啰啉，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；氢氧化钠(NaOH)，分析纯，天津市富宇精细化工有限公司；无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)，分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

仪器：78-1 磁力加热搅拌器，金坛市杰瑞尔有限公司；FA2104 电子分析天平，上饶市鸿翔实业有限公司；Phenom pro 台式扫描电镜，飞纳科学仪器(上海)有限公司；HCT-3 同步热分析仪，北京恒久科学仪器厂；DHG-9036A 电热恒温鼓风干燥机，精宏有限公司；IR-200 傅立叶变换红外光谱仪，北京海富达科技有限公司；DX-2700X 射线衍射仪，丹东浩元仪器有限公司。

2.2. 实验步骤

2.2.1. 白炭黑的活化

先用电子分析天平分别称取 1.0080 g 白炭黑和 1.0642 g NaOH 放入一个坩埚中，然后将两者混合均匀搅拌，充分研磨 30 min，将研磨好的产品和研钵一同放入电热恒温鼓风干燥机中先烘干 1 h，然后再研磨 30 min，再烘干 1 h，就可以得到活化的白炭黑。

2.2.2. 白炭黑/邻菲啰啉杂化材料的制备

用 50 mL 的移液管移取 25 mL 无水 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 放入 100 mL 圆底烧瓶中，分别称取活化的白炭黑 1.0363 g 和邻菲啰啉 0.1177 g 加入到圆底烧瓶中，均匀搅拌，放在铁架台上，使用已经搭好的实验装置，通过磁

力加热搅拌器进行合成，在80℃的温度条件下加热回流，反应48 h后冷却过滤，即得杂化材料粗产品，用20 mL无水乙醇冲洗两到三遍再过滤即可得到白炭黑/邻菲啰啉杂化材料。

2.3. 杂化材料的表征方法

2.3.1. 扫描电子显微镜(SEM)分析

采用扫描电子显微镜对复合材料的微观形貌进行观察。测试前，样品经充分干燥后，使用玛瑙研钵研磨均匀。取少量粉末置于导电胶表面，以洗耳球吹除多余样品，随后进行喷金处理以提高导电性，最后将样品置于样品台中进行观测。

2.3.2. 红外光谱(FT-IR)分析

采用溴化钾压片法进行红外光谱测试。将少量样品与200目、200 mg的溴化钾在玛瑙研钵中混合，于红外灯下研磨均匀后转移至压片模具中，在油压机上以10 MPa压力压制1分钟，制成透明薄片，随后置于样品架进行光谱采集。

2.3.3. X-射线衍射(XRD)分析

将适量样品干燥并充分研磨后，均匀填充于样品槽中，用玻璃片压平表面。将样品台安装就位，关闭射线防护门后，进行衍射数据采集。

2.3.4. 热重(TG)分析

称取约5.1 mg样品均匀平铺于坩埚底部，将坩埚置于仪器样品托盘上，缓慢降下加热炉。开启循环冷却水系统后，在设定的气氛与升温程序下进行热重测试。

3. 结果分析

3.1. 扫描电镜分析

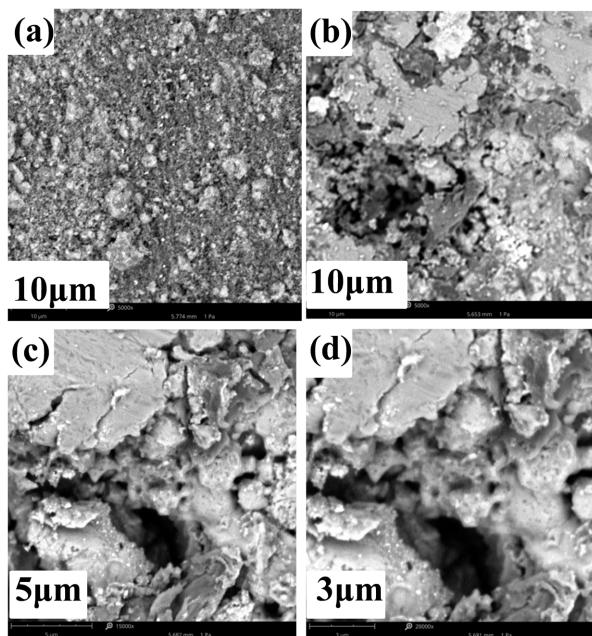


Figure 1. (a) SEM image of silica; (b), (c), (d) SEM images of the hybrid material at different magnifications

