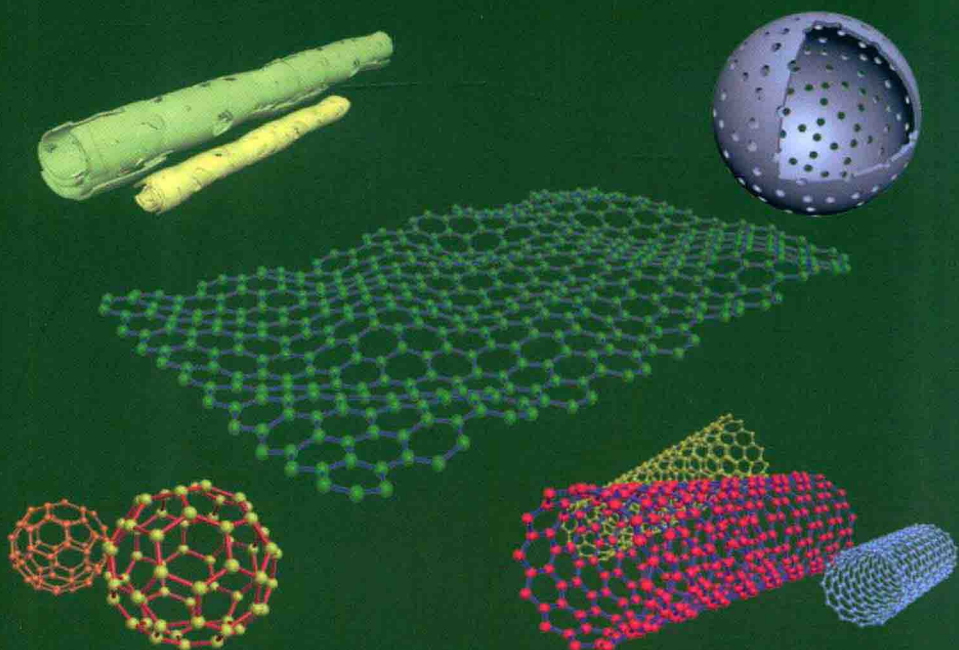


资源化学丛书 / 李和兴  
主编

# 低维纳米碳材料

闵宇霖 李和兴 吴彬 © 编著



科学出版社

资源化学丛书

# 低维纳米碳材料

闵宇霖 李和兴 吴 彬 编著



科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书系统介绍了近年来低维纳米碳材料的研究成果,包括合成技术、结构形貌裁剪、组成调变、表面化学修饰、功能探索及应用开发。全书共6章,主要内容为:富勒烯和C<sub>60</sub>;碳纤维与薄膜;介孔碳与高分子材料;碳纳米管;石墨烯和石墨炔;碳纳米材料在生物医学中的应用。

本书可供研究低维材料、纳米材料、碳材料等方向的高等院校和科研院所的教师、研究人员及研究生阅读,也可作为相关企事业单位技术人员的参考读物。

### 图书在版编目(CIP)数据

低维纳米碳材料 / 闵宇霖, 李和兴, 吴彬编著. —北京: 科学出版社, 2018.6

(资源化学丛书)

ISBN 978-7-03-057939-3

I. ①低… II. ①闵… ②李… ③吴… III. ①碳—纳米材料—研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第127954号

责任编辑: 张 析 李丽娇 / 责任校对: 李 影

责任印制: 张 伟 / 封面设计: 东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2018年6月第一版 开本: 720×1000 1/16

2018年6月第一次印刷 印张: 16 1/2

字数: 320 000

定价: 88.00元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

## “资源化学丛书”编委会名单

主 编 李和兴

副主编 杨仕平 卞振锋 肖胜雄

编 委 李 辉 刘国华 贾能勤

赵宝国 朱 建 张蝶青

刘贵生 张 昉 霍宇凝

# 前 言

低维碳材料是目前材料领域中的研究热点。碳作为一种非金属元素，以各种各样的形式存在于自然界中。碳的外层有四个价电子，有  $sp^3$ 、 $sp^2$  和  $sp$  三种杂化方式，可形成不同碳材料。 $sp^3$  杂化的碳原子可形成常见的金刚石中的强键。而  $sp^2$  杂化的碳原子可形成导电石墨，材料领域中的明星材料石墨烯也是由  $sp^2$  杂化的碳原子组成的具有六角蜂巢结构的平面二维材料。石墨炔的平面二维结构中则含有  $sp$  杂化的碳原子。因此，各种杂化态的碳原子可组成碳材料，如零维富勒烯、一维碳纤维和碳纳米管、二维石墨烯和石墨炔、三维金刚石及多层叠加形成的石墨。

碳材料自始至终都是人们的研究热点。自机械剥离法将石墨烯从石墨中剥离出来后，碳材料又迎来了快速发展，尤其是以石墨烯为首的碳材料。合成碳材料的方法多种多样，主要有化学法和物理法。化学法包括化学气相沉积法、前驱体分解法、溶液法；物理法包括物理气相沉积法、剥离法（液相剥离、机械剥离、化学剥离法）。不同的合成方法都有其独特之处。

