

# 燃烧法制备富勒烯研究进展

## Research Progress of Combustion Synthesis of Fullerenes

王金刚<sup>1</sup>, 彭汝芳<sup>1</sup>, 朱根华<sup>1</sup>, 俞海军<sup>1</sup>, 楚士晋<sup>1,2</sup>

(1 西南科技大学 材料科学与工程学院,

四川 绵阳 621010; 2 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621000)

WANG Jin gang<sup>1</sup>, PENG Ru fang<sup>1</sup>, ZHU Gen hua<sup>1</sup>, YU Hai jun<sup>1</sup>, CHU Shi jin<sup>1,2</sup>

(1 College of Material Science and Engineering, Southwest

University of Science and Technology, mianyang 621010, Sichuan,

China; 2 China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621000, Sichuan, China)

**摘要:** 详细概述了燃烧法形成富勒烯的机理和碳氧比、燃烧炉内压力、稀释气体种类、火焰离燃烧喷嘴的距离、燃烧气体流速、火焰温度等对富勒烯产率的影响。

**关键词:** 富勒烯; 燃烧法; 机理

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0299-04

**Abstract:** The summary of formation mechanism of fullerene by combustion method was presented. C/O ratio, burning furnace pressure, type of gas dilution, the distance of flame from the nozzle, gas velocity at burner, the flame temperature on the impact of fullerenes yield were discussed.

**Key words:** fullerene; combustion method; mechanism

富勒烯的发现始于 1985 年 Kroto 等<sup>[1]</sup>在高真空环境下激光溅射石墨的研究。利用这种方法只能产生数以千计的富勒烯分子, 根本无法进行富勒烯详细的性质表征研究, 当然更谈不上应用。1990 年, Krastchmer 等<sup>[2]</sup>发明了低压氢气环境下石墨电极电弧放电法合成富勒烯, 能够得到克量级的 C<sub>60</sub> 产物。由于富勒烯特殊的结构和性能, 在材料、化学、超导与半导体物理、生物等学科和激光防护、催化剂、燃料、润滑剂、合成、化妆品、量子计算机等工程领域具有重要的研究价值和应用前景。1991 年富勒烯被美国《科学》杂志评为年度分子, 富勒烯被列为 21 世纪的新材料。此后, 科学家经过不断的探索和研究, 发明了更多生产富勒烯的方法, 例如连续石墨电极放电法、激光配合高温石墨棒蒸发法<sup>[3]</sup>、引入铁磁性金属催化剂法<sup>[4,5]</sup>、高温等离子体石墨蒸发法<sup>[6,7]</sup>、苯高温火焰燃烧法<sup>[8-10]</sup>等。

苯燃烧法是 1991 年美国麻省理工学院 Howard 等人发明的, 该法是将苯蒸气和氧气混合后, 在燃烧室低压环境(约 5.32kPa)下不完全燃烧, 所得的炭灰中含有较高比例的富勒烯, 经分离精制后可以得到纯富勒烯产物。因为无需消耗电力且连续进料容易等优点, 苯燃烧法的工业化生产具有较明显的成本优势, 已成为国际上工业化生产富勒烯的主流方法。本文对燃烧

法形成富勒烯的机理和该法中碳氧比、燃烧炉压力、稀释气体种类、火焰离燃烧喷嘴的距离、火焰温度、气体流速对富勒烯产率的影响进行了概述。

## 1 燃烧法制备富勒烯形成机理

燃烧法形成富勒烯一个很重要的过程是在高温下有五元环和六元环结构的存在, 当五元环和六元结合时就会发生卷曲, 从而形成笼状结构。主要有以下三种机理。

### 1.1 芳烃分步反应机理

美国麻省理工学院的 Pope 等<sup>[11]</sup>认为燃烧法形成富勒烯机理是乙炔加到单个多聚芳烃分子的多步反应机理, 其中包括两个多聚芳烃分子的反应或者脱氢再关环, Pope 指出分子内的重排在富勒烯形成过程中起着很重要作用。

### 1.2 “拉链”机理

德国达姆施塔特工业大学的 Baum 等<sup>[12]</sup>认为两个近平面排列的多聚芳烃脱氢连接, 包括多聚芳烃分子的重排形成五元环; 或者若存在五元环, 两个碗形多聚芳烃分子直接进行拉链成笼。

德国达姆施塔特工业大学的 Ahrens, J 等<sup>[13]</sup>认为, 两个近平面排列的多聚芳烃, 包括多聚芳烃分子的

重排形成五元环, 拉链容易形成富勒烯异构体的稳定结构。

### 1.3 凝聚相机理

德国达姆施塔特工业大学的 Baum 等<sup>[12]</sup>认为小烟灰微粒作为富勒烯形成的反应载体, 一些粒子发生分子内重排、弯曲、生长, 最后闭壳并从微粒上蒸发出来。

