

富勒烯及金属富勒烯的形成机理

华紫辉^{1,2}, 吴 波^{1,2}, 甘利华³, 李 慧^{4,5}, 王春儒^{1,2}

- (1. 北京分子科学国家研究中心, 中国科学院化学研究所分子纳米结构与纳米技术重点实验室, 北京 100190;
2. 中国科学院大学化学科学学院, 北京 100049; 3. 西南大学化学化工学院, 重庆 400715;
4. 北京福纳康生物技术有限公司, 北京 100085; 5. 赤峰福纳康生物技术有限公司, 内蒙古 赤峰 024000)

摘 要: 富勒烯和金属富勒烯具有独特结构和新奇电子特性, 在生物医药、量子、信息等领域具有巨大的应用潜力。然而, 如何提高产量是金属富勒烯走向实际应用的一个必须解决的关键技术难题。要高产量、高选择性的合成金属富勒烯, 弄清形成机理、开发新的合成方法是必由之路。本工作聚焦于全面剖析富勒烯和金属富勒烯的形成机理, 为突破其产能瓶颈探明道路。一方面, 利用密度泛函理论计算和分子动力学模拟富勒烯的形成过程, 指导优化富勒烯的合成条件。另一方面, 精确控制金属富勒烯合成的惰性气体压力、电弧区组分以及原料组成等条件, 制备了一系列具有特定结构和功能的金属富勒烯, 发展了金属富勒烯的高效制备策略。最后, 还探究了金属富勒烯形成后的保护方法, 并取得了一定成效, 为将来金属富勒烯的产业化奠定了坚实基础。

关键词: 富勒烯; 金属富勒烯; 形成机理; 密度泛函理论; 分子动力学模拟
中图分类号: TB383 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)02-0323-09
网络出版时间: 2022-11-02



Formation Mechanism of Fullerenes and Metallofullerenes

HUA Zihui^{1,2}, WU Bo^{1,2}, GAN Lihua³, LI Hui^{4,5}, WANG Chunru^{1,2}

- (1. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Molecular Nanostructure and Nanotechnology, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. School of Chemical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China; 4. Beijing Fullcan Biotechnology Co. Ltd, Beijing 100085, China; 5. Chifeng Fullcan Biotechnology Co., Ltd, Chifeng 024000, Inner Mongolia, China)

Abstract: Fullerenes and metallofullerenes have unique structure and novel electronic characteristics, which have great application potential in biomedicine, quantum and information fields. However, how to increase the yields of metallofullerenes is a key technical problem that must be solved for practical application. In order to synthesize metallofullerenes with high yields and selectivity, it is necessary to understand the formation mechanism and develop new synthesis methods. Our research focuses on the comprehensive analysis of the formation mechanism of fullerenes and metallofullerenes in order to find a way to break through the bottleneck of their productivity. On the one hand, the formation process of fullerenes was simulated by density functional theory and molecular dynamics, which directed the optimization of the synthesis conditions of fullerenes. On the other hand, a series of metallofullerenes with specific structures and functions were prepared by accurately controlling the inert gas pressure, arc gas composition and raw material composition of metallofullerenes, and the efficient preparation strategy of metallofullerenes was developed. Finally, we also explored the protection methods after the formation of metallofullerenes, and achieved certain results, laying a solid foundation for the industrialization of metallofullerenes in the future.

Keywords: fullerenes; metallofullerenes; formation mechanism; density functional theory; molecular dynamics simulation

收稿日期: 2022-06-27。 修订日期: 2022-07-18。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51832008)。

第一作者: 华紫辉(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 吴 波(1988—), 女, 博士, 副研究员;

王春儒(1965—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2022-06-27. Revised date: 2022-07-18.

First author: HUA Zihui (1997—), male, Master candidate.

E-mail: huazihui21@mails.ucas.ac.cn

Correspondent author: WU Bo (1988—), female, Ph.D., Associate Professor;

WANG Chunru (1965—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zkywubo@iccas.ac.cn; crwang@iccas.ac.cn

富勒烯和金属富勒烯具有独特的结构、新奇的性质和重要的应用价值,受到科学家们的广泛关注和持续研究^[1–3]。金属富勒烯的特性由富勒烯碳笼和内嵌原子或团簇共同决定,其具有特殊的三维空间结构和优异的电子特性^[4–5],在光伏器件^[6–7]和量子存储^[8]等领域具有广阔的应用前景。然而,目前制备富勒烯的条件十分苛刻,需要特殊的装置在高温、低压氦气条件下进行,而且产率较低,难以分离和纯化,严重限制了金属富勒烯的应用。因此,必须开发新的合成方法和分离技术,提高金属富勒烯的产量和选择性。

研究富勒烯和金属富勒烯的形成机理是富勒烯科学发展的必然要求。目前,关于金属富勒烯的形成机理研究,已经取得了一定的进展,主要包括 Endo–Kroto 机理、Stone–Wales 旋转和团簇效应。Endo–Kroto 机理是指碳笼的增减是在富勒烯或准富勒烯结构基础上插入或挤出碳原子而实现的,能合理解释富勒烯的增长/退化问题,但是无法解释插入/挤出 C_2 过程的高能垒、插入/挤出 C_2 的位置选择性问题。Stone–Wales 旋转是指金属富勒烯笼上碳碳键旋转而异构化为能量最低或较低的异构体,同样也无法解释高能垒下的快速旋转现象和 C_2 的旋转位置选择性问题。团簇效应是指金属原子或金属团簇在金属富勒烯的形成上发挥了重要作用,不过尚不清楚具体的机制^[9]。

目前,本课题组采用实验和理论结合的方法,在富勒烯和金属富勒烯形成机理的研究中取得了一系列的研究成果和进展。基于密度泛函理论和反应力场分子动力学模拟了碳的各种形态在高温下的演化规律,考察了碳原子或团簇的成核过程对富勒烯和金属富勒烯形成的影响,并在理论的指导下制备了具有特定碳笼结构的富勒烯。同时,阐明了掺杂对金属富勒烯的产率变化规律和关键影响因素,发展了金属氮化物内嵌富勒烯及多功能金属富勒烯的选择性高效制备策略。进一步明确了富勒烯和金属富勒烯的形成机理,为开发高产率、高选择性的金属富勒烯合成方法奠定了基础。

1 富勒烯的形成机理

1.1 富勒烯形成过程的理论研究

目前对于富勒烯的形成,主要有 3 种观点:“自下而上”模式、“自上而下”模式以及“先上后下”模式。“自下而上”生长是指富勒烯由碳原子或 C_2 、 C_3 等小片段聚合而成,同位素示踪实验证实了这一

