

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520131151530

UDC _____

厦门大学

硕士学位论文

可控电加热合成富勒烯的方法探究

Study on the methods of synthesis of fullerenes by controlled electric heating

李淑娟

指导教师姓名: 郑兰荪 教授

林水潮 高工

专业名称: 无机化学

论文提交日期: 2016年3月

论文答辩日期: 2016年5月

学位授予日期: 2016年6月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2016年5月



Study on the methods of synthesis of fullerenes by controlled electric heating

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Master Philosophy

By

Li Shujuan

Supervised by

Prof. Lan-Sun Zheng

Sn Engr. Shui-Chao Lin

Department of Chemistry

Xiamen University

May, 2016

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人：

年 月 日

目录

摘要	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 富勒烯的合成方法	2
1.1.1 激光汽化法.....	2
1.1.2 火焰燃烧法.....	3
1.1.3 石墨电弧放电法.....	4
1.1.4 太阳能石墨蒸发法.....	6
1.1.5 高频电炉加热蒸发石墨法.....	7
1.1.6 多环芳烃热解法.....	8
1.1.7 其他低温等离子体法.....	8
1.1.8 有机合成法.....	10
1.2 富勒烯的提取与分离	11
1.2.1 富勒烯的提取.....	11
1.2.2 富勒烯的分离.....	11
1.3 富勒烯的形成机理	12
1.3.1 “自下而上”生长模型.....	13
1.3.2 “由上而下”生长模型.....	15
1.3.3 “先上后下”生长模型.....	16
1.4 富勒烯及其衍生物的应用	16
1.4.1 富勒烯在有机太阳能电池的应用.....	16
1.4.2 富勒烯的生物医学.....	17
1.4.3 富勒烯的超导性能.....	18
1.4.4 富勒烯的发光性能.....	19
1.5 本课题的选题依据	19
参考文献	21
第二章 钨丝电加热合成全氯代碳簇	35

2.1 引言	35
2.2 实验部分	36
2.2.1 钨丝电加热法合成法的反应原理.....	36
2.2.2 实验试剂.....	36
2.2.3 反应装置与操作.....	37
2.2.4 产物的收集.....	39
2.2.5 最佳反应条件的选择.....	40
2.3 钨丝电加热产物分析	48
2.3.1 分析方法——质谱分析.....	48
2.3.2 高效液相色谱质谱联用分析.....	49
2.3.3 产物分析.....	50
2.3.4 SEM 表征及原子能谱分析	61
2.4 钨丝电加热反应的除氯反应	62
2.4.1 除氯反应产物的液质联用分析.....	63
2.4.2 几组物质的多级质谱分析.....	66
2.5 结果与讨论	69
参考文献	71
第三章 其他合成富勒烯方法的探究	73
3.1 钨棒电弧放电合成	73
3.1.1 实验部分.....	74
3.1.2 结果与讨论.....	80
3.2 石墨炉加热合成方法	81
3.2.1 实验部分.....	82
3.2.2 结果与讨论.....	91
参考文献	92
第四章 总结与展望	95
在学期间发表的论文	97
致 谢	98

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Synthesis of fullerenes	2
1.1.1 Laser evaporation method.....	2
1.1.2 Combustion method	3
1.1.3 Arc-discharge method	4
1.1.4 Solar power method	6
1.1.5 High frequency furnace evaporation method.....	7
1.1.6 Polycyclic aromatic hydrocarbon pyrolysis.....	8
1.1.7 Other low temperature plasma method.....	8
1.1.8 Organic synthesis	10
1.2 Extration and purification of fullerenes	11
1.2.1 Extration of fullerenes.....	11
1.2.2 Purification of fullerenes.....	11
1.3 The formation mechanisms of fullerenes	12
1.3.1 “Bottom to up” growth model.....	13
1.3.2 “Up to down” growth model.....	15
1.3.3 “First up then down” growth model.....	16
1.4 Applications of fullerenes and derivatives	16
1.4.1 Applications of fullerenes in solar cells	16
1.4.2 Applications of fullerenes in biomedical science.....	17
1.4.3 Superconductivity of fullerenes	18
1.4.4 Luminescence of fullerenes	19
1.5 Working-out of the subject	19
References	21
Chapter 2 Tungsten wire electric heating synthesis of perchlorinated carbon	

