



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115947338 A

(43) 申请公布日 2023.04.11

(21) 申请号 202310164895.1

(22) 申请日 2023.02.24

(71) 申请人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路422号

(72) 发明人 邓顺柳 张咏 田寒蕊 杜鹏

陈佐长 舒翔 谢素原 郑兰荪

(74) 专利代理机构 厦门原创专利事务所(普通合伙) 35101

专利代理师 李荣耀

(51) Int.Cl.

C01B 32/154 (2017.01)

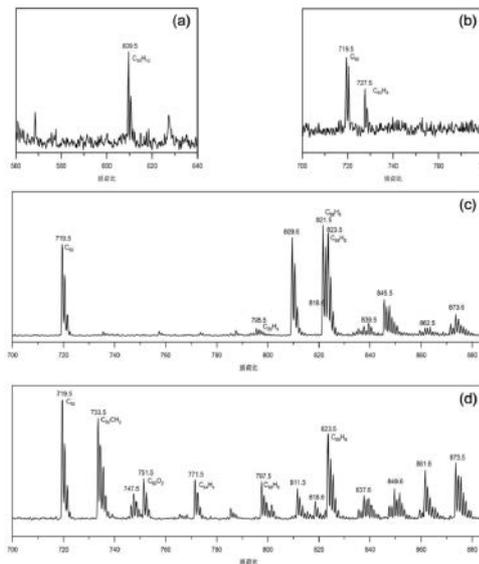
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

## (54) 发明名称

一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法

## (57) 摘要

本发明公开了一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法,涉及纳米材料制备技术领域。本发明通过向石墨棒中添加氢化物,将氢元素引进反应环境中,可利用现有的富勒烯合成的反应装置,不必改变富勒烯合成的反应装置和条件,即可得到含有富勒烯及氢化富勒烯的目标产物。经过优化,加入氢化物后碳灰提取物中的氢化富勒烯,相比于相同装置、相同反应条件、不加入氢化物的实验碳灰提取物中的氢化富勒烯与富勒烯衍生物含量有非常显著的提升,具体反映在色谱-质谱联用分析的结果中。



1. 一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1,取定量金属氢化物和石墨粉,将二者按比例混合均匀后装填至预先打孔的石墨棒中;将填充后的石墨棒旋装至电弧放电装置的阳极端,并使石墨棒抵接至阴极石墨盘后,封闭反应腔体;

S2,使用机械泵将反应腔体抽真空后,向反应腔体内填充氦气,二次抽真空以置换反应腔体内的痕量残留空气,置换步骤重复若干次,关闭抽气阀门和机械泵后,向电弧反应装置腔体内充入氦气;

S3,打开循环冷却水,在阴极与阳极之间接上电压表,开启逆变弧焊机并调节电流,石墨棒发亮后,拉开石墨阳极至产生弧光,反应过程中保持阴极与阳极的相对距离不变;

S4,石墨阳极反应完后,冷却至室温,关闭冷却循环水,向反应腔体内引入气体至常压状态,待碳灰沉降后收集碳灰,即得到富勒烯和若干种氢化富勒烯产物。

2. 根据权利要求1所述的一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法,其特征在于:所述步骤S1中,金属氧化物包括氢化锂、氢化钠、氢化钾、氢化铯、氢化镁、氢化钙、氢化钡或氢化铝中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法,其特征在于:所述步骤S1中,金属氢化物与石墨粉的摩尔比为1:(10~120)。

4. 根据权利要求1所述的一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法,其特征在于:所述步骤S1中石墨棒的规格为直径8~12mm,长度100~150mm,阴极石墨盘的直径为36~120mm。

5. 根据权利要求1所述的一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法,其特征在于:所述步骤S2中,抽真空标准为将反应装置腔体内的压力抽至0.2mmHg,置换步骤重复次数为3~5次。

6. 根据权利要求1所述的一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法,其特征在于:所述步骤S2中,置换步骤与反应步骤中充入氦气的压力为1~40kPa,两次充入氦气的压力相同或不同。

7. 根据权利要求1所述的一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法,其特征在于:所述步骤S3中,逆变氩弧焊机的电流调节至10~200A,石墨棒发亮时,电压为6~11V。

8. 根据权利要求1所述的一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法,其特征在于:所述步骤S3中,阴极与阳极的相对距离保持不变并产生弧光时,电压为20~45V。

9. 根据权利要求1所述的一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法,其特征在于:所述步骤S4中向反应腔体内引入的气体为氮气、空气、氩气或氦气中的一种。

