

文章编号: 1006-9941(2014)02-0186-06

富勒烯乙二胺硝酸盐的制备与表征

陈百利¹, 金波¹, 彭汝芳¹, 赵凤起², 仪建华², 韩文静¹, 关会娟¹, 楚士晋¹

(1. 西南科技大学四川省非金属复合与功能材料重点实验室——省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 采用富勒烯、乙二胺和稀硝酸的反应合成了一种新的含能燃速催化剂——富勒烯乙二胺硝酸盐,并用紫外-可见光谱(UV-Vis)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、元素分析和X射线光电子能谱(XPS)进行了表征。用差热分析(DTA)和热重分析(TG)研究了其热分解特性,用热重红外联用(TG-IR)技术追踪其热分解过程。结果表明,富勒烯乙二胺硝酸盐的分子式为($\text{H}_{16}\text{C}_{60}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HNO})_{16}$),其热分解过程可分为两个阶段:第一阶段是100~250℃温度范围内失重40.8%,硝酸根剧烈分解和部分支链分解,释放出 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 N_2O 和 NO_2 ;第二阶段是250~580℃温度范围内失重59.2%,碳笼上残留支链的分解和碳笼分解,释放出 CO_2 ,显示富勒烯乙二胺硝酸盐热稳定性良好。

关键词: 有机化学;富勒烯乙二胺硝酸盐;热分解特性;结构表征;热重红外联用(TG-IR)

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.012

1 引言

自Kroto等^[1]于1985年在研究中发现富勒烯 C_{60} , Kratschmer等^[2]于1990年实现富勒烯宏量制备以来,富勒烯及其衍生物的研究就引起了全球科学家们的浓厚兴趣。 C_{60} 是碳的第三种纯碳形态,由60个碳原子组成,包含12个五元环和20个六元环,因结构独特,具有许多优异特性。富勒烯及其衍生物已经影响到电子学、光学、磁学、化学、医学、材料科学和生物工程等领域^[3]。

探索富勒烯衍生物在含能材料、推进剂中的应用也是目前比较活跃的领域之一^[4-11]。双基推进剂中添加一定量的富勒烯 C_{60} ,能提高铅盐的催化效率,推进剂分解热增大,平台效应范围增大,推进剂压力指数降低,低压下,燃速大幅度提高^[12]。李疏芬^[13]认为,推进剂中加入富勒烯 C_{60} 后, C_{60} 与新生成的铅通过配键作用形成 C_{60} -Pb络合物,提高了铅的分散度,加速了含能材料分解,即燃面上 C_{60} -Pb活性催化中心催化

机理。基于此,从分子水平上在 C_{60} 分子上引入一些含能基团,得到新型含能富勒烯衍生物,将其作为燃烧催化剂添加到推进剂中,将可能既提高铅盐的催化效率又能提供一定的能量,取代本身并不具有能量的传统燃烧催化剂碳黑。目前,富勒烯基含能材料在推进剂中应用研究尚未见报道。本研究以乙二胺、富勒烯 C_{60} 、硝酸为原料,经两步反应合成并分离出了目前尚未见报道的富勒烯基含能材料——富勒烯乙二胺硝酸盐,并采用紫外(UV-Vis)、红外光谱(FT-IR)、元素分析、X射线光电子能谱(XPS)等对产物结构进行表征,用差热分析(DTA)、热重分析(TG)、热重红外联用(TG-IR)等技术对产物热分解特性进行了研究。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: C_{60} ,自制,纯度>99%;乙二胺、丙酮、硝酸,均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

仪器:美国尼高力仪器公司 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外吸收光谱仪;日本岛津公司 UV-3150 型紫外-可见-近红外光谱仪;德国元素分析系统公司 Vario EL CUBE 型元素分析仪;美国 TA 仪器公司 SDTQ600 同步热分析仪;美国 Thermo 公司 VG250 型 X 射线光电子能谱仪;德国耐驰仪器制造有限公司型号为 TG209F1 与美国尼高力公司型号为 Nicolet

收稿日期: 2013-09-06; 修回日期: 2013-11-22

基金项目: 国家自然科学基金资助(51372211),国防科工局重点项目(A3120133002, A3120110005),碳纳米材料四川省青年科技创新研究团队(2011JTD0017)

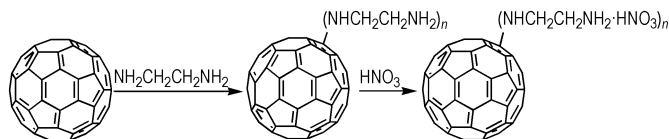
作者简介: 陈百利(1987-),男,在读硕士,主要从事富勒烯应用研究。e-mail: 635642443@qq.com