图 1. (a) 白炭黑的 SEM 形貌图, (b)、(c)、(d) 杂化材料的不同尺度的 SEM 形貌图

图 1(a)为白炭黑在 5000 倍放大倍数下的扫描电镜图像, 可见其晶体形貌呈现不规则的无定型颗粒状, 粒径分布不均, 局部存在团聚现象。图 1(b)~(d)分别为白炭黑/邻菲啰啉杂化材料在 5000 倍、15,000 倍及 20,000 倍放大下的 SEM 图像, 显示杂化材料呈现不规则形态, 表面粗糙且分布不均, 结构具有明显断裂面, 断口处棱角清晰, 内部可见孔径大小不一的孔道结构。对比图 1(a)~(d)可知, 实验成功制备出与原始白炭黑形貌及结构特征显著不同的杂化材料。

3.2. 红外光谱图表征分析

图 2(a)和图 2(b)分别为白炭黑及其与邻菲啰啉形成的杂化材料的红外光谱图。两谱图具有部分相似特征, 但杂化材料谱图中出现显著新峰, 表明结构发生变化。

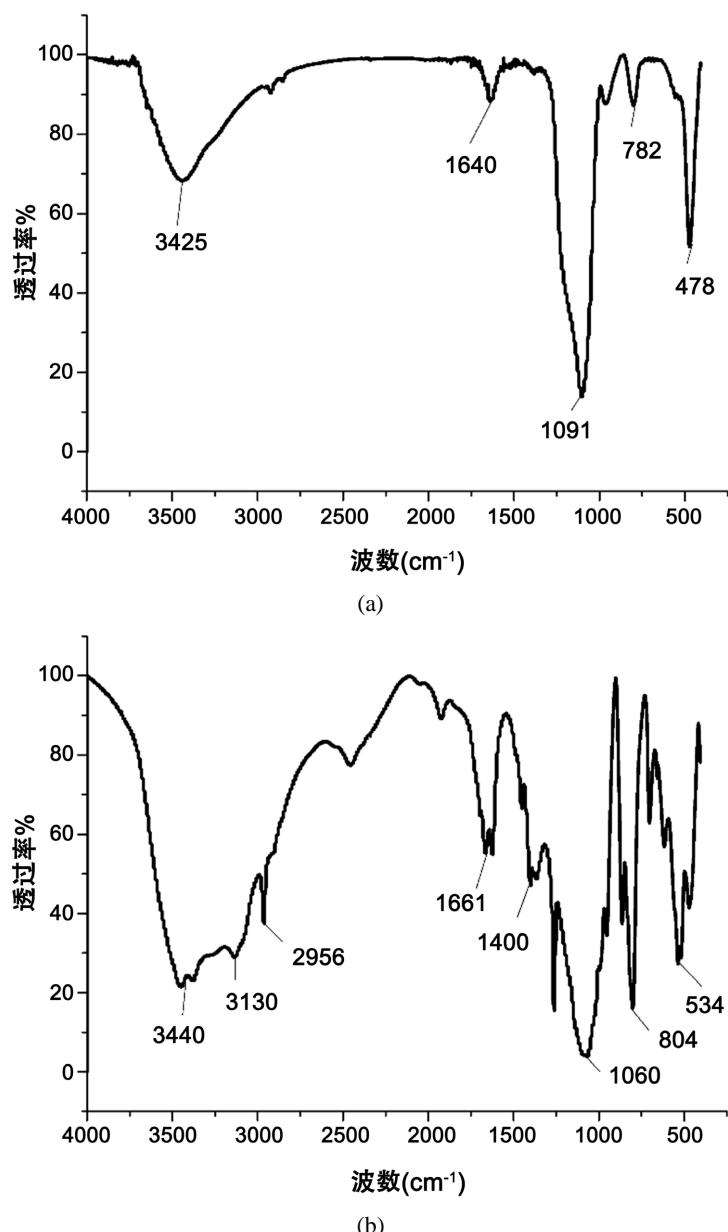


Figure 2. (a) FTIR spectrum of silica; (b) FTIR spectrum of the hybrid material
图 2. (a) 白炭黑的红外谱图; (b) 杂化材料的红外谱图

白炭黑图谱[图 2(a)]中, 3425 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 Si-OH 的伸缩振动; 1091 cm^{-1} 和 782 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应 Si-O-Si 的不对称与对称伸缩振动; 478 cm^{-1} 处的吸收峰则源于 Si-O 的弯曲振动。在杂化材料图谱[图 2(b)]中, 3440 cm^{-1} 处的宽化吸收峰可归因于-OH 与 N-H 伸缩振动的叠加, 其强度较白炭黑明显增强; 3130 cm^{-1} 和 2956 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于芳香环与脂肪族 C-H 的伸缩振动; 1661 cm^{-1} 和 1400 cm^{-1} 附近的吸收峰为邻菲啰啉中 C=C 与 C=N 键的伸缩振动特征峰, 可作为复合物形成的标志; 1060 cm^{-1} 和 804 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应 Si-O-Si 的不对称与对称伸缩振动, 534 cm^{-1} 处吸收峰则归属于 Si-O-Si 的弯曲振动。

对比分析表明, 杂化材料的红外光谱在官能团区域出现明显差异, 证实成功制备了与原料白炭黑结构不同的新型杂化材料。

3.3. XRD 图谱分析

图 3 为 SiO_2 的 X-射线衍射图谱、1,10-邻菲啰啉衍射图谱和 SiO_2 -1,10-邻菲啰啉杂化材料的 X-射线衍射图谱。如图所示, 可以看出 SiO_2 衍射峰出现在 $2\theta = 22^\circ$ 左右, 而 SiO_2 -1,10 邻菲啰啉杂化材料在 $2\theta = 22^\circ$ 处的衍射峰比 SiO_2 和 1,10-邻菲啰啉的峰明显较弱, 其特征峰强度和特征峰位置与测试图谱并不吻合, SiO_2 -1,10 邻菲啰啉杂化材料在 $2\theta = 30^\circ$ 处及以后的特征峰强度比测试图谱强, 这说明 SiO_2 和邻菲啰啉复合之后, 杂化材料的结晶度增强了, 表明了 SiO_2 和邻菲啰啉分子之间存在着较强的作用力, 致使杂化材料中晶型结构发生了不同于 SiO_2 晶型结构的改变。

