

文章编号: 1006-9941(2011)05-0597-06

富勒烯制备与分离方法研究进展

魏贤凤^{1,2}, 龙新平³, 韩勇¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 北京理工大学机电工程学院, 北京 100081; 3. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要: 对富勒烯 (Fullerene) 的制备与分离提纯方法进行了概述。分析了电弧法、激光蒸发石墨法、等离子体蒸发石墨法、苯燃烧法、催化热分解法及爆炸辅助气相沉积法制备富勒烯等方法的优缺点, 认为, 富勒烯的制备过程中受到反应区温度、压强、退火温度、催化剂和保护气体等多种因素的影响。综合评估几种方法, 认为苯燃烧法成本优势较明显, 是国际上工业化生产的主流方法。分离与提纯是富勒烯生产的关键和难点, 目前的分离与提纯方法成本高、效率低, 寻找快速有效的富勒烯分离和提纯方法十分重要。

关键词: 有机化学; 富勒烯; 制备; 分离; 提纯

中图分类号: TJ55; TQ560.7; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.025

1 引言

富勒烯 (Fullerene) 是全碳分子的一系列笼形单质分子的总称, 包括 C_{60} 、 C_{70} 、碳纳米管等, 是 20 世纪 80 年代发现的新型碳材料。富勒烯与石墨、金刚石一样, 是碳的一种同素异形体。富勒烯独特的笼状结构和物理化学性质, 使其具有广阔的应用前景: 富勒烯能够作为储氢材料^[1-2]; 富勒烯掺杂放射性物质目前已应用于生物医学^[3-4]; C_{60} 、 C_{70} 具有持久的光电导效应, 在光电子器件领域具有很高的应用价值^[5]。富勒烯及其衍生物的出现, 对电、光、磁、材料学等方面产生了深远的影响, 成为当前的研究热点。

1990 年 Krätschmer 和 Huffman^[6] 首次成功获得了含量为 1% 的富勒烯烟灰, 之后, 富勒烯的制备、形成机理、理论计算及应用等相关研究工作迅速展开。1992 年, Smalley 等^[7] 与 Ebbesen 等^[8] 分别对富勒烯形成机理进行了研究。1998 年, Blank 和 Buga 等^[9] 对高压下 C_{60} 的聚合态进行了详细分析研究。他们的工作为富勒烯制备条件的控制提供了理论上的指导。中国科学院化学研究所、中国科学院物理研究所、北京

大学、浙江大学、复旦大学、南京大学、吉林大学等研究所和高校开展了富勒烯的合成及分离的相关研究工作, 并取得了一定成果, 在国际上产生了重要的影响^[10]。

富勒烯具有很高的应用价值, 目前各国都在加紧研究高产率的富勒烯制备方法, 以求在富勒烯生产方面获得领先地位, 但富勒烯总体产量很低, 价格昂贵, 不能满足应用研究的需求。国内富勒烯研究起步较晚, 发展相对落后, 加强对富勒烯制备方法的研究尤为重要。本文对现有的富勒烯制备与分离方法进行了介绍, 并且对影响富勒烯形成的各项因素进行了分析。

2 富勒烯制备方法

自 1985 年 Kroto 等^[11] 发现 C_{60} 以来, 各种富勒烯的制备方法不断出现。研究者们为了提高富勒烯的产率, 不断改进工艺技术, 尝试新的生产方法。到目前为止, 制备富勒烯的方法主要有两大类: 蒸发石墨法和火焰 (加热) 法。

2.1 蒸发石墨法

蒸发石墨法又分激光蒸发石墨法、电弧法、等离子体蒸发石墨法等, 它们的区别在于加热方式的不同。蒸发石墨法制备富勒烯的关键在于: 反应区域温度足够高, 能够蒸发出游离态的碳, 供富勒烯形成。

2.1.1 激光蒸发石墨法

1985 年, Kroto 等^[11] 用激光蒸发石墨法发现了 C_{60} 和 C_{70} , 并预言了它们的结构和性质。图 1 是其原始反应装置图。

收稿日期: 2010-10-17; 修回日期: 2011-01-24

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术发展基金 (2008A0101003)