本书系统介绍近年来低维纳米碳材料的研究成果，包括合成技术、结构形貌裁剪、组成调变、表面化学修饰、功能探索及应用开发，可供高等院校和科研院所的教师、研究人员及研究生阅读，也可作为相关企事业单位技术人员的参考读物，期望本书能够为进一步深化低维纳米碳材料的理论研究、加快推广其产业化在各领域中的应用做出一定贡献。

作 者  
2018年3月

# 目 录

前言	
第 1 章 富勒烯和 $C_{60}$	1
1.1 富勒烯	1
1.1.1 富勒烯和 $C_{60}$ 简介	1
1.1.2 $C_{60}$ 的结构	1
1.1.3 $C_{60}$ 的基本性能	2
1.2 富勒烯和 $C_{60}$ 的制备	3
1.2.1 通过蒸发碳源合成富勒烯	4
1.2.2 用模型来揭示富勒烯的形成	4
1.2.3 化学合成法	5
1.2.4 其他合成方法	7
1.3 富勒烯的分离和纯化	8
1.3.1 $C_{60}$ 和 $C_{70}$ 的提取	8
1.3.2 $C_{60}$ 和 $C_{70}$ 的分离	9
1.4 富勒烯的结构调变	9
1.4.1 富勒烯组装	9
1.4.2 二维富勒烯薄膜	10
1.4.3 富勒烯的超分子共组装	10
1.4.4 $C_{60}$ 的自组装控制	17
1.5 富勒烯的机械化学反应	18
1.5.1 二聚和三聚	18
1.5.2 亲核加成	20
1.5.3 $C_{60}$ 的环加成反应	22
1.5.4 $C_{60}$ 自由基加成反应	27
1.5.5 $C_{60}$ 氧化反应	28
1.5.6 富勒烯配合物的形成	28
1.6 纳米复合物	29
1.6.1 C—M 键的形成	29
1.6.2 富勒烯-金属复合材料	30
1.6.3 碳纳米管-无机复合材料	30
1.6.4 石墨烯(或石墨)-无机材料形成的纳米复合材料	31

1.6.5	碳纳米管-聚合物纳米复合材料	31
1.6.6	石墨烯(或石墨)-聚合物纳米复合物	31
1.7	杂化材料	32
1.7.1	碳相关材料及其储氢性能	32
1.7.2	石墨烯纳米片	32
1.8	富勒烯的应用	33
1.8.1	液晶富勒烯	33
1.8.2	自组装异质结及其在光伏中的应用	34
1.9	总结	37
	参考文献	37
<b>第2章</b>	<b>碳纤维与碳薄膜</b>	<b>49</b>
2.1	碳纤维	49
2.1.1	引言	49
2.1.2	碳纤维简介	49
2.1.3	碳纤维的分类与制备	50
2.1.4	碳纤维材料的应用	63
2.2	碳薄膜	64
2.2.1	引言	64
2.2.2	简介	64
2.2.3	类金刚石薄膜	64
2.2.4	CN <sub>x</sub> 薄膜	71
2.2.5	应用	76
	参考文献	76
<b>第3章</b>	<b>介孔碳与高分子材料</b>	<b>80</b>
3.1	介孔碳	80
3.1.1	多孔材料	80
3.1.2	介孔材料	80
3.1.3	介孔碳材料	80
3.2	介孔碳材料功能化与改性	82
3.2.1	表面处理	82
3.2.2	杂原子处理	83
3.2.3	碳-无机纳米复合材料	83
3.2.4	碳结构设计	83
3.3	介孔碳材料的应用	84
3.3.1	介孔碳材料应用于储能	84
3.3.2	吸附	88

3.3.3 催化剂载体或催化剂	92
3.4 高分子材料	93
3.4.1 高分子材料分类	93
3.4.2 高分子材料的结构	93
3.4.3 叠氮-炔点击化学	94
3.4.4 聚合物纳米复合材料的制备	98
3.4.5 纳米复合物的环境应用	99
3.5 高分子材料的新兴应用	101
3.5.1 可重构的曲面及其应用	101
3.5.2 建模、仿真和理论	104
3.5.3 未来发展方向	105
3.6 导电聚合物	105
3.6.1 合成方法	105
3.6.2 CP 纳米材料的研究进展	107
3.6.3 CP 纳米材料的应用	109
参考文献	110
<b>第 4 章 碳纳米管</b>	<b>119</b>
4.1 碳纳米管概述	119
4.1.1 碳纳米管发展史	119
4.1.2 碳纳米管结构	119
4.1.3 碳纳米管性能	120
4.2 碳纳米管制备	121
4.2.1 电弧放电法	121
4.2.2 激光烧蚀法	123
4.2.3 化学气相沉积法	124
4.3 碳纳米管改性	125
4.3.1 共价键法	125
4.3.2 非共价键相互作用	133
4.3.3 金属填充	136
4.3.4 金属纳米粒子的修饰	137
4.4 石墨烯纳米杂化材料	142
4.4.1 石墨烯-CNT 薄膜	142
4.4.2 石墨烯-CNT 三维杂化材料	143
4.5 碳纳米管的应用	144
4.5.1 碳纳米管在电能储存设备中的应用	144
4.5.2 纳米管在光电器件中的应用	147



