

固体推进剂用富勒烯及其衍生物制备研究进展

曹 鹏 王江宁 杨丽龙 裴江峰 陈俊波

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘 要 概述了富勒烯主要的制备方法,并简要对比分析了这些方法的优缺点。从富勒烯在固体推进剂中应用的需求考虑,总结了富勒烯衍生物制备研究的最新进展。最后,讨论了富勒烯及其衍生物在固体推进剂中的应用研究现状,以期对富勒烯的制备和应用提供一定的参考。

关键词 富勒烯,固体推进剂,制备,碳材料,应用

Research progress on the preparation of fullerene and derivative applied in solid propellant

Cao Peng Wang Jiangning Yang Lilong Pei Jiangfeng Chen Junbo

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065)

Abstract The main methods for fullerene synthesis were reviewed and briefly compared the advantages and disadvantages of these methods. From the application angle of fullerene in solid propellant, the progress on preparation of fullerene derivatives was summarized. Finally, the application of fullerenes and derivatives in solid propellants was discussed, in order to provide some reference for the preparation and application of fullerenes.

Key words fullerene, solid propellant, preparation, carbon material, application

自 Kroto 等发现富勒烯以来,富勒烯以其独特的结构和性能(热稳定性、抗氧化性和抗酸性等)引起了科学界的普遍关注^[1-3]。 C_{60} 是这种球烯的典型代表,它是由 60 个碳原子组成的足球状 32 面体,分子直径约为 0.71nm^[4]。 C_{60} 中有 30 个碳碳双键且均为 $[\sigma, \sigma]$ -键,这使其具有较多的反应位点和很高的反应活性^[5],在燃烧时能够形成大量的活性中心^[6]。 C_{60} 分子中的 σ 键杂化方式为 $sp^{2.28}$ 杂化,即介于平面三角形的 sp^2 和四面体的 sp^3 杂化之间的一种杂化方式,属于离域大 π 键高度共轭的超芳香体系,为面心立方的分子晶体^[7-8]。

近年来,国内外学者在富勒烯及其衍生物的制备及在固体推进剂的应用方面进行了大量研究。富勒烯在固体推进剂应用中也表现出了很多优良特性,如富勒烯具有的热稳定性、抗氧化性和抗酸性,对推进剂防老化有利^[9];富勒烯在燃烧过程中,随着温度的升高,球状碳笼被破坏,碳笼破坏释放出的张力和结合能^[10-11]能够提高推进剂的燃速,降低压力指数,显著提高推进剂的火焰温度和表面燃烧温度。相比于碳黑的催化效果更好,不仅使平台范围变宽,

且向高压方向移动。 C_{60} 的润滑性很好^[12-13],在固体推进剂中加入 C_{60} 会降低推进剂加工时的内摩擦力,增加推进剂的致密性; C_{60} 还具有良好的抗压性,其耐压性使药柱不易变形^[14-15]。因此富勒烯及其衍生物在固体推进剂中具有较高的应用价值^[16]。

1 富勒烯的制备

由于富勒烯的宏观合成方法没有得到解决,以至于在富勒烯发现后的 5 年时间里,人们对其的研究仅停留在理论分析上^[17],直到 1990 年 Krätschmer 等^[18-19]首次采用电阻加热法大量合成了 C_{60} 。此后,研究人员为提高富勒烯的产率,不断改进工艺技术,各种制备方法不断涌现。不同的应用对富勒烯的性能要求也不同,作为固体推进剂用的分散型填料,强调热学性能和力学性能,因此制备方法应保持富勒烯的结构完整,避免缺陷的产生。目前较为成熟的富勒烯制备方法主要分为三大类:石墨蒸发法^[20]、火焰燃烧法^[21]和多环芳烃热裂解法^[22]。

1.1 石墨蒸发法

石墨蒸发法^[23]主要采用石墨或含碳量高的煤

基金项目:装备预研专项项目(995-14021004020101)

作者简介:曹鹏(1987-),男,工程师,主要研究方向为固体推进剂配方与工艺。

等作为原材料,通过不同方法在极高的温度下,使原料中的碳原子蒸发,在惰性气氛(Ar、He等)及不同类型金属催化剂的作用下,使蒸发后的碳原子簇合为富勒烯。石墨蒸发法按照加热方式的不同又可分为激光蒸发法、电弧蒸发法、等离子体蒸发法和太阳能蒸发法等。

1.1.1 激光蒸发法

Kroto等在激光蒸发石墨飞行时间质谱的观察中发现了 C_{60} 和 C_{70} 分子。由于 C_{60} 产率太低,无法做进一步研究。Haufler等^[24]对此方法进行了改进,在激光蒸发石墨时加入Ni和Co做催化剂,将石墨预热到1200℃,可提高 C_{60} 的产率,但仍然收集不到常量的样品。2001年,Afanasev等^[25]采用持续高能 CO_2 激光透过KCl辐射氦气气氛中的石墨棒,制备了常量的富勒烯,但是富勒烯产率仍然不高。