作者简介: 魏贤凤 (1984-), 女, 博士研究生, 从事军事化学与烟火技术研究。e-mail: unoqwei@126.com

通讯联系人: 韩勇 (1976-), 男, 副研究员, 从事爆炸波物理与冲击波物理的研究。e-mail: sky_2007_2008@126.com

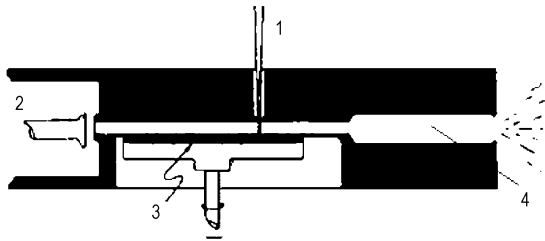


图1 激光蒸发石墨装置示意图

1—蒸发用激光, 2—氦气, 3—旋转的石墨圆盘, 4—整合容器

Fig. 1 Experimental apparatus for laser evaporate on graphite methods

1—vaporization laser, 2—helium, 3—rotating graphite disk, 4—integration cup

装置中通入的氦气作为保护气体, 压强为 1 MPa。装置处于工作状态时, 激光束打在旋转的石墨圆盘上, 使石墨圆盘受热蒸发出游离态的碳, 游离态的碳与通入的氦气一起进入整合容器中, 相互碰撞形成 C_{60} 和 C_{70} , 含有 C_{60} 和 C_{70} 的碳灰在喷嘴处被收集。Kroto 等用飞行时间质谱仪分析产物, 发现了 C_{60} 和 C_{70} 的存在, 但是不能获得足够量的 C_{60} 和 C_{70} 进行研究。

1996 年 Smalley^[12] 等在利用激光蒸发石墨时加入了 Ni 和 Co 做催化剂, 制备出了碳纳米管, 产率高达 70% ~ 80%。

2.1.2 电弧法

电弧法装置如图 2 所示^[10]。电弧法是以石墨圆盘和削尖的石墨棒作为电极, 在惰性气体保护下, 利用电能, 蒸发石墨, 制备出富勒烯。

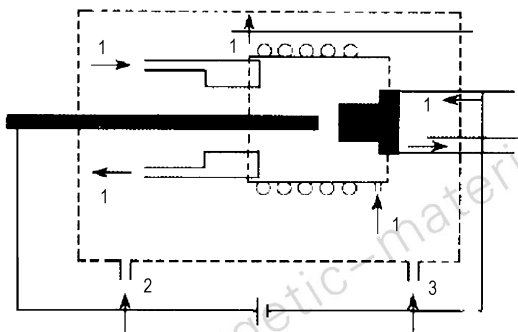


图2 电弧法装置示意图

1—冷却水, 2—真空, 3—氦气

Fig. 2 Experimental apparatus for arc discharge methods

1—water for cooling, 2—vacuum, 3—helium

在电弧放电区域, 温度达到 4000 K 以上, 石墨电极受热蒸发, 产生游离态的碳, 随后游离态的碳飞离高温区, 在接近室温的情况下快速冷却, 形成碳灰, 碳灰

中即含有富勒烯, 主要为 C_{60} 。电弧法经过不断改进, 产率逐步得到提高, 周颖等^[13] 在利用电弧法制备富勒烯的试验中得到最优工艺条件: 两电极间距离约几毫米, 直流电 100 ~ 120 A, 有效电压 27 V, 氦气 0.01 ~ 0.02 MPa, 真空度 5 Pa 时产率最高, 可达 13%。

彭汝芳等^[14] 在电弧法制备富勒烯的研究中发现氦气压力对富勒烯产率产生重要影响, 当氦气 (He) 压力为 0.05 MPa 时, 富勒烯产率最高, 达到 9% 左右。他们认为: 惰性气体 (He, Ar 等) 具有较高的电离能, 在富勒烯形成过程中, C—C 之间的相互碰撞与组合, 需要从外界获取能量, 惰性气体与 C 在高温区相互碰撞, 为 C—C 组合提供了能量。Alekseyev 和 Dyuzhev^[15] 对电弧法形成富勒烯的过程进行理论计算, 计算结果显示: 装置的初始参数设置, 包括电流强度、电压、碳原子数、温度和惰性气体浓度等都会对富勒烯产率产生影响。他们还分析了碳簇形成的动力学过程, 尝试建立“激光 + 气体电弧”的混合富勒烯制备方法。

电弧法制备富勒烯没有有害产物形成, 但是合成的碳灰中含有无定形碳、石墨等杂质, 很难分离。电弧放电所消耗能量全部由电能提供, 成本相对较高, 因此不适合大规模工业化生产。