参考文献	150
<b>第 5 章 石墨烯和石墨炔</b>	<b>162</b>
5.1 石墨烯	162
5.1.1 引言	162
5.1.2 石墨烯和氧化石墨烯的合成	162
5.1.3 石墨烯和氧化石墨烯的非共价键功能化	168
5.1.4 应用	180
5.2 石墨炔	186
5.2.1 引言	186
5.2.2 石墨炔分类	186
5.2.3 石墨炔的性质	188
5.2.4 石墨炔的应用	190
参考文献	191
<b>第 6 章 碳纳米材料在生物学中的应用</b>	<b>202</b>
6.1 碳纳米管在生物学中的应用	202
6.1.1 引言	202
6.1.2 功能化修饰	202
6.1.3 生物学应用	205
6.1.4 碳纳米管的毒性	217
6.2 石墨烯在生物学中的应用	218
6.2.1 引言	218
6.2.2 功能化修饰	219
6.2.3 生物学应用	222
6.2.4 毒性研究	236
参考文献	238

# 第 1 章 富勒烯和 C<sub>60</sub>

## 1.1 富 勒 烯

富勒烯(C<sub>n</sub>)的发现仅有 30 余年,但因其独特的结构、物理和化学性质,在纳米传感器<sup>[1]</sup>、抗氧化剂<sup>[2]</sup>、建筑材料和太阳能电池<sup>[3]</sup>等方面具有极大的发展潜力,而且,富勒烯进一步功能化后在生命科学、材料科学和纳米技术等方面也具有广阔的应用前景,受到了全球广泛关注。富勒烯是继石墨和金刚石之后,发现的第三种碳同素异形体,也是笼状碳原子簇这一类物质的总称,包括洋葱状富勒烯、C<sub>60</sub>和 C<sub>70</sub>分子等。

### 1.1.1 富勒烯和 C<sub>60</sub>简介

在一般情况下,富勒烯是指含 60 个碳原子的 C<sub>60</sub>分子。1985 年,英国 Kroto 教授、美国 Smalley 和 Curl 教授在探索星际空间中碳尘埃的形成过程中,对石墨进行激光蒸发时,发现了非常稳定的富勒烯 C<sub>60</sub>集群<sup>[4]</sup>。富勒烯是全部由碳元素组成的球状分子,富勒烯的出现打开了纳米级碳同素异形体的新大门,以前人们熟知的碳同素异形体主要是金刚石和石墨。随后,更高质量的且结构不同的富勒烯被 Kikuchi 等<sup>[5]</sup>发现,如 C<sub>70</sub>、C<sub>76</sub>、C<sub>78</sub>和 C<sub>80</sub>。迄今,C<sub>60</sub>依然是研究最为广泛的一类富勒烯,这是因为 C<sub>60</sub>是已知的最小纳米稳定结构,且是介于分子与纳米材料边缘的一类物质<sup>[6]</sup>。

### 1.1.2 C<sub>60</sub>的结构

20+2n 个碳原子的富勒烯具有 n 个六边形,而五边形的数量则是由闭合富勒烯的形状决定的。每个 C<sub>60</sub>分子包含 60 个 sp<sup>2</sup>杂化碳原子形成的三十二面体,其中含有十二个五边形和二十个六边形。C<sub>60</sub>是闭合空心球形结构,具有完美的球形对称性,C<sub>60</sub>也是最小的能满足“孤立五角规则”的富勒烯,因为外表酷似足球,也被称为足球烯或巴基球<sup>[7]</sup>。C<sub>60</sub>被看作是零维纳米管,其范德瓦耳斯直径约为 1.01 nm,核与核之间的直径为 0.71 nm<sup>[7]</sup>,这意味着其在三维上的长度一般都不超过 1 nm。另外较常见的富勒烯是 C<sub>70</sub>,而 C<sub>72</sub>、C<sub>76</sub>和 C<sub>84</sub>富勒烯,甚至多达 100 个碳原子的富勒烯也已有报道。富勒烯中所有碳原子都是 sp<sup>2</sup>杂化,但碳原子的排列不是在平面上,而是像金字塔般堆积而成的,在 sp<sup>2</sup>杂化碳上面存在着“伪”-sp<sup>3</sup>-杂化,因此,C<sub>60</sub>和其他较大的富勒烯可以看作是 sp<sup>2</sup>和 sp<sup>3</sup>之间的纳米同素

异形体。在  $C_{60}$  中，五边形(有时是七边形)的存在是必需的，它使富勒烯产生了曲率，防止富勒烯的平面化，同时也影响着笼的开闭。通过 X 射线衍射图可以确定  $C_{60}$  具有两种不同类型的键，一种为 66 键，是共同连接两个六边形的碳原子，其键长为 1.38 Å；另一种为 56 键，是共同连接五边形和六边形对的碳原子，其键长为 1.45 Å。富勒烯的化学性质类似有机分子，其结构中不含有氢原子但含有双键，按有机化学习惯称之为“烯”，但  $C_{60}$  碳与碳之间的键，并不是单纯的单键或双键，而是类似苯分子中介于单键与双键间的特殊键。

富勒烯的结构独特，其形成机理至今仍然是研究热点。最古老的是“自下而上”的理论，其中碳笼是由原子和原子互相堆叠而成的。第二个是“自上而下”的理论，表明富勒烯形成时，更大的结构分解成了所需要的富勒烯部分。经过长期探索，“自上而下”理论略占优势。研究人员发现，从更大的结构得到不对称的富勒烯，似乎更容易变成稳定的富勒烯<sup>[8]</sup>。