观点;“自上而下”生长是指石墨层经过键的断裂和碳原子的解离翻卷形成富勒烯的过程,通过透射电子显微技术观察并验证了这一过程;“先上后下”是指碳原子或 C_2 、 C_3 等小片段先聚合形成巨富勒烯,巨富勒烯高温缩合形成富勒烯的过程,这是一种混合模型,在巨富勒烯光解实验中得到了验证。然而,由于富勒烯形成过程迅速,并且需要高温的条件,中间体结构难以观测,这 3 种假设的提出都只是观察了初始和最终结构,因此富勒烯的形成机理始终没有定论。原子尺度的模拟是理解其形成机理的关键,在本项工作中,采用密度泛函理论方法(DFT)和反应力场分子动力学模拟对富勒烯的形成机理进行了理论研究。

1.1.1 结构构造和 DFT 计算 本课题组研究了小尺寸碳笼结构的稳定性以及结构之间的演化关系^[10]。在富勒烯形成机理的假设中,小尺寸碳笼是“自下而上”模型的起点也是“自上而下”模型的终点,研究其稳定性及演化规律有利于揭示富勒烯形成的机理。由此,开发了新的坐标生成程序,生成了由三角形、四边形、五边形和六边形构成的从 C_4 – C_{30} 所有可能的笼状分子。然后,利用 DFT 在 B3LYP/6-31G*水平上对所有的 491 个结构进行稳定性计算,并研究结构之间的可能演化关系。

计算结果表明, $C_n(n=4\sim14)$ 笼状结构完全由三角形、四边形和五边形组成,具有高度的不稳定性,将不会在放电或激光条件下形成,也不太可能插入 C_2 实现碳笼的增长,不是形成富勒烯的中间体。根据多面体欧拉定理,能量最有利的笼状构型含有的四边形数量最少,随着尺寸的增加,笼状结构的稳定性增加。从 C_{16} 到 C_{30} , 能量最优笼状结构可以通过 C_2 的直接插入或挤出实现相互转化,不存在重排过程。然而,富勒烯的形成过程十分复杂,不仅有热力学因素也有动力学因素。研究表明小尺寸碳笼分子间存在结构连接关系,可以合理地解释实验观察到的富勒烯烟尘中包含多种富勒烯物种的现象,为全面解释富勒烯和金属富勒烯的形成机理推进了一步。

此外,还研究了平面或碗状结构。结果显示,小尺寸的平面结构的稳定性高于笼状结构。而且在 C_{20} – C_{30} 范围内,平面、碗状和笼状结构之间存在竞争(见图 1),并随着尺寸的增大,出现从平面向碗状、笼状过渡的趋势。这一计算结果,从理论层面验证了添加平面芳香族分子有利于富勒烯的形成,指导了进一步的实验进程。

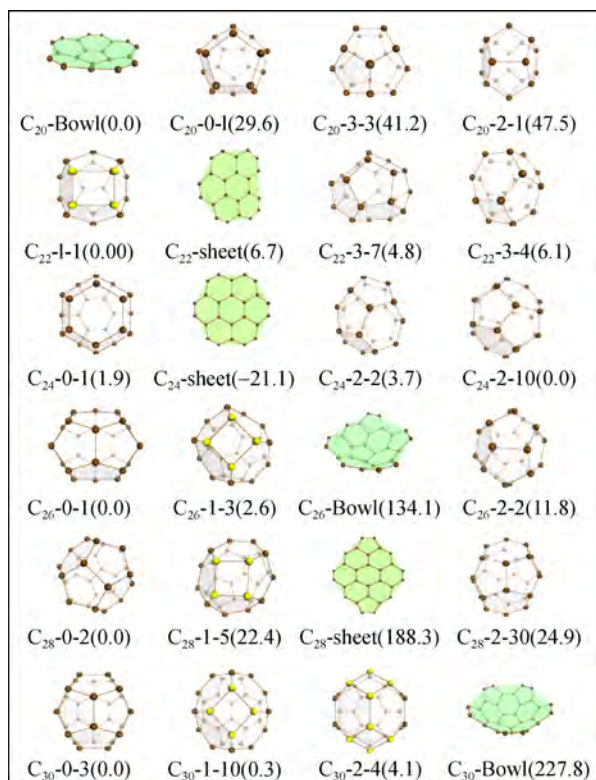


图 1 在 B3LYP/6-31G* 水平上, C_n ($n=20\sim30$) 3 种可能的笼状异构体和一种碗状/片状的结构和能量^[10]

Fig. 1 Three favored cage isomers and one bowl/sheet isomer for each C_n ($n=20\sim30$) at the B3LYP/6-31G* level^[10]

1.1.2 反应力场分子动力学模拟 ReaxFF 反应力场是目前最常用的一种基于键级的力场。DFT 计算精度高, 但是计算成本较高, 不适用于研究大量原子或分子参与的复杂反应体系。相比于 DFT, 分子动力学模拟可以研究大量原子或分子的体系, 计算时间短, 但计算精度相对低。将反应力场和分子动力学模拟结合, 不仅大大节省了计算时间, 而且由于反应力场的参数源于 DFT 参数的拟合, 计算精度也大大增加, 是一种理想的研究富勒烯形成机理的方法。

本课题组通过反应力场分子动力学模拟研究了 12 种碳原子簇在高温下的演化过程^[11]。12 种小碳团簇 C_n ($n=1\sim7$) 包括线性和环形, 所有体系包含 1000 个原子。模拟表明, 低温条件下反应太慢, 但在过高温下, 无法形成富勒烯分子, 而是形成单层或多层石墨烯。在 3500 K 左右, 12 种小碳团簇都能形成富勒烯, 但反应模式有所不同。结果还显示, 在富勒烯的形成过程中, 需要一定的温度梯度, 否则富勒烯会不断长大而形成碳纳米管。

此外, 对 12 种碳原子簇在皮秒尺度内进行了物种分析。结果发现, 初始分子并非直接组装形成富

勒烯, 而是线性初始结构自环化、环形初始结构环收缩重新排列形成更小的笼状结构。然后, 其中的 1 个笼状结构作为核不断吸收周围的小碳碎片, 实现尺寸的增长。碳笼的形成过程也并非单调增长而是时有破损, 整体不断上升的过程。在全部 12 种碳原子簇的模拟过程中, 都存在 C_2 的生成, 并随时间的推移而减少, 表明 C_2 是形成富勒烯分子的必要反应中间体。本次模拟实验丰富和发展了富勒烯和金属富勒烯的“自下而上”形成机理, 为统一富勒烯和金属富勒烯形成机理的三大假说迈进了一步。