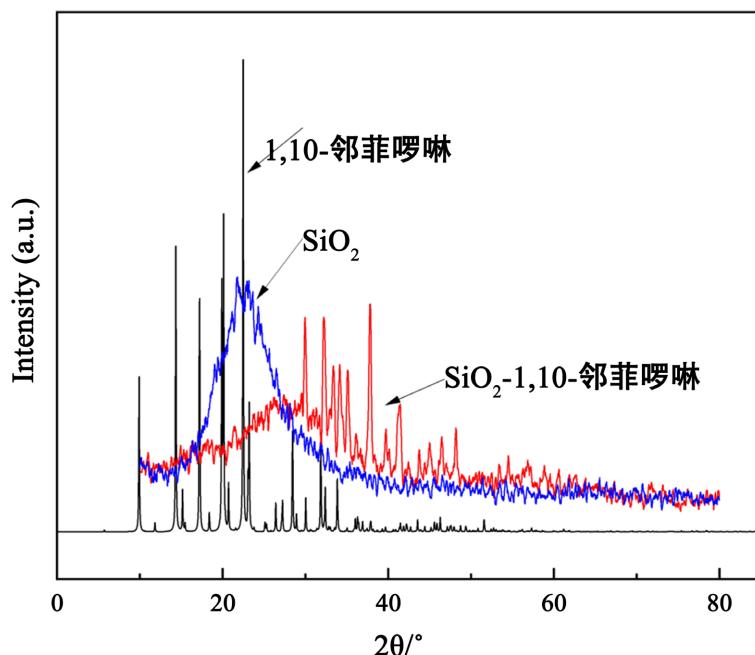


Figure 3. Comparison of X-ray powder diffraction patterns of the hybrid materials
图 3. 杂化材料的 X-射线粉末衍射对比图

3.4. 热重分析

从杂化材料的热重图 4 中可以得知, 该反应在 100°C ~ 500°C 重量总量是减少的, 到 500°C 减少了 1.28 mg , 说明加热中可能存在分解或者有水分子的逸出。但是 500°C 之后杂化材料的重量总量保持稳定, 说明白炭黑和邻菲啰啉分子间结合能力强, 所以杂化材料的热稳定性能较好, 杂化材料在 700°C 温度下热

