

学校编号 10385      分类号      密级  
学 号 B9625014      UDC

厦门大学理学博士学位论文  
富勒烯及其全氯代碎片的合成、分离和表征

谢素原

指导教师 郑兰荪教授  
黄荣彬教授

申请学位级别 博士      专业名称 物理化学  
论文提交日期 1999.8      论文答辩日期 1999.8  
学位授予单位和日期 厦门大学  
答辩委员会主席  
评阅人

1999年8月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Synthesis, Separation and characterization of Fullerenes and Their Perchlorinated Fragments

by

Suyuan Xie

A dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy at Xiamen University

Supervisors Professor Lansun Zheng

Professor Rongbin Huang

Department of Chemistry

Xiamen University

August, 1999

厦门大学博硕士学位论文摘要库

# 富勒烯及其全氯代碎片的合成、分离和表征

## 目录

### 第一章 绪论

#### 1.1 富勒烯的宏量制备

- 1.1.1 石墨激光汽化法
- 1.1.2 石墨电弧放电法
- 1.1.3 利用太阳能加热石墨法
- 1.1.4 石墨高频电炉加热蒸发法
- 1.1.5 苯火焰燃烧法
- 1.1.6 萘热裂解法
- 1.1.7 高温等离子体合成法
- 1.1.8 化学气相沉积法

#### 1.2 富勒烯碎片的合成

- 1.2.1 心轮烯 ( $C_{20}H_{10}$ )
- 1.2.2 Sumanene ( $C_{21}H_{12}$ )
- 1.2.3 半富勒烯 ( $C_{30}H_{10}$  和  $C_{30}H_{12}$ )
- 1.2.4  $C_{36}Cl_{12}$

#### 1.3 富勒烯的分离提纯

- 1.3.1 富勒烯的提取
- 1.3.2 液相色谱分离
  - 1.3.2.1 液-固吸附色谱
  - 1.3.2.2 化学键合相色谱
  - 1.3.2.3 凝胶色谱
- 1.3.3 超分子化学分离
- 1.3.4 重结晶