1.2 富勒烯形成机理的实验探索

目前利用传统的电弧放电法制备富勒烯的产率相对较低(产量最丰富的 C_{60} 产率在 5% 左右, 金属富勒烯产率不足 0.3%), 高效合成特定碳笼构型富勒烯的方法还需要进一步探索和完善。在电弧放电过程中, 富勒烯生成过程极短, 合成需要 4000 K 左右的高温, 因此直接、原位地在电弧区监测富勒烯的形成过程难度很大。本课题组拓展了传统的电弧放电法, 在高温弧区把石墨棒离子化合成富勒烯的方法, 在特定尺寸和碳笼结构富勒烯的选择性高产率制备技术上取得突破^[12]。

从产率最高的 C_{60} 和 C_{70} 结构入手, 对比 C_{60} 和 C_{70} 的碳笼结构中五元环与六元环连接方式导致的结构差异, 在电弧放电法合成富勒烯的过程中加入碳笼上存在或相似的稠环芳烃片段(芴、蒽、菲、芘、花), 通过比较 C_{60} 的相对产率在添加 C_{60} 结构中能够找到的基块片段芴和菲与在其他在 C_{60} 结构中没有直接存在的基块片段(蒽, 芘, 花)的变化, 发现 C_{60} 的平均相对产率均提高了 2 倍左右, 表明 C_{60} 的形成是通过碎片自组装的过程(见图 2)。同时, 基于 C_{60} 的平均相对产率在氢的浓度为 2% 左右时达到最大; 进一步提高氢的含量, 富勒烯产率下降, 揭示出稠环芳烃引入的氢元素与 C_{60} 产率的关系。

相比于 C_{60} , 芳香烃分子对大富勒烯 [C_{2m} ($m=35, 38, 39$)] 的影响有所不同。蒽和菲作为 C_{76} 的构筑基块, 添加 35% 的蒽, C_{76} 相对产率提高到 3.12 倍, C_{78-II} 相对产率提高 3 倍以上; 添加 35% 花, C_{78} 相对产率提高到 4.28 倍。对于 C_{2m} ($m\geq35$) 富勒烯产率额外的提升是由于优势基块拼接组装, 为选择性制备富勒烯提供了一种新方法。

基于实验结果和理论计算, 总结出影响 C_{2m} ($m=35, 38, 39$) 富勒烯形成的稠环芳烃基块前驱体的 4 个特征, 即前驱体形成的可能性、前驱体的稳定性、前驱体的弯曲能力以及最大富勒烯前驱体

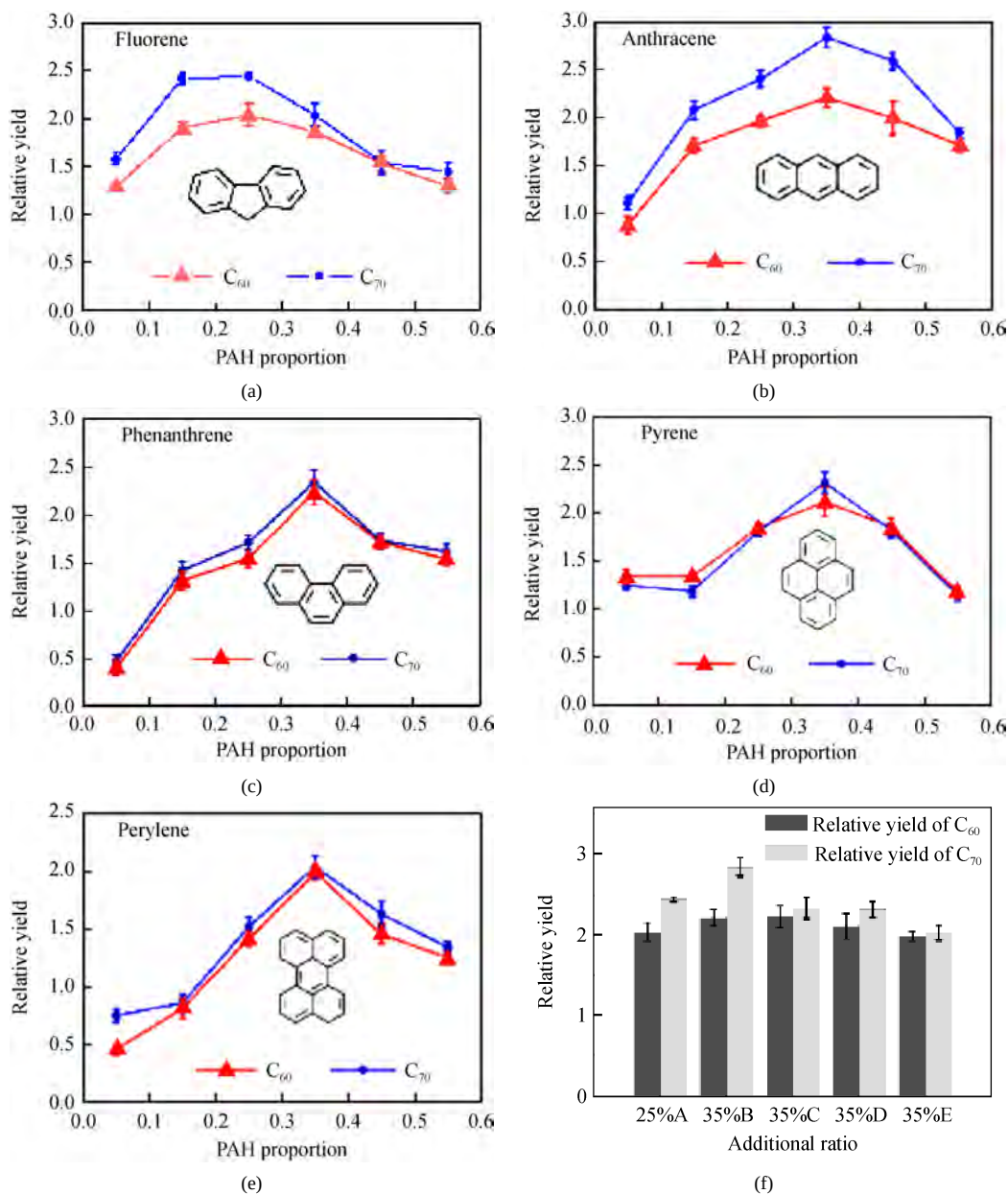


图2 加入(a)芴(b)蒽(c)菲(d)苝(e)苣的 C_{60} 和 C_{70} 相对产率,^[12] (f) C_{60} 和 C_{70} 在不同多环芳烃最佳配比下的相对产率图^[12]
Fig. 2 Relative yield of C_{60} and C_{70} with adding (a) fluorene, (b) anthracene, (c) phenanthrene, (d) pyrene, (e) perylene.^[12] (f) is the diagram for the relative yield of C_{60} and C_{70} with the optimal proportion of different PAHs^[12]