爱尔兰都柏林圣三学院 Richter, H 等<sup>[14]</sup>认为包括两个多聚芳烃结合在一起脱氢连接, 直接形成富勒烯, 其中包括存在的五元环的弯曲等, 并认为此法在燃烧法制备富勒烯机理中占主导地位。

## 2 C/O 比例的影响

日本先锋公司的 Hiroaki Takehara 等<sup>[15]</sup>研究结果认为, 当燃烧气体的速度为 0.78 m/s, 燃烧炉的压力是 5.33 kPa 时, 富勒烯产率与烟灰的总量及 C/O 原子比关系如图 1 所示。表明富勒烯产率随 C/O 原子比增大而减小, 而烟灰量随着 C/O 原子比增大而增大。综合烟灰的量和富勒烯在烟灰中的比例, C/O 为 1.108 时, 富勒烯的产量达到最大。

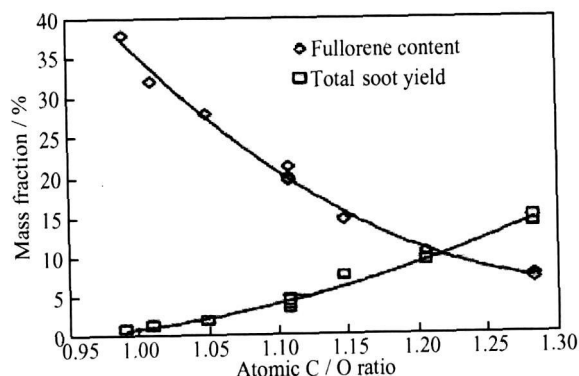


图 1 碳氧原子比对甲苯氧气燃烧火焰中富勒烯含量和烟灰产量的影响<sup>[15]</sup>

Fig. 1 C/O atomic ratio effects on the fullerene content and the total soot yield of toluene-oxygen flames<sup>[15]</sup>

美国麻省理工学院 Jack B. Howard 等<sup>[16]</sup>研究表明, 燃烧气体的速度为 0.78 m/s, 稀释气体摩尔分数为 25% 氦气, 燃烧炉的压力是 4.99 kPa 时, 随着 C/O 原子比的变化, 富勒烯在烟灰中的产量呈抛物线形状, 当 C/O 原子比为 0.959, 富勒烯在烟灰中的最大质量分数可达到 20%。

比利时核磁共振研究实验室的 Mohamed Ham-mida 等<sup>[17]</sup>研究表明, 燃烧气体的流速为 0.45 m/s 时, 随着 C/O 原子比的变化, 富勒烯烟灰中的产量呈抛物线形状, 当 C/O 比为 1.05 时, 富勒烯的最大产率为

786.7 mg/h, 碳转化为富勒烯的最大转化率为 0.22%。

## 3 燃烧炉内压力的影响

美国剑桥大学的 Anish Goel 等<sup>[18]</sup>研究表明, 相同气体流速和稀释气体条件下, 富勒烯含量随着反应炉内压力的下降而升高, 当 C/O 为 0.95, 燃烧气体流速为 0.82 m/s, 反应炉内压力为 1.60 kPa 时, 富勒烯产率达到最大, 富勒烯质量占烟灰量的 12.44%。

美国麻省理工学院的 Christopher J. Pope 等<sup>[19]</sup>研究结果如图 2 所示, 表明富勒烯随着反应炉内压力的下降而升高, 当 C/O 比为 1.2, 真空度 2.66 kPa 火焰区温度为 2300 K 时, 碳转化为 C<sub>60</sub> 产率达到最大 (3.8%)。

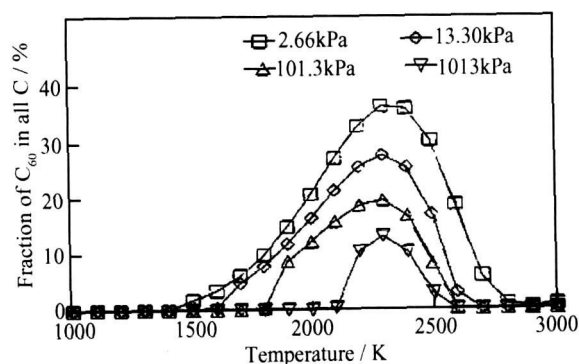


图 2 不同的压力对 C<sub>60</sub> 占总碳的分数的影响<sup>[19]</sup>

Fig. 2 Effect of different pressure on the C<sub>60</sub> ratio in total carbon<sup>[19]</sup>