通信联系人: 彭汝芳(1967-),女,教授,主要从事富勒烯化学和含能材料研究。e-mail: rfpeng2006@163.com

8700 的热重红外联用仪。

2.2 富勒烯乙二胺硝酸盐的制备

以富勒烯和乙二胺为初始原料通过亲核加成反应合成富勒烯乙二胺,富勒烯乙二胺再与硝酸反应合成富勒烯乙二胺硝酸盐,制备路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis of fullerene ethylenediamine nitrate

2.2.1 富勒烯乙二胺的制备

参考文献[14],称取富勒烯 C_{60} 1.0 g,量取新蒸乙二胺 500 mL,置于 1000 mL 三口烧瓶中,氮气保护,80 °C 油浴下反应 4 d。反应完毕后减压旋蒸除去过量乙二胺,得棕色粘稠物,先加入 30 mL 蒸馏水溶解粘稠物,再加入 500 mL 丙酮稀释结晶,有棕黄色固体析出,过滤,真空干燥至恒重,得 2.3 g 棕黄色富勒烯乙二胺。

富勒烯乙二胺是多加成混合物,其结构式可表示 $H_nC_{60}(H_2NCH_2CH_2NH_2)_n$,其中 n 为平均值。参考文献[14]以溴甲酚绿-甲基红为指示剂,用 HCl 标准溶液滴定衍生物中的氨基含量,测得 $n=16$,即本文的富勒烯乙二胺结构式为 $H_{16}C_{60}(H_2NCH_2CH_2NH_2)_{16}$ 。

2.2.2 富勒烯乙二胺硝酸盐的制备

称取富勒烯乙二胺 0.5 g,置于 100 mL 单口烧瓶,用 20 mL 去离子水溶解后,加入 5 mL 的 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸,于 25 °C 下,磁力搅拌反应 1 h。反应完毕后减压旋蒸除去溶剂及未反应完的硝酸,真空干燥至恒重,得 0.8 g 棕黄色固体,即为富勒烯乙二胺硝酸盐。

3 结果与讨论

3.1 富勒烯乙二胺硝酸盐的结构表征

采用紫外可见光谱、红外光谱、元素分析以及 X 射线光电子能谱等测试手段对产物结构进行了表征。富勒烯、富勒烯乙二胺和富勒烯乙二胺硝酸盐的紫外-可见光谱如图 1 所示, C_{60} 在 284,334,405 nm 处有吸收峰,说明 C_{60} 是 I_h 对称,高度离域大 π 共轭体系结构,共轭体系使分子的最高已占据轨道能级升高,最低空轨道能级降低, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能量降低; C_{60} 在 284,334,405 nm 有吸收峰,与文献[15]的结果一致。 C_{60} 与乙二胺反应生成的富勒烯乙二胺只在 215 nm 有吸收,后者与硝酸成盐后的富勒烯乙二胺硝酸盐只在 205 nm 有吸收峰, C_{60} 的特征吸收峰消失,紫外吸收蓝移。说明反应后, C_{60} 的高

度离域大 π 共轭体系被破坏,生成多加成产物。

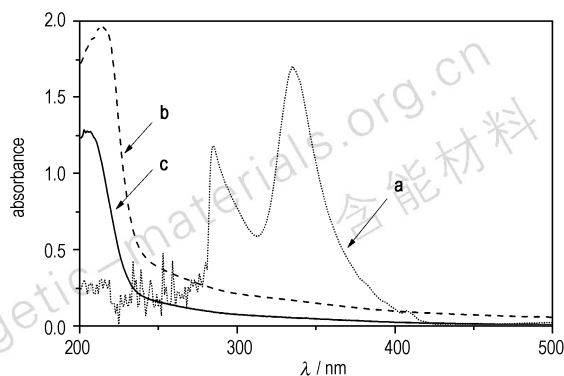


图 1 富勒烯(a)、富勒烯乙二胺(b)和富勒烯乙二胺硝酸盐(c)的紫外光谱图

Fig. 1 UV-Vis curves of fullerene (a), fullerene ethylenediamine (b), fullerene ethylenediamine nitrate (c)