1.1.2 电弧蒸发法

1990年Krätschmer和Hoffman等采用电阻加热蒸发石墨的方法为富勒烯的合成开辟了道路。随后,Haufler等^[26]将电阻加热的方法改进为接触式电弧方法,以电弧等离子体蒸发石墨,然后在氦气气氛下冷却得到产物 C_{60} 。该方法制备的可溶于甲苯的富勒烯产率大约在10%,石墨的蒸发速度快,但需使用更大的电极。

随后,人们对电弧石墨蒸发法进行了多方面的研究和改进。Weston等^[27]优化放电电流和氦气速度,最大程度地降低电弧放电时产生的紫外线辐射,从而降低紫外线辐射对富勒烯结构的破坏,使富勒烯的产率可达到15%。Aleksyev等^[28]对电弧石墨蒸发法形成富勒烯的过程进行了理论计算。计算结果表明,采用电弧石墨蒸发法制备富勒烯的装置,其初始参数如惰性气体浓度、电流强度、电压、碳原子数和温度等都会影响富勒烯产率。Churilov等^[29]研究了氦气气氛下,采用高频电弧放电装置合成具有不同分散相和结构的富勒烯及富勒烯金属包合物,并着重讨论了氦气压力的变化以及如何控制凝聚相产物的含量和组成。该装置可用于分析富勒烯和富勒烯金属包合物的形成机理,随着压力的升高富勒烯的产量增加,而富勒烯金属包合物产量递减,显示了不同的形成机制。

电弧石墨蒸发法制备富勒烯不产生有毒有害产物。目前,电弧石墨蒸发法已成为合成富勒烯最常用的方法之一。

1.1.3 等离子体蒸发法

Alexakis等^[30]设计了一种通过热等离子体合成富勒烯的装置,该装置是一种配备直流等离子体火炬的水冷不锈钢球形反应器。分别以甲烷(CH_4)、乙炔(C_2H_2)、三氟溴甲烷($CBrF_3$)、二氟二氯甲烷(CCl_2F_2)和四氯乙烯(C_2Cl_4)为反应物,在0.027~0.1MPa的低压条件下,分解上述气态反应物均可得到富勒烯。研究发现,C—H和C—F键不利于富勒烯的形成,而含C—Cl键的化合物是理想的反应物,以 C_2Cl_4 为反应物制备富勒烯的产率最高,可达到2.1%。Zhu等^[31]在高频等离子体装置中将 C_2H_2 热解得到含无定形碳、石墨、富勒烯的烟炱,通过提纯烟炱即可得到富勒烯,富勒烯的产量大约是2.5g/h。

由于产物复杂,提纯比较困难,因此等离子体蒸发法不适宜工业化生产。

1.1.4 太阳能蒸发法

Chibante等^[32]将直径0.4mm的石墨棒放置在充有氩气的耐热玻璃管内,采用抛物镜将太阳光聚焦在石墨棒顶端,使得石墨棒顶端蒸发的碳迅速被氩气带出太阳光照射区,沉积物在耐热玻璃管上部管壁沉积,将沉积物收集、提取,分析表明该产物主要为 C_{60} 和 C_{70} 。相关文献^[33-35]报道了Guillard研究小组借助类似的原理,利用立式太阳炉在氦气气氛下直接蒸发石墨,在温度达到3000K时,可使富勒烯产率达到20%。采用聚焦太阳光蒸发石墨的方法避免了紫外线辐射对富勒烯结构的光化学破坏作用,并使得碳蒸气到达缓冷区之前不会凝结成碳块,提高了富勒烯的产率,解决了电弧石墨蒸发法和等离子体石墨蒸发法产量低的问题。

1.2 火焰燃烧法

1987年,人们在碳氢化合物火焰中首次发现离子态富勒烯。1992年,Howard等^[36]在苯/氧火焰的不完全燃烧产物中发现并鉴定了 C_{60} 和 C_{70} 的存在。火焰燃烧法主要是将预先混好的苯蒸气和氧气经氩气稀释后,引入低压(约5.32kPa)燃烧室内不完全燃烧,得到含 C_{60} 的烟炱,将烟炱分离提纯后可得到纯度为99.9%的 C_{60} 。Hebgen等^[37]的研究表明,在稀释气体相同的条件下,当C/O原子比为0.95,气体流速为0.82m/s,炉内压力为1.60kPa时,富勒烯产率最大,可达12.44%。