### 第二章 微波等离子体合成

#### 2.1 概述

- 2.1.1 等离子体的基本性质和特点
- 2.1.2 微波等离子体的形成

## 2.2 实验部分

### 2.2.1 微波等离子体反应装置的设计

### 2.2.2 微波等离子体合成反应操作步骤

#### 2.2.2.1 真空系统

#### 2.2.2.2 微波发生器

#### 2.2.2.3 点火及进样

#### 2.2.2.4 关机及产物收集

### 2.2.3 产物的HPLC-MS/UV分离分析

#### 2.2.3.1 HPLC 分离

##### 2.2.3.1.1 仪器

##### 2.2.3.1.2 标准物质

##### 2.2.3.1.3 化学试剂

##### 2.2.3.1.4 色谱条件

#### 2.2.3.2 MS 分析

##### 2.2.3.2.1 仪器

##### 2.2.3.2.2 ESI (电喷雾电离) 分析

##### 2.2.3.2.3 APCI (大气压化学电离) 分析

#### 2.2.3.3 UV/VIS 分析

##### 2.2.3.3.1 仪器

##### 2.2.3.3.2 仪器工作条件

#### 2.2.3.4 样品准备

#### 2.2.3.5 HPLC-MS/UV分析

### 2.2.4 微波等离子体合成产物的制备性分离

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 合成反应条件的探索

#### 2.3.1.1 进样量

#### 2.3.1.2 等离子气 (Ar)

#### 2.3.1.3 反应体系真空度

#### 2.3.1.4 合成反应温度

#### 2.3.1.5 碰撞几率

### 2.3.2 HPLC 分离

#### 2.3.2.1 固定相的选择

#### 2.3.2.2 流动相的选择

#### 2.3.2.3 标准物质的分离分析

##### 2.3.2.3.1 反相 $C_{18}$ 半制备柱

##### 2.3.2.3.2 反相 $C_{18}$ 分析柱

#### 2.3.3 HPLC-MS 分析

##### 2.3.3.1 微波等离子体合成产物的质谱分析

##### 2.3.3.2 含氯化合物的质谱同位素分布

##### 2.3.3.3 HPLC-MS 分析

#### 2.3.4 HPLC-UV 分析

#### 2.3.5 合成产物的制备性分离

##### 2.3.5.1 产物的提取

##### 2.3.5.2 升华

###### 2.3.5.2.1. 普通升华

###### 2.3.5.2.2 真空升华

##### 2.3.5.3 常规色谱分离

###### 2.3.5.3.1 薄层色谱

###### 2.3.5.3.2 液-固吸附色谱

###### 2.3.5.3.3 凝胶色谱

###### 2.3.5.3.4 重结晶

##### 2.3.6 $C_{60}$ (巴基球) 等产物的产量及产率

#### 2.4 小结

### 第三章 辉光等离子体合成

#### 3.1 概述

##### 3.1.1 等离子体合成方法

##### 3.1.2 辉光等离子体反应机理

#### 3.2 实验部分

##### 3.2.1 辉光等离子体合成反应装置的设计

##### 3.2.2 辉光等离子体合成实验

##### 3.2.3 产物的HPLC-MS/UV分离分析及柱色谱制备性分离

##### 3.2.4 单晶培养与X射线衍射分析

###### 3.2.4.1 单晶培养

3.2.4.1.1 溶剂蒸发培养全氯代苯并芴烯和全氯代芘单晶

3.2.4.1.2 程序降温法培养全氯代芴烯单晶<sup>[94]</sup>

3.2.4.1.3 X射线衍射分析

3.2.5 透射电子显微镜分析

### 3.3 结果与讨论

3.3.1 合成反应条件

3.3.1.1 进样量

3.3.1.2 电源

3.3.1.3 真空度

3.3.2 HPLC-MS 分析

3.3.3 HPLC-UV 分析

3.3.4 单晶培养与结构分析

3.3.4.1 单晶培养

3.3.4.1.1 溶剂蒸发

3.3.4.1.2 程序降温

3.3.4.1.3 真空升华

3.3.4.2 单晶 X-射线衍射分析结果

3.3.4.2.1 全氯代苯并芴烯

3.3.4.2.2 全氯代芴烯

3.3.4.2.3 全氯代芘

3.3.4.2.4 结构讨论

3.3.5 各级等离子体合成产物的比较

3.3.6 透射电子显微镜分析

### 3.4 小结

## 第四章 液相电弧合成

### 4.1 概述

4.1.1 液相电弧形成机理

4.1.2 液相电弧合成方法的特点

### 4.2 实验部分

4.2.1 液相电弧合成装置设计

4.2.2 液相电弧合成实验

4.2.3 产物的HPLC-MS/UV分离分析及制备性分离

4.2.4 单晶培养与X射线衍射分析

4.2.5 扫描显微红外反射光谱分析

4.2.6 核磁共振分析

#### 4.3 结果与讨论

4.3.1 反应条件

4.3.1.1 电源

4.3.1.2 尾气冷却和吸收

4.3.1.3 电极间距

4.3.1.4 反应时间

4.3.2 HPLC-MS 分析

4.3.3 HPLC-UV分析

4.3.4 单晶结构分析

4.3.5 扫描显微红外反射光谱分析

4.3.6 核磁共振分析

#### 4.4 小结

### 第五章 激光溅射

#### 5.1 概述

5.1.1 激光溅射原理

#### 5.2 实验部分

5.2.1 激光溅射合成装置设计

5.2.2 激光溅射合成实验

5.2.3 产物的分离分析

#### 5.3 结果与讨论

#### 5.4 小结

### 第六章 非氧化物纳米微粒的液相电弧法制备

#### 6.1 概述

#### 6.2 非氧化物纳米材料的等离子体法制备

6.2.1 激光辐照法

6.2.2 高温蒸发法

- 6.2.3 无极放电法
- 6.2.4 电弧或辉光等离子体合成法
- 6.2.5 喷雾热解法
- 6.2.6 溅射法
- 6.2.7 燃烧法
- 6.3 液相电弧制备纳米材料
  - 6.3.1 液相电弧制备纳米材料的特点
  - 6.3.2 液相电弧制备装置
  - 6.3.3 液相电弧制备实验
  - 6.3.4 产物的表征
    - 6.3.4.1 透射电子显微镜分析
    - 6.3.4.2 粉末X-射线衍射分析
- 6.4 实验结果与讨论
  - 6.4.1 透射电子显微镜分析
  - 6.4.2 粉末XRD分析
  - 6.4.3 非氧化物纳米材料的液相电弧制备
- 6.5 小结