美国麻省理工学院 Jack B. Howard 等<sup>[16]</sup>研究表明, 25% 氦气稀释的条件下, C/O 为 1.0 时, 富勒烯在烟灰中的产率与反应炉内压力呈抛物线形状, 当反应炉内压力为 4.99 kPa 时, 富勒烯产率最高可达到 20%。

## 4 稀释气体种类的影响

美国麻省理工学院 Jack B. Howard 等<sup>[16]</sup>研究结果如图 3 所示。(1) 当反应炉内压力为 2.66 kPa, C/O 为 1.04, 燃烧气体流速为 0.50 m/s 时, 摩尔分数分别占燃烧气体的 25% 的氦气、氩气、氮气作为稀释气体的效果依次递减。(2) 当反应炉内压力为 4.99 kPa, C/O 为 0.96, 燃烧气体流速为 0.50 m/s 时, 摩尔分数分别占燃烧气体的 30% 氦气、氮气、氩气作为稀释气体, 氦气、氮气、氩气的效果依次递减。但摩尔分数 25% 的稀释量时富勒烯产率远远大于摩尔分数 30% 的稀释量。

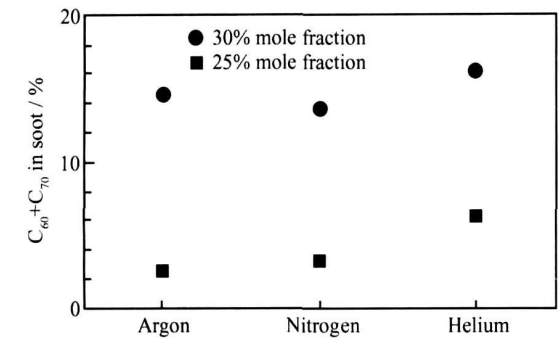


图3 摩尔分数 30% 和 25% 不同稀释气体对富勒烯 (C<sub>60</sub> + C<sub>70</sub>) 在烟灰中产率的影响<sup>[16]</sup>

Fig 3 Effect of mole fraction of 30% and 25% of different type of diluent gases on fullerenes C<sub>60</sub> + C<sub>70</sub> yield in soot<sup>[16]</sup>

比利时拉派可斯大学的 H. Richter 等<sup>[20]</sup> 在燃烧法制备富勒烯时, 将 Cl<sub>2</sub> 加到乙炔/ 氧气/ 氩气的混合气体层状火焰中, 结果表明, 加入 25% Cl<sub>2</sub> 使富勒烯急剧形成, 在燃烧炉内富勒烯占沉淀烟灰质量的 7.7%。

5 火焰离燃烧喷嘴的距离对生成富勒烯的影响

伊利诺斯大学 Marco Silvestrinia 等<sup>[21]</sup> 的研究表明燃烧气为(96% CH<sub>4</sub>+ 4% C<sub>2</sub> H<sub>2</sub>) 和(50% N<sub>2</sub>+ 50% O<sub>2</sub>) , 流速为 0.20 m/s 时, 火焰离喷嘴的距离与烟灰中富勒烯的产率呈抛物线形状, 火焰离喷嘴的距离为 0.95cm 时, 富勒烯的产率达到最高。

美国麻省理工学院 Jack B. Howard 等<sup>[16]</sup> 的研究结果如图 4 所示, 表明气体压力为 5.32kPa, 稀释气体为摩尔分数 10% 氩气, 燃烧气体流速为 0.253 m/s, C/O 比为 0.88 时, 火焰离喷嘴的距离与富勒烯的产率呈抛物线形状, 火焰离喷嘴 0.95cm 处富勒烯的产率达到最高。

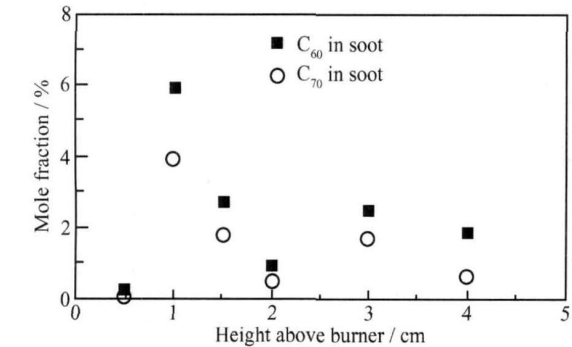


图 4 在燃烧炉内不同的高度富勒烯 C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> 占烟灰的摩尔分数<sup>[16]</sup>