的贡献度。首先,在多环芳烃基块的组合中,由于成键位置的不同,可以得到不同的低聚物,前驱体出现的概率取决于其结构,这是影响基块拼接机制的关键因素。其次,低能量的稳定前驱体是热力学允许的,将会大量存在。这就是说,在基块拼接的过程中,六元环的路径应尽可能多。五元环路径和单键的连接是高能量过程,应该尽可能的少。再次,产生的前体应该能够弯曲形成富勒烯,有足够的五元环结构,闭环过程中可以提升材料曲率。最后,稠环芳烃基块不经过重构能形成最大的目标富勒烯前体,碳原子数最多的最大前体除以碳原子数就是

贡献值,应该最大。

基于 $C_{2m}(m=35, 38, 39)$ 富勒烯稠环芳烃基块前驱体的 4 个特征,推断了多环芳烃对 $C_{2n}(n \geq 42)$ 富勒烯形成的影响,并提出了大富勒烯形成可能的基块拼接机制。本项工作在制备特定碳笼结构的富勒烯上取得了技术上的突破,为富勒烯功能特性研究及产业化应用奠定了坚实的基础。

2 金属富勒烯的合成

大规模合成金属富勒烯最常用的是直流电弧放电法,使用金属氧化物(金属)/石墨复合棒作为阳极。

首先对复合棒进行高温预处理(高于 3000 K), 在高温下, 复合棒中可以产生各种金属碳化物, 这些金属碳化物的产生对于高效合成内嵌金属富勒烯至关重要, 因为在复合棒内均匀分散的金属原子和离子给予了内嵌金属富勒烯更高的产率。使用 50~200 Torr 的 He 气作为冷却气, 在直流电火花下气化碳棒, 然后将产生的烟灰收集做进一步处理。

合成内嵌金属富勒烯时, 选取合适的电弧条件(复合棒的尺寸、直流电流、2 个电极的电弧间隙等)以及反应温度、电弧区气体组分与压力以及原料组成等, 不仅可制备具有特定功能的新型金属富勒烯, 还能实现高产率、高选择性金属富勒烯的合成。我们探究了金属富勒烯形成过程中反应温度、金属原子或团簇、电弧区气体原子等的协同或制约机制, 阐明了金属富勒烯的形成机理以及优化了金属富勒烯的合成方案。

2.1 电弧区组分

2.1.1 He 气压力

目前, 碳纳米管的合成通常伴有难以分离的混合物, 限制了碳纳米管在高性能纳米线上的实际应用。富勒烯具有确定的分子式和精简的结构, 但传统的球形富勒烯不符合纳米线要求的长径比。因此, 由碳纳米管段和富勒烯笼盖组成的富勒烯管成为了理想的选择。富勒烯管不仅具有明确的分子结构, 可以重复制备, 还具有良好的可溶性, 无需化学修饰。富勒烯笼的发现开创了碳纳米材料的新时代, 而合成金属富勒管关键在于金属富勒烯, 二者存在结构上相关性(见图 3)。金属富勒烯切分为 2 个富勒烯帽(Cap1 和 Cap2), Cap1 旋转一定角度形成 Cap1', 两者之间插入具有 20 个碳原子的“之”字型结构组装形成金属富勒管。文献中研究了 He 气压力对金属富勒烯形成的影响^[13]。

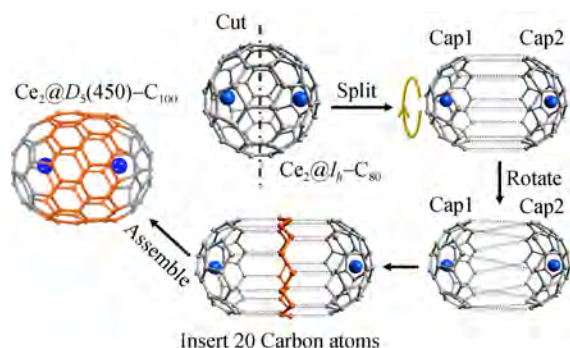


图 3 金属富勒管 $Ce_2@D_5(450)-C_{100}$ 与金属富勒烯 $Ce_2@I_h-C_{80}$ 的结构相关性^[13]

Fig. 3 Structural relationship between spherical $Ce_2@I_h-C_{80}$ and tubular $Ce_2@D_5(450)-C_{100}$ ^[13]

在不同氦气压力下进行了 Ce 基金属富勒烯的合成实验, 并对比了在不同 He 压力下 Ce 基金属富勒烯的吸收峰强度。结果发现, 金属富勒烯产率随氦气压力的增加先升高后降低, 在 125 Torr 的氦气压力下产率达到最高。当氦气压力较小时, 金属原子和碳团簇之间无法形成有效的碰撞, 产率较低; 而氦气压力过大时, 活性碳团簇将快速沉积形成碳纳米管或其他的稳定石墨碎片, 无法形成富勒烯的结构, 导致产率大大降低。本实验探究了氦气压力对金属富勒烯的合成影响, 为今后设计合成新型内嵌金属富勒烯的方法提供了参考。

2.1.2 N 原子浓度

金属氮化物富勒烯是金属富勒烯的一个重要家族, 它作为模板构建了很多成员^[14-15]。然而, 如何提高金属氮化物富勒烯的产率仍然是研究人员亟待解决的问题, 添加氮源不失为一种提高金属氮化物内嵌富勒烯产率的方法, 常用的氮源主要包括氨气、氰化钙、尿素和铵盐等^[16-17]。这些氮源的添加能有效提高 $Sc_3N@C_{80}$ 的产率和选择性, 然而对于其他的 $M_3N@C_{80}$, 尚未发现通用的氮源可用于提高产率。此外, 以上这些氮源的引入还会降低空富勒烯的产率, 影响经济效应。因此, 本课题组开发了 1 种新型的金属氮化物 ZrN 用于提高 $M_3N@C_{80}$ 的产率^[18]。