火焰燃烧法中富勒烯生成所需的能量是由燃烧本身释放的热量提供,燃烧最初引起苯分解为多种小分子产物,这些小分子参与一系列相对分子质量

加成的平行反应,最终形成一系列气态和固态产物^[38]。

火焰燃烧法能够在较大范围内控制产物分布,且具有操作简单、连续进料容易、不消耗电力等优点。该方法已经成为工业化生产富勒烯的主流方法。

1.3 多环芳烃热裂解法

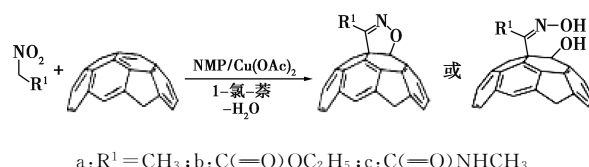
1993年,Taylor等^[39]将萘用丙烷-氧火焰加热到1000℃得到裂解产物。质谱分析表明,产物中有富勒烯C₆₀和C₇₀生成。此外,相关文献^[40-42]还报道了其他多环芳香化合物在热解时也可以得到富勒烯。这些芳烃包括蒽、菲、萤蒽、蔻等10~32个碳骨架的多环芳烃,多环芳烃在惰性气体气氛、800~1500℃条件下均可得到C₆₀和C₇₀。通过这种方法得到的富勒烯产率较低(低于0.5%)。但是揭示了C₆₀、C₇₀是可以通过10~32个骨架碳原子聚合成,为富勒烯的形成机理提供了依据。

2 富勒烯衍生物的制备

富勒烯分子中含有大量彼此共轭的碳碳双键,因而富勒烯分子具有缺电子芳香烃的一些性质,能发生多种化学反应,从而得到一系列富勒烯衍生物^[43-44]。与富勒烯相比,富勒烯衍生物含有大量的功能基团^[45-46],尤其是将含能基团,如—NO₂^[47-48]或—N₃^[49-50]等引入到C₆₀分子上,这些带有含能基团的富勒烯衍生物可作为新型含能燃烧催化剂,在固体推进剂燃烧时,既可以提高推进剂的能量,又可以促进Pb、Cu等催化剂的催化效果。

2.1 含硝基的富勒烯衍生物

Biagiotti等^[51]利用硝基化合物和富勒烯在铜盐催化下反应,通过环加成和缩聚反应,合成出富勒烯异噁唑啉硝基化合物,其合成路线如图1所示,并分析了其可能的反应机理。分析认为,C₆₀在强酸作用下形成C₆₀⁺碳正离子,该碳正离子与—OH反应生成含羟基的化合物或与—NO₂反应生成含硝基的中间体。该中间体与溶液或者空气中的水发生水解反应,部分硝基被羟基取代,从而生成C₆₀的硝基-羟基化合物。Cataldo等^[52]将C₆₀溶解在二硫化碳(CS₂)中,然后在一定温度下采用高浓度的苯/四氧化二氮混合液作为硝化剂,合成得到十四硝基富勒烯[C₆₀(NO₂)₁₄]。但是这种多硝基富勒烯衍生物热稳定性差,在170℃开始分解,220℃已经完全分解且不易分离。



a: R¹ = CH₃; b: C(=O)OC₂H₅; c: C(=O)NHCH₃

图1 富勒烯和硝基化合物反应示意图

注: NMP/Cu(OAc)₂ 为 N-甲基吡咯烷酮/醋酸铜。

Jin等^[53]和Tan等^[54]通过Prato反应,设计和制备了一系列富勒烯吡咯烷衍生物,其结构式如图2所示。这些吡咯烷衍生物通过色谱柱分离后,得到的样品纯度高且结构稳定,热分解温度均超过350℃。Anantharaj等^[55]以NO₂/N₂O₄为硝化剂,在甲苯溶液中60℃反应5h或者30℃反应16h制得四硝基富勒烯[C₆₀(NO₂)₄]和六硝基富勒烯[C₆₀(NO₂)₆]。继续将C₆₀(NO₂)₆、三乙胺和过量的苯胺在四氢呋喃溶液中50℃反应6h,合成出六氨基苯富勒烯[C₆₀(NH-C₆H₅)₆]。分析认为,C₆₀(NO₂)₆在反应过程中生成了六羟基富勒烯[C₆₀(OH)₆]中间体。

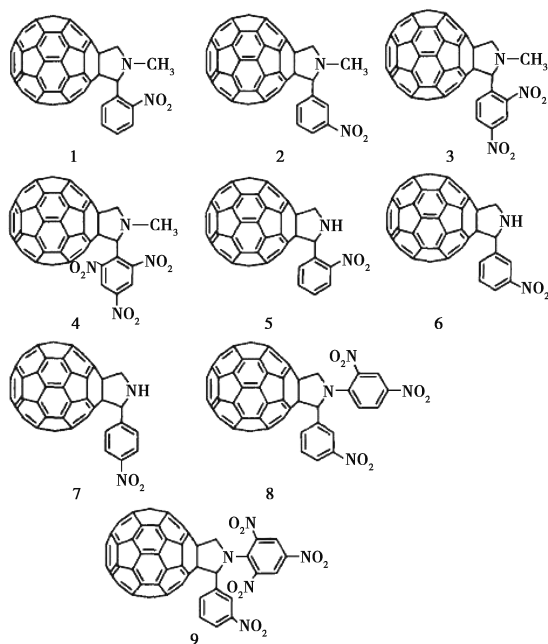
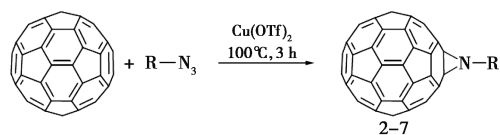