clusters	35
2.1 Introduction.....	35
2.2 Experimental section	36
2.2.1 Reaction principle of tungsten wire electric heating synthesis.....	36
2.2.2 Chemical reagents.....	36
2.2.3 Apparatus of synthese and its operation.....	37
2.2.4 Collection of production	39
2.2.5 The choice of the best reaction conditions.....	40
2.3 Analysis of production	48
2.3.1 Analysis method—mass spectrometry.....	48
2.3.2 High performance liquid chromatography with mass spectrometry analysis.....	49
2.3.3 Analysis of production	50
2.3.4 Characterization of SEM.....	61
2.4 Reaction of removing chlorine atoms.....	62
2.4.1 Analysis of productions.....	63
2.4.2 Analysis by multistage mass spectrometry	66
2.5 Results and discussion	69
References	71
Chapter 3 Inquiry of other synthetic methods	73
3.1 Tunsten arc discharge method	73
3.1.1 Experimental section.....	74
3.1.2 Results and discussion	80
3.2 Graphite furnace heating synthesis method	81
3.2.1 Experimental section.....	82
3.2.2 Results and discussion	91
References	92
Chapter 4 Summary and prosperects	95
Acknowledgement	98

摘要

碳元素是人类最早认识的化学元素。1985年，Kroto、Smalley和Curl在气相实验中发现了富勒烯 C_{60} 。这种由相隔五元环与六元环构成的中空碳笼分子的发现，使人们对碳的存在形式有了全新的认识。此后，富勒烯科学快速发展成了一个重要的学科分支并逐渐形成了一个成熟的新领域。近年来由于富勒烯类物质在超导、太阳能电池、催化、生物医学功能等领域的广泛应用更是受到了极大的关注，而富勒烯广泛应用的实现不能不在富勒烯可进行工业化生产的前提下。目前，合成富勒烯的方法已有许多，但富勒烯的产率都不高，并且 C_{60} 及其他富勒烯的生长机理至今还没有一个让人完全信服的解释。富勒烯家族里的理论物质种类有很多，但是实验中得到物质结构的却只有寥寥数十种，还有许多的物质至今仍未被发现。所以富勒烯新合成方法的探究和新型结构的发现尤为重要，特别是那些小富勒烯的合成，因为这些小富勒烯不仅能填补富勒烯家族的空白，更是理解富勒烯团簇形成机理的关键所在。本论文，自主设计了三种旨在能合成富勒烯类新物质的方法，对他们的合成条件进行了一系列探究，通过高效液相色谱以及质谱等方法对其进行了分析表征，其中主要研究内容与成果包括：

1. 首发性的自主设计了钨丝电加热合成方法及组装了其合成装置，此装置有操作简便，合成高效，产物丰富等许多优点，通过一系列的条件选择探究出了此台仪器合成全氯代碳团簇类物质的最佳条件。这种方法虽未得到富勒烯，但为后面实验奠定了基础。进行除氯反应中得到了一系列有趣的物质。
2. 利用钨棒代替石墨棒进行电弧放电反应，在一系列的对比实验中找到了富勒烯形成的条件，并找到了富勒烯形成的关键因素，对后续的实验研究有着重要的指导意义。
3. 创新性的联想到用商业石墨炉来作为合成富勒烯的反应系统，自主设计组装了整个反应装置的其他部分：进样系统，产物收集和尾气吸收系统，真空系统。在条件探究中找到了合成富勒烯的条件。通过高效液相色谱-质谱联用的方法，分析了其丰富复杂的产物。