### 1.1.3 $C_{60}$ 的基本性能

在高温和高压下， $C_{60}$  非常稳定，尽管由于分子特性和尺寸限制，纯  $C_{60}$  缺乏其他碳纳米结构材料的基本属性，如导电性和机械强度，但  $C_{60}$  独特的结构形态，使其成为非常有用的自由基清除剂，这是因为  $C_{60}$  的球形结构和 30 个 C=C 键的电子缺陷，使其很容易拥有各类自由基反应，被人们称为“激进的海绵”，并由此被评估为自由基清除剂，用来保护聚合物免受有害自由基侵袭<sup>[9]</sup>，也可作为化妆品和生物系统中的抗氧化剂<sup>[2]</sup>。为使  $C_{60}$  在生物系统中更有效地应用，应该使  $C_{60}$  外部具有亲水性，例如，将  $C_{60}$  转化为  $C_{60}(OH)_{24}$  等羟基化衍生物。

$C_{60}$  具有缺电子烯烃的典型特征<sup>[9]</sup>，能与亲核试剂发生反应。绝大多数反应物攻击的 6,6 环结，具有较高电子密度。在  $C_{60}$  中掺杂其他原子，如使  $C_{60}$  转变为  $C_{59}NH_5$ ，可应用于储氢。 $C_{60}$  的另一个特性是在能量转换系统的供体-受体单元中作为电子受体，且在电化学还原中，可以还原至 6 个电子<sup>[10]</sup>。这与  $C_{60}$  的高电子亲和性和低重组能有关，由于富勒烯的球形共轭系统，显示出一个特殊的能量水平结构，其分子轨道自旋-自旋偶合常数明显高于苯，甚至比石墨烯更高。单重态和三重态分子之间能量水平的差异低于 0.15 eV。因此，电子从单重态窜跃到三重态异常快速(约 650 ps)，效率高达 96%，光诱导电子转移反应可将具有导电功能的孔混合到供电子矩阵中。通常  $C_{60}$  为受体，而一些经典的材料作为供体，如卟啉、酞菁或四硫富瓦烯。 $C_{60}$  衍生物具有优异的电子接受性能，因此可作为有机光伏组件。[6,6]-苯基- $C_{61}$ -丁酸甲酯是在光伏领域中应用最广的  $C_{60}$  衍生物，在本体异质结光伏电池中， $C_{60}$  与聚合物相结合，具有良好的给电子性能，如聚 3-己基噻吩等<sup>[11]</sup>。

不管是在固态或液态中，富勒烯都具有各种有趣特性，尤其是作为电子受体的特性<sup>[12]</sup>。例如，通过修饰一些供体官能团或金属掺杂，可制备铁磁或超导材料。

此外，富勒烯化学已经日趋成熟。富勒烯和金属富勒烯也已参与到各种生物医学的应用中。金属富勒烯的医疗应用源于笼内的金属原子，由于金属原子被困在一个碳笼子里，它们不与外界反应，因此其副作用在数量和强度上都很低。

富勒烯的另一个性质是可掺杂碱金属，形成超导体。C<sub>60</sub>是具有面心立方晶格(fcc)结构的晶体，具有清晰的四面体和八面体体腔。这些空腔可容纳多种物种，包括碱金属和碱土金属，且掺杂后不会显著改变晶体基本结构。碱金属可进入fcc-C<sub>60</sub>晶体中，形成化学分子式为M<sub>3</sub>C<sub>60</sub>的结构，其中M代表碱金属，在适当低温下具有超导效应。同时，高温下可通过气相扩散或合金掺杂，得到金属掺杂的C<sub>60</sub>。当脆性转变温度( $T_c$ )为18 K时，钾掺杂的C<sub>60</sub>转变成超导体K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>。在C<sub>60</sub>晶格中引入尺寸较大的碱金属，例如，Rb<sub>3</sub>C<sub>60</sub>在低于28 K时为超导体，而Rb<sub>2</sub>CsC<sub>60</sub>的脆性转变温度为33 K<sup>[12]</sup>。这种脆性转变温度( $T_c$ )的改善，源于大尺寸金属原子插入空位，C<sub>60</sub>晶体结构的晶体点阵常数扩大。现已利用紫外、红外光谱、核磁共振波谱、拉曼光谱和质谱等对富勒烯进行表征<sup>[13]</sup>。在某些情况下，尤其是当C<sub>60</sub>与其他碳纳米结构相结合时，可通过可视化显微技术观察到C<sub>60</sub>分子，如高分辨率透射电子显微镜。C<sub>60</sub>碳的核磁共振波谱非常简单，仅在143.2 ppm(1 ppm=10<sup>-6</sup>)时具有共振，这是因为C<sub>60</sub>中所有的碳核都是等效的<sup>[14]</sup>。

