

富勒烯储氢技术研究进展

马冬梅¹, 蔡艳华^{2,3}, 彭汝芳³, 楚士晋³

(1. 四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 201800; 3. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要:对[60]富勒烯储氢技术的储氢原理和储氢方式进行了概述,重点阐述了[60]富勒烯 2 种重要的储氢方式(笼内储氢和笼外储氢)的国内外研究进展,最后对[60]富勒烯储氢技术的发展以及[60]富勒烯储氢材料的应用进行了展望。

关键词:[60]富勒烯;富勒烯氢化物;储氢技术

中图分类号:O469;TQ116.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)12-0033-05

Research progress in fullerene hydrogen storage technology

MA Dong-mei¹, CAI Yan-hua^{2,3}, PENG Ru-fang³, CHU Shi-jin³

(1. School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China; 2. School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800, China; 3. School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The principle of [60] fullerene hydrogen storage technology and the form of hydrogen storage are reviewed, with the emphasis on the research process in two important ways at home and abroad about hydrogen storage in or out of cage, some suggestions are proposed for the development and application of [60] fullerene hydrogen storage technology in future.

Key words: [60] fullerene; fullerene hydride; hydrogen storage technology

自[60]富勒烯能够大量制备以来,对其研究一直是化学^[1-2]、物理^[3-4]、医学^[5-6]以及材料科学^[7-8]等诸多学科共同的研究热点。富勒烯具有完美的对称性,反映在电子能级上有很高的简并度和电负性,在富勒烯笼外可以通过发生氢化反应^[9-10]、氧化反应^[11]、卤化反应^[12]、自由基反应^[13-14]、亲核加成反应^[15]、环加成反应^[16-17]等化学修饰方法来获得具有独特功能结构的富勒烯新材料,而在富勒烯笼内则可以容纳一个或几个原子而形成富勒烯包合物,富勒烯包合物既具有内嵌元素的性质,又具有富勒烯的性质,这赋予了内嵌富勒烯更多的物理化学性质^[18-22]。

尽管国内外对储氢材料的研究由来已久,但储氢技术并没有得到真正有效解决,而储氢技术关键在于储氢材料的选择,从性能上讲,这些材料必须具有:①高储氢量;②吸放氢气条件温和,速度快。[60]富勒烯作为一种新型的储氢载体,其储氢方式主要有 2 种:分子内包氢形成内嵌富勒烯包合物和分子外接氢形成富勒烯氢化衍生物。为此,本文就富勒烯作为储氢载体的研究现状进行了综述。

1 储氢原理

富勒烯储氢原理是要使大量的氢气为富勒烯所吸收,并且转变成富勒烯氢化物或内嵌富勒烯包合物的形式储存。氢和富勒烯氢化物之间可以进行可逆反应,当外界有热量加给富勒烯氢化物或内嵌富勒烯包合物时,它就分解为储氢合金并释放出氢气。对于富勒烯氢化物而言,[60]富勒烯具有相对稳定的笼状结构,是由 12 个五边形和 20 个六边形组成的空心碳球,富勒烯结构中的碳原子处于 sp^2 杂化状态,其六环特性也不同于相应的芳香烃体系。当在富勒烯结构中的 C—C 链上添加一个氢原子,该碳链上的碳原子将由 sp^2 杂化状态改变到 sp^3 杂化状态,相应地富勒烯局部也会发生形变。当更多的氢原子添加到[60]富勒烯结构上时,这种相对理想的 C—H 键将不再存在,因为[60]富勒烯笼的张力会随氢原子的添加而增大,相应的 C—H 键强度会下降。因此,含氢量越高的富勒烯氢化物不仅储氢量高,而且释放氢也更加容易。

处于[60]富勒烯笼中的氢原子或氢分子是自由

收稿日期:2008-08-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10576026);四川省科技厅重点攻关项目纳米专项(05GG009-018-04)

作者简介:马冬梅(1981-),女,硕士,助教,研究方向为有机合成与固相反应,caiyh651@126.com;蔡艳华(1982-),男,博士生,通讯联系人,caiyh651@126.com。