关键词：碳团簇；钨丝电加热法；石墨炉加热法；合成

Abstract

Carbon is the earliest known chemical elements by human. In 1985, the fullerene (e.g. C_{60}), which is consisted of twelve five-membered-rings and a number of six-membered-rings, was found in the experiment by Smalley, Kroto and Curl. This important discovery made people have a new understanding of carbon element. Since then, the rapid development of fullerenes has become a new branch of discipline and gradually formed a mature field. In recent years, the fullerenes are widely used in the areas of superconductivity, solar cells, catalysis and biomedicine, so it is received great attention from the increasing researchers. But the realization of the wide application of fullerene is under the premise of the industrial production of fullerene. At present, there are many methods of synthesizing fullerene, but all of them, the yield is not high. And the growth mechanism of fullerene and fullerene derivatives is still lack of a convincing explanation. There are many kinds of fullerene material in theory, but the obtained material structure is only a few dozens, and many materials have not been found yet. So the discovery of new methods of the synthesis of fullerene and the new model structure is particularly important, especially the synthesis of those small fullerene. The found of the small fullerenes can not only fill the blank of the fullerene family, but also is a key to understand the formation mechanism of fullerene clusters. In this paper, we independent design three kinds of methods aiming to synthesis fullerene, then assemble and set up the corresponding reaction device and inquiry to a series of reaction conditions. The major work of this paper is summarized as follows:

1. We independent design the synthesis methods of tungsten wire electric heating method and assemble the synthesis device. This device has many advantages like simple operation, synthesis efficiency, rich products and many others. It got many polychlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons and a series of interesting substances were obtained in the process of

removing chlorine. Although this method don't get fullerene, it can lay the foundation for later experiment.

2. Using tungsten rod instead of graphite rod for arc discharge reaction, and finally fullerene was generated through a series of contrast experiments. In this part, the key factor for the formation of fullerene was found, it has important guiding significance for follow-up experiments.
3. Using the commercial graphite furnace as a reaction system for synthesis of fullerenes, then independent designing and assembling the other parts of the whole reaction device: sampling system, product collection and tail gas absorption system, vacuum system. In this method, we got fullerene product.

Key Words: Carbon clusters; Tungsten wire electric heating synthesis; graphite furnace synthesis; synthesis method

廈門大學博碩

第一章 绪论

碳是地球生活的核心元素。在富勒烯发现之前，人们一直认为碳元素只存在两种同分异构体——石墨与金刚石，两者都是三维无限的网状结构，不存在单个的碳分子。直到 1985 年，富勒烯 C_{60} 的意外发现宣布着碳的第三种同分异构体的存在，使人们对碳元素的构成方式有了全新的认识。 C_{60} 的首次亮相是在 Smalley、Curl 和 Kroto 等^[1]进行的大功率脉冲激光蒸发石墨实验的 TOF 质谱中检测到的，从此开始了富勒烯研究的征程。这三位科学家也因这个伟大的发现被授予了 1996 年的诺贝尔化学奖，以表彰他们所做的贡献。

三十年来，富勒烯科学的研究得到了迅速的发展和进步，不管是合成方法的探索上、产率的提高上还是形式机理的研究上。而富勒烯因其独特的球形对称优势与共轭性质、化学性质上的活泼性、还原性与电子性质等一系列的特性而激发起大量研究者的兴趣。这些物理化学特性也使其在光电传输、生物医学、超导材料等众多应用领域有着巨大的发展潜力。富勒烯科学领域的发展之迅猛、影响程度之深远、涉及范围之广阔在科学史上是少见的，目前还没有其他分子能像富勒烯一样如此深刻地影响着化学领域。而 2010 年，研究者们利用 Spitzer 红外光谱仪检测 Tc1 行星状星云红外光谱时，发现了富勒烯 C_{60} 、 C_{70} 的光谱信号，这一发现不仅证实了星际猜想，更使研究者们再次认识到富勒烯研究的重要性。