### 1. C<sub>60</sub>的物理性质

C<sub>60</sub>是黑色粉末，其相对分子质量约为720，密度为1.68 g/cm<sup>3</sup>。在固相中，C<sub>60</sub>以两种方式存在，一种是作为聚集体，另一种是形成具有面心立方晶格的晶体结构。富勒烯在水溶液中不溶，但在许多有机溶剂中可溶，其中在2.8 mg/mL甲苯和8.0 mg/mL二硫化碳组成的混合溶剂中溶解度最大<sup>[15]</sup>。C<sub>60</sub>的结构相当稳定，当温度高于1000°C时，笼状结构才会被破坏。

### 2. C<sub>60</sub>的光学性质

富勒烯的光学性质由几个因素确定，如分子的尺寸与形态、形成的簇的大小、溶液的性质等。在甲苯溶液中，C<sub>60</sub>呈现出深紫色，C<sub>70</sub>呈现出红色，更大的富勒烯随着其尺寸的增大，颜色从黄色变为绿色。与这些观察一致的是C<sub>60</sub>的紫外-可见吸收光谱图，其在213 nm、257 nm和329 nm处具有强吸收，而在500~700 nm之间，只有弱吸收。C<sub>70</sub>在214 nm、230 nm、378 nm、468 nm和536 nm处显示强峰。吸收带的不同显示出两种富勒烯光电性能间的特性差。

## 1.2 富勒烯和 C<sub>60</sub> 的制备

自然界中只存在少量天然富勒烯，大量富勒烯需要人工合成。传统富勒烯的

合成方法有石墨电弧放电产生的蒸发法、化学气相沉积(CVD)法和燃烧法等。这些方法存在低效和高能耗的缺点,因此,研究新合成方法,提高富勒烯的产量和纯度,是富勒烯科学发展的一个关键因素。

### 1.2.1 通过蒸发碳源合成富勒烯

1990年, Krätschmer 等发展了一种规模化制备方法,生产出以“克”计的富勒烯<sup>[16]</sup>,该方法是在 He 氛围下,对石墨棒电阻蒸发加热得到富勒烯,这是富勒烯研究的一个里程碑。这种方法可以生产 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub>,但产率低于 1%,且需要苛刻的反应条件[温度为 1300℃和压力为 1 kbar(1 bar=1×10<sup>5</sup> Pa)],在生产更大富勒烯如 C<sub>84</sub> 时,产量特别低,且需烦琐的过程来净化样品。且因无法控制反应进程,不可能获得单一富勒烯或特定的异构体。因此,自 Krätschmer 实现宏观尺度生产富勒烯后,对富勒烯合成方法开展了大量的探索,以期提高产量和降低成本。如今,商业规模生产富勒烯的方法有通过高温分解蒸发石墨、无线电频率等离子体、电弧放电等离子体技术等<sup>[17]</sup>。Anctil 等分析了富勒烯生产过程中的经济和环境影响,对富勒烯生产进行优化,量化了所需原料并降低了能耗。C<sub>60</sub> 的合成与分离需要消耗 106.9 GJ/kg 能量,而 2010 年一个美国家庭年平均用电量才 41 GJ,如果加上纯化及功能化富勒烯所需的能量,总能量会增加三倍,这导致富勒烯十分昂贵,因此生产富勒烯的工艺和工程还需不断完善和发展。

### 1.2.2 用模型来揭示富勒烯的形成

一般理论表明,富勒烯形成时,碳源首先被蒸发为最小单元,即碳原子,也可能是碳的二聚体,并在有限压力和温度范围内,经一系列反应,自组装产生富勒烯。然而,用这种简单模型说明富勒烯形成的过程,并不能令人满意。科学家们提出了不同模型来解释富勒烯的形成过程,其中, Goroff 最早发表了富勒烯形成模型<sup>[18]</sup>。

螺旋粒子成核机制是第一个揭示富勒烯形成的理论<sup>[19]</sup>。在这个模型中,螺旋成核过程是从心环烯型的 C<sub>20</sub> 分子开始的,它的结构是由五个六边形围绕一个五边形得到的。这种高活性结构的生长,通常是通过在贝壳上堆积小的碳片段,随后形成鸚鵡螺型的开放性螺旋贝壳。Iijima<sup>[19]</sup>通过高分辨率电子显微镜观察到其他晶胎之间联系不紧密,且不再继续生长,形成了类似螺旋形的烟尘粒子。然而,有证据证明这个假设存在矛盾。此外,根据螺旋模型,富勒烯的形成是在 He 氛围中发生的,需要 10<sup>-4</sup> s,而在实验中得到的结论是富勒烯生成所需时间更短,在 10<sup>-12</sup>~10<sup>-9</sup> s 之间。

1992年, Heath 提出富勒烯形成涉及四个步骤<sup>[20]</sup>。第一步通过蒸发石墨,得到碳原子,然后形成长度达到 C<sub>10</sub> 的碳链;第二步是增长链单环从 C<sub>10</sub> 到 C<sub>20</sub>;第