2.1.3 等离子体蒸发石墨法

在常压下, 利用等离子体和直流电弧喷射的方法蒸发石墨, 也可以制备富勒烯。首次用这种方法制备富勒烯时, 产率为 7%^[16]。

研究者们对影响等离子体法制备富勒烯的因素进行了分析。Churilov 等^[17-18] 研究发现: 温度、反应区电子密度对富勒烯产率有显著影响。Sanchez 等^[19] 在对离子体蒸发石墨的研究中引入了铁磁性催化剂, 研究表明, 富勒烯产率得到提高。分析 Fe 的催化原理, 可能有两点: (1) 消耗氧气, 产生更多的游离态碳, 用以形成富勒烯; (2) C_{60} 的形成对紫外光十分敏感, 而碳是紫外光的强源, Fe 受蒸发形成的光谱恰好削弱了紫外光对 C_{60} 形成的影响。

等离子体法蒸发石墨温度范围在 2000 ~ 5000 K, 所耗能量相对较高, 产物复杂, 提纯困难, 不适宜工业化生产。

2.2 苯燃烧法

1992 年, Howard 等^[20] 首次发现苯氧火焰中有 C_{60} 和 C_{70} 存在, 苯火焰燃烧法制备富勒烯的研究由此展开。用苯火焰燃烧法得到富勒烯最高的产率为 20% (占所产出的煤灰的质量比), 此时的反应条件为: 压力 9199 Pa, C/O = 0.989, 稀释气体采用氦气,

浓度为 25%。

在苯氧燃烧的基础上,Howard 等^[21]又进行了苯/氧/氩火焰制备富勒烯的实验。研究表明:燃料/氧气比率、反应炉内压力、稀释气体种类和浓度以及反应时间都会对富勒烯的产率产生影响。他们还对各类多伦芳烃(PAH)燃烧形成富勒烯进行了研究,证明反应物采用苯时,富勒烯产率最高。另外,日本的 Takehara 等^[22]、我国的楚士晋、彭汝芳教授^[23]以及美国的 Pope 等^[24]也对燃烧法制备富勒烯进行了研究。

苯燃烧法能够在很大范围内控制产物的分布,制备过程中无需消耗电力,成本优势较明显,并且连续进料容易,因此成为国际上工业化生产的主流方法。

2.3 催化热分解法(CVD)

催化热分解法(CVD)主要用于制备碳纳米管。CVD 反应过程一般是将石英管中氧气除去,通入有机气体(C_2H_2)和氮气按一定比例混合的气体,在一定温度下,裂解形成碳源,在催化剂作用下发生扩散,在催化剂表面长出碳纳米管,同时推着小的催化剂颗粒前移,直至石墨层将催化剂颗粒完全包覆,碳纳米管生长结束。

CVD 法中,催化剂种类(Fe、Co、Ni、Cu、Al)、催化剂颗粒直径、反应区温度、反应时间以及通入气体流速都会对碳纳米管的产率和质量产生影响^[25-26]。研究结果表明^[27]:温度为 650~700 °C,气体流量 C_2H_2 为 10 mL·min⁻¹, N_2 为 600 mL·min⁻¹,反应时间 60~70 min 时,产率高达 90% 以上。

CVD 法制备碳纳米管工艺简单、成本低、产率高,适于工业生产。但是由于反应温度低,制备的碳纳米管存在缺陷,需要采取一定的后期处理。制备过程中引入的催化剂颗粒,被包覆在碳纳米管中,难以除去,为碳纳米管的性质表征和应用带来了困难。

2.4 爆炸辅助气相沉积法制备富勒烯

炸药发生爆轰反应时,会产生高温高压。爆轰法就是利用炸药爆轰产生的高温高压,使爆轰反应区的物质发生分解、裂解或相变,破坏前驱物质的结构,所有原子或部分原子之间重新组合,制备新型材料的化学反应方法。爆轰法最先应用于纳米金刚石的研究开发^[28-30],目前已经被推广到多种材料的研究中,如:利用爆轰波冲击压缩制备立方氮化硅^[31]和超高温陶瓷^[32];2008 年,Wang^[33]等利用 TNT 和镍粉做初始反应物通过爆炸方法制备了中空的碳纳米球;2009 年,彭汝芳等^[34]利用爆轰产生的冲击波成功得到了内嵌一个或两个 He 原子的 C_{60} 分子。