## 第七章 富勒烯的形成机理

- 7.1 实验现象
- 7.2 目前的理论
  - 7.2.1 五元环道路
  - 7.2.2 富勒烯道路
  - 7.2.3 大环道路
- 7.3 存在的问题
- 7.4 富勒烯反应中间体的合成或捕获
  - 7.4.1 以往的研究
  - 7.4.2 本文的工作
- 7.5 富勒烯的形成机理
  - 7.5.1 富勒烯的形成
    - 7.5.1.1 反应条件的影响
    - 7.5.1.2 反应起始物的影响



## 7.5.2 富勒烯碎片

### 7.5.2.1 反应条件对富勒烯碎片的形成的影响

### 7.5.2.2 反应物对富勒烯碎片形成的影响

### 7.5.2.3 富勒烯碎片的构成

## 7.5.3 关于巴基球的同分异构现象

## 7.5.4 全氯代萘烯的激光溅射实验

## 7.5.5 富勒烯的形成机理

## 7.6 小结

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘 要

回顾富勒烯科学的发展历程, 不难看出宏量合成在其发展过程中的重要地位。为了寻找高产率的宏量制备方法, 人们进行了广泛的探索和深入的研究。经过多年的努力, 富勒烯的合成已经有多种方法, 但这些制备方法几乎都难以选择性地合成某一种富勒烯, 所以分离仍是一个必要而关键的步骤。在富勒烯科学上, 另一个至今仍令人迷惑不解的是富勒烯的形成机理, 虽然, 象  $C_{60}$ 、 $C_{70}$  等都已经可以方便地商业购得, 但其形成过程仍旧是一个值得推敲和争论的问题。人们提出了多种机理来解释富勒烯的形成, 但没有一个能解释所有的实验现象。获得更多的可靠实验依据才能使富勒烯形成机理的研究得到突破性地发展, 为了寻找足够的证据来证明富勒烯的形成过程, 人们对富勒烯碎片或富勒烯反应中间体的研究给予了极大的关注。在富勒烯科学的这种研究背景下, 本文利用多种等离子体形成技术, 进行了富勒烯及其全氯代碎片的合成、分离和表征研究, 并根据实验结果创造性地提出了聚合和异构化道路的富勒烯形成机理。

根据等离子体的形成特性, 自行设计了微波、辉光、液相电弧和激光溅射四套等离子体合成装置, 研究了氯仿或全氯代萘烯在这些等离子体中的反应情况, 结果表明: 等离子体合成产物不仅含有产率不等的富勒烯 ( $C_{60}$ 、 $C_{70}$ )、富勒烯衍生物, 还有丰富的以十氯代物种为代表的全氯代富勒烯碎片。更重要的是, 首次在微波和辉光等离子体合成产物中发现了  $C_{60}$  的七种同分异构体, 这些结果为人们理解富勒烯的形成机理提供了重要线索。

系统研究了等离子体合成产物的高效液相色谱分离 (HPLC) 分离, 以甲醇-乙醇-环己烷作为 HPLC 流动相, 采用梯度淋洗的方式, 成功地实现了多达 60 种的氯仿 (全氯代萘烯) 等离子体合成产物在  $C_{18}$  柱上的有效分离。此外, 用真空升华、普通中性氧化铝柱色谱和重结晶等手段进行了等离子体合成产物的制备性分离尝试, 得到了多种宏量的全氯代富勒烯碎片系列产物, 为它们的进一步结构分析创造了条件。

借助借助 (高效液相色谱-质谱/紫外光谱) HPLC-MS/UV 联用技术, 得到了 60 多种等离子体合成产物的质谱和紫外光谱图, 根据氯代化合物的质谱电离规律和同位素分布特征, 基本确定了这些等离子体合成产物的分子式组成。同时, 在等离子体合成产物的制备性分离基础上, 对分离得到的宏量组分进行了单晶 X 射线衍射、核磁共振、红外光谱和紫外光谱等多种 (结构) 分析, 确定了其中的全氯代苯 ( $C_6Cl_6$ ), 全氯代萘 ( $C_{10}Cl_8$ ), 全氯代联苯 ( $C_{12}Cl_{10}$ ), 全氯代蒽 ( $C_{14}Cl_{10}$ ), 全氯代菲 ( $C_{14}Cl_{10}$ ), 全氯代萘烯 ( $C_{12}Cl_8$ ), 全氯代芘 ( $C_{16}Cl_{10}$ )、全氯代苯并萘烯 ( $C_{16}Cl_{10}$ )、全氯代心轮烯 ( $C_{20}Cl_{10}$ )、巴基球和富勒烯  $C_{70}$  等十一种组分, 并首次测定了全氯代苯并萘烯的非平面扭曲晶体结构和全氯代