的,因为[60]富勒烯笼中心距笼壁存在较大的距离,在这种情况下碳原子与氢原子之间的相互作用可忽略。但是氢原子由笼外到笼内需要克服一个相当大的阻力,文献[23]表明:当氢原子穿过[60]富勒烯笼的六环结构时需要克服约 3.0 eV 的能垒,穿过五环结构时需要克服 3.7 eV 的能垒。另外,[60]富勒烯笼内壁的碳原子与自由化的氢以微弱的共价键结合;而在笼外,氢与[60]富勒烯笼的碳原子以共价键形成 C—H 键,这样[60]富勒烯笼内和笼外的 2 种不同状态之间存在一个很高的势垒,即氢原子由笼外向笼内通过所需的能量。

2 笼外储氢

[60]富勒烯分子结构中拥有 30 个双键,理论上每个[60]富勒烯分子最多可以加 60 个 H 形成 $C_{60}H_{60}$,其储氢量将达到 7.7% (质量分数),这已超过了美国能源部(DEO)规定的新的储氢材料的储氢目标(6.5%)。目前[60]富勒烯笼外储氢的方法主要有氢转移、金属氢化物还原、自由基加氢、高压氢化法、电化学氢化以及金属催化氢化等。Lobach 等^[24]报道了利用氢转移的方法使 C_{60} 和 9,10-二氢化蒽在 350 °C 反应得到[60]富勒烯氢化衍生物 $C_{60}H_{36}$ 、 $C_{60}H_{38}$ 、 $C_{60}H_{44}$ 和 $C_{60}H_{46}$ 。

Henderson 等^[25]在甲苯溶液中用硼烷或氢化铝还原 C_{60} 得到了含 2~4 个氢的富勒烯氢化物。Haufler 等^[26]在 *t*-BuOH 存在条件下用金属 Li 在氨水中还原 C_{60} 得到了含 18~36 个氢的富勒烯氢化物。Darwish 等^[27]将 C_{60} 在 Zn-浓 HCl-甲苯体系中氢化得到了含 18~36 个氢的富勒烯氢化物,此外他们用 $NaBH_4$ 还原 C_{60} 也得到了 $C_{60}H_2$ 。

化学气相修饰技术被大量用来研究富勒烯的自由基氢化反应,在反应结束后,富勒烯氢化物作为固体产物和升华的 C_{60} 一起在灯丝表面被收集起来。英国 Vieira 等^[28]利用化学气相修饰的方法合成得到了富勒烯氢化物,同时他们对化学气相修饰过程中影响产物产率的因素如反应时间、氢气压力、灯丝和底物温度等也进行了研究。研究显示, $C_{60}H_{18}$ 在灯丝温度为 1 900 K、反应底物温度为 960 K、氢气压力为 2.6664 kPa、反应 30 min 时产率最高。

Attalla 等^[29]报道在氢自由基促进剂 C_2H_5I 存在的条件下可使富勒烯与氢自由基发生自由基氢化反应得到 $C_{60}H_{36}$,反应条件为氢气压力 6.9 MPa、反应温度 723 K。Jin 等^[30]报道在氢气压力为 50~85

MPa、温度为 573~623 K 条件下采用高温、高压直接氢化的方式得到氢化富勒烯衍生物 $C_{60}H_x$ ($x=2\sim 18$)。

氢气吸附的金属间化合物可以产生高纯度、高活化的氢气,可用来制备富勒烯氢化物。Tarasov 等^[31]利用这种性质在无溶剂固相体系中合成得到 C_{60} 和 C_{70} 的氢化衍生物。实验结果显示,富勒烯同金属间化合物 $LaNi_5$ 、 $LaNi_{4.65}Mn_{0.35}$ 、 $CeCo_3$ 或 V、Pd 金属在相对温和的条件下(氢气压力为 1.0~2.5 MPa,温度为 573~673 K)无溶剂固相反应可制备得到富勒烯氢化物,并且每个富勒烯上的氢原子可达 24~26 个,实验进一步研究显示富勒烯氢化物在温度为 800 K 时会发生分解放出氢气;当温度加热到 1 000 K 时,金属钒又会和 C_{60} 作用生成钒的碳化物 VC_x ,经 X 射线衍射(XRD)分析仪检测该化合物结构晶格为立方晶格。然而金属钨则不见反应,金属互化物在高温条件(1 200 K)也会和 C_{60} 反应生成金属碳化物, C_{60} 的结构被破坏,差热分析(DTA)显示反应均为放热反应。