早在 12 年前,Faust^[35]等提出了以烃类化合物为

前驱体通过爆炸方法制备富勒烯的设想。2008 年,朱珍平等^[36]采用爆炸辅助气相沉积法成功制备出 C_{60} 。朱珍平等研究发现: C_{60} 的形成与沉积区的温度密切相关,是气相碳簇在合适的温度下退火沉积的结果。因为富勒烯是亚稳态的零维纳米结构,它不会在热力学平衡状态或近似平衡状态条件下形成,所以退火温度过高不会形成 C_{60} 。另外,五元碳环是 C_{60} 形成的关键,五元碳环的形成需要相对较慢的退火速率来保证,退火速率过快,碳来不及形成五元环就已经沉积形成大的碳簇,所以退火温度不宜过高。

常规的气相沉积法制备富勒烯需要连续的外部加热,而采用爆炸辅助气相沉积法,利用了炸药爆炸瞬间产生的高温对碳源进行瞬间加热,所需时间短,而且操作简单。富勒烯形成过程的动力学仿真结果显示,2500~3000 K 的温度有利于富勒烯的形成^[37],炸药爆轰时能够产生高温(2000~3000 K)、高压(20~30 GPa),炸药爆炸产生的高温能保证产生足够的游离态碳原子、离子,而且在碳源的选择上可以多样化,如:烃类化合物、石墨、负氧平衡炸药等。因此,利用爆炸产生的高温高压来制备富勒烯是可行的,工艺成熟后可进行大规模工业化生产。

除以上介绍的方法外,富勒烯的制备方法还包括:太阳能法^[38]、电子束辐照法^[39]等。分析认为,制备富勒烯的整个过程,按顺序大致可分为以下三步:① 高温加热碳源,产生游离态的碳;② 游离态的碳相互碰撞结合,形成五元碳环和六元碳环(碳簇),作为形成富勒烯的前驱体;③ 全碳的五元环和六元环相互连接形成富勒烯。富勒烯的形成是一个复杂的过程,对环境条件要求很高,制备过程中受到温度、压强、退火温度、催化剂和保护气体等多种因素的影响,分析各影响因素在富勒烯形成过程中的作用机理,对提高富勒烯产率有重要意义。

3 富勒烯的提取和分离

富勒烯的提纯是一个复杂的物理化学过程,是富勒烯制备的重要环节,也是一个难点。富勒烯的提纯包括提取和分离两个阶段。提取是指将 C_{60} 和 C_{70} 等富勒烯与产物中的其他物质分开,主要方法有萃取法^[40]和升华法^[41]。富勒烯的分离是将 C_{60} 、 C_{70} 等分离纯化,主要方法有高效液相色谱法^[42]、化学络合分离法^[43]等。

3.1 富勒烯的提取

富勒烯提纯普遍应用的是萃取法,萃取法利用了

C₆₀等富勒烯具有芳香族特性,能够溶于部分有机溶剂的特点。萃取法的操作过程^[44]是将收集到的碳灰放入索氏抽提器中,用苯、甲苯或二硫化碳等溶剂回流萃取,提取液的颜色随C₆₀和C₇₀含量的增加,由酒红色变至红棕色,然后将提取液减压至干,用乙醚洗涤数次除去烃类杂质,真空干燥,获得棕黑色至黑色晶体。

表1 C₆₀在常用溶剂中的溶解度

Table 1 Solubility of C₆₀ in some solvents

solvent	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	C ₆ H ₅ Br	CS ₂	C ₂ H ₅ OH	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄
solubility/g · L ⁻¹	1.7	2.8	5.2	3.3	7.9	0.001	0.26	0.16	0.32

升华法是根据不同富勒烯分子间作用力不同,挥发难易程度不同的特点来提取富勒烯。其操作过程是在真空条件或惰性气氛中,将收集到的碳灰加热到400~500℃,升华得到褐色或灰色的颗粒状膜。如果控制合适的升华温度,可获得纯度大约为99%的C₆₀粉末^[41],但该法难以控制,故不常采用。

3.2 富勒烯的纯化

富勒烯的分离常用的是高效液相色谱法。在富勒烯的分离过程中,通常以甲苯做流动相,非交联型或交联型十八烷基键合硅胶(O DS)作为固定相^[46]。高效液相色谱法分离得到的富勒烯纯度较高,但是这种方法效率低,耗时长,费用高,极大地限制了高纯C₆₀和C₇₀样品的制备。