萘烯的平面结构。

在前人研究的基础上，根据氯仿的微波、辉光等离子体、液相电弧及全氯代萘烯的激光溅射实验结果，通过对这些等离子体合成产物的系统比较研究，提出了富勒烯形成的“聚合和异构化机理”，其基本过程主要包括：（1）适当的碳源在高温（3000℃以上）中原子化，形成等离子体。（2）原子化后的碳是在离开高温反应区的退火阶段开始加成生长的。在退火过程的初期小碳团簇按“五元环道路”生长形成中等大小（如 C<sub>30</sub>—C<sub>40</sub>）的富勒烯碎片（也可以直接从中等大小的富勒烯碎片开始）。（3）在退火的中期，温度下降到约 2000—1500℃时，以正离子为主的中等大小的富勒烯碎片将发生两个或多个聚合反应，形成次稳定的富勒烯中间体。这些富勒烯中间体具有笼状结构，但一般含有相邻五元环。退火过程中较小的温度梯度有利于富勒烯中间体的形成。（4）富勒烯中间体在退火后期异构化或加成生长成为稳定的富勒烯，碳黑也是在这一阶段形成。同时，当温度下降到 1000℃以下时，其它副产物（如取代的富勒烯碎片，富勒烯衍生物等）开始形成。

此外，利用液相电弧的真空快速冷却的反应特性，尝试了将其应用于非氧化物纳米材料制备的可能性。结果表明，以铁或铜/铁作电极，在液氮中电弧放电可以得到了纳米铁微粒和超细铜球晶等。这为纳米材料，特别是非氧化物纳米材料的制备开辟了一条简单实用的新途径。

等离子体方法作为富勒烯及其全氯代碎片合成手段，应用前景令人鼓舞，但本文只是作了初步的研究，在合成装置和合成技术等方面还有许多不足之处尚待深入探索和改进。同时，虽然合成产物有包括富勒烯、富勒烯衍生物和富勒烯碎片等数十种之多，但已经确定结构的仅 11 种，宏量分离和结构分析工作还有待加强。

## Abstract

Macroscopic production of Buckminsterfullerene and other fullerenes was very important for the developing of Fullerene Science. Up to now, various methods have been explored to prepare fullerenes in macroscopic quantities, but separation program for the products is still playing a critical role because the products synthesized by current methods are always mixture fullerenes. In addition, although there have been a great many of achievements in the experimental and theoretical investigations of fullerenes, their formation mechanism is still a puzzle to chemists and physicists. Various schemes have been put forward to explain the formation of fullerenes, but none of them can fit nicely with all of the available experimental evidence. The further research on the formation mechanism relies on reasonable experimental evidence, hence, it is interesting to synthesize or trap the intermediates and fragments of fullerenes. In this thesis, various plasma methods were developed for the synthesis of fullerenes and their perchlorinated fragments, and a scheme, Coalescence and Isomerization Road, rather than prior ones, were derived from the experiment results herein to interpret the formation of fullerenes.

According to the characteristic of microwave, glow, liquid arc and laser ablation, four sets of plasma synthesis devices were developed, respectively, for the reaction of chloroform or perchloroaceneaphthalene ( $C_{12}Cl_8$ ). It is shown in the products of plasma reaction that there were not only various fullerenes ( $C_{60}, C_{70}$ ), but also a great many perchlorinated fragments of fullerenes, such as decachlorinated compounds. In addition, it is very encouraging that seven isomers of  $C_{60}$  were found among the products from microwave and glow plasma of chloroform. All of these results are helpful to understand the formation mechanism of fullerenes.

High performance liquid chromatography (HPLC) conditions were investigated for the separation of products from plasma reaction of chloroform. More than 60 components were isolated successfully on a  $C_{18}$  column with a methanol-ethanol-cyclohexane gradient mobile phase.