Fig 4 Mole fraction of fullerenes C<sub>60</sub> and

C<sub>70</sub> in soot at different heights above the burner<sup>[16]</sup>

稀释气体为摩尔分数 10% 氩气, 燃烧气体流速为 0.253m/s, C/O 比为 0.88 时, 火焰离喷嘴的距离与富勒烯的产率呈抛物线形状, 火焰离喷嘴 0.72cm 处富勒烯的产率达到最高。

6 燃烧气体流速的影响

美国麻省理工学院的 Jack B. Howard 等<sup>[16]</sup> 研究表明, 稀释气体为摩尔分数 25% 氩气, 燃烧炉内压力为 5.32kPa, C/O 比为 0.99 时, 富勒烯产率在 0.35~0.49m/s 范围内随着燃烧气体流速的增加而增大。

比利时核磁共振实验室的 Mohamed Hammida 等<sup>[17]</sup> 研究结果如图 5 所示, 表明 C/O 为 1.0 时, 燃烧气体流速 0.45 m/s 时富勒烯中 C<sub>60</sub> 的最大产率值比 0.40, 0.50m/s 都大。

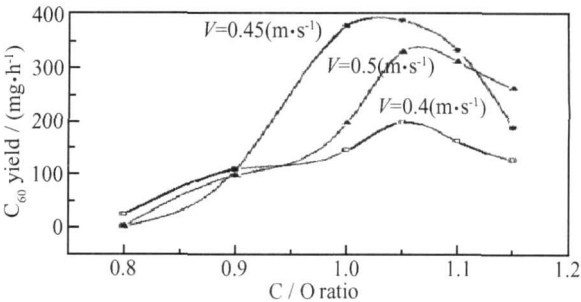


图 5 在氧甲苯火焰中不同的气体流速和碳氧原子比对 C<sub>60</sub> 产率的影响<sup>[17]</sup>

Fig 5 Effect of different gases velocity and the atomic C/O ratio of benzene-oxygen flames on the yield of C<sub>60</sub><sup>[17]</sup>

7 火焰温度的影响

日本先锋公司的 Hiroaki Takehara 等<sup>[15]</sup> 研究表明, 富勒烯占烟灰量随着火焰温度的增加而增大, 但烟灰的产量却在减小, 当温度过高时, 几乎不生成烟灰。高温有利于富勒烯的形成, 但不利于烟灰的形成。

8 结束语

因为无需消耗电力且连续进料容易等优点, 燃烧法的工业化生产具有较明显的成本优势, 已成为国际上工业化生产富勒烯的主流方法。

参考文献

[ 1 ] KROTO H W, HEATH J R, BRIEN O S C, et al. C<sub>60</sub>: buckminster fullerene[J]. Nature, 1985, 318: 162– 163.  
[ 2 ] KRATCHMER W, LAMB L D, FOSTIROPOULOS K, et al. Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon [J]. Nature, 1990, 347 :354– 358.