图2 9种富勒烯吡咯烷衍生物结构式

2.2 叠氮类富勒烯衍生物

Akhmetov等^[56]采用芳香叠氮化合物和富勒烯,在化学计量的三氟甲磺酸铜盐作用下,进行选择性环加成反应,制备了富勒烯叠氮衍生物,合成方法如图3所示。Fensterbank等^[57]通过铜盐催化的叠氮-炔烃和巯基马来酰亚胺环加成(CuAAC)反应,采用分步合成方法,将苊、二茂铁等叠氮衍生物接枝到富勒烯上,制备了具有光电活性的富勒烯支化聚

合物和功能性富勒烯衍生物自组装体。



2: R=4-MeC₆H₄; 3: R=2-MeC₆H₄; 4: R=2-EtC₆H₄;

5: R=4-MeOC₆H₄; 6: R=4-FC₆H₄; 7: R=4-ClC₆H₄

图3 芳香叠氮化合物和富勒烯的环加成反应示意图

注: Cu(OTf)₂ 为三氟甲磺酸铜。

Huang 等^[58]通过 Bingel 反应合成了富勒烯聚叠氮缩水甘油醚(C₆₀-GAP)。差示扫描量热(DSC)、热分解红外联用(TG-IR)和原位热裂解研究表明, C₆₀-GAP 的热分解分 3 个阶段。第一阶段(150℃左右)为—N₃ 与 C₆₀ 反应生成 N₂ 和 N 杂环的分解;第二阶段(300℃左右)为 N 杂环和丙二酸酯主链结构的分解,生成碳氧化物和氮氧化物;第三阶段分解(580℃左右)是不定性碳和碳笼的分解生成碳氧化物引起的。为进一步获得固体推进剂用新型含能燃烧催化剂,课题组将 Pb 和 Cu 盐引入到富勒烯球上,得到富勒烯聚叠氮缩水甘油醚衣康酸铅盐和铜盐。该铅盐和铜盐有望作为高能低特征信号推进剂燃烧催化剂使用。

邓能梅等^[59]将 3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环均聚物(PAMMO)接枝到 C₆₀ 碳笼上,合成了一种含叠氮基的富勒烯衍生物(C₆₀-PAMMO)。热重-微商热重(TG-DTG)分析表明, C₆₀-PAMMO 的热分解分为 3 个阶段,其热分解机理与 C₆₀-GAP 类似。Romanova 等^[60]将 C₆₀ 和叠氮嘧啶在二氯苯中进行溶解,然后在 180℃ 条件下反应 4.5h,得到一种含有硝基的叠氮富勒烯衍生物叠氮嘧啶富勒烯(C₆₀NC₄N₂H₃NO₂),其合成路线如图 4 所示。

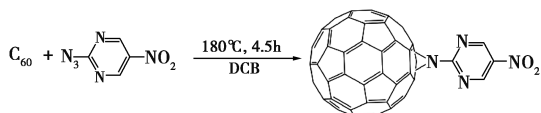


图4 C₆₀NC₄N₂H₃NO₂ 合成路线图

注: DCB 为二氯苯。

3 富勒烯及其衍生物在固体推进剂中的应用

关会娟等^[61]以富勒烯、水合肼合成了一种作为固体推进剂用新型含能燃烧催化剂的富勒烯肼硝酸盐,并研究了其与固体推进剂含能组分黑索金(RDX)和奥克托今(HMX)热分解的相互作用。研究表明,富勒烯肼硝酸盐对 RDX 和 HMX 的热分解均有一定催化作用,可使 RDX 分解活化能降低

17kJ/mol, HMX 分解活化能降低 20kJ/mol。

Li 等^[62]、赵凤起等^[63]研究了 C₆₀、富勒烯烟炱和炭黑 3 种不同形态碳物质对黑索金复合改性双基(RDX-CMDB)推进剂燃烧性能的影响。加入质量分数 0.3% 的 C₆₀、炭黑或富勒烯烟炱与铅盐协同作用时, 3 种碳物质均能使推进剂燃速增大,富勒烯烟炱的催化效果最好。在 6~14MPa 范围内,推进剂燃速平均提高 3mm/s 以上, C₆₀ 效果略优于炭黑;而在 4~8MPa 范围内,炭黑催化效果优于 C₆₀。分析认为 3 种碳物质增速作用的差异与粒度有关。

Gao 等^[64]采用 AM1 方法计算了球烯与 NO 体系相互作用的能量变化,从球烯的空间结构和分子轨道理论分析,提出了燃面上富勒烯铅化合物(Pb_xC₆₀)活性中心催化机理,解释了用 C₆₀ 及富勒烯烟炱取代双基推进剂 Pb-Cu-C 催化体系中炭黑可取得更好催化效果的原因。