Sublimation in vacuum, open column chromatography with  $Al_2O_3$  as stationary phase and recrystallization were used for the preparative separation of products from plasma reaction, and various perchlorinated fragments of fullerenes were obtained in macroscopic quantities.

HPLC was coupled with both mass spectra (MS) and ultraviolet absorption spectroscopy (UV) for simultaneous separation and characterization of the products from plasma reaction of chloroform, and more than 60 formulas were characterized according to the ionization rule and isotopes pattern of chlorinated compounds in their mass spectra. Based on single-crystal X-ray diffraction, nuclear magnetic resonance (NMR), infrared spectra (IR) and UV analysis, 11 compounds, perchlorobenzene ( $C_6Cl_6$ ), perchloronaphthalene ( $C_{10}Cl_8$ ),

perchlorobiphenyl ( $C_{12}Cl_{10}$ ), perchloroanthracene ( $C_{14}Cl_{10}$ ), perchlorophenanthrene ( $C_{14}Cl_{10}$ ), perchloroacenaphthylene ( $C_{12}Cl_8$ ), perchloropyrene ( $C_{16}Cl_{10}$ ), perchlorofluoranthene ( $C_{16}Cl_{10}$ ), perchlorocorannulene ( $C_{20}Cl_{10}$ ), buckminsterfullerene and fullerene  $C_{70}$ , were identified. The twist crystal structure of perchlorofluoranthene and the flat structure of perchloroacenaphthylene were identified in the first time.

Based on prior investigation and the experimental results of plasma reaction of chloroform herein, Coalescence and Isomerization Road were postulated for the interpretation of fullerenes forming. In this scenario: (1) Carbon source were atomized in a high temperature of more than  $3000^{\circ}C$ , and plasma would occurrence under these conditions. (2) Along with Pentagon Road, small carbon clusters (or the carbon clusters larger than small ones sometimes) grew up to middle carbon clusters, fragments of fullerenes with 30-40 carbons, in the beginning of annealing. (3) When the annealing temperature became about  $2000-1500^{\circ}C$ , rather than other mechanisms, two or more fragments of fullerenes with 30-40 carbons would coalesce to form fullerenes intermediates, which have cage structure but with adjacent pentagon. Small temperature gradient was favorable for the coalescence reaction among fragments of fullerenes. (4) The fullerenes intermediates isomerized or grew further to stable fullerenes with non-adjacent pentagon. Carbon black formed also at this stage. (5) The by-products, derivative of fullerenes and their fragments, would occur when the temperature became lower than  $1000^{\circ}C$ .

Liquid arc discharge, with the characteristic of flash vacuum annealing, were applied to prepare nano-particle of non-oxygen-bearing. The nano-particle of Fe and nanospherulite of Cu were produced in liquidus nitrogen arc discharge when Fe and Fe/Cu were used as electrodes, respectively. The proposed method might be applied as a new road to prepare nano-particles in the future.

The synthesis of fullerenes and their fragments using above mentioned plasma methods seems to be encouraging, but the study of this thesis is very original, and there are still any shortness in these methods themselves. In addition, although there are more than 60 compounds observed in HPLC-MS/UV, only 11 compounds' structures were identified. Therefore, further investigation on both preparative separation and structure analysis seems to be necessary in the future.

# 第一章 绪论

1985年,英国 Kroto 和美国 Curl, Smalley<sup>[1]</sup>研究小组在原位记录的飞行时间质谱上发现,在强烈的激光脉冲辐照下,由碳的原子和离子所构成的极为复杂的等离子体中,会自发形成一种具有完美球形对称结构的分子—一个由 60 个碳原子组成的足球分子,他们称这一分子为“巴基球”。从此,全世界对这一全新的三维分子概念和这一全新的分子构型给予了极大的关注,它首次让人们在球形笼状的三维结构模式上提高了对分子结构的认识。但在巴基球(以下除非特殊说明,巴基球指示为  $C_{60}$ )发现后长达六年的过程中,化学家和物理学家对这一分子的研究仅仅停留在那个质谱信号和理论计算上。但当 Huffman 等<sup>[2]</sup>宣称他们无意中找到了一种可以制备出宏量巴基球的方法时,对巴基球性质和应用的系统研究才成为可能,也几乎在一夜之间,  $C_{60}$  再次成为各领域科学家们关注的热点,并由此掀起出了对一系列的笼状分子—富勒烯的研究高潮。这些研究几乎涉及物理、化学和材料科学的各个领域,同时对生物学、医学、天文学以及地质学等也产生了巨大的冲击,近几年来,有关富勒烯的专著大量涌现<sup>[3-9]</sup>, 研究论文数量很多,不断有高水平的报道出现,特别是有关富勒烯的交叉科学的研究取得了重大进展。这些对现在、将来,对物理、化学及其它科学研究都将产生重大影响的辉煌成果,使得富勒烯家族的发现者美国的 Smalley, Curl 和英国的 Kroto 共同分享了 1996 年的诺贝尔化学奖。