Drelinkiewicz 等^[32]采用金属催化氢化法得到富勒烯氢化衍生物。他们用 Pd/SiO₂、Rh/Al₂O₃ 或 Ru/Al₂O₃ 等负载型催化剂催化氢化 C_{60} ,得到氢化富勒烯衍生物 $C_{60}H_{42}\sim C_{60}H_{46}$ 。Osaki 等^[33]将 Ni 负载在 Al₂O₃ 上作为富勒烯氢化催化剂合成得到了 $C_{60}H_{36}$,反应温度为 423~523 K,氢气压强为 2.5~7.5 MPa。另外他们还利用热重(TG)和差热(DTA)法研究 $C_{60}H_{36}$ 在空气中的热稳定性。研究表明,在 550 K 时, $C_{60}H_{36}$ 会发生部分氧化得到 $C_{60}H_{36}O_x$ ($x=4.8$),在 745 K 时会完全燃烧。这与 C_{60} 相比温度大大降低(C_{60} 氧化温度和燃烧温度分别为 705 K 和 888 K)。这一研究表明, $C_{60}H_{36}$ 与 C_{60} 相比,与 O₂ 的反应活性更高。

日本国家先进工业科学技术研究院(AIST)将 Rh、Ru、Ir、Pd、Pt、Co、Ni 等金属负载在 Al₂O₃ 上作为催化剂研究了富勒烯的催化氢化反应,研究发现 Rh、Ru、Ir 可选择性催化得到 $C_{60}H_{18}$,而 Pd、Pt、Co、Ni 等金属选择性催化主要得到产物 $C_{60}H_{36}$ 。另外他们用质谱检测反应残余物,发现了 772 个分子离子峰,估计产物中还有少量 $C_{60}H_{52}$ 生成。

中国科学院理化技术研究所开发一种新型富勒烯基储氢材料 $C_{60}H_{36}$ 的合成方法^[34]。该方法是在反应器中将 C_{60} 溶于脂肪胺或者极性非质子有机溶剂中,在惰性气体保护下,室温下加入质子源试剂和碱金属搅拌至溶液完全变白为止;然后将反应液倒

入冰水中搅拌至室温,用有机溶剂萃取出产物后干燥,减压蒸馏除去有机溶剂即可得到产物 $C_{60}H_{36}$ 。反应中所加质子源试剂和碱金属的量均应为 C_{60} 摩尔数的 100~300 倍。该专利方法简便易行,整个合成过程均在室温下进行。而经典的 Birch 还原制备 $C_{60}H_{36}$ 需要在液氨中进行反应,操作复杂、繁琐,而且需要在低温下进行;该发明消除了经典 Birch 还原的操作复杂和低温的要求。

在过去 10 年间,碳基纳米材料是一种备受关注的潜在储氢材料,但是氢分子在碳材料表面的物理吸附太弱,不满足常温、常压的实际应用要求。为此,中国科学院物理研究所的杨身园、王恩哥及美国橡树岭国家实验室(Oak Ridge National Laboratory)的张振宇等^[35]研究了轻碱土金属覆盖的富勒烯的储氢性质。他们首先发现钙和锶在 C_{60} 上吸附很强,可以均匀地覆盖在 C_{60} 表面上,形成 $M_{32}C_{60}$ ($M = Ca, Sr$),它们之间的相互作用机制与金属未占据的 d 轨道有关。铍和镁没有可利用的 d 轨道,因此与 C_{60} 的相互作用很弱;其次,钙、锶与 C_{60} 间的电荷转移在表面附近产生一个强电场,能够极化氢分子,使得氢分子的吸附能分别达到 0.4 eV 和 0.2 eV,非常适于实际应用。第三,在 $Ca_{32}C_{60}$ 上可至少吸附 92 个氢分子,由于钙质量较轻,最后的储氢质量分数达到 8.04%。综合以上 3 个因素,他们认为钙优于以前研究的所有覆盖在 C_{60} 表面上的金属,是一种可能的储氢材料。

在以上 $C_{60}H_x$ 的合成方法中,以金属催化氢化法最为有利,研究的也最多,主要原因是:①可以合成大量的氢化富勒烯;②产物能够很容易分离提纯;③反应条件相对比较温和。