Han 等^[65]研究了富勒烯和富勒烯烟炱对黑索金/高氯酸氮复合改性双基(RDX/AP-CMDB)推进剂燃烧性能的影响。富勒烯、富勒烯烟炱和炭黑三者复配添加后,能明显加快硝化甘油(NG)的分解。C₆₀ 和富勒烯烟炱能明显提高低压下推进剂燃速,降低高压下推进剂燃速,将富勒烯烟炱和柠檬酸铈、己二酸铜复合使用时,可使推进剂平台压强指数降低 8.6%。

Jin 等^[66]分别用 CS₂、CS₂/石油醚混合液处理富勒烯,得到 2 种处理后的富勒烯,然后将这 3 种富勒烯加入到推进剂的含能组分 HMX 中。研究发现,采用 CS₂/石油醚混合液处理的富勒烯可使 HMX 感度降低。添加质量分数 1% 混合液处理富勒烯时, HMX 摩擦感度由原来的 100% 降低到 70%, 撞击感度由 100% 降低到 60%。CS₂/石油醚混合液处理的富勒烯有望作为 HMX 的钝感剂使用。课题组还对富勒烯吡咯烷衍生物 N-甲基-2-(3-硝基苯基)吡咯烷[3',4':1,2][60]富勒烯(mNPF)进行了研究^[67]。研究表明,该衍生物对 HMX 有明显钝感作用,添加 1% 时,可使 HMX 摩擦感度降低到 48%, 撞击感度降低到 50%。此外,课题组还将 mNPF、C₆₀ 和炭黑作为燃烧催化剂加入到 RDX-CMDB 推进剂中。结果表明,三者催化效率顺序为 mNPF>C₆₀>炭黑。随着 mNPF 含量的增加,推进剂燃速随之提高。当 mNPF 质量分数为 1% 时,在 8~22MPa 范围内产生平台燃烧,平台燃速为 19.6mm/s。

徐司雨等^[68]将 mNPF 与 RDX 等量混合后,采

用高压 DSC 方法研究了混合物的热分解行为。研究发现 mNPF 对 RDX 吸热过程影响较小,对 RDX 放热过程影响显著,可以明显降低 RDX 放热过程的动力学参数,对 RDX 热分解反应起到一定催化作用。Guan 等^[69]合成了富勒烯苯丙氨酸铅盐(FPL)并采用差热分析研究了其对 RDX 热分解性能的影响。结果显示,RDX 热分解温度降低 20K,热分解活化能可以降低 30kJ/mol,FPL 有望作为固体推进剂燃烧催化剂使用。

4 结语与展望

富勒烯作为一种新型碳材料,由于独特的笼状结构,已在超导、太阳能电池、催化、光学、高分子材料以及生物等领域表现出优异的性能,具有广阔的发展前景^[70-71]。作为固体推进剂燃烧催化剂,富勒烯及其衍生物能显著提高固体推进剂燃速,降低压强指数,表现出良好的应用前景。未来对富勒烯及其衍生物的研究应集中在以下 3 方面:

(1)探索低成本、高产率的合成方法。在制备方面,需不断完善并开发新的合成方法,提高富勒烯及其衍生物的产率,降低成本。

(2)加强富勒烯形成机理的研究。目前科研人员提出了各种模型和可能机理,解释了部分实验现象,但至今没有一种理论得到实验的完全证明并被普遍接受。富勒烯形成机理一旦突破,人们对富勒烯的认识、合成和利用都会迈上一个新的台阶。