三步发生三维碳网络的形成和生长；第四步通过闭合壳层机制，生产小富勒烯笼子作为稳定产品，如 C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub> 及更大的富勒烯。1992 年，Wakabayashi 和 Achiba<sup>[21]</sup> 提出了 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub> 的生长机制，认为富勒烯是通过“环堆叠模型”形成的，具体表现在，封闭的笼子是通过没有任何损失的碳原子适量偶数碳环连续叠加成的。他们认为 C<sub>10</sub> 环作为前驱体，是通过两个六边形的八个悬吊的键变形形成的，随后 C<sub>18</sub> 堆满了该分子，并消除了先前的悬空键，形成新键，在后续步骤中，随着悬吊键的减少，C<sub>18</sub>、C<sub>12</sub> 和 C<sub>2</sub> 分子的堆叠，最后形成了 C<sub>60</sub> 笼子。C<sub>70</sub> 和较大富勒烯的形成也类似于这种机制。

富勒烯形成的另一个方案是通过碳簇的退火。这些碳簇链和环粘在一起然后退火，经过两次或三次循环，可以形成含有 34~60 个原子或更大的簇或其他富勒烯。碳簇退火形成富勒烯，可以用两个机制来解释。在第一个机制中，富勒烯的形成发生在一个连续的异构转换过程中；第二个机制涉及集群液状物的结晶。Lozovik 和 Popov 提出了液相碳簇的形成机制<sup>[22]</sup>，然后通过原子和非常小的簇的激发来结晶形成富勒烯。在他们的实验中，Hunter 等发现石墨的激光蒸发生成了 C<sub>60</sub><sup>+</sup> 集群离子，这些只是富勒烯的一小部分，其余的是平面多环多炔环同分异构体的混合物。通过退火，大部分纳米富勒烯 C<sub>60</sub><sup>+</sup> 集群离子转换成完整的富勒烯。

随后，Askhabov 提出富勒烯的形成来自于纳米尺寸平面上的一个中间阶段（或称隐藏阶段）<sup>[23]</sup>称为 Quatarons，是在非平衡条件下生成的。Quatarons 被视为动态结构，并具有特定大小，且不断改变着形式。在物理上，这些只是中间阶段的前期结晶过程，在这个机制中，液体 Quatarons 最早出现在过饱和介质中，归因于最小化的能量，该能量是通过形成 Quatarons，转变为具有固定原子间距离的刚性集群，如富勒烯，但 Quatarons 机制缺乏足够证据，至今仍具争议。

Irlle 等<sup>[24]</sup>以量子化学分子动力学模拟为基础，提出了“收缩巨热”路线 [shrinking hot giant (SHG) road] 解释富勒烯的形成。富勒烯是由巨型富勒烯萎缩得到的。他们认为 SHG 机制主要涉及两个步骤，一是形状增大过程，即从碳蒸气得到巨型富勒烯，其原理类似于 Heath 提出的增长方案，二是形状减小过程，巨型富勒烯通过不可逆 C<sub>2</sub> 消除反应，萎缩形成 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub>，是由巨型富勒烯笼的振动激发、极不规则的形态及含有许多缺陷引起的。Irlle 和同事提出的这种联合机制，同样也解释了在混乱热反应体系中 C<sub>60</sub> 的形成机制。

### 1.2.3 化学合成法

目前，科学家们已经提出了许多化学方法来合成 C<sub>60</sub>，但成功案例不多，一个特别引人注意的方法便是利用两个半径相同的半球进行组装<sup>[25]</sup>。在富勒烯合成过程中，最大的挑战是在碳网中引入曲率或金字塔般的结构。Barth 和 Lawton<sup>[26]</sup>在

制备冠烯(如碗烯和心环烯等)分子时,第一次提出在芳香分子制备中引入曲率,然而由于合成过程复杂,其产率极低,只有 0.04%,因此并没有引起关注,直到 1991 年,Scott 等<sup>[27]</sup>提出了闭环步骤中,采用闪存真空热裂解合成冠烯(碗烯)。该方法随后被改进为三步合成法<sup>[28]</sup>,第一步反应是在萘醌、庚烷-2,4,6-三酮、降冰片二烯之间发生 Knoevenagel-Diels-Alder 反应,得到 7,10-双乙酰茺葱,产率为 70%~75%;第二步是乙酰基转换为带侧链化合物,转化率为 80%~85%;第三步通过 HCl 溶液加热,真空热裂解消除一氯乙烯基链原位上的末端炔,形成碗烯,产率为 35%~40%。Scott 和同事进一步研究了富勒烯的其他片段,并提出这些片段的电子性能与 C<sub>60</sub> 相似,因此有利于 C<sub>60</sub> 的形成。他们研究了在 1200~1300℃ 下高温分解十环烯,得到三萘并苯并菲(C<sub>36</sub>H<sub>12</sub>),同时也获得了双重封闭 C<sub>36</sub>H<sub>14</sub> 烃及单独封闭 C<sub>36</sub>H<sub>16</sub> 烃。研究表明,当热解温度低于 1200~1300℃ 时,不能提供实现十环烯三倍脱氢的必要能量。他们还观察到三萘三亚苯的紫外吸收光谱类似于 C<sub>60</sub>,可归因于相似的 C<sub>60</sub> 片段数量。