图 2 为富勒烯乙二胺和富勒烯乙二胺硝酸盐的红外吸收光谱图。富勒烯乙二胺的 N—H 键的反对称伸缩振动和对称伸缩振动分别在 $3399, 3290 \text{ cm}^{-1}$ 处有较强的吸收, $2937, 2866 \text{ cm}^{-1}$ 为亚甲基的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收, 1462 cm^{-1} 为亚甲基变形振动吸收, $1118, 1043 \text{ cm}^{-1}$ 为 C—N 键的伸缩振动吸收, 1325 cm^{-1} 为临近碳笼的 C—N 键的伸缩振动吸收,由于碳笼的共轭效应使得 C—N 键的伸缩振动吸收向高频移动。从图 2 可以看出,富勒烯乙二胺与硝酸反应成盐后,富勒烯乙二胺硝酸盐化合物 N—H 键的伸缩振动在 $3400, 3137 \text{ cm}^{-1}$ 处有很强较宽吸收,由于硝酸提供质子使得 N—H 键的振动加强,峰变宽; 1623 cm^{-1} 处为 N—H 键的弯曲振动, 1060 cm^{-1} 为 C—N 键的伸缩振动吸收峰, $1384, 821 \text{ cm}^{-1}$ 为硝酸根的吸收,说明硝酸与富勒烯乙二胺反应生成了富勒烯乙二胺硝酸盐,初步表征了产物结构。

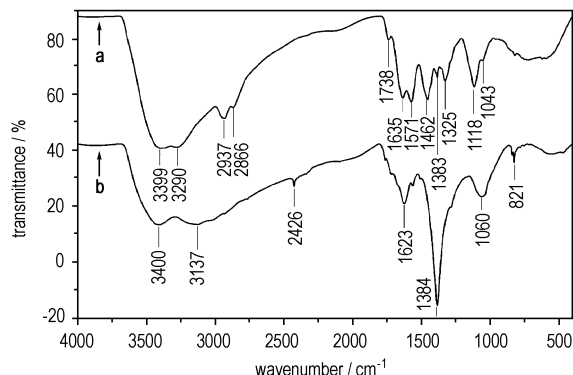


图 2 富勒烯乙二胺(a)和富勒烯乙二胺硝酸盐(b)红外吸收图谱
Fig. 2 FT-IR spectra of fullerene ethylenediamine (a) and fullerene ethylenediamine nitrate (b)

元素分析分析结果(%), C 42.00, N 24.52, H 5.26, $n=16$ 时, 理论值(%), C 42.1, N 24.56, H 5.26, 测试值与理论值相符, 因此富勒烯乙二胺硝酸盐的结构式为 $(H_{16}C_{60}(H_2NCH_2CH_2NH_2 \cdot HNO_3))_{16}$ 。

为了进一步表征产物结构, 对目标产物及原料富勒烯乙二胺进行了 X 射线光电子能谱(XPS)分析, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 富勒烯乙二胺有 C1s 峰、N1s 峰和 O1s 峰, 其中 C1s 峰强度比较大, 说明其中 C 含量比较高; 而 O1s 峰的出现, 是由于测试过程中, 样品吸附了空气中的氧造成。富勒烯乙二胺硝酸盐同样有 C1s 峰、N1s 峰和 O1s 峰, 与富勒烯乙二胺相比富勒烯乙二胺硝酸盐的 O1s 峰强度更大, 且多了一个 N1s 峰, 这是由于硝酸的引入, 引入大量的 O 和 N 元素, 404.17 eV 为硝酸根的 N1s^[16]。从图 4b 可以看出在富勒烯乙二胺硝酸盐的 N1s 峰出现 3 个峰, 说明有 3 种化学环境完全不同的 N, 其中 404.17 eV 为 NO₃⁻ 中 N1s 峰, 证明引入了 NO₃⁻。

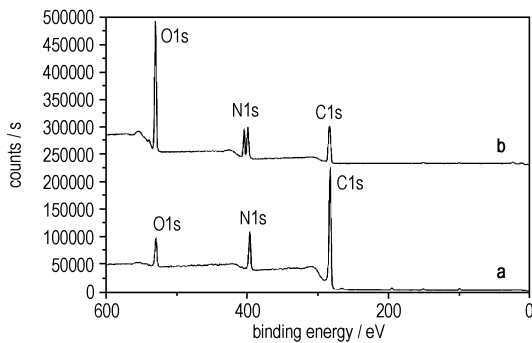


图 3 富勒烯乙二胺(a)及富勒烯乙二胺硝酸盐(b) XPS 谱

Fig. 3 XPS spectra of fullerene ethylenediamine (a) and fullerene ethylenediamine nitrate (b)

图 4 为富勒烯乙二胺和富勒烯乙二胺硝酸盐的 N1s 谱图。富勒烯乙二胺中有两种 N 原子分别为 396.10 eV 的靠近富勒烯球的仲胺 N 原子和 397.62 eV 的氨基 N 原子。富勒烯乙二胺硝酸盐中有 3 种 N 原子分别为 398.65 eV 的与富勒烯球相连的仲胺 N 原子、399.17 eV 的远离富勒烯球的 N 原子($-CH_2CH_2-NH_2 \cdot HNO_3$) 和 404.17 eV 处硝酸根的 N 原子。由图 4 可以发现, 富勒烯乙二胺与硝酸反应后, N 原子的电子云密度降低, N1s 峰向高能端移动, 原因是硝酸引入, 通过诱导效应使 N 原子的电子云密度发生一定偏移。