(3)富勒烯新材料的开发与利用。新型富勒烯及其衍生物具有更特殊的结构,更诱人的应用前景。研究新型富勒烯及其衍生物在固体推进剂催化领域的应用正在成为研究热点。

参考文献

- [1] Tenne R, Redlich M. Recent progress in the research of inorganic fullerene-like nanoparticles and inorganic nanotubes[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(5): 1423-1434.
- [2] Li J, Zhu X, Yuan T, et al. Donor-acceptor interface stabilizer based on fullerene derivatives toward efficient and thermal stable organic photovoltaics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(7): 6615.
- [3] Afzal A, Kausar A, Siddiq M. Perspectives of polystyrene composite with fullerene, carbon black, graphene, and carbon nanotube: a review[J]. Journal of Macromolecular Science: Part D-Reviews in Polymer Processing, 2016, 55(18): 1988-2011.
- [4] Astefanei A, Núñez O, Galceran M T. Characterisation and determination of fullerenes: a critical review[J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 882(3): 1-21.
- [5] Sun Y, Cao C, Liu C, et al. Nitrogen-doped hollow carbon spheres derived from amination reaction of fullerene with alkyl diamines as a carbon catalyst for hydrogenation of aromatic nitro compounds[J]. Carbon, 2017, 125: 139-145.
- [6] Li J, Zheng D Q, Zhong W R. Thermal properties of defective fullerene[J]. International Journal of Modern Physics B, 2016, 30(26): 1587-1590.
- [7] Tenne R, Seifert G. Recent progress in the study of inorganic nanotubes and fullerene-like structures[J]. Annual Review of Materials Research, 2009, 39(1): 387-413.
- [8] Few S, Chia C, Teo D, et al. The impact of chemical structure and molecular packing on the electronic polarisation of fullerene arrays[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(28): 18709-18720.
- [9] Galvan Y P, Alperovich I, Zolotukhin P, et al. Fullerenes as anti-aging antioxidants[J]. Current Aging Science, 2017, 10(1): 56-67.
- [10] Zhu W, Miser D E, Chan W G, et al. Characterization of combustion fullerene soot, C₆₀, and mixed fullerene[J]. Carbon, 2004, 42(8/9): 1463-1471.
- [11] Man N, Nagano Y, Kiyobayashi T, et al. Combustion energy of fullerene soot[J]. Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(8): 2254-2255.
- [12] Larionov S A, Ionov V V, Sarkisov Yu S, et al. Increase in the lubricating ability of power fluids by modifying them with fullerenes[J]. Applied Mechanics & Materials, 2014, 682: 288-293.
- [13] Liu B, Li H. Alkylated fullerene as lubricant additive in paraffin oil for steel/steel contacts[J]. Fullerene Science & Technology, 2016, 24(11): 712-719.
- [14] Simić D, Stojanović D B, Kojović A, et al. Inorganic fullerene-like IF-WS₂/PVB nanocomposites of improved thermo-mechanical and tribological properties[J]. Materials Chemistry & Physics, 2016, 184: 335-344.
- [15] Zhang J, Fuhrer T, Fu W, et al. Nanoscale fullerene compression of an yttrium carbide cluster[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(20): 8487-8493.
- [16] Yan Q L, Gozin M, Zhao F Q, et al. Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials [J]. Nanoscale, 2016, 8(9): 4799-4805.
- [17] Kroto H W, Heath J R, O'Brien C, et al. C₆₀: buckminsterfullerene[J]. Nature, 1985, 318(162): 162-163.
- [18] Krätschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, et al. Solid C₆₀: a new form of carbon[J]. Nature, 1990, 347(6291): 354-358.
- [19] Krätschmer W, Fostiropoulos K, Donald R, et al. The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C₆₀ molecule[J]. Chemical Physics Letters, 1990, 170(2/3): 167-170.
- [20] Churilov G, Popov A, Vnukova N, et al. Controlled synthesis of fullerenes and endohedral metallofullerenes in high frequency arc discharge[J]. Fullerene Science & Technology,