1992年 Coustel等^[47]根据不同种类富勒烯在同一溶剂中的溶解度不同,采用重结晶法分离富勒烯。采用甲苯作溶剂,第一次结晶得到C₆₀纯度达95%,通常为提提高富勒烯纯度,需进行二次结晶,此时得到的C₆₀纯度能够达到98%~99%。2010年, Kui等^[48]用重结晶法分离富勒烯,得到纯度均高于99%的C₆₀和C₇₀。

除上述两种分离富勒烯的方法外,还有中性氧化铝柱色谱法^[49]、活性炭/硅胶加压柱色谱法^[50]等。2009年, Komatsu^[51]在分析富勒烯的分离提纯工作中提到利用活性炭薄膜分离提纯富勒烯的方法,目前,这一方法已成功运用到工业生产当中。在我国,彭汝芳教授^[52]开展了大量高效液相色谱法分离富勒烯的研究。北京大学、南京大学以及武汉大学也在富勒烯提纯分离方面做了大量工作。北京大学的顾镇南^[53]首先利用重结晶法分离C₆₀与C₇₀,分离得到C₆₀纯度高达99.19%,C₇₀可达98%以上,并且获得2项发明专利。南京大学^[54]发明了利用C₆₀、C₇₀及高碳富勒烯与

由于碳灰中富勒烯含量很低,所以都会选用二硫化碳(CS₂)进行二次抽提。相对其它溶剂,二硫化碳对富勒烯的溶解度要高得多。表1给出C₆₀在部分溶液中的溶解度^[45],二硫化碳确实对富勒烯的溶解度最高。另外,实验室也常用甲苯萃取富勒烯,其溶解度与部分有机溶剂相比较。

AlCl₃的较大复合差异,快速分离出高纯C₆₀的方法。武汉大学^[55]在合成和分离C₆₀的研究方面很有特色,近几年生产了大量C₆₀与C₇₀的混合物。

富勒烯的分离与提纯直接影响到富勒烯生产的成本问题,现有的分离与提纯方法成本高、效率低,而且所采用大部分试剂对人体健康有一定影响。因此,寻找快速有效的富勒烯分离方法对富勒烯生产十分重要。

4 结论

随着富勒烯应用研究的不断深入,市场对富勒烯的需求也日益增加。与日本和美、欧等国家相比,我国富勒烯研究工作相对落后,而且没有工业化规模生产富勒烯的企业。鉴于这一现状,我国迫切需要加快富勒烯制备方法的研究,寻求高产率、低成本的工业化富勒烯制备方法。为了提高富勒烯产率,需要从以下方面开展工作。

第一,综合考虑影响富勒烯形成的各项因素,不断完善富勒烯制备方法。

第二,加强对富勒烯形成机理的研究。长期以来,研究者针对富勒烯制备、提高富勒烯产率做了大量工作,关于富勒烯形成机理的研究却很少,认清富勒烯形成机理有助于改进和优化富勒烯制备工艺,进而提高产率。

第三,寻找能够快速有效、低成本提纯分离富勒烯的方法。

参考文献:

- [1] Seung M L, Young H L. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 2877-2879.
- [2] Qiang S, Puru J, Qian W, et al. First-principles study of hydrogen storage on Li₁₂C₆₀[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(30): 9741-9745.
- [3] 杨卫海, 陈滇宝, 王秀美. 富勒烯和富勒醇的生物学和生物医学应