Plater<sup>[29,30]</sup>观察到一系列孤立片段,并预测这些片段是构成 C<sub>60</sub> 的构造片,三个主要片段是十环烯(C<sub>36</sub>H<sub>18</sub>)、三苯并十环烯(C<sub>48</sub>H<sub>24</sub>)和三萘并十环烯(C<sub>60</sub>H<sub>30</sub>),它们经过热解可形成 C<sub>60</sub>,其中卤代的片段有益于反应进行。这些多环前驱体经过吸热环偶合反应,可形成富勒烯和富勒烯片段。随后,Ansems 和 Scott<sup>[31]</sup>通过高温分解三氯十环烯来合成三萘并苯并菲,产率接近 30%。研究发现,一旦在芳族体系中引入曲率,无需附加条件便会使材料脱氢并封闭。随后,不同前驱体热分解为带曲率的芳香烃,并获得富勒烯片段<sup>[32]</sup>。

Seiders 和同事<sup>[33]</sup>通过还原偶联介导低价钛合成心环烯,心环烯核通过与 TiCl<sub>3</sub>/LiAlH<sub>4</sub> 还原偶联,并在心环烯内部环化苄基溴化物而形成。Sygula 和 Rabideau<sup>[34]</sup>随后通过脱氢,得到产量为 18% 的混合物,用于合成半侧富勒烯(C<sub>30</sub>H<sub>12</sub>)。通过低价化合态钒代替钛,对溴化十二前驱体发生还原偶联反应,并导致半侧富勒烯的产生,产率为 20%,其缺点是需要很高的稀释技术和 2~4 d 反应时间,此外还需要无水无氧的清洁环境。2000 年,Sygula 和 Rabideau<sup>[35]</sup>以氢氧化钠处理 1,6,7,10-四(二溴甲基),随后还原,碗烯产率为 55%。在第一个过程中,氢氧化钠使二溴对甲基基团去质子化,并形成溴离子,再将碳负离子插入相邻二溴甲基基团的 C—Br 键中,然后消除 HBr。在第二个过程中,四溴心环烯的溴原子形成可通过甲基或三甲基硅的取代,并允许形成新结构。Sygula 等<sup>[36]</sup>采用 Ni 为分子间还原催化剂,合成 1,2-心环烯二羧酸,主要优点是通过简单的方法获得替代的新环烯,核心是替代甲酯基基团。

Geneste 等<sup>[37]</sup>研究了 C<sub>60</sub> 衍生的长片段,发现了九个等距结构,包括异相结构、四个纯手性的结构和四个非手性部分,遗憾的是,他们没有提出一种融合那些碎片并形成 C<sub>60</sub> 分子的方法。Anet 等<sup>[38]</sup>通过两个等长 C<sub>30</sub> 片段的二聚作用,利用碎

片 and 不同分子的重组获得 C<sub>60</sub>。2002 年, Scott 等<sup>[39]</sup>通过热解 C<sub>60</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>3</sub> 得到 C<sub>60</sub>, 在 1100℃ 热解氯化物前驱体, 分子间拼接形成 C<sub>60</sub>。在这个过程中, 没有其他富勒烯生成, 但产率低于 1%, 主要是在如此苛刻条件下, 反应物分子大多数被分解。Kabdulov 等<sup>[40]</sup>在氯或溴存在下, 以 C<sub>60</sub>H<sub>30</sub> 为前驱体, 氟作为自由基启动子, 可有效提高 C<sub>60</sub> 产率。在六氟化前驱体中, 氟原子位于分子边缘, 并随后被消除, 因此引入了曲率, 并有利于热脱氢, 形成 C<sub>60</sub>。在非氟化分子中, 六个氟原子的损失可导致 HF 消除, 也能提高产率。此外, C—F 键的高稳定性减少了前驱体分解, 同时, 由于 F 原子小, 可被引入到最具立体阻碍的位置。

2008 年, Otero 等<sup>[41]</sup>利用 Pt 催化脱氢平面 C<sub>60</sub>H<sub>30</sub> 前驱体, 获得产率接近 100% 的 C<sub>60</sub>。Pt 有利于将前驱体分子固定到表面上并脱氢, 前驱体分子与铂表面的相互作用消除了反应的几何和碰撞因子, 有利于提高产率。在另一个合成反应中, 以 C<sub>57</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub> 为前驱体, 并在 750℃ 下加热, 得到了闭合 C<sub>57</sub>N<sub>3</sub> 三氮杂化富勒烯。此外, Henkelman 等通过计算<sup>[42]</sup>, 提出了 C<sub>60</sub>H<sub>30</sub> 环化的一般途径, 整个过程始于中心键的环化反应, 并产生了接近分子臂的曲率, 有利于后续其他键的形成。不久, Amsharov 等<sup>[43]</sup>报道了一系列取代烃的脱氢反应应用于富勒烯合成, 同时提出了一系列基于自由基的反应步骤, 并探讨了不同自由基启动子的作用。用 Cl 原子和 F 原子作为自由基启动子, 并从甲基和苯基基团的裂解中得到 C—H 键, 重排反应引起自由基形成, 并生成荧蒽。他们还提出了两种不受自由基影响的途径, 在第一条路线中, F 的 HF 消除引起了苯的反应, 并进一步产生荧蒽和苯并芘。在第二条路线中, HF 参与 1,5-消除, 直接导致形成苯并荧蒽。