- 2016, 24(11): 675-678.
- [21] Wang J G, Peng R F, Zhu G H, et al. Research progress of combustion synthesis of fullerenes[J]. Journal of Materials Engineering, 2008(10): 299-302.
- [22] Kharlamov A I, Bondarenko M E, Kharlamova G A. Specific features of *n*-hexane pyrolysis as a process for fullereneization of aliphatic hydrocarbon molecules[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2015, 88(2): 216-225.
- [23] Aksenova V V, Nikonova R M, Lad'yanov V I, et al. Oxidation of fullerene mixtures obtained by the electric arc evaporation of graphite rods[J]. Russian Journal of Physical Chemistry. A: Focus on Chemistry, 2011, 85(8): 1465-1471.
- [24] Haufler R E, Coneceicao J, Chibante L P F, et al. Efficient production of C₆₀ (Buckminsterfullerene), C₆₀H₃₆, and the solvated buckide ion[J]. Journal of Physical Chemistry, 1990, 94(24): 8634-8636.
- [25] Afanasev D V, Dyuzhev G A, Kruglikov A A. Effect of gas flows on fullerene formation process[J]. Technical Physics, 2001, 46(7): 923-925.
- [26] Haufler R E, Chai Y, Chibante L P F, et al. Carbon ARC generation of C₆₀[J]. Mrs Proceedings, 1990, 206(3): 213-215.
- [27] Weston A, Murthy M. Synthesis of fullerenes: an effort to optimize process parameters[J]. Carbon, 1996, 34(10): 1267-1274.
- [28] Alekseyev N I, Dyuzhev G A. Fullerene formation in an arc discharge[J]. Carbon, 2003, 41(7): 1343-1348.
- [29] Churilov G, Popov A, Vnukova N, et al. Controlled synthesis of fullerenes and endohedral metallofullerenes in high frequency arc discharge[J]. Fullerene Science & Technology, 2016, 24(11): 675-678.
- [30] Alexakis T, Tsantrizos P G, Tsantrizos Y S, et al. Synthesis of fullerenes via the thermal plasma dissociation of hydrocarbons[J]. Applied Physics Letters, 1997, 70(16): 2102-2104.
- [31] Zhu Y J, Zhang G F, Wei Z, et al. Synthesis of fullerene by pyrolysis of acetylene in thermal HF-plasma[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2007, 22(1): 94-97.
- [32] Chibante L P F, Eas Thess, Alford M, et al. Solar generation of the fullerenes[J]. Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(34): 8696-8700.
- [33] Alvarez L, Guillard T, Olalde G, et al. Large scale solar production of fullerenes and carbon nanotubes[J]. Synthetic Metals, 1999, 103(103): 2476-2477.
- [34] Guillard T, Flamant G, Robert J F, et al. Scale up of a solar reactor for fullerene and nanotube synthesis[J]. Journal of Solar Energy Engineering, 2002, 124(1): 22-27.
- [35] Badie J M, Flamant G, Guillard T, et al. Solar-induced fluorescence (SIF) of C₂ radical[J]. Chemical Physics Letters, 2002, 358(3/4): 199-206.
- [36] Howard J B, Mckinnon J T, Johnson M E, et al. Production of C₆₀ and C₇₀ fullerenes in benzene-oxygen flames[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1992, 96(16): 6657-6662.
- [37] Hebgen P, Goel A, Howard J B, et al. Synthesis of fullerenes and fullerene nanostructures in a low-pressure benzene/oxygen diffusion flame[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2000, 28(1): 1397-1404.
- [38] Yadav T K. Thermally metastable fullerenes in flames[D]. Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology, 1994.
- [39] Taylor R, Langley G J, Kroto H W, et al. Formation of C₆₀ by pyrolysis of naphthalene[J]. Nature, 1993, 366(6457): 727-731.
- [40] Amsharov K Y, Jansen M. Formation of fullerenes by pyrolysis of perchlorofulvalene and its derivatives[J]. Carbon, 2007, 45(1): 117-123.
- [41] Conley N R, Lagowski J J. On an improved pyrolytic synthesis of [60]- and [70]-fullerene[J]. Carbon, 2002, 40(6): 949-953.
- [42] Amsharov K Y, Simeonov K, Jansen M. Formation of fullerenes by pyrolysis of 1,2'-binaphthyl and 1,3-oligonaphthylene[J]. Carbon, 2007, 45(2): 337-343.
- [43] Shoji Eguchi. Synthesis of heterocycle-containing [60] fullerene derivatives. II. 1 recent progress in [4+2]- and [3+2]-cycloaddition routes[J]. Fullerene Science & Technology, 1997, 5(5): 977-987.
- [44] Wang S, Jiang H, Lü X Y, et al. Progress in the synthesis of heterocycle-fused C₆₀-fullerene derivatives[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2006, 26(2): 168-180.
- [45] Babu S S, Moehwald H, Nakanishi T. ChemInform abstract: recent progress in morphology control of supramolecular fullerene assemblies and its applications[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(11): 4021-4035.
- [46] Garcia-rodeja Y, Solà M, Fernandez I. Predicting and understanding the reactivity of aza[60]fullerenes[J]. Journal of Organic Chemistry, 2017, 82(1): 754-758.
- [47] Wang N X. Review on the nitration of [60] fullerene[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2001, 26(3): 109-111.
- [48] Hamwi A, Marchand V. Oxidized fullerene derivatives containing hydroxyl, nitro and fluorine groups[J]. Fullerene Science & Technology, 1996, 4(5): 835-851.
- [49] Tuktarov A R, Akhmetov A R, Dzhemilev U M. Organic and inorganic azides in fullerene chemistry: achievements and trends[J]. Cheminform, 2015, 46(40): 261-280.
- [50] Nierengarten I, Nierengarten J F. The impact of copper-catalyzed alkyne-azide 1, 3-dipolar cycloaddition in fullerene chemistry[J]. Chemical Record, 2015, 15(1): 31-51.
- [51] Biagiotti G, Cicchi S, De Sarlo F, et al. Reactivity of [60] fullerene with primary nitro compounds: addition or catalysed condensation to isoxazolo[60]fullerenes[J]. European Journal of Organic Chemistry, 2015, 2014(35): 7906-7915.
- [52] Cataldo F, Ursini O, Angelini G. Synthesis and explosive decomposition of polynitro[60] fullerene[J]. Carbon, 2013, 62(5): 413-421.
- [53] Jin B, Peng R F, TAN B S, et al. Synthesis and characterization of nitro fulleropyrrolidine derivatives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009(3): 287-292.