- 用研究[J]. 药学进展,2004,28(6): 243-246.
- YANG Wei-hai, CHEN Dian-bao, WANG Xiu-mei. Biological and biomedical applications of fullerene and fullerenols[J]. *Progress in Pharmaceutical Sciences (Yaouxue Jinzhan)*, 2004, 28(6): 243-246.
- [4] 李炜,赵峰,陈春英,等. 碳纳米材料的细胞生物效应[J]. 化学进展,2009,21(2/3): 430-435.
- LI Wei, ZHAO Feng, CHEN Chun-ying, et al. Cellular biological effects of carbon nanomaterials[J]. *Progress in Chemistry (Hua-xue Jinzhan)*, 2009, 21(2/3): 430-435.
- [5] 张鸿宇,王利光,张秀梅,等. 富勒烯 C_{20} 分子器件的电子结构和传导特性[J]. 物理学报,2008,57(10): 6271-6276.
- ZHANG Hong-yu, WANG Li-guang, ZHANG Xiu-mei, et al. Electronic structure and conductance of fullerene C_{20} [J]. *Acta Physica Sinica (Wuli Xuebao)*, 2008, 57(10): 6271-6276.
- [6] Krätschmer W, Lamb L D, Huffman D R, et al. Solid C_{60} : A new form of carbon[J]. *Nature*, 1990(347): 354-358.
- [7] Smalley R E. Self-assembly of the fullerenes[J]. *Acc Chem Res*, 1992, 25(3): 98-105.
- [8] Ebbesen T W, Tabuchi J, Tanigaki K. The mechanistic of fullerene formation[J]. *Chem Phys Letters*, 1992, 191(3-4): 336-338.
- [9] Blank V D, Buga S G, Dubitsky G A, et al. High-pressure polymerized phases of C_{60} [J]. *Carbon*, 1998, 36(4): 319-343.
- [10] 闫小琴,张瑞珍,卫英慧,等. 富勒烯制备方法研究的进展[J]. 新型炭材料,2000,15(3): 63-69.
- YAN Xiao-qin, ZHANG Rui-zhen, WEI Ying-hui, et al. Research developments of the methods for preparing fullerenes[J]. *New Carbon Materials (Xinxing Tan Cailiao)*, 2001, 15(3): 63-69.
- [11] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C_{60} : Buckminsterfullerene[J]. *Nature*, 1985, 318(162): 162-163.
- [12] Thess A, Lee R, Smalley R E, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes[J]. *Science*, 1996, 273(5274): 483-487.
- [13] 周颖,邱介山,杨兆国,等. 富勒烯 C_{60} 的制备研究 I 最佳制备条件的确定[J]. 新型炭材料,1999,14(4): 17-21.
- ZHOU Ying, QIU Jie-shan, YANG Zhao-guo, et al. Study on the preparation fullerenes C_{60} I: The optimal preparation condition [J]. *New Carbon Materials (Xinxing Tan Cailiao)*, 1999, 14(4): 17-21.
- [14] 王金刚,彭汝芳,楚士晋,等. 电弧法合成富勒烯的研究[J]. 西南科技大学学报,2008,23(3): 1-4.
- WANG Jin-gang, PENG Ru-fang, CHU Shi-jin, et al. Study on the synthesis of fullerenes in electric arching[J]. *Journal of Southwest University of Science and Technology (Xi'nan Keji Daxue Xuebao)*, 2008, 23(3): 1-4.
- [15] Alekseyev N I, Dyuzhev G A. Fullerene formation in an arc discharge[J]. *Carbon*, 2003, 41: 1343-1348.
- [16] Yoshie K, Kasuya S. Novel method for C_{60} synthesis: A thermal plasma at atmospheric pressure[J]. *Appl Phys Letters*, 1992, 61(23): 2782-2783.
- [17] Churilov G N, Novikov P V, Tarabanko V E, et al. On the mechanism of fullerene in a carbon plasma[J]. *Carbon*, 2002, 40: 891-896.
- [18] Churilov G N, Fedorov A S, Novikov P V. Influence of electron concentration and temperature on fullerene formation in a carbon plasma[J]. *Carbon*, 2003, 41: 173-178.
- [19] 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: 19210-19217.