10. 根据权利要求1所述的一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法,其特征在于:所述步骤S4中得到的氢化富勒烯产物为 $C_nH_2$ 、 $C_nH_4$ 、 $C_nH_6$ 、 $C_nH_8$ 、 $C_nH_{10}$ 、 $C_nH_{12}$ 中的若干种,其中n为大于等于20,且除22外的偶数。

## 一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料制备技术领域,特别是涉及一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法。

### 背景技术

[0002] 富勒烯 $C_n$ 是一类由12个五元环和若干六元环组成的全碳笼状分子。

[0003] 1987年,Kroto等提出了决定富勒烯稳定性的“独立五元环规则”(即IPR规则):在稳定的富勒烯结构中,所有的五元环都被六元环所隔离,相邻五元环的存在会带来较大的弯曲张力,如果富勒烯的球面含有相邻分布的2个或多个五元环,碳笼就会因为存在较大的张力而不稳定。

[0004] 在富勒烯结构中,通常六元环表现为零曲率,而五元环赋予正曲率的弯曲,相比之下,七元环由于呈现负曲率的弯曲,并不利于富勒烯的形成。因此,七元环在原位生成的富勒烯结构中非常罕见。

[0005] 相对于表面只含五元环和六元环的经典富勒烯而言,表面含七元环的富勒烯通常被称为非经典富勒烯。

[0006] 富勒烯的一大迷人之处在于其丰富的物理性质与化学性质,使得其具有良好的电子传输能力、生物相容性、抗氧化活性、催化性能、超导等特点,这也使得其在有机电子学、生物医学、化妆品、催化剂、超导体、非线性光学及润滑剂等领域有着广阔的应用前景。对富勒烯的结构、性质和稳定化机制研究是当前富勒烯科学研究的新阶段。

[0007] IPR富勒烯的制备方法通常有激光蒸发法,电弧放电法,火焰燃烧法、有机合成法等,而非IPR富勒烯和非经典富勒烯由于碳笼表面存在相邻分布的五元环或七元环,具有较大的弯曲张力,从而具有较高的化学反应活性,难以在实验中合成和分离,只能以内嵌或笼外衍生物的形式得到。

[0008] 例如公开号为CN102001647B的中国专利即公开了一种富勒烯制备方法,步骤包括:在合成炉进行放电合成,生成含有富勒烯的烟炱,收集于收集器搅拌溶解,送入反应釜中加热搅拌后在离心机中进行离心,同时送入减压蒸馏反应器蒸馏浓缩,蒸馏后的溶液回收;蒸干后剩余的固体加入溶剂溶解后过滤,将过滤所得滤液导入另一减压蒸馏反应器中蒸馏浓缩;将蒸馏浓缩所得的富勒烯的样品经色谱分离后得到纯品。

[0009] 但目前大多数富勒烯的制备方法中制备的富勒烯种类都较为单一,例如通过电弧放电法合成得到非IPR富勒烯的氯化衍生物 $C_{50}Cl_{10}$ 。而在富勒烯的研究过程中,更多的富勒烯相关产物的形成有利于富勒烯形成机理的研究进行,且得到不同种富勒烯种类需要通过不同的方法,影响了实验效率和富勒烯形成机理的研究进展。

### 发明内容

[0010] 本发明针对上述技术问题,克服现有技术的缺点,提供一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法。

[0011] 为了解决以上技术问题,本发明提供一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法。

[0012] 技术效果:为提升对富勒烯形成机理的研究进程,本发明通过电弧放电法,以填充氢化物与石墨粉的石墨棒为阳极,以石墨盘为阴极,在氦气缓冲气氛下进行电弧放电,得到含有丰富富勒烯、氢化富勒烯和其他富勒烯物质的碳灰产物,得到的氢化富勒烯具有良好的稳定性,储氢密度高,是潜在的新型储氢材料;而得到的金属富勒烯物质则可以用作富勒烯氢化物电池的电极,因此得到的产物在电池、催化剂、有机光电子材料及作为储氢材料都有着极佳的应用前景,因而利用本发明制备富勒烯能够提升生成物质的种类丰富性,极大程度上提升研究价值,并且促进对富勒烯形成机理的研究。

[0013] 本发明进一步限定的技术方案是:一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法,包括如下步骤:

[0014] S1,取定量金属氢化物和石墨粉,将二者按比例混合均匀后装填至预先打孔的石墨棒中;将填充后的石墨棒旋装至电弧放电装置的阳极端,并使石墨棒抵接至阴极石墨盘后,封闭反应腔体;