3 笼内储氢

富勒烯笼内储氢主要有 2 种方法:开笼富勒烯氢包合物和闭笼富勒烯氢包合物。

3.1 开笼富勒烯储氢

Schick 等^[36]成功制备了开笼富勒烯衍生物,并成功将一个 H_2 分子通过开口处嵌入到富勒烯球内部,但由于孔口太小,产率并不高,只有 5%。Murata 等^[37]也合成了一种开笼富勒烯衍生物 **1**,不过这个化合物的开口很大,由一个十三元环构成,孔长为 0.564 nm,宽为 0.375 nm。将一个 H_2 分子通过这个孔嵌入到富勒烯球内部,产率可达 100%。

Iwamatsu 等^[38]也成功将一个 H_2 分子嵌入到开笼富勒烯衍生物内部,这种开笼富勒烯衍生物的

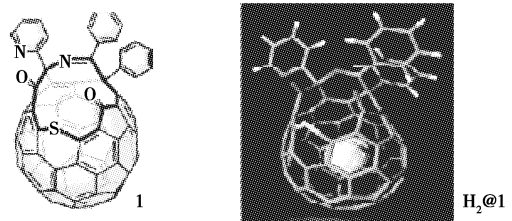


图 1 开笼富勒烯衍生物 **1** 的结构以及 $H_2@1$ 的优化结构

孔口由一个十六元环组成,在 0.6~13.5 MPa 压力下就可以把 H_2 分子嵌入到富勒烯球内部,产率最高可达 83%,产率的高低主要由 H_2 的压力和温度决定。另外在加热的条件下 H_2 会释放出来,释放 H_2 反应的活化能为 91.74~100.08 kJ/mol,通过差热扫描量热曲线(DSC)研究表明整个过程为放热反应。

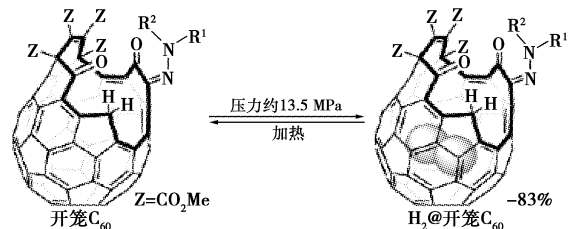


图 2 开笼富勒烯储氢和释放氢过程

3.2 闭笼富勒烯储氢

由于笼内碳原子与氢的作用力较小,[60]富勒烯笼中的氢原子或氢分子是自由的,但对于富勒烯储氢而言又需要足够稳定。为此,Türker 等^[39]利用 AM1 半经验分子轨道计算方法对富勒烯氢包合物 $nH_2@C_{60}$ ($n = 9, 12, 15, 19, 21, 24$) 进行理论研究。计算结果表明,所有这些化合物的结构都是稳定的,但是形成都需要很高的能量。随后 Türker 又利用 AM1 半经验分子轨道计算方法对 $(Li + nH_2)@C_{60}$ 体系(其中 $n = 0 \sim 5$)、 $(Be + nH_2)@C_{70}$ 体系(其中 $n = 0 \sim 10$)、 $(nH_2 + mC)@C_{60}$ ($(2H_2 + 4C)@C_{60}$ 、 $(3H_2 + 4C)@C_{60}$ 和 $(H_2 + 5C)@C_{60}$) 体系以及 $(Se + nH_2)@C_{60}$ 体系(其中 $n = 0 \sim 9$)进行了理论研究,研究结构和富勒烯氢包合物 $nH_2@C_{60}$ ($n = 9, 12, 15, 19, 21, 24$)

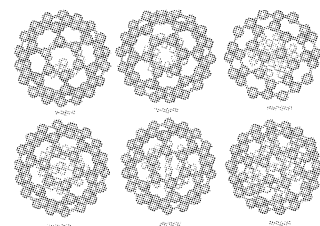


图 3 $nH_2@C_{60}$ 的结构

一样,都能够稳定存在,但都需要很高的能量才能形成。

合成闭笼富勒烯包合物一般采用物理方法,在制备 C_{60} 过程中通过选择不同气氛或将需要包合到 C_{60} 笼内的原子掺杂在原料石墨当中,在制备 C_{60} 的同时也得到闭笼富勒烯包合物,但也有一些新的化学方法被用来制备闭笼富勒烯包合物。Komatsu 等^[40]利用化学方法合成了闭环 $H_2@C_{60}$ 。他们首先是制得开笼富勒烯氢包合物,然后利用化学方法将富勒烯碳笼十三元环口封闭,得到闭笼富勒烯氢包合物(见图 4),这种方法避免了物理方法在制备富勒烯氢包合物过程中不可控的问题,为制备富勒烯储氢材料进行了有益探索。此外,他们采用高频振荡技术将 $H_2@C_{60}$ 和 4-氨基吡啶在室温条件下反应 30 min 即可得到 $(H_2@C_{60})_2$, 产率为 30% (见图 5)。