回顾富勒烯科学的发展历程,不难看出宏量合成在其发展过程中的重要性。为了寻找高产率的宏量制备方法,人们进行了广泛的探索和深入的研究。经过多年的努力,富勒烯的合成已经有多种方法,这些方法主要是通过热解适当的碳源,高温反应得到富勒烯。其中,最为成熟且应用最广的还是石墨电弧放电法,在适当的反应气氛中,可以得到高产率的宏量  $C_{60}$ 、 $C_{70}$  及其它的高富勒烯,碳纳米管等。不过,这些制备方法几乎都难以选择性地合成某一种富勒烯,所以分离仍是一个必要而关键的步骤。在富勒烯科学上,另一个至今仍令人迷惑不解的是富勒烯的形成机理,虽然,象  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  等都已经可以方便地商业购得,但其形成过程仍旧是一个值得推敲和争论的问题,为了获得足够的证据来证明富勒烯的形成过程,人们对富勒烯碎片或富勒烯反应中间体的研究给予了极大的关注。在此,本文先对过去十多年来富勒烯  $C_{60}/C_{70}$  及其碎片合成的研究演进作一回顾,并对其分离方法作一概述,而有关富勒烯形成机理的讨论将在第七章进行。

## 1.1 富勒烯的宏量制备

### 1.1.1 石墨激光汽化法

在  $C_{60}$  的飞行时间质谱信号被观测后不久, Smalley, Kroto 等便开始了用激光制备

C<sub>60</sub> 的研究，发现在炉中预加热石墨靶到 1200℃可大大提高 C<sub>60</sub> 的产率，但该方法只能在气相中产生了极微量的 C<sub>60</sub> 及其他富勒烯<sup>[10]</sup>，用于宏量合成不太合适。不过，在某些金属的催化作用下，该方法还是富勒烯相关材料（如单层纳米管）的最有效合成手段之一。

### 1.1.2 石墨电弧放电法

1990 年由 Kratschmer 和 Huffman 等报道的惰性气氛石墨电弧放电技术是第一个，也是迄今最有效的常量富勒烯的生产方法：石墨电弧放电产生的高温等离子体在 He 气氛中碰撞冷却，得到高产率的 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub>。通过控制电极的缝间距、改变电源种类和输出功率、调整稀释气体及其压力、优化装置的最佳对流、改变碳棒形状和尺寸、优化后续处理程序等，人们对该法进行了多方改进，使富勒烯产率不断得到提高，目前，获得高达 30% 以上产率的富勒烯已不再是件难事<sup>[11-13]</sup>。随后的研究发现，在这些碳灰产物中除了含有丰富的富勒烯外，还有多种纳米管，巴基葱等碳形态。这些发现对含碳团簇的研究提供了良好的机遇和条件。

遗憾的是由于方法的内在原因，根本上限制了所使用的碳棒直径必须在 3mm 以内，因此，只能小批量生产。Kratschmer 等<sup>[14]</sup>引用 Bradley 于 1954 年使用的在真空蒸发器中生产无定形碳膜的技术来避免这个问题，但是对于 6mm 直径或更大尺寸的石墨电极，边界层不能保持足够大的电阻，在反应过程中，整个石墨棒很快就变得灼热，从尖端电极的蒸发就会失效，随之电流就会中断。