[0015] S2,使用机械泵将反应腔体抽真空后,向反应腔体内填充氦气,二次抽真空以置换反应腔体内的痕量残留空气,置换步骤重复若干次,关闭抽气阀门和机械泵后,向电弧反应装置腔体内充入氦气;

[0016] S3,打开循环冷却水,在阴极与阳极之间接上电压表,开启逆变弧焊机并调节电流,石墨棒发亮后,拉开石墨阳极至产生弧光,反应过程中保持阴极与阳极的相对距离不变;

[0017] S4,石墨阳极反应完后,冷却至室温,关闭冷却循环水,向反应腔体内引入气体至常压状态,待碳灰沉降后收集碳灰,即得到富勒烯和若干种氢化富勒烯产物。

[0018] 进一步的,步骤S1中,金属氧化物包括氢化锂、氢化钠、氢化钾、氢化铯、氢化镁、氢化钙、氢化钡或氢化铝中的至少一种。

[0019] 前所述的一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法,步骤S1中,金属氢化物与石墨粉的摩尔比为1:(10~120)。

[0020] 前所述的一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法,步骤S1中石墨棒的规格为直径8~12mm,长度100~150mm,阴极石墨盘的直径为36~120mm。

[0021] 前所述的一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法,步骤S2中,抽真空标准为将反应装置腔体内的压力抽至0.2mmHg,置换步骤重复次数为3~5次。

[0022] 前所述的一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法,步骤S2中,置换步骤与反应步骤中充入氦气的压力为1~40kPa,两次充入氦气的压力相同或不同。

[0023] 前所述的一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法,步骤S3中,逆变弧焊机的电流调节至10~200A,石墨棒发亮时,电压为6~11V。

[0024] 前所述的一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法,步骤S3中,阴极与阳极的相对距离保持不变并产生弧光时,电压为20~45V。

[0025] 前所述的一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法,步骤S4中向反应腔体内引入的气体为氮气、空气、氩气或氦气中的一种。

[0026] 前所述的一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法,步骤S4中得到的氢化富勒烯产物为 $C_nH_2$ 、 $C_nH_4$ 、 $C_nH_6$ 、 $C_nH_8$ 、 $C_nH_{10}$ 、 $C_nH_{12}$ 中的若干种,其中n为大于等于20,且除22外的偶数。

[0027] 本发明的有益效果是：

[0028] (1) 本发明中，以填充氢化物与石墨粉的石墨棒作为阳极，以石墨盘为阴极，在电弧放电条件下，石墨电极在电弧能量作用下气化形成碳原子或 $C_2$ 、 $C_3$ 等小碳簇，碳原子和小碳簇在氦气缓冲气氛下聚合生长形成富勒烯，氢化物在电弧能量作用下形成氢自由基，活性富勒烯与氢自由基反应，最终以氢化富勒烯的形式稳定下来；

[0029] (2) 本发明中，加入金属氢化物后，制备的富勒烯主要以富勒烯和氢化富勒烯的状态存在，而产生的氢化富勒烯的种类多，能够更好地符合实验中对于不同种类富勒烯及氢化富勒烯的研究需求；此外，多种氢化富勒烯产物的形成也更加有利于对富勒烯成形机理的研究和理解，对于实现富勒烯、氢化富勒烯材料的高产率合成具有指导意义；

[0030] (3) 本发明中，制备的氢化富勒烯应用于电池电极正极或负极时，会对镍氢和锂离子电池产生潜在影响，氢化富勒烯应用在电池电极中时，电池的充放性能极佳；另外富勒烯氢化物体系的优点之一是充电时间短，极大程度上优化了充电效率；

[0031] (4) 本发明中，本发明通过向石墨棒中添加氢化物，将氢元素引进反应环境中，可利用现有的富勒烯合成的反应装置，不必改变富勒烯合成的反应装置和条件，即可得到含有富勒烯及氢化富勒烯的目标产物。经过优化，加入氢化物后碳灰提取物中的氢化富勒烯，相比于相同装置、相同反应条件、不加入氢化物的实验碳灰提取物中的氢化富勒烯与富勒烯衍生物含量有非常显著的提升，具体反映在色谱-质谱联用分析的结果中。

## 附图说明

[0032] 图1示出色谱-质谱联用分析的总离子流图；

[0033] 图2为图1中色谱-质谱联用分析总离子流图内各时间段对应的质谱图；

[0034] 图3为质荷比796的氢化富勒烯的质谱图和紫外-可见吸收光谱图；

[0035] 图4为质荷比772的氢化富勒烯的质谱图和紫外-可见吸收光谱图。

[0036] 在本发明中，“富勒烯”是指一类由12个五元环和若干六元环组成的全碳笼状分子，例如 $C_{50}$ 、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 等；