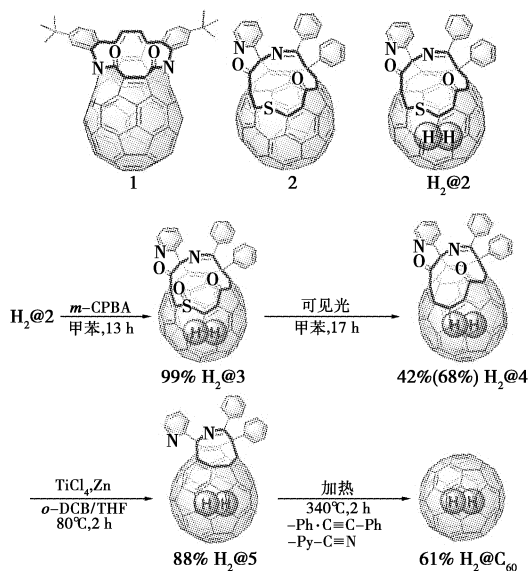


图 4 $H_2@C_{60}$ 的合成路线

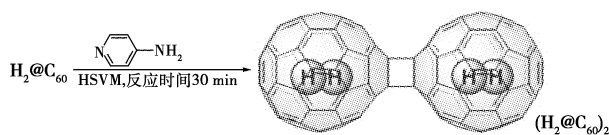


图 5 $(H_2@C_{60})_2$ 的合成路线

Dorozhko 等^[41]通过质谱、红外光谱法等现代测试手段对氢化富勒烯衍生物 $C_{60}H_{36}$ 和 $C_{60}H_{18}$ 的热行为进行了研究,并对其在 550 ~ 685 K 的蒸气压和升华焓进行了计算。研究结果显示,富勒烯氢化物在升华的同时伴随着部分分解脱氢, $C_{60}H_{36}$ 的分解脱氢反应被证实是一个逐步分解反应,在其分解的过程中有 $C_{60}H_{18}$ 中间体生成。

中国科学院北京化工研究所 Wang^[42]将 $C_{60}H_2$

溶解在 $C_6D_4Cl_2$ 中,在 236℃ 下恒温 2 h,通过 NMR 成功检测到分解释放出的 H 原子信息。另外,他对富勒烯氢化物 $C_{60}H_2$ 的热分解动力学也进行了研究,研究表明其分解反应为一级反应。

4 展望

作为人类工业生产和生活主要能源的石油、煤炭、天然气由于长期的开发和利用已濒临枯竭。氢气由于其具有资源丰富、能量高、干净无污染等优点,被认为是最好的替代能源之一。但是由于氢气高度易燃,在应用时的主要问题是氢气的储存和运输,这也引起了全世界对更为安全和有效的储氢方法的广泛研究。储氢材料的开发受到了各国政府的高度重视,美国、日本、德国等国家都在积极发展氢能。我国也比较重视储氢材料的发展,早在国家“863”计划中就把储氢材料列为重点研究项目。[60]富勒烯作为一种新型的储氢载体具有很好的应用前景。进一步开发[60]富勒烯储氢反应,探索其反应机理,属于富勒烯在功能材料研究方面的基础科学问题,是科学自身发展的必然要求,具有十分重要的科学价值;对于应用而言,全面系统研究[60]富勒烯储氢材料的性能和潜在应用价值,使之成为工业、农业、国防和科技服务,也是当今工作的重点之一。相信随着[60]富勒烯储氢材料研究的进一步深入,[60]富勒烯储氢材料在能源工业将会发挥越来越重要的作用。