- [20] Howard J B, McKinnon J T, Johnson M E, et al. Production of C_{60} and C_{70} fullerenes in benzene-oxygen flames[J]. *J Phys Chem*, 1992, 96(16): 6657-6662.
- [21] Goel A, Hebggen P, Howard J B, et al. Combustion synthesis of fullerenes and fullerenic nanostructures[J]. *Carbon*, 2002, 40(2): 177-182.
- [22] Takehara H, Fujiwara M, Arikawa M, et al. Experimental study of industrial scale fullerene production by combustion synthesis[J]. *Carbon*, 2005, 43: 311-319.
- [23] 王金刚,彭汝芳,楚士晋,等. 燃烧法制备富勒烯研究进展[J]. 材料工程,2008,10: 299-302.
- WANG Jin-gang, PENG Ru-fang, CHU Shi-jin, et al. Research progress of combustion synthesis of fullerenes[J]. *Journal of Material Engineering (Cailiao Gongcheng)*, 2008, 10: 299-302.
- [24] Pope C J, Howard J B. Thermodynamic limitations for fullerene formation in flames [J]. *Tetrahedron*, 1996, 52(14): 5161-5178.
- [25] Amelinckx S, Zhang X B, Bernaerts D, et al. A formation mechanism for catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes[J]. *Science*, 1994, 265(29): 635-639.
- [26] Ivanov V, Nagy J B, Lambin P H. The study of carbon nanotubes produced by catalytic method[J]. *Chem Phys Lett*, 1994, 233: 329-335.
- [27] Zhang X B, Zhang X F, Bernaerts D, et al. The texture of catalytically grown coil-shaped carbon nanotubes[J]. *Euro Phys Lett*, 1994, 27(2): 141-146.
- [28] 文潮,关锦清,刘晓新,等. 炸药爆轰合成纳米金刚石的研发史与现状[J]. 超硬材料工程,2009,21(2): 46-51.
- WEN Chao, GUAN Jin-qing, LIU Xiao-xin, et al. Developing history and current situation of nano-diamond synthesized by explosive detonation[J]. *Super Hard Material Engineering (Chaoying Cailiao Gongcheng)*, 2009, 21(2): 46-51.
- [29] 金增寿,徐康. 炸药爆轰法制备纳米金刚石[J]. 含能材料,1999, 7(1): 38-44.
- JIN Zeng-shou, XU Kang. Nanoscale diamond synthesized by explosive detonation [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(1): 38-44.
- [30] 徐康,金增寿,饶玉山. 纳米金刚石粉制备方法的改进-水下连续爆炸法[J]. 含能材料,1996,4(4): 175-181.
- XU Kang, JIN Zeng-shou, RAO Yu-shan. An improved method for preparation of ultrafine diamond powder-continuous underwater explosion[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1996, 4(4): 175-181.
- [31] 刘雨生,姚怀,张福平,等. 立方氮化硅的冲击波制备实验研究[J]. 无机材料学报,2007,22(1): 159-162.
- LIU Yu-sheng, YAO Huai, ZHANG Fu-ping, et al. Experimental research on shock synthesis of cubic silicon nitride[J]. *Journal of Inorganic Materials (Wuji Cailiao Xuebao)*, 2007, 22(1): 159-162.
- [32] 李金平,孟松鹤,韩杰才,等. 混合炸药爆炸压实制备 ZrB_2 -SiCw 超高温陶瓷[J]. 稀有金属材料与工程,2007,36(2): 8-11.
- LI Jin-ping, MENG Song-he, HAN Jie-cai, et al. The ZrB_2 -SiCw-ultrahigh temperature ceramics prepared by explosive compaction of hybrid explosive[J]. *Rare Metal Materials and Engineering (Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, 2007, 36(2): 8-11.
- [33] Wang Z S, Li F S. Preparation of hollow carbon nanospheres via explosive detonation[J]. *Material Letters*, 2009, 63(1): 58-60.
- [34] Peng R F, Chu S J, Huang Y M, et al. Preparation of $He@C_{60}$ and $He_2@C_{60}$ by an explosive method [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(22): 3602-3605.