[0037] “IPR富勒烯”是指球面不含相邻五元环的富勒烯；

[0038] “非IPR富勒烯”是指球面含有相邻分布的2个或多个五元环富勒烯；

[0039] “非经典富勒烯”是指球面含有七元环的富勒烯；

[0040] “氢化富勒烯”是指笼外连接氢原子的富勒烯。

## 具体实施方式

[0041] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚，下面结合附图及具体实施方式做详细的说明。在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明。但是本发明能够以很多不同于在此描述的其他方式来实施，本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似改进，因此本发明不受下面公开的具体实施的限制。

[0042] 除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制本发明。

[0043] 本实施例提供一种富勒烯及氢化富勒烯的制备方法，包括如下步骤：

[0044] 步骤S1,取定量金属氢化物和石墨粉,将二者按比例混合均匀后装填至预先打孔的石墨棒中;将填充后的石墨棒旋装至电弧放电装置的阳极端,并使石墨棒抵接至阴极石墨盘后,封闭反应腔体。

[0045] 在本步骤中,金属氢化物选自下述至少一种:氢化锂、氢化钠、氢化钾、氢化铯、氢化镁、氢化钙、氢化钡、氢化铝,更优选为氢化钠、氢化钾、氢化镁、氢化钙,进一步优选为氢化钠、氢化钙。

[0046] 而氢化物与石墨粉的摩尔比为1:(10~120),可选为1:10,1:13,1:15,1:20,1:24,1:30,1:40,1:44,1:46,1:48,1:50,1:52,1:54,1:56。

[0047] 此外,石墨棒阳极的规格为直径8~12mm,长度100~180mm,优选规格可选为4\*100mm,6\*100mm,8\*100mm,10\*100mm,11\*150mm。石墨盘阴极的直径为36~120mm,可选为36mm,80mm,120mm。

[0048] 步骤S2,使用机械泵将反应腔体抽真空后,向反应腔体内填充氦气,二次抽真空以置换反应腔体内的痕量残留空气,置换步骤重复若干次,关闭抽气阀门和机械泵后,向电弧反应装置腔体内充入氦气。

[0049] 在本步骤中,抽真空是将反应装置中的腔体的压力抽至0.2mmHg,充入氦气的压力为1~40kPa。置换的次数为3~5次,每次置换充入1~40kPa氦气。两次充入氦气的压力可以相同,也可以不相同。

[0050] 步骤S3,打开循环冷却水,在阴极与阳极之间接上电压表,开启逆变弧焊机并调节电流,石墨棒发亮后,拉开石墨阳极至产生弧光,反应过程中保持阴极与阳极的相对距离不变。

[0051] 在本步骤中,打开逆变氩弧焊机电源后,其输出电流优选为10~200A。当石墨棒发亮时,电压表示数为6~11V。此外,拉开石墨阳极,并在反应过程中保持阴阳两极相对距离不变时,电压表示数最好为20~45V。

[0052] 步骤S4,石墨阳极反应完后,冷却至室温,关闭冷却循环水,向反应腔体内引入气体至常压状态,待碳灰沉降后收集碳灰,即得到富勒烯和若干种氢化富勒烯产物。

[0053] 在本步骤中,向反应腔体内引入的气体选自下述至少一种:氮气、空气、氩气、氦气。制得的富勒烯为全碳中空笼状分子 $C_n$  ( $n \geq 20$ ,除22外的偶数),优选为 $C_{60}$ , $C_{70}$ , $C_{76}$ , $C_{84}$ , $C_{86}$ , $C_{88}$ , $C_{90}$ , $C_{92}$ 中的一种或几种。

[0054] 而制得的氢化富勒烯为 $C_nH_2$ 、 $C_nH_4$ 、 $C_nH_6$ 、 $C_nH_8$ 、 $C_nH_{10}$ 、 $C_nH_{12}$ 中的一种或几种 ( $n \geq 20$ ,除22外的偶数),优选为 $C_{50}H_{10}$ 、 $C_{60}H_8$ 、 $C_{64}H_4$ 、 $C_{66}H_4$ 、 $C_{66}H_8$ 、 $C_{68}H_6$ 、 $C_{68}H_8$ 、 $C_{70}H_2$ 、 $C_{70}H_4$ 中的一种或几种。

[0055] 当氢化富勒烯应用于电池电极正极或负极时,有可能对镍氢和锂离子电池产生影响一些潜在的影响,氢化富勒烯电池的电化学容量取决于氢化程度x。对于完全氢化的 $C_{60}H_{60}$ ,其理论容量为2234mAh/g,容积容量为3820mAh/cc。重量容量比金属氢化物(例如氢化钙350mAh/g)高6倍。