失重为 25%。

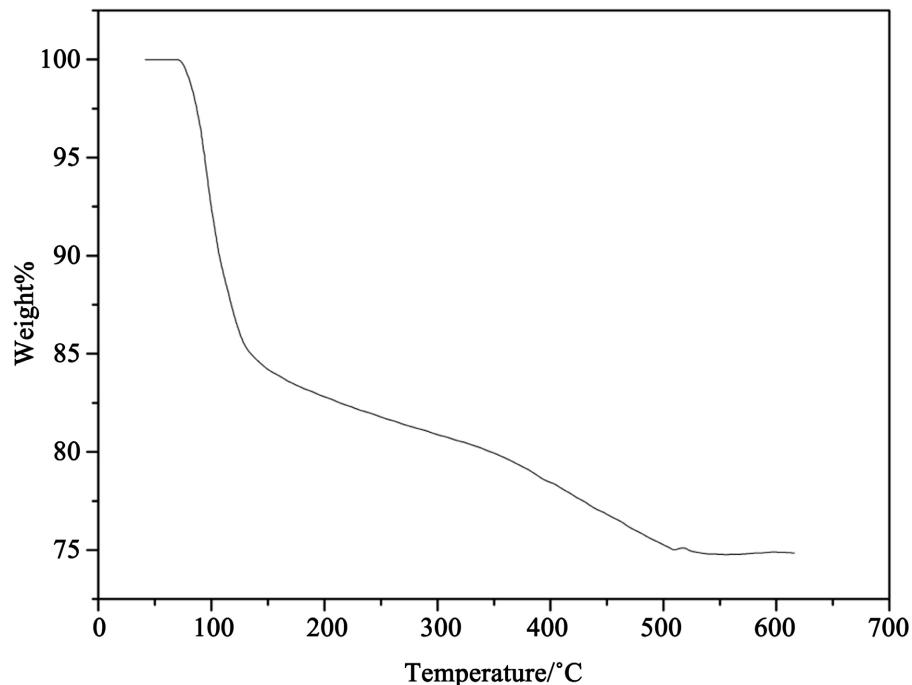


Figure 4. Thermogravimetric curves of the hybrid materials
图 4. 杂化材料的热重图

4. 总结

本文通过白炭黑和邻菲啰啉之间反应,得到了白炭黑/邻菲啰啉杂化材料,通过红外光谱法,确定了杂化材料的结构,从而确定了其合成工艺。通过 SEM、FT-IR、XRD 及 TG 等表征手段对材料结构与性能的系统探究表明,杂化材料呈现与原始白炭黑显著不同的不规则形貌,表面粗糙且存在断裂层面与内部孔径,FT-IR 图谱中出现邻菲啰啉特征官能团峰且白炭黑相关特征峰发生偏移,XRD 图谱显示其晶型结构改变、结晶度显著提升,证实白炭黑与邻菲啰啉间形成化学键合作用及无机-有机相的成功复合,同时杂化材料具备优良的热稳定性能,500°C后重量保持稳定,700°C时热失重仅为 25%;综上,本研究通过简单有效的工艺实现了白炭黑与邻菲啰啉的协同增效,所制备杂化材料的独特结构与耐高温性能使其在高温环境功能材料领域具有潜在应用前景,后续可通过优化工艺参数调控材料微观结构与性能,进一步拓展其高端应用场景。

基金项目

池州学院校级自然科学研究重点项目(CZ2024ZRZ01)。

参考文献

- [1] 蔡爱云. 纳米二氧化硅有机/无机杂化材料的制备及其研究[D]: [硕士学位论文]. 扬州: 扬州大学, 2009.
- [2] 郭军, 雷坚志. 有机-无机杂化材料研究新进展[J]. 湖南科技学院学报, 2005(11): 95-99.
- [3] 王超, 张慧. 有机-无机杂化材料耐热性研究进展[J]. 武汉理工大学学报, 2013, 35(1): 48-52.
- [4] Judeinstein, P. and Sanchez, C. (1996) Hybrid Organic-Inorganic Materials: A Land of Multidisciplinarity. *Journal of*

Materials Chemistry, **6**, 511-525. <https://doi.org/10.1039/jm9960600511>

- [5] Etienne, M. and Walcarus, A. (2003) Analytical Investigation of the Chemical Reactivity and Stability of Aminopropyl-Grafted Silica in Aqueous Medium. *Talanta*, **59**, 1173-1188.