参考文献

- [1] 张新明,魏先文.芳香性研究的最新进展:M bius 芳烃和富勒烯基芳香性全反式[18]轮烯[J].有机化学,2006,26(9):1322-1327.
- [2] 高健,林中祥,邓慧敏,等.微波辐射下[60]富勒烯与脱氢枞胺的加成反应[J].现代化工,2007,27(S1):266-268.
- [3] 涂江平.含无机类富勒烯(IF)过渡族金属硫化物纳米复合涂层的环境摩擦磨损特性[J].机械工程学报,2007,43(1):77-82.
- [4] 武存喜,杨海滨,李享,等.无机类富勒烯二硫化钼的减摩抗磨特性[J].润滑与密封,2007,32(7):118-121.
- [5] 胡楨,黄丽珍,官文超.不同加成数 C_{60} 精氨酸衍生物的合成及其清除活性氧自由基的性能[J].化学学报,2007,65(15):1527-1531.
- [6] 乔新歌,黄成,银亚冰,等.几种不同结构富勒烯衍生物对 HeLa 细胞的光诱导毒性[J].北京理工大学学报,2007,27(6):556-559.
- [7] 张凌,杨晓伟,王晓敏,等.环己烷制备内包金属洋葱状富勒烯的研究[J].材料导报,2007,21(1):148-149.
- [8] 沈海军,付光俊,陈裕. C_{60} 、 $Si@C_{60}$ 及 $Ge@C_{60}$ 富勒