[0056] 但由于富勒烯氢化物(1.52g/cc)密度较低,故而其体积容量与金属氢化物相近。目前富勒烯氢化物电极电池正在开发中,例如镍-富勒烯氢化物可充电电池和空气-富勒烯氢化物电极电池。分别对不同衬底上的薄膜富勒烯电极进行了评价。

[0057] 发现充放电性能取决于衬底和富勒烯薄膜厚度。其中 $C_{60}H_{48}$ 的相应的放电容量为

1600mAh/g,达到了接近完全氢化的能力。富勒烯氢化物体系电池的另一个优点是充电时间非常快,能够在不到40分钟内充到满容量。

[0058] 当氢化富勒烯作为储氢材料时,由于其独特的分子结构,氢化富勒烯是唯一可能可逆地进行化学氢化和脱氢的碳形式。在一定条件下,每个碳分子上的30个碳碳双键可以被打开形成碳氢键。

[0059] 理论计算表明 $C_{60}$ 与 $C_{60}H_{36}$ 的生成热分别约为890和330kcal/mol, $C_{60}H_{36}$ 的生成热要低得多,表明 $C_{60}H_{36}$ 的热力学稳定性是要比 $C_{60}$ 更强的,因此在适当化学条件下, $C_{60}H_{36}$ 是能够作为一种储氢材料的。使用选定的催化剂,氢化富勒烯能够在与某些金属氢化形成金属氢化物所需的相似条件下继续氢化,也可以在相似条件下脱氢。

[0060] 但与金属氢化物不同,氢化富勒烯在相似条件下非常稳定。另外,由于 $C_{60}H_{36}$ 含氢量高达4.8wt%,如果1mol的 $C_{60}H_{36}$ 完全分解,就可以产生18mol(标准状况下约40L)氢气,因此它是一种潜在的新型储氢材料。

[0061] 与金属氢化物相比,氢化富勒烯的储氢密度比金属氢化物高6倍左右,而且由于富勒烯相对无毒,对环境更有利。因此,对氢化富勒烯的研究也可能大大加快大容量低压储氢罐的发展。

[0062] 因而在本发明中,生成的产物除富勒烯之外,氢化富勒烯的种类和含量均较多,能够方便实验选取各种氢化富勒烯进行研究。

[0063] 此外,由于富勒烯的形成原因尚未明确,目前科学界有三种猜想:

[0064] 第一种观点认为,富勒烯从碳原子或C2、C3等小碳簇聚合生长而成,即“自下而上”的生长;

[0065] 第二种观点认为,富勒烯由石墨或石墨片层经过键的断裂和若干碳原子的解离后直接翻卷而成,即“自上而下”生长;

[0066] 第三种则认为碳原子或小碳簇聚集形成巨富勒烯,再经高温缩合形成常见的富勒烯,即“先上后下”的生长。

[0067] 而应用本发明中的富勒烯制备方法,利用金属氢化物制备富勒烯和氢化富勒烯,不仅有助于深入理解金属氢化物合成氢化富勒烯的生成机理,也能够提升对富勒烯形成原因的理解和确定,根据若干种产物帮助确定上述猜想的确立和证明。

[0068] 此外,相较于金属氢化物,氢化富勒烯对环境的影响较小,通过本方法制备的氢化富勒烯还具有良好的环保性能。

[0069] 在发明中,还通过若干个实施例进行富勒烯和氢化富勒烯的制备,以实验验证本发明的效果。

[0070] 实施例1

[0071] 选取材料:氢化钙纯度为98.5%,石墨粉纯度为99%,10000目。

[0072] 具体实验过程:按摩尔比 $CaH_2:C=1:44$ ,将氢化钙与石墨粉混合均匀后填入8\*100mm的石墨棒中。把填充氢化钙与石墨粉的石墨棒固定在电弧放电装置的阳极端,旋进阳极端使石墨棒抵至阴极直径为36mm的石墨盘,封闭反应腔体,检验反应装置的气密性。

[0073] 打开抽气阀门,开启机械泵,对反应装置抽真空,将反应装置中的腔体的压力抽至0.2mmHg。向已经抽空的反应腔体内充入10kPa氦气,再抽真空。将反应腔体内痕量的残留气体用氦气进行置换,置换3次。置换完毕后关闭抽气阀门,关闭机械泵。