采用 ZrN 作为电弧放电法制备 $M_3N@C_{80}$ ($M=Sc, Y, Gd$) 的氮源。与传统氮气氮源相比, 采用 ZrN 作氮源能显著提高金属氮化物内嵌富勒烯的产率。其中, $Sc_3N@C_{80}$ 的产率较氮气提高了 1 倍以上, 对其他 $M_3N@C_{80}$ ($M=Y, Gd$) 的产率也有不同程度的提升。值得注意的是, ZrN 作为氮源不会抑制空心富勒烯的产率(见图 4)。此外, ZrN 不仅是金属氮化物富勒烯的通用氮源, 也是氮杂金属富勒烯的高效氮源。分析表明, ZrN 提高金属氮化物内嵌富勒烯的原因在于 ZrN 的分解温度较高, 接近富勒烯的合成温度, ZrN 会和石墨与稀土金属一同在高温电弧区原子化, 原位生成 N 原子, 从而极大地提高电弧区的氮原子浓度, 进而更高效地形成金属氮化物团簇。

为探明金属元素 Zr 对金属富勒烯 $M_3N@C_{80}$ 合成的影响, 采用 ZrC 代替 ZrN 作为添加剂填充到空心碳棒中, 并按照相同实验环境进行实验。发现随着 ZrC 添加量的增加, 金属富勒烯的产率不但没有增加, 反而有所下降。这是因为金属元素 Zr 没有催化作用, 过多的 Zr 反而会作为杂质影响金属氮化物富勒烯的生成。

这种新型氮源用于合成金属氮化物富勒烯, 有

效提高了金属富勒烯的产率, 为后续新型高效氮源的发现指明了方向, 为高产率、高选择性地合成金属富勒烯奠定了基础。

2.1.3 气体组分 在常规的电弧放电法合成金属富勒烯过程中的惰性气氛中加入了氢气, 在氢气、氮气和氢气氛围下成功合成了 $\text{Sc}_4\text{CNH}@C_{80}$ 分子 (见图 5)^[19]。

红外光谱和拉曼光谱数据证实了 C_{80} 碳笼和内部 Sc_4CNH 团簇的存在, 理论计算表明其结构

为 $(\text{CN})^{5-}(\text{Sc}^{3+})_4\text{H}^-\text{@}(I_h-C_{80})^{6-}$, 本工作发现了具有多种键合类型(包括金属碳化物、金属氮化物、金属氢化物)的团簇结构, 并且将活性氢负离子以金属氢化物的形式稳定在富勒烯碳笼中。以上结果表明, 电弧区气体氛围对新型富勒烯的开发具有重要意义, 通过调节电弧区的气体组分, 可以获得不同性质的复杂结构金属富勒烯, 为深入了解金属富勒烯组成、结构与性质的关系奠定了基础^[20–21]。

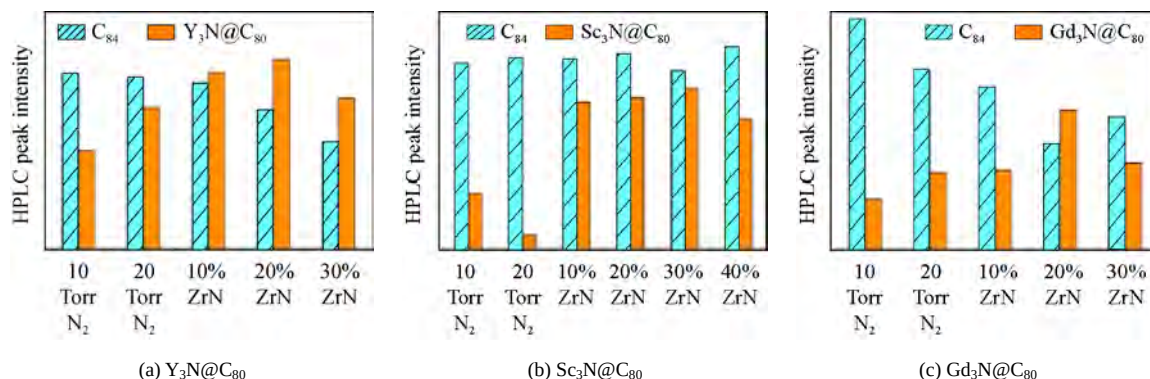


图 4 氮源种类和剂量对 $M_3N@C_{80}$ ($M=Y, Sc, Gd$) 高效液相色谱 (HPLC) 强度的影响对比^[18]

Fig. 4 Comparison of high performance liquid chromatography (HPLC) signal intensity of $M_3N@C_{80}$ ($M=Y, Sc, Gd$) obtained from different nitrogen source and additive dosage^[18]

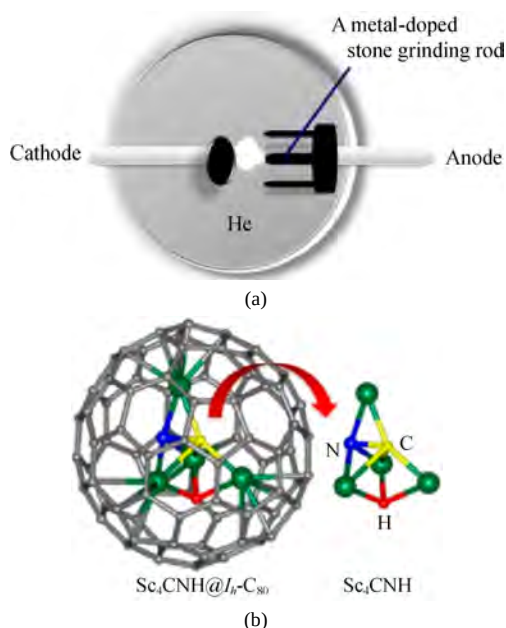


图 5 (a) 电弧放电合成法; (b) 金属富勒烯 $\text{Sc}_4\text{CNH}@C_{80}$ 结构示意图^[19]

Fig. 5 (a) Krätchmer-Huffman arc-discharge method; (b) Schematic structure of the $\text{Sc}_4\text{CNH}@C_{80}$ ^[19]

2.2 原料组分

金属富勒烯具有丰富的光电磁性质, 具有 $4f$ 孤对电子的稀土金属元素表现出很强的磁各向异性,

是单分子磁体(SMM)的理想材料, 在量子计算和信息存储方面具有潜在的应用^[22–24]。

金属富勒烯的磁性来源于 2 个方面: 一类是由一个未成对电子带来的顺磁性; 另一类则是由多个未成对 f 电子带来的磁性。内嵌金属富勒烯具有多变的电子结构, 碳笼和内嵌金属发生电荷转移和重组, 当金属富勒烯分子轨道上具有 1 个未成对电子, 分子将具有顺磁性。未成对电子既可以分布在碳笼上, 也可以分布在内嵌团簇上。当富勒烯内嵌含有多个未成对 f 电子的镧系金属时, 所形成的金属富勒烯也表现出顺磁性, 低温下甚至具有磁滞现象。