美国麻省理工学院的 Anish Goel 等<sup>[22]</sup> 研究表明,

- [3] PETER G, JANSEN M. A new fullerene synthesis[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1992, 31(2): 223– 224.
- [4] COTA-SANCHEZ G, SOUCY G, HUCZKO A, et al. Effect of iron catalyst on the synthesis of fullerenes and carbon nanotubes in induction plasma[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(50): 19210– 19217.
- [5] CHURILLOV G N, WEISMAN R B, BULINA N V. The influence of Ir and Pt addition on the synthesis of fullerenes at atmospheric pressure[J]. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2003, 11(4): 371– 382.
- [6] WANG C, IMAHORI T, TANAKA Y, et al. Synthesis of fullerenes from carbon powder by using high power induction thermal plasma[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 390: 31– 36.
- [7] YOSHIE K, KASUYA S, EGUCHI K, et al. A novel method for C<sub>60</sub> synthesis: a thermal plasma at atmospheric pressure[J]. *Appl Phys Lett*, 1992, 61(23): 2782– 2783.
- [8] GRIECO W J, HOWARD J B, RAINEY L C, et al. Fullerene carbon in combustion generated soot[J]. *Carbon*, 2000, 38: 597– 614.
- [9] POPE C J, HOWARD J B. Thermodynamic limitations for fullerene formation in flames[J]. *Tetrahedron*, 1996, 52(14): 5161– 5178.
- [10] GOEL A, HEBGEN P, HOWARD J B, et al. Combustion synthesis of fullerenes and fullerene nanostructures[J]. *Carbon*, 2002, 40: 177– 182.
- [11] POPE C J, MARR J A, HOWARD J B. Chemistry of fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> formation in flames [J]. *Phys Chem*, 1993, 97: 11001 – 11013.
- [12] BAUM T, LOFFLER S, WEILMUNSTER P, et al. Fullerene ions and their relation to PAH and soot in low-pressure hydrocarbon flames[J]. *Ber Bunsenges Phys Chem*, 1992, 96: 841– 857.
- [13] AHRENS J, BACHMANN M, BAUM T, et al. Fullerenes and their ions in hydrocarbon flames[M]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1994, 138: 133– 148.
- [14] RICHTER H, FONSECA A, EMBERSON S C, et al. Fabrication of fullerenes in benzene/oxygen/argon and benzene/acetylene/oxygen/argon flames[J]. *Journal Phys Chem*, 1992, 94(62): 1272– 1285.
- [15] HIROAKI TAKEHARA, MASASHI FUJIWARA, MINEYUKI ARIKAWA, et al. Experimental study of industrial scale fullerene production by combustion synthesis [J]. *Carbon*, 2005, 43: 311– 319.
- [16] JACK B, HOWARD B H, ARTHUR L, et al. Fullerenes synthesis in combustion[J]. *Carbon*, 1992, (30): 1183– 1201.
- [17] HAMMIDA M, NTONIO A, FONSECA, et al. C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>O, C<sub>70</sub> and C<sub>70</sub>O fullerene formations in premixed benzene/oxygen flame[R]. Pittsburgh USA: Pittsburgh Pa Combustion Institute, 1998.
- [18] GOEL A, HOWARD J B, RAINEY L C, et al. Synthesis of fullerene and fullerene nanostructures in a low pressure benzene/oxygen diffusion flame[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2000, 28: 1397– 1404.
- [19] POPE C J, Howard J B. Thermodynamic limitations for fullerene formation in flames [J]. *Tetrahedron*, 1996, 52(14), 5161 – 5178.
- [20] RICHTER H, HOFFMANN E D, NAGY J B, et al. Fullerene formation in acetylene/oxygen/argon/chlorine flames[J]. *Carbon*, 1996, 34(6), 797– 803.
- [21] SILWESTRINIA M, MERCHAN W, RICHTER H, et al. Fullerene formation in atmospheric pressure opposed flow oxy flames[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, 30: 2545– 2552.
- [22] GOEL A, HOWARD J B. Reaction rate coefficient of fullerene (C<sub>60</sub>) consumption by soot[J]. *Carbon*, 2003, 41: 1949– 1954.

基金项目: 国家 863 计划资助项目(2007AA03Z329); 国家自然科学基金资助项目(10576026)

收稿日期: 2008-06-20; 修订日期: 2008-08-25

作者简介: 王金刚(1982—), 男, 硕士研究生, 研究方向为有机合成, 联系地址: 西南科技大学 A-304 室(621010)。E-mail: wangjingang1221@163.com

通讯作者: 彭汝芳(1967—), 女, 教授, 研究方向: 富勒烯化学, E-mail: rfpeng2006@163.com。

(上接第 298 页)

- [6] LIU J, CASAVANT M J, COX M, et al. Controlled deposition of individual single walled carbon nanotubes on chemically functionalized templates[J]. *Science*, 1999, 303(1– 2): 125– 129.
- [7] STEPHENSON J J, SCHMIDT H K, HIGGINBOTHAM A L, et al. Carbon nanotube composite curing through absorption of microwave radiation[J]. *Chem Mater*, 2006, 18: 4658– 4661.
- [8] MICKELSON E T, HUFFMAN C B, MARGRAVE J L, et al. Fluorination of single walled carbon nanotubes[J]. *Chem Phys Lett*, 1998, 296(3), 188– 194.
- [9] STAR A, STODDART J F, STEUERMAN D, et al. Preparation and properties of polymer wrapped single walled carbon nanotubes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(9): 1721– 1725.
- [10] O'CONNELL M J, BOUL P J, ERICSON L M, et al. Ir plane

aligned membranes of carbon nanotubes[J]. *Chem Phys Lett*, 2001, 338(1): 14– 20.

- [11] CHAMBERS G, CASEY A, FARRELL G F. Interaction of carbon Nanotubes with sugar complexes[J]. *Synthetic Metals*, 2005, 153(1– 3): 357– 360.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50472022); 哈尔滨师范大学骨干教师资助项目(KG2006– 08); 黑龙江省教育厅科学技术研究资助项目(11521064)

收稿日期: 2008-7-18; 修订日期: 2008-08-20

作者简介: 刘美玲(1982—), 女, 硕士研究生, 现从事碳纳米管化学功能化研究, 联系地址: 哈尔滨市南岗区学府路 74 号, 黑龙江大学化学化工与材料学院(150080)。E-mail: chyflin@163.com