[0074] 向电弧放电装置腔体内充入37kPa氦气。打开循环冷却水。向阴阳两极接上电压表。打开逆变氩弧焊机电源,调节电流至100A。当观察到石墨棒发亮时,电压表示数为7V,拉开石墨阳极,并在反应过程中保持阴阳两极相对距离不变,电压表示数为34~35V。待石墨阳极反应完后,冷却至室温,关闭冷却循环水。

[0075] 向反应腔体内引入气体至常压。待碳灰沉降后,收集碳灰。将产物经甲苯提取后,进行色谱-质谱联用分析,结果如图1至图4所示。

[0076] 图1示出色谱-质谱联用分析的总离子流图。

[0077] 图2(a)示出图1色谱-质谱联用分析总离子流图在41.8-43min对应的质谱图,其中 $m/z=609.5$ 为 $C_{50}H_{10}$ ;

[0078] 图2(b)示出图1色谱-质谱联用分析总离子流图在54.0-55.2min对应的质谱图,其中 $m/z=719.5$ 为 $C_{60}$ , $m/z=727.5$ 为 $C_{60}H_8$ ;

[0079] 图2(c)示出图1色谱-质谱联用分析总离子流图在62.1-62.8min对应的质谱图,其中 $m/z=719.5$ 为 $C_{60}$ , $m/z=795.5$ 为 $C_{66}H_4$ , $m/z=821.5$ 为 $C_{68}H_6$ , $m/z=823.5$ 为 $C_{68}H_8$ ;

[0080] 图2(d)示出图1色谱-质谱联用分析总离子流图在67.8-68.9min对应的质谱图,其中 $m/z=719.5$ 为 $C_{60}$ , $m/z=733.5$ 为 $C_{60}CH_2$ , $m/z=751.5$ 为 $C_{60}O_2$ , $m/z=771.5$ 为 $C_{64}H_4$ , $m/z=797.5$ 为 $C_{66}H_8$ , $m/z=823.5$ 为 $C_{68}H_8$ 。

[0081] 图3(a)示出 $m/z=796$ 的氢化富勒烯 $C_{66}H_4$ 的质谱图,内插图 $C_{66}H_4$ 的理论模拟质谱图;

[0082] 图3(b)示出 $m/z=796$ 的氢化富勒烯 $C_{66}H_4$ 的紫外-可见吸收光谱,其在331nm、400nm、468nm、590nm处有明显吸收峰。

[0083] 图4(a)示出 $m/z=772$ 的氢化富勒烯 $C_{64}H_4$ 的质谱图,插图 $C_{64}H_4$ 的理论模拟质谱图;

[0084] 图4(b)示出 $m/z=772$ 的氢化富勒烯 $C_{64}H_4$ 的紫外-可见吸收光谱。其在405nm、416nm、435nm、460nm、608nm处有明显吸收峰。

[0085] 实施例2

[0086] 将实施例1中氢化钙与石墨粉的摩尔比例改为1:48,其他条件、步骤同实施例1。将产物经甲苯提取后进行色谱-质谱联用分析,结果显示产物中含有富勒烯及氢化富勒烯。

[0087] 实施例3

[0088] 将实施例1中氢化钙与石墨粉的摩尔比例改为1:46,其他条件、步骤同实施例1。将产物经甲苯提取后进行色谱-质谱联用分析,结果显示产物中含有富勒烯及氢化富勒烯。

[0089] 实施例4

[0090] 将实施例1中氢化钙与石墨粉的摩尔比例改为1:40,其他条件、步骤同实施例1。将产物经甲苯提取后进行色谱-质谱联用分析,结果显示产物中含有富勒烯及氢化富勒烯。

[0091] 实施例5

[0092] 将实施例1中碳棒规格改为11\*150mm石墨棒,其他条件、步骤同实施例1。

[0093] 实施例6

[0094] 将实施例1中阴极盘规格改为80mm,其他条件、步骤同实施例1。

[0095] 实施例7

[0096] 将实施例1中清洗完腔体后充入的氦气气压改为47kPa,其他条件、步骤同实施例

1。

[0097] 实施例8

[0098] 将实施例1中氢化钙改为氢化钠,其他条件、步骤同实施例1。将产物经甲苯提取后进行色谱-质谱联用分析,结果显示产物中含有富勒烯及氢化富勒烯。

[0099] 对比例1

[0100] 将实施例1中氢化钙改为石墨粉,其他条件、步骤同实施例1。将产物经甲苯提取后进行色谱-质谱联用分析,产物中含有富勒烯,但没有氢化富勒烯。

[0101] 对比例2

[0102] 将实施例1中填充氢化物和石墨粉的石墨阳极改成实心棒,其他条件、步骤同实施例1。将产物经甲苯提取后进行色谱-质谱联用分析,产物中含有富勒烯,但没有氢化富勒烯。