研究表明, Er 类金属富勒烯具有近红外发光的特性, 而 C_{80} 富勒烯笼能将多种金属元素包含在内。因此, 将发光金属和另一磁性金属集成在富勒烯笼内可以得到具有发光特性的 SMM。我们基于内嵌团簇和碳笼选择性之间的关系, 优化了合成方案, 制备了具有光磁双功能特性的金属富勒烯 $\text{DyErScN}@C_{80}$, 并探究了原料组分对其产率的影响^[25]。

采用电弧放电法, 优化合成条件, 按照 Er/Ni: Dy/Ni: Sc/Ni=1:3:1 的摩尔比, 将混合金属合金粉末与石墨碳粉以 3:1 的质量比混合均匀并填充到空心的石墨碳棒, 得到了新型金属富勒烯 $\text{DyErScN}@C_{80}$

(见图 6)。采用 X-射线单晶衍射、质谱、红外和电化学等一系列表征手段, 确定了 $\text{DyErScN@I}_h\text{-C}_{80}$ 的分子结构。本实验探索了原料配比对合成新型金属富勒烯的影响, 为设计具有发光和单分子磁性的双功能材料提供了一种新的策略。

随后, 基于原料配比的优化策略, 按照 $\text{Er/Ni:Dy/Ni}=1:1$ 的摩尔比混合研磨成粉末, 之后将粉末和石墨粉以 3:1 的比例混合均匀填充到石墨碳棒中。最终合成了一系列的具有单分子磁体性质和近红外发光的双功能的金属富勒烯如 $\text{DyEr@C}_5\text{-C}_{82}$ 和 $\text{DyEr@C}_{3v}\text{-C}_{82}$ (见图 7)^[26]。磁性分析表明 $\text{DyEr@C}_{3v}\text{-C}_{82}$ 具有磁滞特性, $\text{DyEr@C}_5\text{-C}_{82}$ 则仅具有顺磁性。以上结果表明碳笼结构和金属富勒烯的性质密

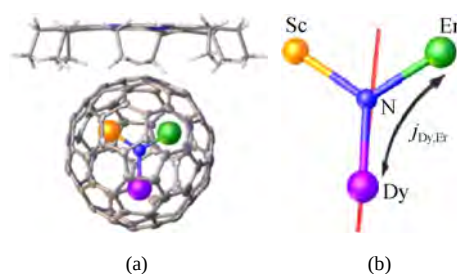


图 6 (a) $\text{DyErScN@I}_h(7)\text{-C}_{80}\cdot\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OEP})$ 结构示意图; (b) DyErScN 团簇结构示意图。红线为 Dy^{3+} 的磁矩, 黑色箭头为 Dy 与 Er 之间的磁交换耦合^[25]

Fig. 6 (a) Structure of $\text{DyErScN@I}_h(7)\text{-C}_{80}\cdot\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OEP})$; (b) Structure of the major DyErScN cluster. Red line denotes magnetic moment of Dy^{3+} , and black arrow denotes the magnetic exchange coupling between Dy and Er^[25]

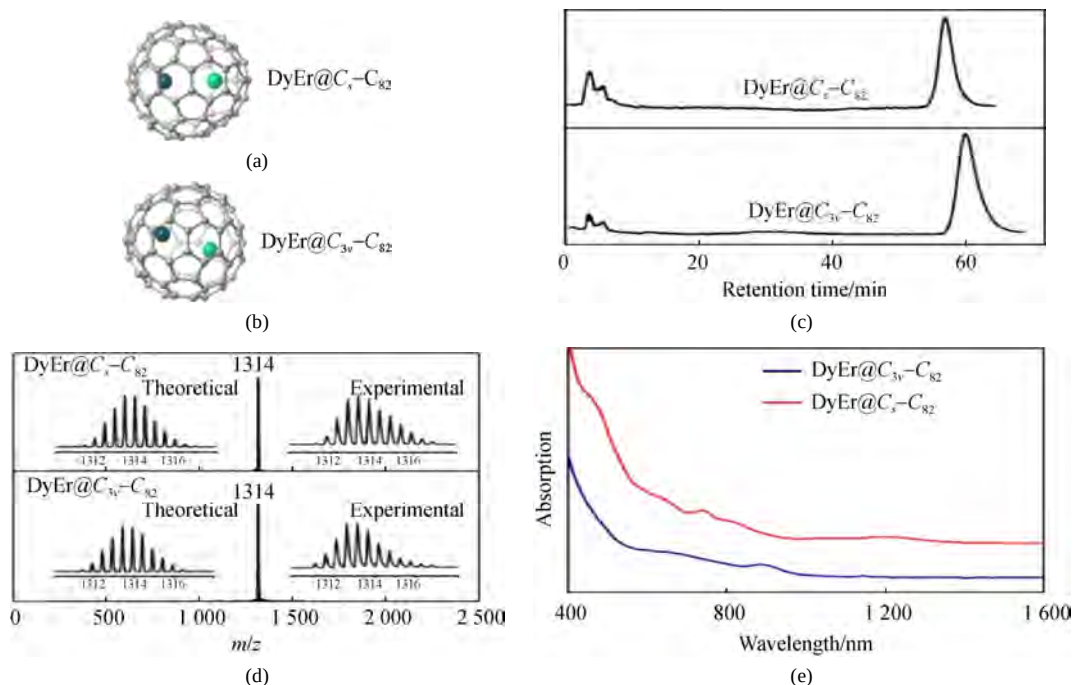


图 7 (a) $\text{DyEr@C}_5\text{-C}_{82}$; (b) $\text{DyEr@C}_{3v}\text{-C}_{82}$ 优化结构; (c) 高效液相色谱; (d) MALDI-TOF 质谱; (e) 紫外-可见-近红外光谱^[26]

Fig. 7 Optimized structures of (a) $\text{DyEr@C}_5\text{-C}_{82}$ and (b) $\text{DyEr@C}_{3v}\text{-C}_{82}$. (c) HPLC chromatograms of two DyEr@C_{82} isomers. (d) MALDI-TOF-MS spectra of two DyEr@C_{82} isomers, and the insets show the isotopic distributions. (e) UV-Vis-NIR absorption spectra of two DyEr@C_{82} isomers in toluene solution^[26]