- [35] Faust R. Explosions as a synthetic tool cycloalkynes as precursors to fullerenes, buckytubes and buckyonions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37(20): 2825–2828.
- [36] 冯守爱, 宋昌, 朱珍平, 等. 爆炸辅助气相沉积法制备富勒烯的研究[J]. *化工新型材料*, 2008, 36(10): 58–60.
FEN Shou-ai, SONG Chang, ZHU Zhen-ping, et al. Synthesis of fullerene by detonation-assisted chemical vapor deposition[J]. *New Chemical Materials (Huagong Xinxing Cailiao)*, 2008, 36(10): 58–60.
- [37] Yamaguchi, Maruyama S. A molecular dynamics simulation of the fullerene formation process[J]. *Chem Phys Lett*, 1998, 286(3–4): 336–342.
- [38] Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron beam radiation[J]. *Nature*, 1992, 359(6397): 707–708.
- [39] Laplaze D, Bernier P, Flamant G, et al. Carbon nanotubes: the solar approach[J]. *Carbon*, 1998, 36(5–6): 685–688.
- [40] Parker D H, Wurz P, Chatterjee K, et al. High-yield synthesis, separation and mass spectrometric characterization of fullerenes C_{60} to C_{266} [J]. *J Am Chem Soc*, 1991, 31: 223–326.
- [41] Ajie H, Alvarez M M, Anz S J, et al. Characterization of the soluble all-carbon molecules C_{60} and C_{70} [J]. *J Phys Chem*, 1990, 94: 8630–8632.
- [42] Ohta H, Saito Y, Jinno K, et al. Effect of temperature on the mechanism of retention of fullerenes in liquid chromatography using various alkyl bonded stationary phases[J]. *Chromatogr*, 1998, 19: 304–305.
- [43] Baum R M. Fullerenes broaden scientists view of molecular structure[J]. *Chem Eng News*, 1993, 71(1): 29–34.
- [44] 彭汝芳. 硝基富勒烯衍生物的合成及应用研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2009.
- [45] 张宝, 李新海, 王志兴, 等. 色谱法分离富勒烯的研究[J]. *分析测试学报*, 1998, 17(1): 70–72.
ZHANG Bao, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, et al. Study on liquid chromatographic separation of fullerene[J]. *Journal of Instrumental Analysis (Fenxi Ceshi Xuebao)*, 1998, 17(1): 70–72.
- [46] Jinno K, Uemura T, Nagashima H, et al. Separation and identification of high molecular weight fullerenes by high-performance liquid chromatography[J]. *Anal Chem*, 1993, 65: 2650–2654.
- [47] Coustel N, Bernier P, Maznar R, et al. Purification of C_{60} by a simple crystallization procedure[J]. *Chem Commun*, 1992, 19: 1402–1403.
- [48] Kui S K, Yik C C, Ka M N. Separation of fullerenes C_{60} and C_{70} using a crystallization-based process[J]. *American Institute of Chemical Engineers*, 2010, 56(7): 1801–1812.
- [49] Hare J P, Kroto H W. A new separation method of C_{60}/C_{70} -column chromatography[J]. *Chem Phys Lett*, 1991, 177: 394–397.
- [50] Scrivens W A, Bedwohr P V. Purification of gram quantities of C_{60} : A new inexpensive and facile method[J]. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 7917–7919.
- [51] Komatsu N. Novel and practical separation processes for fullerenes, carbon nanotubes and nanodiamonds[J]. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2009, 52(3): 73–80.
- [52] 杨文宁, 彭汝芳, 楚士晋, 等. 富勒烯 C_{60} 和 C_{70} 分离纯化研究进展[J]. *化工新型材料*, 2010, 38(1): 5–7.
YANG Wen-ning, PENG Ru-fang, CHU Shi-jin, et al. Research progress in the isolation and purification of fullerene C_{60} and C_{70} [J]. *New Chemical Materials (Huagong Xinxing Cailiao)*, 2010, 38(1): 5–7.
- [53] Gu Z N, Qian J X, Zhou X H, et al. Buckminster fullerene C_{60} : Synthesis spectroscopic characterization and structure[J]. *Analysis J Phys Chem*, 1991, 95: 9615–9618.
- [54] 韩万书. 中国固体无机化学十年新进展[M]. 第一版. 北京: 高等教育出版社, 1998.
- [55] Zhu L, Xu Z S, Sheng K S, et al. Preparation, separation and characterization of fullerene C_{60} and C_{70} [J]. *Fullerene Science and Technology*, 1993, 1(1): 45–53.

Review on Preparation and Separation Methods of Fullerenes

WEI Xian-feng^{1,2}, LONG Xin-ping³, HAN Yong¹

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics (CAEP), Mianyang 621900, China; 2. School of Mechano-Electronic Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 3. China Academy of Engineering Physics (CAEP), Mianyang 621900, China)

Abstract: The preparation, separation and purification of fullerene were introduced. We analyzed the preparation of fullerene by arc discharge, laser/plasma evaporation graphite method, benzene-oxygen flames synthesis, catalytic-pyrolysis of hydrocarbon, and detonation-assisted chemical vapor deposition, and considered the factors affected the preparation were the reacting region temperature, pressure, annealing temperature, catalyst, and protective gas. Comprehensive assessment of these methods shows benzene-oxygen flames synthesis has a remarkable advantage in cost, which is the mainstreaming approach in international commercial process. The difficulty and key factors lie in preparation and purification of fullerene, therefore it is important to find a quick and efficient method of separation and purification.

Key words: organic chemistry; fullerene; preparation; separation; purification

CLC number: TJ55; TQ560.7; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.025