图 5a 为富勒烯乙二胺 C1s 光谱图。从图 5a 中可以看到样品中有 3 种 C 杂化: 281.87 eV 的 sp^2 C 原子, 283.11 eV 的 sp^3 C 原子, 283.75 eV 的碳链 $-CH_2-N$

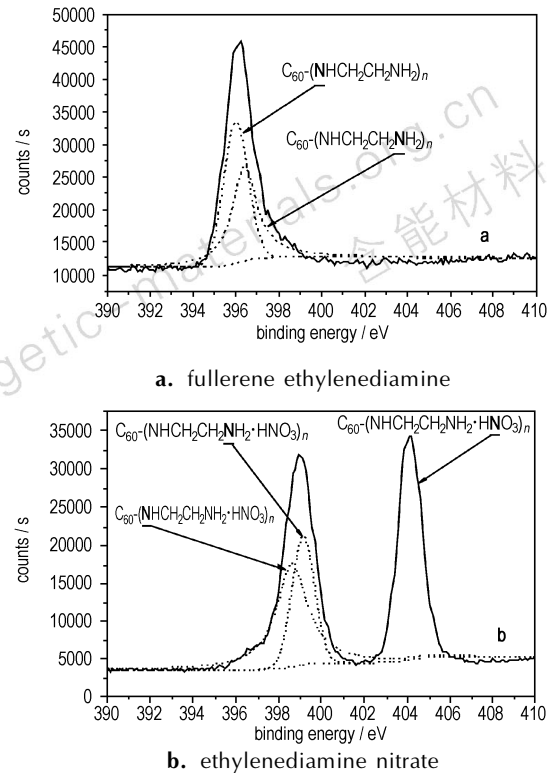


图 4 富勒烯乙二胺和富勒烯乙二胺硝酸盐的 N1s XPS 谱

Fig. 4 N1s XPS spectra of fullerene ethylenediamine and ethylenediamine nitrate

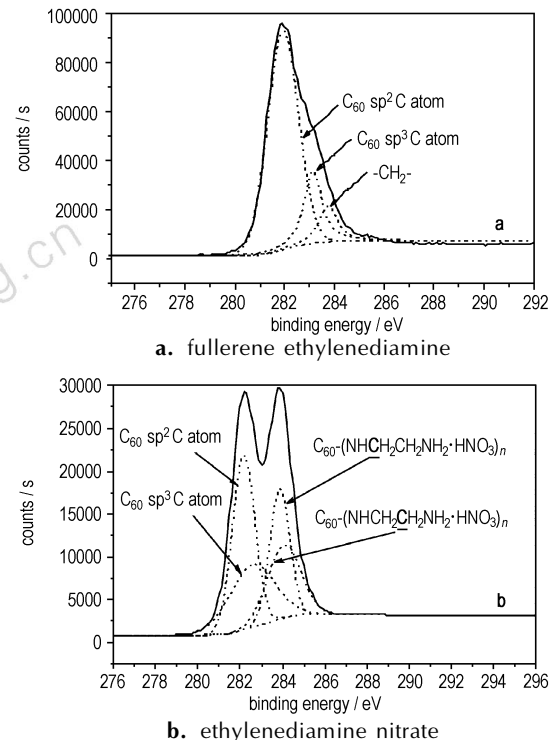


图 5 富勒烯乙二胺与富勒烯乙二胺硝酸盐的 C1s XPS 谱

Fig. 5 C1s XPS spectra of fullerene ethylenediamine and ethylenediamine nitrate

峰^[17-19], 283.11 eV 的 C1s 峰出现是由于富勒烯 C₆₀ 与乙二胺加成反应后, 富勒烯的 sp²C 原子通过 [6,6]^[20] 键加成后转变成 sp³C 原子。

图 5b 为富勒烯乙二胺硝酸盐 C1s 谱图。从图 5b 中可看出, 富勒烯乙二胺硝酸盐中有 4 种 C 原子, 分别为 282.17 eV 的 sp²C 原子、282.57 eV 的 sp³C 原子、283.87 eV 的靠近富勒烯球 C 原子 (C₆₀-NHCH₂-) 和 284.08 eV 的远离富勒烯球的 C 原子 (-CH₂-NH₂HNO₃)^[17-19]。硝酸的引入, 向富勒烯乙二胺引入质子, 通过诱导效应使远离富勒烯球的 C 原子电荷密度偏移, 此 C1s 峰向高能量端移动。