切相关, 这为目标性质导向的金属富勒烯的合成提供了重要启示。

基于原料配比的优化策略, 采用 $n(\text{Y})/n(\text{Ni}):n(\text{Dy})/n(\text{Ni})=1:3$ 的摩尔比配制, 再将混合金属合金粉末与石墨粉以 3:1 的质量比混合均匀并填充到空心的石墨碳棒中, 合成了具有热活化延迟荧光的单分子磁体 $\text{DyY}_2\text{N@C}_{80}$ (见图 8)^[27]。磁学结果表明, 与传统的 $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}$ 相比, $\text{DyY}_2\text{N@C}_{80}$ 具有更好的 SMM 性能, 并且由于 Y^{3+} 和碳笼的配位, $\text{DyY}_2\text{N@C}_{80}$ 表现出热活化延迟荧光的性质。以上结

果表明, 优化的原料合成条件有助于合成具有光磁双功能的新金属富勒烯, 在量子计算系统和发光器件领域发挥重要作用。

总之, 在金属富勒烯大家族中, 大多数分子都是抗磁性的, 如 $\text{M}_2\text{@C}_{80}$ 、 $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ 等, 较为常见的顺磁性的有内嵌单金属富勒烯 M@C_{82} ($\text{M}=\text{Sc}, \text{Y}$ 等, 镧系金属)。 $\text{M}_3\text{N@C}_{80}$ (M =镧系金属)的有效磁矩小于 3 个游离 M^{3+} 的线性叠加, 这是由于 N^{3-} 的配位场与 M^{3+} 之间的铁磁交换耦合作用导致净磁矩沿着 M-N 轴向, 一般不存在磁滞现象。 $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ 不

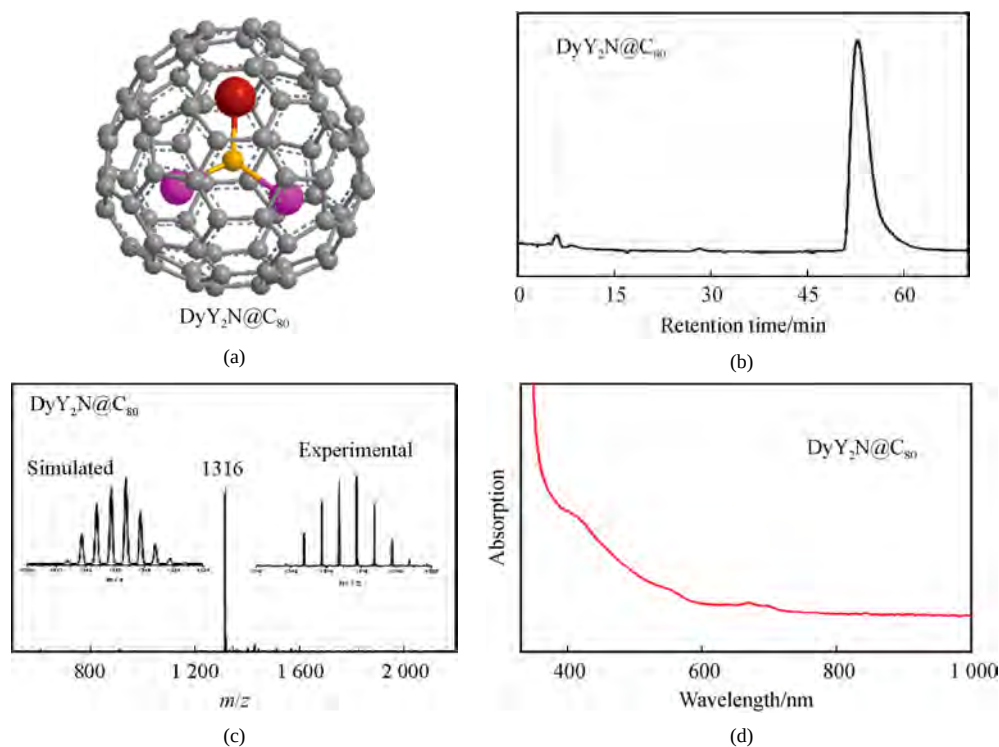


图 8 (a) $\text{DyY}_2\text{N@C}_{80}$ 的结构示意图; (b) 高效液相色谱; (c) MALDI-TOF 质谱; (d) 紫外-可见-近红外光谱^[27]

Fig. 8 (a) Schematic structure of $\text{DyY}_2\text{N@C}_{80}$. (b) HPLC chromatogram of purified $\text{DyY}_2\text{N@C}_{80}$. (c) MALDI-TOF mass spectrum of purified $\text{DyY}_2\text{N@C}_{80}$. Insets show the experimental and simulated isotopic distributions. (d) UV-Vis-NIR absorption spectrum of $\text{DyY}_2\text{N@C}_{80}$ in toluene solution^[27]

存在顺磁性, 但引入镧系金属后, 如 Dy、Ho 等, 在较低温度下, 在零场下出现磁滞现象。在一系列 Dy 基金属富勒烯 $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N@C}_{80}$ ($x=1, 2$) 的磁性质研究中, $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}$ 和 $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$ 均表现出磁滞现象。碳笼的结构也会影响磁滞现象, 在双金属富勒烯发光单分子磁体的研究中, 发现 $\text{DyEr@C}_{3v}\text{-C}_{82}$ 具有磁滞特性, 而 $\text{DyEr@C}_5\text{-C}_{82}$ 则仅具有顺磁性。

3 总结与展望

目前, 本课题组基于密度泛函理论和反应力场分子动力学模拟研究了高温等离子碳碎片组装为富勒烯的过程, 并明晰了温度对富勒烯形成的影响。理论指导实验, 在富勒烯的形成过程中添加多环芳烃, 将富勒烯的产率提高了 2~3 倍。同时, 阐述了反应温度、惰性气体压力、气体组分及原料组分对金属富勒烯影响的机制, 高产率的合成了一系列具有多功能的新型金属富勒烯。

前期研究工作主要集中在金属富勒烯的合成步骤, 下一步的重点是富勒烯形成后, 如何进行有效保护, 从而进一步提高其产率。目前, 现有的电弧放电法合成金属富勒烯主要经过以下步骤: 电弧放电高温烧蚀石墨电极, 形成高温等离子体; 静态 He

气约束等离子体, 在等离子体内形成金属富勒烯; 金属富勒烯自然扩散离开高温区, He 气起冷却作用。该方法得到的富勒烯产率不到 5%, 金属富勒烯产率不到 0.3%。本课题组计划对现有电弧放电技术进行改进, 采用 Ar^+ 枪高温烧蚀, 形成金属富勒烯后使之迅速离开, 并采用 Ar 气冷却。等离子体温度将超过 8000 K, 并且 Ar^+ 经加速后可携带金属富勒烯快速离开, 将有效防止金属富勒烯进一步长大。目前, 该改进方案取得了一定成效。在合成富勒烯的预实验中, 采用 30 kW 功率, 富勒烯的总产率达到了 10% 以上, 其中 C_{60} 含量达到 88%。下一步拟采用流动 Ar 气技术制备金属富勒烯, 并深入研究其形成机理。

预计可将金属富勒烯产能再提高 10~100 倍, 力争为中国国内率先突破金属富勒烯应用产能瓶颈, 实现金属富勒烯的产业化, 从而在生物医药、信息存储以及能源材料等方面发挥巨大作用。

参考文献:

- [1] WANG T, WANG C. Functional metallofullerene materials and their applications in nanomedicine, magnetism, and electronics[J]. Small, 2019, 15(48): 1901522.
- [2] LIU X, CHAI Y, WU B, et al. A novel empirical method for quickly estimating the charge-transfer state of fullerene-donor derivatives[J].