#### 1.2.4 其他合成方法

Yasuda<sup>[44]</sup>以苯环和乙炔棒为基础合成了四面体前驱体, 这些四面体类似物具有相同的 C<sub>60</sub> 对称性, 可取代杂原子, 导致富勒烯如 C<sub>48</sub>N<sub>12</sub> 的形成, 苯分子中的卤素原子产生的高反应性前驱体和乙炔衍生物是该方法获得成功的基础。Rubin 等<sup>[45]</sup>和 Tobe 等<sup>[46]</sup>各自提出了使用大环球状富碳炔, 通过炔环化反应机理生成 C<sub>60</sub>, 优点是它只涉及键的形成反应, 并避免了代价很高的键的断裂和键的重组过程, 而这两个过程在 C<sub>60</sub> 从碳蒸气形成时是很有可能发生的<sup>[47]</sup>。即使通过激光解吸质谱已经确认这些前驱体中含有许多富勒烯离子, 但通过这个方法制备 C<sub>60</sub> 至今仍未有成功, 这说明前驱体的改组是非常必要的。

在理论研究中, Viñes 和 Görling<sup>[48]</sup>分析了从简单的前驱体制备富勒烯的过程, 如采用金属纳米粒子负载甲烷和乙烯为模板合成富勒烯的可能性。在这种情况下, 富勒烯的形成是通过模板纳米金属颗粒电子形成的, 此外, 该金属颗粒也作为过程中的催化剂。在合成过程中, 也必须满足富勒烯的环境条件, 在金属作用下, 前驱体分子必须完全脱氢, 碳原子和碳化合物必须保留在金属颗粒中。在此基础



上, 发展了另一个方案, 采用 Pt(111) 单晶催化脱氢<sup>[49]</sup>, 在 460~500℃ 之间可使甲烷完全脱氢<sup>[50]</sup>。分子束实验并结合密度泛函计算表明<sup>[51]</sup>, 甲烷脱氢发生在小颗粒 Pt 的边缘和角落, 由于低能量壁垒, 使反应可在较低温度下进行。Viñes 和 Görling<sup>[48]</sup> 计算了 C<sub>60</sub> 中每个碳原子的内聚能, 发现其比少于 200 个原子的石墨烯片层高, 这表明 C<sub>60</sub> 的热力学稳定性优于石墨烯片层。为研究 Pt 纳米颗粒上富勒烯的形成过程, 在 Pt 催化剂上优化了不同的碳结构, 包括分散的碳原子、石墨烯和富勒烯结构。对于低覆盖率, 碳原子被分散在 Pt 粒子表面; 对于中覆盖率, 产生石墨烯状结构; 对于高覆盖率, 碳原子易吸附在富勒烯状的结构上。与其他方法相比, 富勒烯可在更低反应温度下生成, 这是因为当达到脱氢温度时, 碳原子可在纳米颗粒表面扩散。

事实上, C<sub>60</sub> 像其他的有机化合物一样, 很容易在氧化条件下转化为二氧化碳。Chen 等<sup>[52]</sup> 通过可逆反应合成了 C<sub>60</sub>。在 700 K 和 100 MPa 下, 金属锂催化还原二氧化碳, 得到产率为 0.2% 的 C<sub>60</sub>。研究发现, C<sub>60</sub> 产率主要取决于温度和压力, 改变温度和压力, 甚至可产生不同碳产品, 如金刚石、碳纳米管、纳米碳球和无定形碳等。Chen 等<sup>[52]</sup> 证明, 通过上述方法也可合成单一碳基如 CO<sub>2</sub> 阴离子自由基、碳质沥青和甲基自由基等, 并作为中间体参与制备 C<sub>60</sub>。Chuvilin 等<sup>[53]</sup> 提出, 石墨烯在透射电子显微镜实验条件下也可生成 C<sub>60</sub>, 当在 80 keV 电子束轰击下, 石墨烯片层的边缘不断改变, 导致产生 C<sub>60</sub>。富勒烯的化学合成快速发展, 已有多种方法合成 C<sub>60</sub>, 同时发展了多种机制解释 C<sub>60</sub> 的形成, 其中, 完整深刻理解环化过程, 是高效合成富勒烯的关键。有关富勒烯片段作为前驱体分子, 通过二聚作用合成富勒烯的研究也不断深化<sup>[54]</sup>。但总而言之, 要高效合成纯相富勒烯仍有很长的路要走。

## 1.3 富勒烯的分离和纯化

### 1.3.1 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub> 的提取

由石墨电弧放电得到的富勒烯具有很多杂质, 其中大部分为烟灰, 因此需要将 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub> 从烟灰中有效地提取, 目前主要采用萃取法和升华法。

萃取法主要是利用 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub> 可以溶解于非极性溶剂中, 如苯、甲苯、氯仿和 CS<sub>2</sub> 等, 而烟灰中的其他成分却不溶于上述溶剂, 从而将 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub> 从烟灰中提取出来。在甲苯溶液中, C<sub>60</sub> 呈现出深紫色, C<sub>70</sub> 呈现出红色, 因此, C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub> 的苯或甲苯溶液呈现褐色或深红色, 且 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub> 在溶液中的含量越多, 颜色越深。随后, 将上述溶液蒸发, 得到深色 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub> 的粉末结晶。

用升华法提取 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub>, 需注意的是, 为了得到完整性好的晶体, 需要控制扩散速度和加惰性气体保护, 升华室一般都为真空状态或充有惰性气体如氮气或