- [54] Tan B, Peng R, Li H, et al. Theoretical investigation of an energetic fullerene derivative [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2010, 31(12): 2233-2237.
- [55] Anantharaj V, Bhonsle J, Canteenwala T, et al. Synthesis and characterization of nitrated [60] fullerene derivatives [J]. *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions*, 1999, 20(1): 31-36.
- [56] Akhmetov A R, Tuktarov A R, Dzhemilev U M. Selective cycloaddition of arylazides to fullerene C₆₀, in the presence of Cu (OTf)₂ [J]. *Mendeleev Communications*, 2016, 52(1): 118-120.
- [57] Fensterbank Hélène, Bacsko Krystyna, Constant Céline, et al. Sequential copper-catalyzed alkyne-azide cycloaddition and thiol-maleimide addition for the synthesis of photo- and/or electroactive fullerodendrimers and cysteine-functionalized fullerene derivatives [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2016, 81(18): 8222-8233.
- [58] Huang T, Jin B, Peng R, et al. Synthesis and characterization of [60] fullerene-glycidyl azide polymer and its thermal decomposition [J]. *Polymers*, 2015, 7(5): 896-908.
- [59] 邓能梅. 富勒烯 PAMMO 衣康酸及富勒烯三硝基苯乙酯马来酸酐/铜盐的合成及热性能研究 [D]. 重庆: 西南科技大学, 2015.
- [60] Romanova I P, Kalinin V V, Nafikova A A, et al. Reactions of [60] fullerene with 2-azidopyrimidines [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2003, 52(1): 173-178.
- [61] 关会娟, 金波, 彭汝芳, 等. 富勒烯肼硝酸盐的制备及其热分解性能 [J]. *兵工学报*, 2014, 35(11): 1756-1764.
- [62] Li S, He D, Shan W, et al. A study on comprehensive characteristics of RDX-CMDB propellants containing fullerene [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1997(6): 79-83.
- [63] 赵凤起, 李上文, 单文刚, 等. 不同形态碳物质对 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响 [J]. *推进技术*, 2000, 21(2): 72-76.
- [64] Gao Fan, Li Shufen. Approach to the catalytic mechanism of fullerene in propellants [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2003, 21(1): 33-41.
- [65] Han X, Wang T F, Lin Z K, et al. RDX/AP-CMDB propellants containing fullerenes and carbon black additives [J]. *Defence Science Journal*, 2009, 59(3): 284-293.
- [66] Jin B, Peng R, Chu S, et al. Study of the desensitizing effect of different [60] fullerene crystals on cyclotetramethylenetetranitramine (HMX) [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2008, 33(6): 454-458.
- [67] Jin B, Peng R, Zhao F, et al. Combustion effects of nitrofulleropyrrolidine on RDX-CMDB propellants [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2014, 39(6): 874-880.
- [68] 徐司雨, 赵凤起, 金波, 等. 富勒烯衍生物对 RDX 热分解性能及动力学的影响 [C]. 中国化学会全国热分析动力学与热动力学学术会议. 武汉: 2015.
- [69] Guan H J, Peng R F, Jin B, et al. Preparation and thermal performance of fullerene-based lead salt [J]. *Bulletin-Korean Chemical Society*, 2014, 35(8): 2257-2262.
- [70] 黄飞, 张哲, 魏先文, 等. 富勒烯 C₆₀ 衍生物纳米材料制备及其应用研究进展 [J]. *化工新材料*, 2016, 44(4): 1-3.
- [71] Ganesamoorthy R, Sathiyam G, Sakthivel P. Review: fullerene based acceptors for efficient bulk heterojunction organic solar cell applications [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2017, 161: 102-148.

收稿日期: 2018-01-31

修稿日期: 2018-05-19

(上接第 33 页)

- [29] Wu K, Zhang Y, Hu W, et al. Influence of ammonium polyphosphate microencapsulation on flame retardancy, thermal degradation and crystal structure of polypropylene composite [J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 81: 17-23.
- [30] Wang N, Mi L, Wu Y, et al. Double-layered co-microencapsulated ammonium polyphosphate and mesoporous MCM-41 in intumescent flame-retardant natural rubber composites [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 115(2): 1173-1181.
- [31] Zheng Z, Yan J, Sun H, et al. Preparation and characterization of microencapsulated ammonium polyphosphate and its synergistic flame-retarded polyurethane rigid foams with expandable graphite [J]. *Polymer International*, 2014, 63(1): 84-92.
- [32] 马千, 刘增杰, 梁轶, 等. 二元醇改性密胺甲醛树脂包覆红磷 [J]. *应用化学*, 2015, 32(10): 1153-1158.
- [33] Aissa B, Therriault D, Haddad E, et al. Self-healing materials systems: overview of major approaches and recent developed technologies [J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012, 2012: 1-17.
- [34] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, et al. Autonomic healing of polymer composites [J]. *Nature*, 2001, 409(6822): 794-797.
- [35] Lv L, Yang Z, Chen G, et al. Synthesis and characterization of a new polymeric microcapsule and feasibility investigation in self-healing cementitious materials [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 105: 487-495.
- [36] 柴云, 刘祥萱, 王焯军, 等. 改性酚醛环氧树脂 F-51 自修复微胶囊的制备 [J]. *表面技术*, 2016, 45(10): 141-147.
- [37] 童晓梅, 闫子英, 冯浩, 等. 微胶囊改性对不饱和聚酯自修复复合材料界面相容性的影响 [J]. *塑料科技*, 2017, 45(4): 47-52.
- [38] Ahangari M G, Fereidoon A, Jahanshahi M, et al. Effect of nanoparticles on the micromechanical and surface properties of poly (urea-formaldehyde) composite microcapsules [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2014, 56: 450-455.

收稿日期: 2017-05-02