- Phys Chem Chem Phys, 2019, 21(44): 24291–24295.
- [3] NIE M, MENG H, ZHAO C, et al. Crystallographic evidence and spin activation for the Russian-doll-type metallofullerene $\text{Sc}_4\text{C}_2@\text{C}_{80}$ [J]. Chem Commun, 2020, 56(74): 10879–10882.
- [4] MENG H, ZHAO C, NIE M, et al. Changing the hydrophobic MOF pores through encapsulating fullerene C_{60} and metallofullerene $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$ [J]. J Phys Chem C, 2019, 123(10): 6265–6269.
- [5] LI W, WANG C, WANG T. Molecular structures and magnetic properties of endohedral metallofullerenes[J]. Chem Commun, 2021, 57(80): 10317–10326.
- [6] LIU L, LIU X, CHAI Y, et al. Surface modification of TiO_2 nanosheets with fullerene and zinc-phthalocyanine for enhanced photocatalytic reduction under solar-light irradiation[J]. Sci Chin Mater, 2020, 63(11): 2251–2260.
- [7] CHAI Y, LIU X, WU B, et al. *In situ* switching of photoinduced electron transfer direction by regulating the redox state in fullerene-based dyads[J]. J Am Chem Soc, 2020, 142(9): 4411–4418.
- [8] MENG H, CHAI Y, ZHAO C, et al. Covalently bonded two spin centers of paramagnetic metallofullerene dimer[J]. Nano Res, 2021, 14(12): 4658–4663.
- [9] CAI W, CHEN C-H, CHEN N, et al. Fullerenes as nanocontainers that stabilize unique actinide species inside: Structures, formation, and reactivity[J]. Acc Chem Res, 2019, 52(7): 1824–1833.
- [10] GAN L H, WANG C R. The generation, stability, and connectivity of small-sized carbon cages[J]. Int J Quantum Chem, 2021, 121(4): e26462.
- [11] XU H, WU B, GAN L-H. Molecular dynamics simulation of the coalescence behavior of small carbon clusters at high temperature[J]. Chem Phys, 2020, 539: 110931.
- [12] WU B, JIANG L, LUO Y, et al. The effect of the polyaromatic hydrocarbon in the formation of fullerenes[J]. Angew Chem Int Ed, 2020, 132(10): 3970–3975.
- [13] LI W, QU F, LIU L, et al. A Metallofullertube of $\text{Ce}_2@\text{C}_{100}$ with carbon nanotube segment: Synthesis, single-molecule conductance and supramolecular assembly[J]. Angew Chem Int Ed, 2022, 61(15): e202116854.
- [14] ASHMAN C R, HALILOV S. Orientational effects on the electronic structure and polarization in $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ [J]. J Phys Chem A, 2022, 126(10): 1605–1616.
- [15] WEIPPERT J, ULAŞ S, MEYER P P, et al. High-purity $\text{Er}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ films: Morphology, spectroscopic characterization, and thermal stability[J]. Phys Status Solidi B, 2021, 258(5): 2000546.
- [16] JIAO M, ZHANG W, XU Y, et al. Urea as a new and cheap nitrogen source for the synthesis of metal nitride clusterfullerenes: The role of decomposed products on the selectivity of fullerenes[J]. Chem-A Eur J, 2012, 18(9): 2666–2673.
- [17] LIU F, GUAN J, WEI T, et al. A series of inorganic solid nitrogen sources for the synthesis of metal nitride clusterfullerenes: The dependence of production yield on the oxidation state of nitrogen and counter ion[J]. Inorg Chem, 2013, 52(7): 3814–3822.
- [18] LU Y, ZHANG J, ZHAO C, et al. Zirconium nitride as a highly efficient nitrogen source to synthesize the metal nitride clusterfullerenes[J]. Sci Chin Chem, 2021, 64(1): 29–33.
- [19] ZHAO C, TAN K, NIE M, et al. Scandium tetrahedron supported by H anion and CN pentaanion inside fullerene C_{80} [J]. Inorg Chem, 2020, 59(12): 8284–8290.
- [20] ZHAO C, NIE M, MENG H, et al. Synthesis and structural studies of two paramagnetic metallofullerenes with isomeric C_{72} cage[J]. Inorg Chem, 2019, 58(12): 8162–8168.
- [21] ZHAO W-J, XU H, GAN L-H. Structures and properties of metal oxide cluster fullerene $\text{Sc}_2\text{O}_2@\text{C}_{80}$ [J]. Chem Phys, 2019, 523: 179–182.
- [22] ZHAO C, MENG H, NIE M, et al. Supramolecular complexes of C_{80} -based metallofullerenes with [12] cycloparaphenylene nanoring and altered property in a confined space[J]. J Phys Chem C, 2019, 123(19): 12514–12520.
- [23] ZHAO C, LIU F, FENG L, et al. Construction of a double-walled carbon nanoring[J]. Nanoscale, 2021, 13(9): 4880–4886.
- [24] ZHAO C, MENG H, NIE M, et al. Construction of a short metallofullerene-peapod with a spin probe[J]. Chem Commun, 2019, 55(77): 11511–11514.
- [25] NIE M, XIONG J, ZHAO C, et al. Luminescent single-molecule magnet of metallofullerene $\text{DyErScN}@I_h\text{-C}_{80}$ [J]. Nano Res, 2019, 12(7): 1727–1731.
- [26] NIE M, YANG L, ZHAO C, et al. A luminescent single-molecule magnet of dimetallofullerene with cage-dependent properties[J]. Nanoscale, 2019, 11(40): 18612–18618.
- [27] NIE M, LIANG J, ZHAO C, et al. Single-molecule magnet with thermally activated delayed fluorescence based on a metallofullerene integrated by dysprosium and yttrium ions[J]. ACS Nano, 2021, 15(12): 19080–19088.