[https://doi.org/10.1016/s0039-9140\(03\)00024-9](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(03)00024-9)
- [6] 王磊. 有机-无机杂化材料的合成及其在催化化学中的应用[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2007.
- [7] 何良. 纳米有机/无机杂化材料的制备及在生物医药方面的应用[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 青岛大学, 2018.
- [8] 张金涛, 壮亚峰, 张鉴清. 有机-无机杂化材料在金属防腐蚀中的应用[J]. 科技信息(学术研究), 2007(30): 25-27+31.
- [9] 苏碧桃, 张小红, 敏世雄, 等. TiO₂/CPF 纳米复合催化材料的制备[J]. 化学试剂, 2010, 32(3): 193-196.
- [10] 王芳, 罗仲宽, 青双桂, 等. 溶胶-凝胶法制备 TiO₂-有机硅杂化涂层材料[J]. 无机材料学报, 2010, 25(1): 37-40.
- [11] 曹峰, 朱子康, 印杰. 新型光敏聚酰亚胺/SiO₂杂化材料的制备与性能研究[J]. 功能高分子学报, 2000, 13(3): 325-328.
- [12] W. H. Legat, K. H. Tiefert, 海峰. 溅射在半导体器件制造中的应用[J]. 电子计算机参考资料, 1971(4): 20-23.
- [13] 王欣渝, 何志欣, 郑兴容, 等. 纳米白炭黑的制备与应用研究进展[J]. 广东化工, 2020, 47(9): 101-102.
- [14] 陈俊明, 汪徐春, 过家好, 等. 邻菲啰啉-白炭黑复合材料的制备与光学性质研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(5): 1423-1426.
- [15] Wang, X., Tian, X., Zhang, Q., Sun, P., Wu, J., Zhou, H., et al. (2012) Assembly, Two-Photon Absorption, and Bioimaging of Living Cells of a Cuprous Cluster. *Chemistry of Materials*, **24**, 954-961.
<https://doi.org/10.1021/cm2029855>