[0103] 从上述实施例和对比例以及相关附图中可以看出,与对比例1和对比例2相比,加入氢化物后碳灰提取物中的氢化富勒烯,相比于相同装置、相同反应条件、不加入氢化物的实验碳灰提取物中的氢化富勒烯与富勒烯衍生物含量有非常显著的提升。

[0104] 其中,实施例1中的产物最为丰富,制得的产品更有助于对富勒烯成形机理的研究,在其他方案中,富勒烯或氢化富勒烯的种类、含量较少,达到本发明丰富产物多样性的目的效果较弱。

[0105] 除上述实施例外,本发明还可以有其他实施方式。凡采用等同替换或等效变换形成的技术方案,均落在本发明要求的保护范围。

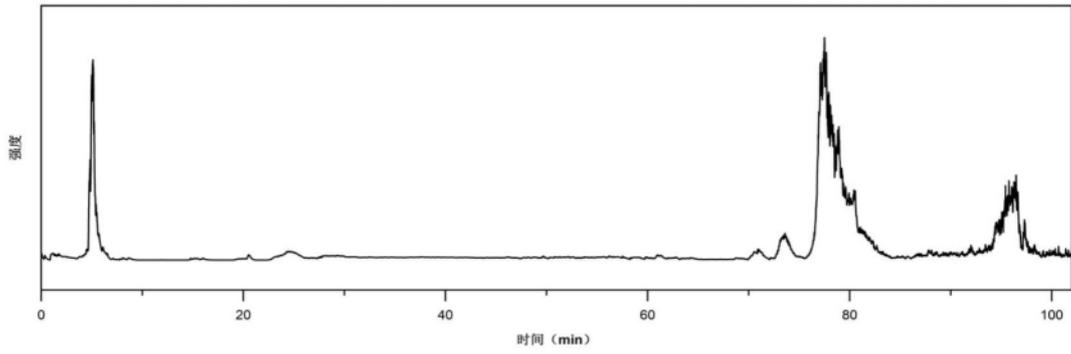


图1

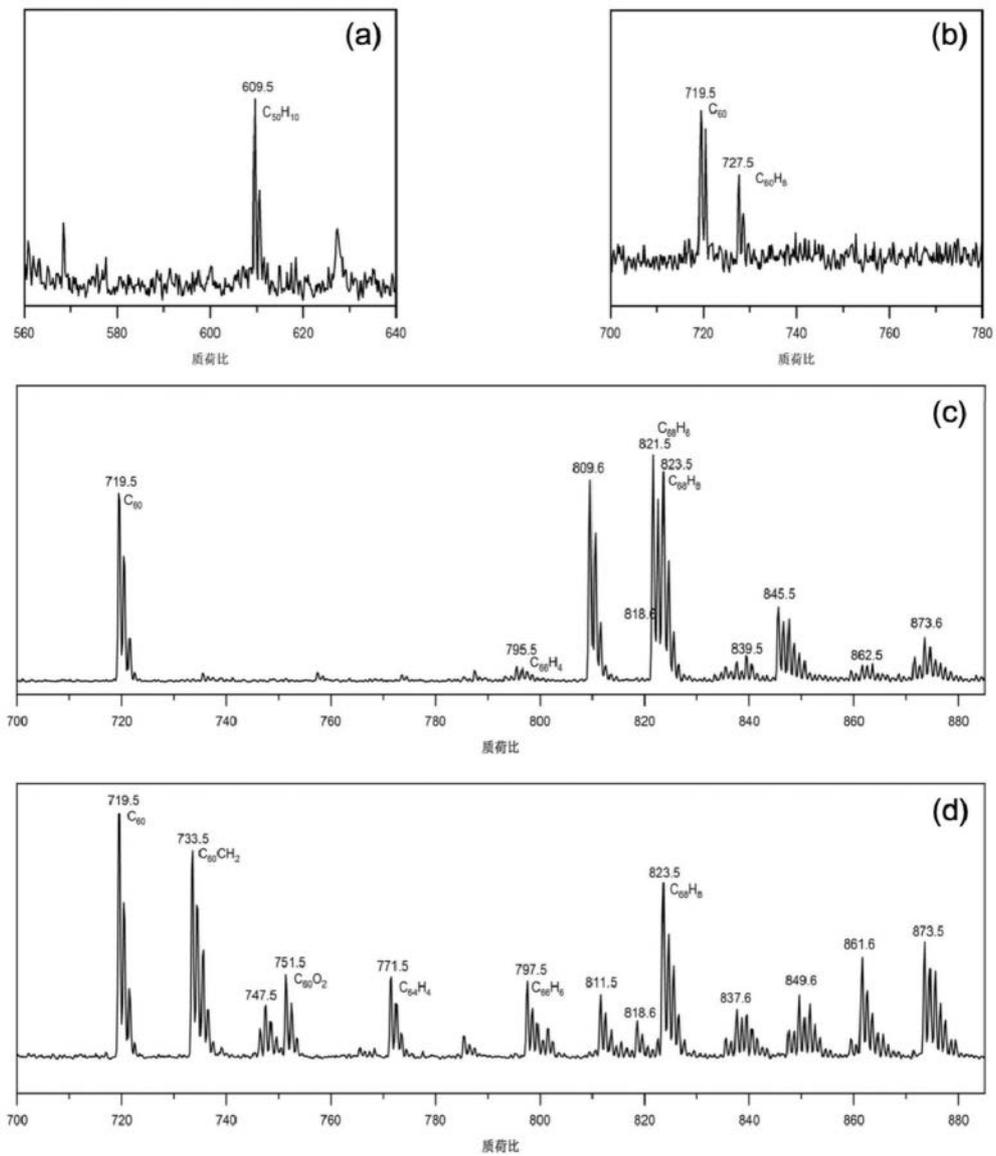


图2

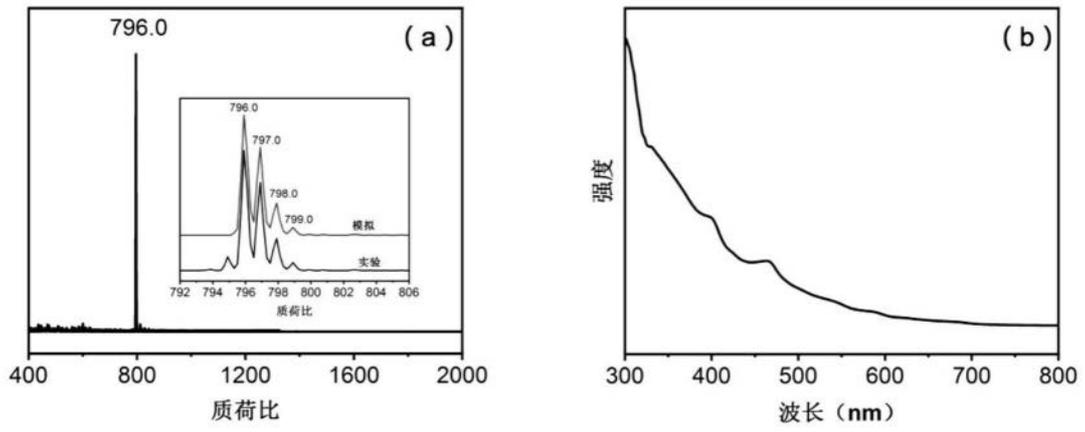


图3

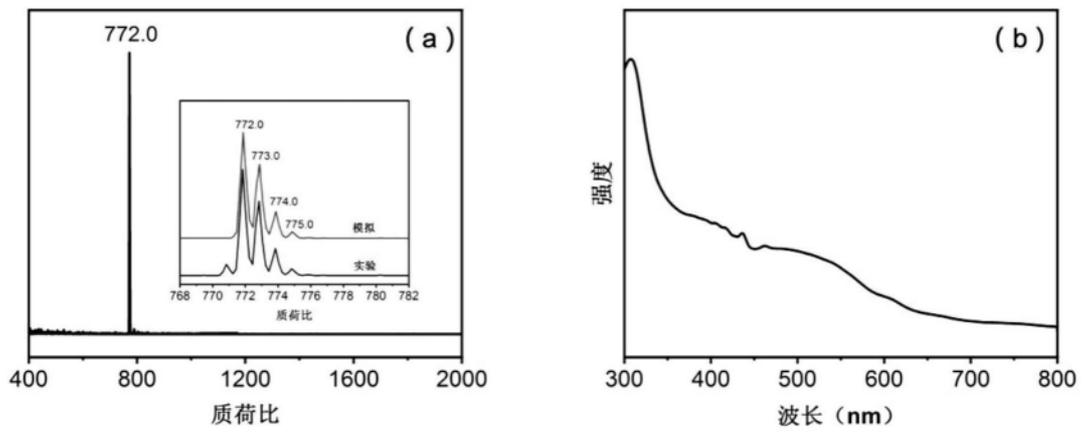


图4