目前，富勒烯研究已成为一个较为成熟的学科，在多方面的应用上也得到很大的发展，但还有着诸多的局限性。富勒烯的性能研究及应用利用都要求富勒烯的有效制备，但目前富勒烯 C_{60}/C_{70} 的产率尚且只有 10-20%，更不用说其他碳笼结构的富勒烯和其外部修饰或内嵌掺杂的衍生物产率之低了。所以寻求高产率的制备方法是富勒烯研究的一个重点。而富勒烯的形成机理目前还是一个困扰科学界的谜团，若能探究清富勒烯的形成机理，能对富勒烯的制备生产提供有力的辅导。富勒烯生长机理的探究重点在于获得其生成过程中的反应中间体。因此不断创新富勒烯合成方法寻找更高效的制备，及捕捉富勒烯反应中间体为富勒烯形成机理提供证据，都是目前富勒烯科学的重要发展需要。

1.1 富勒烯的合成方法

自从 1985 年富勒烯被发现以来，科学家们就一直没有停止对富勒烯合成方法研究的脚步。不管是能实现宏量合成的还是以探究机理为目的捕捉富勒烯碎片中间体的，到目前为止已经发明了数十种方法。其中包括石墨激光汽化法、石墨电阻加热法、石墨电弧放电法、火焰燃烧法、太阳能石墨蒸发法、高频电炉蒸发石墨法、液相放电法、辉光放电法、微波等离子体法、多环芳烃热裂解法和有机合成法等各种物理和化学合成法。

1.1.1 激光汽化法

C_{60} 分子质谱信号的首次发现，就是应用的石墨激光汽化法。1985 年，Kroto 等^[1] 在室温下通过脉冲激光束对石墨进行蒸发，碳蒸气在 He 气氛中迅速碰撞冷却形成 C_{60} 等碳簇，在原位飞行时间质谱中检测到富勒烯 C_{60} 的信号。这种方法产生的 C_{60} 的量非常少，只够进行质谱检测无法做进一步的研究分析，于是他们不断地对这种进行改进优化。Smalley 等人^[2]发现将石墨靶在高温炉中预热到 1200°C 能大大增高 C_{60} 的产率，但依旧不能用于宏量合成。

2000 年，本课题组^[3]用全氯代萘烯 $C_{12}Cl_8$ 作为初始反应物来进行激光溅射反应， $C_{12}Cl_8$ 由两个六元环和一个五元环构成，被认为是富勒烯的基本结构单元，最终生成了微量的富勒烯及复杂多样的多氯代芳香烃物质。这种方法的具体做法是：在真空度为 10^{-3} Torr 的封闭的腔体中，放入全氯代萘烯，激光直接作用于反应物全氯代萘烯数个小时，即得到含有富勒烯 C_{60} 的产物灰，灰中很少有比全氯代萘烯还小的物质。这说明产物中的富勒烯并不是从 C_1 、 C_2 这种小的碳簇生成的，而可能是由原料 $C_{12}Cl_8$ 生成的。这也表明了富勒烯的形成是能够从中等大小的碳簇如 C_{12} 开始的。

2001 年时 D.V.Afanas'ev 等^[4]运用高能稳定的 CO_2 激光射过 KCl 视窗来辐射 He 气氛中的石墨，结果获得了一定量的富勒烯。但是这种方法的富勒烯产率仍达不到大规模生产的要求。看来激光汽化法要想成为有效的合成富勒烯的方法，还需要进一步的优化改良。

1.1.2 火焰燃烧法

1987年, Homann 等人^[5]于燃烧法实验中捕获到了富勒烯的离子态信号。具体做法是: 在一个平的燃烧圆盘燃烧头上研究层流预混燃烧火焰, 分别是乙炔/氧和苯/氧的预混燃烧火焰。之后通过在线质谱对火焰中不同高度的气体进行采集和分析, 样品通过线性飞行时间质谱 (TOF) 和反射飞行时间质谱的检测, 在结果中发现了许多多环芳烃的离子。