3.2 富勒烯乙二胺硝酸盐的热分解特性

采用同步热分析仪和 TG-IR 联用仪对富勒烯乙二胺硝酸盐进行了热分解特性研究。同步分析实验条件: 样品质量 3.02 mg, 升温速率 10 °C · min⁻¹, 空气气氛, 空气流速 100 mL · min⁻¹, 温度范围为室温 ~700 °C。TG-IR 联用追踪实验条件: 样品质量 2.35 mg 升温速率 10 °C · min⁻¹, 温度范围为室温 ~700 °C, 空气气氛。

图 6 为富勒烯乙二胺硝酸盐的 TG-DTG 曲线, 由图 6 可以看到富勒烯乙二胺硝酸盐在室温 ~700 °C 范围内有两个失重阶段, 分别为 100 ~ 250 °C 和 250 ~ 580 °C; 富勒烯乙二胺硝酸盐的初始分解温度为 100 °C, 在 100 ~ 250 °C, 失重 40.79%, 168.18 °C 时, 失重到最大, 结合富勒烯乙二胺硝酸盐的 DTA 曲线(图 7), 产物在 172.31 °C 剧烈分解, 放热峰强而高, 可能是由于硝酸根在短时间内迅速分解及部分支链分解, 因为硝酸根全部分解的理论失重为 37.5%, 而 TG 曲线显示失重 40.79%。第二阶段(250 ~ 580 °C)失重占总失重的 59.21%, 由图 7 可以看出, 在 360.51, 505.19 °C 分别有较弱的放热峰, 可能是碳笼上残留的部分支链分解脱离碳笼和碳笼分解, 这也可以解释图 6 所示的第二阶段的热失重。

为进一步研究富勒烯乙二胺硝酸盐热分解, 用 TG-IR 联用技术表征其分解过程。富勒烯乙二胺硝酸盐分解过程中所得的三维红外图谱如图 8 所示, 表明富勒烯乙二胺硝酸盐分两个阶段分解: 100 ~ 250 °C 和 250 ~ 580 °C。

从图 8 可以看出, 100 ~ 250 °C 温度范围内有 H₂O (3732, 3626, 1600 cm⁻¹)、CO₂ (2360, 2310, 670 cm⁻¹)、CO (2185, 2111 cm⁻¹)、N₂O (2239 cm⁻¹)^[21] 和 NO₂ (1629 cm⁻¹) 等气体释放, 250 ~ 580 °C 温度范围内只有 CO₂ 的吸收峰(2360, 2310, 670 cm⁻¹)。