用 6mm 直径的石墨棒试图重复 Kratschmer 的电阻抗蒸发技术接触电弧法<sup>[15]</sup>得以发现，如果使保持此直径的石墨电极在尾端较近的距离相互接触，定位加热，大量的能量将在电弧中而不是在电阻热中消耗，由此产生了一个蒸发碳电极的新方法。以后的实验表明，两电极间无须保持接触，可以存在一个狭缝，使两个碳棒靠得如此之近（与它们的直径相比），以致分散在等离子区中的能量并不损失，电极间等离子体区域的辐射能量绝大部分可被电极表面吸收，所以电极尖定点蒸发的能效很高。在接触电弧法中，用 6mm 直径石墨棒生产的可溶于甲苯的富勒烯产率大约在 15% 左右，尽管只有 Kratschmer 电阻热技术中 3mm 直径碳棒产率的一半，但因为碳的蒸发速度快，并使用更大尺寸的电极，这一方法很快成为商业富勒烯生产方法。

美国 Rice 大学 Smalley 实验室在 1991 年曾试图将接触电弧法的碳棒直径增大到 12.5mm，虽然实验是成功的，但富勒烯的产率却减少到 4%~7%<sup>[16]</sup>。产率随碳棒直径成线性减小，其原因尚不明朗。虽然曾采取很多努力提高产率，包括用高速气流从电弧区带出生成的富勒烯，保持前加热区气流的热度以使有效地生成富勒烯，及降低后加热区的温度以减少由于和其它碳片反应对富勒烯的破坏等，但是产率仍然很低。

近年来，石墨电弧放电法仍在不断地改进和完善<sup>[17-19]</sup>，使 C<sub>60</sub> 及高富勒烯的产量和产率都有较大的提高，但由于受方法本身的限制，制备只能间隙进行，且需要一个复杂的设备，要保持固定的电极距离，必须经常卸换新电极，反应条件也较为苛刻。

### 1.1.3 利用太阳能加热石墨法

富勒烯的发现者之一 Smalley 等用聚焦太阳光直接蒸发碳的方法，合成了较高产率的富勒烯<sup>[15]</sup>。为了提高富勒烯和掺杂金属富勒烯的产率，他们通过多方探索，发现电弧光对富勒烯的光化学破坏可能是碳电弧技术中碳棒放大尺寸的主要障碍。据此，在考虑了数种排除光化学分解，同时增加碳棒尺寸以扩大生产规模的方式后，他们认为最好的方法是利用太阳光。他们建造了小型示范装置“Solar1”，试验结果表明，主要产物确实是 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub>。Smalley 等认为：利用这一简单工艺，采用大型太阳炉装置也许是大量生产富勒烯的唯一途径，它不仅避免了强紫外线辐射对富勒烯的光化学破坏作用，同时使碳蒸气到达缓冷区之前不会凝结成碳块，解决了石墨电弧或等离子体法中遇到的产量限制问题。但一些实验技术和理论上的问题还有待解决，如实验中只有在阳光非直接辐射区才有烟灰形成，为什么不在直接辐射区形成？太阳光波长范围 305~2500nm，如将太阳光中高能部分滤除，将对富勒烯生成有何影响？

法国的 D. Laplace 等借助类似的原理在 Odeillo (France) 太阳炉中蒸发石墨，得到了高达 18% 产率的富勒烯。并发现用这种方法可以制备富含 13C 的富勒烯<sup>[20]</sup>。

### 1.1.4 石墨高频电炉加热蒸发法

1992 年 Peter 和 Jansen 等<sup>[21]</sup>利用高频电炉在 2700℃，150KPa He 气氛中于一个氮化硼支架上直接加热石墨样品，得到产率为 8%—12% 的烟灰。这是一种直接加热石墨的方式，它与太阳能加热石墨法的共同点是：石墨尺寸比原先 Kratschmer Huffman 法允许大得多。但是两者的辐射能量利用率和产率都不能与石墨电弧放电法比美。

### 1.1.5 苯火焰燃烧法

富勒烯可能在燃烧中形成的设想始于火焰中对多面体碳离子形成的观测。1991 年麻省理工学院的 Howard 等从苯/氧火焰中发现和鉴定了 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub> 的存在<sup>[22]</sup>。后来的研究<sup>[23]</sup>进一步明确了压力、C/O 比值、温度及稀释气体的种类和浓度等因素对预混合的苯 / 氧层流火焰中 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub> 产率的影响。用乙炔作燃料的火焰也产生富勒烯，但比苯燃烧产率低。从苯/氧火焰可得到较大的产率高达 20% 的烟灰，按原料消耗计可得到 0.5% 的 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub>。C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> 的最大生成速率出现在 9199Pa 压力、C/O=0.989、25% 氮稀释气体。燃烧合



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.