1991年, Howard 等人^[6-8]发明了一种苯火焰燃烧法来制备富勒烯。具体做法是: 在低压条件下, 苯蒸气和氧气体预混合, 然后进行不完全燃烧, 在产物中检测并确认了稍高比率的富勒烯 C_{60} 和 C_{70} 的存在。此后各研究人员对火焰燃烧制备富勒烯法进行了大量研究, 涉及到实验中的各个参数, 发现体系的反应温度与压强、C/O 原子数的比例、辅助气体的种类和流量以及火焰停留时间等因素都能对富勒烯 C_{60} 和 C_{70} 的产率以及产物中二者的比例产生巨大的影响。实验结果表明, 高温以及低压力都将对富勒烯的生成产生有利影响, 而稀释气体的影响是: 氩气的效果会优于氮气和氦气做稀释气体或者不加稀释气体的效果^[9]。

同样的, 乙炔^[5]作为原料进行燃烧也能够生成富勒烯, 但是产率较苯氧燃烧得到的低。事实上燃料物质的碳氢个数比例对能否产生富勒烯有着重大的关系, 碳氢比例小的烷烃和烯烃都不是合成富勒烯的好的燃烧反应原料, 而碳氢比例较大的物质, 如乙炔, 丁烯^[10]等能利用燃烧法得到很低产率的富勒烯。而芳香烃如苯、甲苯^[11]、萘^[10]等都能作为燃烧生成富勒烯的原料。若在燃烧反应中添加氯气, 能有效地促进富勒烯的形成^[12, 13]。

近年来, 本课题组用苯氧火焰燃烧法合成并分离出了多个非 IPR 富勒烯衍生物 (实验装置见图 1-1)^[14]。在苯氧燃烧装置中, 除了形成常规的 IPR 富勒烯, 与此同时, 形成的 IPR 富勒烯能与燃烧产生的自由基或氢原子反应, 从而形成稳定的如 $C_{64}H_4$ 和 $C_{60}H_8$ 的非 IPR 富勒烯衍生物。该方法的使用对非 IPR 富勒烯的制备及产业化生产有着重要的指导意义。

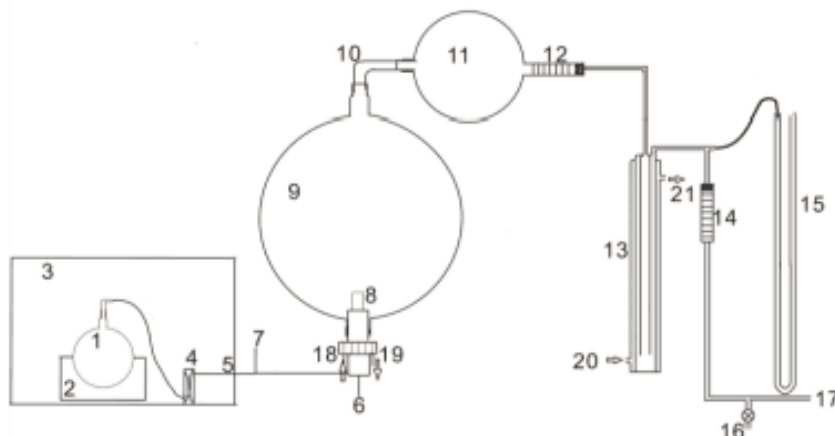


图 1-1 苯氧火焰燃烧装置示意图^[14]。1、盛苯烧瓶；2、电热套；3、烘箱；4、流量计；5、苯蒸气通道；6、氧气管道；7、乙炔管道；8、燃烧头；9、燃烧腔体；10、玻璃连接管；11、碳灰收集腔体；12、过滤网；13、气体冷却室；14、过滤网；15、水银压力计；16、通气阀；17、真空泵连接管；18/19/20/21、冷却水管道