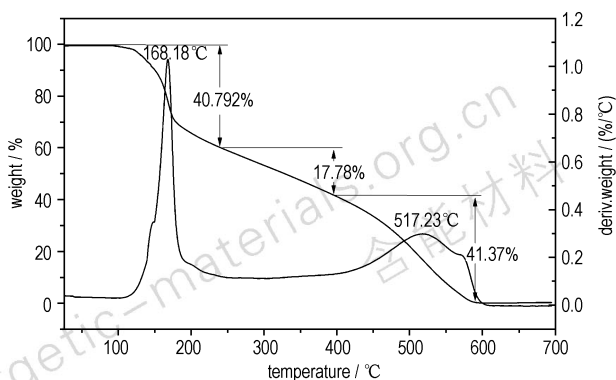


图 6 富勒烯乙二胺硝酸盐的 TG-DTG 曲线

Fig. 6 TG-DTG curve for fullerene ethylenediamine nitrate

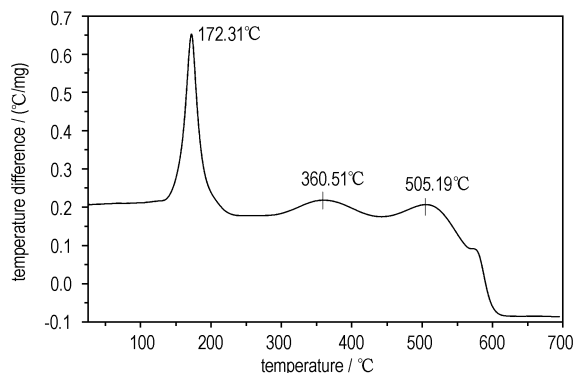


图 7 富勒烯乙二胺硝酸盐的 DTA 曲线

Fig. 7 DTA curve for fullerene ethylenediamine nitrate

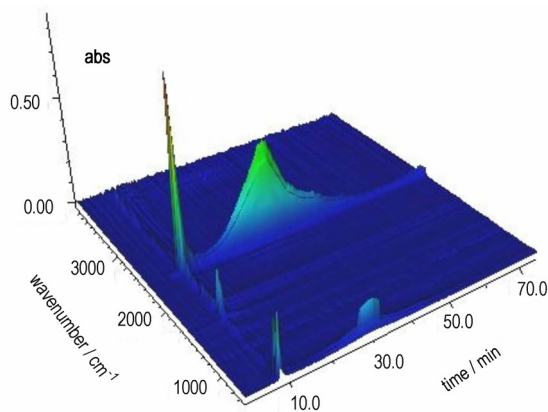


图 8 富勒烯乙二胺硝酸盐的红外三维谱图

Fig. 8 3D Infrared spectra of fullerene ethylenediamine nitrate

图 9 为富勒烯乙二胺硝酸盐在室温 ~700 °C 升温过程中, 7.8 min (a)、27.3 min (b)、33.3 min (c) 和 47.7 min (d) 时释放气体的红外吸收图谱。从图 9 可以看出, 7.8 min (106 °C) 时, 气体的主要成分有 H₂O (3732, 3626, 1600 cm⁻¹)、CO₂ (2360, 2310, 670 cm⁻¹)、CO (2185, 2111 cm⁻¹)、N₂O (2239 cm⁻¹) 和 NO₂

(1629cm^{-1}), 气体是硝酸根和部分支链分解释放; 27.3 min ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$) 时, 有 CO_2 和少量的 H_2O 、 CO 和 N_2O 气体, 为残留的部分支链分解释放, 33.3 min ($360\text{ }^{\circ}\text{C}$) 时, H_2O 、 CO 和 N_2O 峰已经相当弱, 说明支链接近分解完全; 到 47.7 min ($505\text{ }^{\circ}\text{C}$) 时, 只释放出 CO_2 ($2360, 2310, 670\text{ cm}^{-1}$) 气体, 此阶段碳笼分解氧化成 CO_2 ; 与 TG-DTG 分析结果一致。

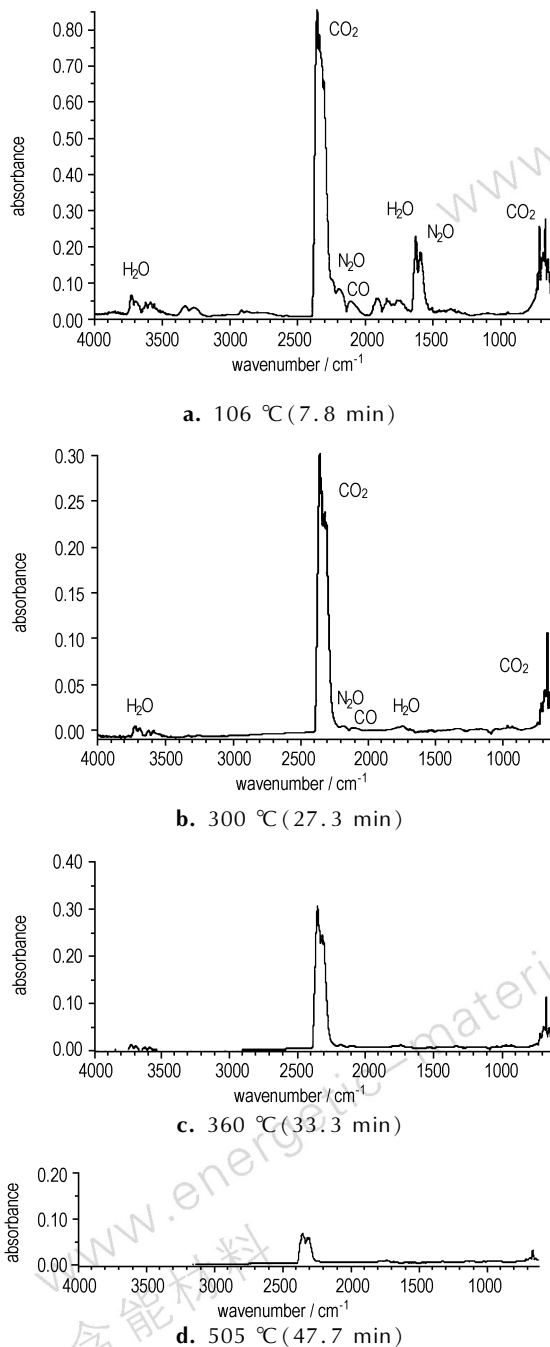


图9 106, 300, 360 $^{\circ}\text{C}$ 和 505 $^{\circ}\text{C}$ 时富勒烯乙二胺硝酸盐释放气体红外谱图

Fig. 9 FT-IR spectra of the gas released from fullerene ethylenediamine nitrate at 106, 300, 360, 505 $^{\circ}\text{C}$