- 烯分子的电子传输特性[J]. 功能材料与器件学报, 2006, 12(6): 546 - 550.
- [9] Carravetta M, Murata Y, Murata M. Solid-state NMR spectroscopy of molecular hydrogen trapped inside an open-cage fullerene[J]. J Am Chem Soc, 2004, 126:4092 - 4093.
- [10] Iwamatsu S, Murata S, Andoh Y, *et al.* Open-cage fullerene derivatives suitable for the encapsulation of a hydrogen molecule[J]. J Org Chem, 2005, 70:4820 - 4825.
- [11] Prat F, Stackow R, Christopher S F, *et al.* Triplet-state properties and singlet oxygen generation of a homologous series of functionalized fullerene derivatives[J]. J Phys Chem A, 1999, 103:7230 - 7235.
- [12] Kitagawa T, Sakamoto H, Takeuchi K. Nucleophilic substitution of alkylchlorodihydro [60] fullerenes[J]. J Am Chem Soc, 1999, 121: 4298 - 4299.
- [13] Huang S H, Xiao Z, Wang F D, *et al.* Selective preparation of oxygen-rich [60] fullerene derivatives by stepwise addition of tert-butylperoxy radical and further functionalization of the fullerene mixed peroxides [J]. J Org Chem, 2004, 69(7):2442 - 2453.
- [14] Chen Z X, Wang G W. One-pot sequential synthesis of acetylated [60] fullerene derivatives[J]. J Org Chem, 2005, 70(6):2380 - 2383.
- [15] Kitagawa T, Tanaka T, Takata Y, *et al.* Reversible carbon-carbon bond heterolysis of a hydrocarbon derived from tert-Butylfulleride Ion and tricyclopentylcyclopropenyl cation[J]. J Org Chem, 1999, 64:2 - 4.
- [16] Brites M J, Santos C, Nascimento S, *et al.* Synthesis of [60] fullerene-coumarin polyads[J]. Tetrahedron Lett, 2004, 45:6927 - 6930.
- [17] Nair V, Sethumadhavan D, Sheela K C. A series of pyrazolino [60] fullerenes has been prepared in one-pot reactions[J]. Tetrahedron, 2002, 58:3009 - 3013.
- [18] Saunders M, Jimenez-Vazquez H, James Cross R, *et al.* Probing the interior of fullerenes by He NMR spectroscopy of endohedral He@C₆₀ and He@C₇₀[J]. Nature, 1994, 367:256 - 258.
- [19] Kobayashi K, Nagase S, Akasaka T. Endohedral dimetallofullerenes Sc₂@C₈₄ and La₂@C₈₀ are the metal atoms still inside the fullerene cages [J]. Chem Phys Lett, 1996, 261:502 - 506.
- [20] Hebard A F, Rosseinsky M J, Haddon R C, *et al.* Superconductivity at 18-K in potassium-doped C₆₀[J]. Nature, 1991, 350:600 - 601.
- [21] Kral P. Control of catalytic of proteins in vivo by nanotube ropes excited with infrared light[J]. Chem Phys Lett, 2003, 382(3/4):399 - 341.
- [22] Bolskar R D, Benedetto A F, Husebo L O, *et al.* First soluble M@C₆₀ derivatives provide enhanced access to metallofullerenes and permit in vivo evaluation of Gd@C₆₀[C(COOH)₂]₁₀ as a MRI contrast agent [J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(18):5471 - 5473.
- [23] 王仲民, 姚青荣. 基于 DFT 法的碳纳米管 (CNT) 储氢机理的探讨[J]. 桂林电子工业学院学报, 2005, 25(4):25 - 28.
- [24] Lobach A S, Perov A A, Rebrov A I, *et al.* Preparation and study of hydrides of fullerenes C-60 and C-70 [J]. Russ Chem Bull, 1997, 46: 641 - 648.
- [25] Henderson C C, Cahill P A. Synthesis of the simplest C₆₀ hydrocarbon derivative[J]. Science, 1993, 259:1885 - 1887.
- [26] Hauffer R E, Conceicao J, Chibante L P F, *et al.* Reduction with lithium in ammonia in the presence of *t*-BuOH[J]. J Phys Chem, 1990, 94: 8634.
- [27] Darwish A D, Taylor R, Loutfy R. Formation of methylene derivatives of [60]-fullerenes, [70]-fullerenes, [78]-fullerenes and [84]-fullerenes by reaction of fullerene-containing soot extract with tetrahydrofuran[J]. J Chem Soc Perk Tran, 1995, 2(3):511 - 514.
- [28] Vieira S M C, Ahmed W, Birkett P R, *et al.* Hydrogenation of [60] fullerene using a novel chemical vapour modification (CVM) method[J]. Chemical Physics Letters, 2001, 374:355 - 360.
- [29] Attalla M I, Vassallo A M, Tattam B N, *et al.* Preparation of hydrofullerenes by hydrogen radical-induced hydrogenation[J]. J Phys Chem, 1993, 97:6329 - 6331.
- [30] Jin C, Hettich R, Compton R, *et al.* Direct solid-phase hydrogenation of fullerenes[J]. J Phys Chem, 1994, 98:4215.
- [31] Tarasov B P, Fokin V N, Moravsky A P, *et al.* Hydrogenation of fullerenes C₆₀ and C₇₀ in the presence of hydride-forming metals and intermetallic compounds [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 253:25 - 28.
- [32] Drelinkiewicz A, Byszewski P, Bielanski A. Catalytic hydrogenation of C₆₀ fullerene[J]. React Kinet Catal Lett, 1997, 59(1):19 - 27.
- [33] Osaki T, Tanaka T, Tai Y. Hydrogenation of C-60 on alumina-supported nickel and thermal properties of C₆₀H₃₆[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 1999, 9(1):2361 - 2366.
- [34] 王乃兴, 张军平. 富勒烯基储氢材料 C₆₀H₃₆的合成方法: 中国, 100387514[P]. 2008 - 05 - 14.
- [35] Yoon Mina, Yang Shenyuan, Hicke Christian, *et al.* Calcium as the superior coating metal in functionalization of carbon fullerenes for high-capacity hydrogen storage[J]. Phys Rev Lett, 2008, 100:206806.
- [36] Schick G, Jarrosson T, Rubin Y. Formation of an effective opening within the fullerene core of C₆₀ by an unusual reaction sequence[J]. Angew Chem Int Ed, 1999, 38(16):2360 - 2363.
- [37] Murata Y, Murata M, Komatsu K. 100% encapsulation of a hydrogen molecule into an open-cage fullerene derivative and gas-phase generation of H₂@C₆₀[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(24):7152 - 7153.
- [38] Iwamatsu S I, Murata S, Andoh Y, *et al.* Open-cage fullerene derivatives suitable for the encapsulation of a hydrogen molecule[J]. J Org Chem, 2005, 70:4820 - 4825.
- [39] Türker L, Erkok S. Aml treatment of endohedrally hydrogen doped fullerene, nH₂@C₆₀[J]. J Mol Struct-Theochem, 2003, 638:37 - 40.
- [40] Komatsu K, Murata M, Murata Y. Encapsulation of molecular hydrogen in fullerene C₆₀ by organic synthesis [J]. Science, 2005, 307:238 - 240.
- [41] Dorozhko P A, Lobach A S, Popov A A, *et al.* Sublimation of hydrofullerenes C₆₀H₃₆ and C₆₀H₁₈[J]. Chemical Physics Letters, 2001, 336: 39 - 46.
- [42] Wang Naixing. Kinetic studies of the thermal decomposition of C₆₀H₂ in solution[J]. Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, 2003, 11(3):227 - 235. ■