火焰燃烧法产生的富勒烯与电弧放电法得到的富勒烯相比有其特殊的特征。其一为， C_{60}/C_{70} 的比例范围更大，通过调节燃烧法中的参数可大大提高大富勒烯的产量^[8, 15]。其二为，Howard 提出燃烧法能够生成许多亚稳态的富勒烯异构体^[8, 16]，然而事实表明那些是富勒烯的衍生物^[17]。火焰燃烧法的制备过程中反应物原料可以源源不断的供给，使反应过程可以持续进行，这为富勒烯的宏量化生产提供了一条新的道路。正是因为燃烧法能够实现大批量生产，而且能通过调整各参数来控制产物的分布，还能产生不同种类的非 IPR 富勒烯，燃烧法一直吸引着大量研究者们^[11, 18-20]的极大兴趣。

1.1.3 石墨电弧放电法

最早实现富勒烯的宏量生产是在 1990 年 Krässigmer 和 Hoffman 等^[21]发明的电阻加热石墨的方法得到应用时。电阻加热石墨法的具体做法是：两根相互接触的石墨棒在大约 100 Torr 的 He 气氛中，在电阻加热下蒸发成等离子体，这些高温的等离子体在 He 氛围中迅速碰撞冷却，最终形成富勒烯 C_{60} 和 C_{70} 。但是这个方法的问题在于，由于电阻蒸发石墨电弧放电的过程中石墨阳极的不断损耗，两个石墨电极间的接触将逐渐消失，造成形成的电弧不稳定，从而最终影响富勒

烯的形成。

后来，电阻加热石墨法被改进成接触式电弧方法^[21-23]（图 1-2）。改进后的接触式电弧法的具体做法是：在惰性气体气氛中两个石墨棒电极互相接触使电弧产生，但这两个石墨电极无需一直保持接触，可以留有一个狭缝。通过改变两个石墨电极间的间距，来使两电极间保持稳定持续的电弧，以此形成等离子体。在电弧中心区域的能量被石墨棒吸收，导致石墨电极的蒸发，汽化的石墨等离子体在 He 气氛中碰撞冷却，就形成了富勒烯 C₆₀ 和 C₇₀。

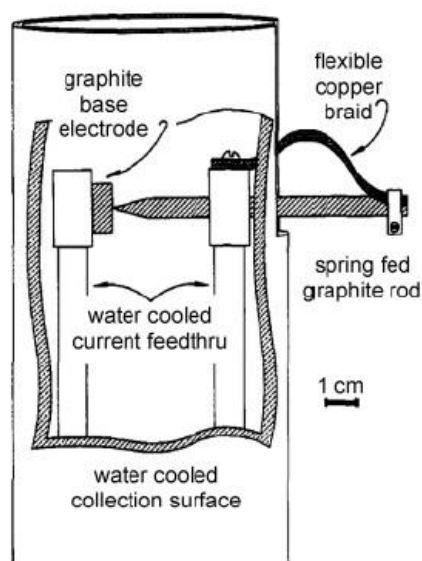


图 1-2 接触式电弧放电法制备富勒烯的装置示意图^[23]

之后的二十多年来，众多的研究人员^[24-37]对此方法进行了深入的多方面的研究和改进。改进的内容涉及反应的各个参数如：石墨电极之间的距离、电源的输出功率、辅助气体的种类和压强、石墨棒直径大小及形状或增加填充物质等。本课题组对石墨电弧放电法的改进包括对经典的石墨电弧放电法进行改进^[38]（实验装置图如图 1-3），在反应体系中引入氯源以及组装了特色的玻璃抗腐蚀的石墨电弧放电装置。在体系中加入氯源可以有效的增加富勒烯的产率，并得到许多外部被氯原子稳定的氯化富勒烯，而玻璃石墨电弧放电装置可以有效地克服氯对传统不锈钢等金属材料腐蚀严重的问题。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

廈門大學博碩