为进一步研究第一阶段分解后残留物成分, 将样品加热到 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 停止加热, 残留物 KBr 压片测红外, 结果如图 10 所示。从图 10 可以看出, $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后残留物已经没有 NO_3^- 特征吸收峰, 表明第一阶段热分解后不存在 NO_3^- , 但仍有伯胺的 N—H 键伸缩振动吸收双峰 ($3440, 3202\text{ cm}^{-1}$), —NH 键弯曲振动吸收峰 (1624 cm^{-1}), C—N 键的伸缩振动吸收峰 (1110 cm^{-1}), — CH_2 的吸收峰 ($2926, 2858\text{ cm}^{-1}$), 可以推测第一阶段分解后, 残留物还存在 — CH_2NH_2 片段, 结合第一阶段样品分解释放出 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 N_2O 和 NO_2 等气体; 进一步证明第一阶段为硝酸根和部分支链分解。富勒烯乙二胺硝酸盐具体分解机理还有待进一步研究。

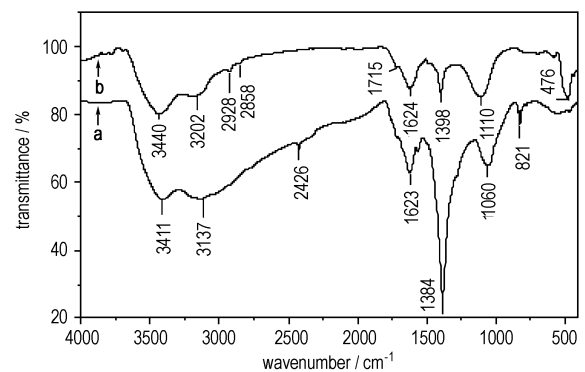


图 10 富勒烯乙二胺硝酸盐、富勒烯乙二胺硝酸盐 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后残留物的红外吸收图谱

Fig. 10 FT-IR spectra of fullerene ethylenediamine nitrate and residues of fullerene ethylenediamine nitrate after $260\text{ }^{\circ}\text{C}$

4 结论

(1) 以富勒烯、乙二胺和硝酸为原料在温和条件下, 制备了一种未见文献报道的新型含能富勒烯衍生物——富勒烯乙二胺硝酸盐; 并通过化学滴定、紫外可见光谱、红外光谱、元素分析及 XPS 确证其结构式为 $(\text{H}_{16}\text{C}_{60}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3)_{16})$ 。

(2) 用同步热分析仪和 TG-IR 联用仪对富勒烯乙二胺硝酸盐的热分解特性进行了研究。结果表明, 富勒烯乙二胺硝酸盐的热稳定性较好, 其分解分别发生在 $100\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $250\sim 580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 两个阶段; 在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始失重, 最大失重峰值温度为 $168.18\text{ }^{\circ}\text{C}$, 第一阶段硝酸和部分支链发生分解, 释放出 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 N_2O 和 NO_2 , 第二阶段残留的部分支链和碳笼分解, 主要释放 CO_2 气体。

参考文献:

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C_{60} : Buckminster fullerene[J]. *Nature*, 1985, 318: 262-263.
- [2] Kratshmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, et al. Solid C_{60} : A new form of carbon[J]. *Nature*, 1990, 347: 354-356.
- [3] 邓顺柳, 谢素原. 富勒烯合成化学研究进展[J]. 化学进展, 2011, 23(1): 53-63.
DENG Shun-liu, XIE Su-yuan. Synthetic chemistry of fullerenes [J]. *Progress in Chemistry*, 2011, 23(1): 53-63.
- [4] Pichierri F. Proposal for using C_{60} anions as propellants for ion engines[J]. *Physics Letters A*, 2003, 318: 425-428.
- [5] WANG Nai-xing, LI Ji-sheng, JI Gai-jiao. Synthesis of trinitrophenyl C_{60} derivative [J]. *Propellants Explosives Pyro-technics*, 1996, 21: 317-318.
- [6] 彭汝芳, 金波, 马冬梅, 等. 2-(2-硝基苯基)吡咯烷[3', 4': 1, 2][60]富勒烯的合成[J]. 火炸药学报, 2007, 30(2): 29-32.
PENG Ru-fang, JIN Bo, MA Dong-mei, et al. Synthesis of 2-(2-nitrophenyl) fulleropyrrolidine [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(2): 29-32.
- [7] Greiner B E, Frederick J, Robert A, et al. Combustion effects of C_{60} soot in ammonium nitrate propellants[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2003, 19(4): 713-715.
- [8] JIN Bo, PENG Ru-fang, TAN Bi-sheng, et al. Synthesis and characterization of nitro fulleropyrrolidine derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 287-292.
- [9] 李丽, 彭汝芳, 金波, 等. 富勒烯乙二胺铅盐的制备及研究[J]. 功能材料, 2013, 6(44): 814-821.
LI Li, PENG Ru-fang, JIN Bo, et al. Preparation and characterization of fullerene ethylenediamine lead salt [J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 6(44): 814-821.
- [10] WANG Nai-xing. Review on the nitration of [60] fullerene[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2001, 26: 109-111.
- [11] Christian A, Yalaha, F L. Explosive/energetic fullerenes [P]. US: 7025840B1, 2006, 11.
- [12] 王晗, 赵凤起, 李上文, 等. 碳物质在固体推进剂中的功能及其作用机理[J]. 火炸药学报, 2006, 29(4): 32-35.
WANG Han, ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, et al. Function of carbon materials used in solid propellants and their action mechanism [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(4): 32-35.
- [13] 李疏芬, 何德球, 单文刚, 等. 含 C_{60} 的 RDX-CMDB 推进剂性能研究[J]. 推进技术, 1997, 6(18): 71-83.
LI Shu-fen, HE De-qiu, SHAN Wen-gang, et al. A study on comprehensive characteristics of RDX-CMDB propellants containing fullerene [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1997, 6(18): 71-83.
- [14] 方鹏飞, 吴静, 熊鸣, 等. 富勒烯胺金属配合物的制备及其催化性能研究[J]. 武汉大学学报, 2003, 49(2): 175-178.
FANG Peng-fei, WU Jing, XIONG Ming, et al. Preparation and study on the catalytic activity of fullerene-amine metal complexes [J]. *Journal of Wuhan University (Natural Science Edition)*, 2003, 49(2): 175-178.
- [15] Hare T P, Kroto H W, Taylor R. Preparation and UV/visible spectra of fullerenes C_{60} and C_{70} [J]. *Chemical Physics Letters*, 1991, 45(177): 394-398.
- [16] Bruce C B. Cellulose nitrate as a binding energy reference in N(1s) XPS studies[J]. *Applied Surface Science*, 1990, 45(3): 221-227.
- [17] CHEN Yuan-yin, FANG Peng-fei, ZHU Ling, et al. Synthesis of fullerene ethylenediamine derivative platinum complex and its catalytic behavior in the hydrosilylation of olefins[J]. *Chemical Journal of Chinese University*, 1998, 19(7): 1011-1015(Ch).
- [18] 王国建, 金吉琼. 聚乙烯马来酸酐接枝聚合物修饰多壁碳纳米管[J]. 新型炭材料, 2012, 27(1): 19-25.
WANG Guo-jian, JIN Ji-qiong. Chemical modification of multi-walled carbon nanotubes by polyethylene-grafted maleic anhydride [J]. *New Carbon Materials*, 2012, 27(1): 19-25.
- [19] 叶芸, 游玉香, 汤巧治, 等. 不同强酸氧化对碳纳米管场发射特性的影响[J]. 功能材料, 2010, 9(41): 1529-1535.
YE Yun, YOU Yu-xiang, TANG Qiao-zhi, et al. Effect of concentrated acid oxidation on field emission properties of carbon nanotubes [J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 9(41): 1529-1535.
- [20] 唐光诗, 朱鹤孙. C_{60} 的加成反应[J]. 化学进展, 1999, 9(3): 300-309.
TANG Guang-shi, ZHU He-sun. The addition reaction of C_{60} [J]. *Progress in Chemistry*, 1999, 9(3): 300-309.

Synthesis and Characterization of Fullerene-ethylenediamine Nitrate

CHEN Bai-li¹, JIN Bo¹, PENG Ru-fang¹, ZHAO Feng-qi², YI Jian-hua², HAN Wen-jing¹, GUAN Hui-juan¹, CHU Shi-jin¹

(1. State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: A new energetic burning rate catalyst, fullerene ethylenediamine nitrate, was synthesized using fullerene, ethylenediamine and dilute nitric acid as raw materials. The structure was characterized by UV-Vis, FT-IR, elemental analysis and XPS. The thermal decomposition characteristics were investigated by thermogravimetric analysis (TG) and differential thermal analysis (DTA), and the thermal decomposition process was traced through TG-FTIR technique. Results show that the molecular formula of fullerene ethylenediamine nitrate is $H_{16}C_{60}(H_2NCH_2CH_2NH_2 \cdot HNO_3)_{16}$. The degradation of fullerene ethylenediamine nitrate is two-stages process: the first-stage with 40.8% weight loss occurred in the temperature range 100 ~ 250 °C, intense decomposing of NO_3^- part of the branched chain decomposing, and releasing H_2O , CO_2 , CO , N_2O and NO_2 . The second-stage with 59.2% weight loss occurs in the temperature range 250 ~ 580 °C, decomposing of residual branched chain on carbon cage, carbon cage decomposing and releasing CO_2 , revealing that the fullerene ethylenediamine nitrate has good thermal stability.

Key words: organic materials; fullerene ethylenediamine nitrate; thermal decomposition characteristics; structural characteristics; TG-IR

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.012