DOI: 10.11858/gywlxb.20251255

高纯菱方相 C_{60} 聚合物的高温高压合成

来守龙,杨西贵

(郑州大学物理学院河南省金刚石材料与器件重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要: 菱方相 C_{60} 聚合物在二维材料及催化等领域有着重要的应用潜力,然而,高纯度、高质量的菱方相 C_{60} 聚合物制备仍然难以实现。在 650 ℃、6 GPa 的温压条件下成功合成了菱方相 C_{60} 聚合物,利用 X 射线衍射、拉曼光谱、X 射线光电子能谱及球差校正透射电子显微镜等分析手段,确认所合成样品为高纯二维菱方相结构。探究了压力和温度(6～10 GPa、650～800 ℃)对 C_{60} 聚合的影响,明确了菱方相与无序非晶碳簇之间的相变边界。变温拉曼光谱测试结果表明:该菱方相 C_{60} 聚合物在约 350 ℃ 以下保持稳定,超出此温度将发生解聚,恢复为原始面心立方结构 C_{60} 分子。本研究为高质量菱方相 C_{60} 聚合物的合成提供了明确的工艺窗口,为其在功能材料领域的进一步应用奠定了实验基础。

关键词: C_{60}; 高温高压; 菱方相; 聚合; 相变

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

富勒烯 C_{60} 作为碳同素异形体中的代表性分子,因其在超硬材料、二维材料及催化等领域所展现出的重要应用潜力,近年来受到研究界的广泛关注[1−5]。在高压作用下,C_{60} 分子间距显著减小,分子间相互作用增强,导致分子自由转动受阻乃至停止,进而引发取向有序的结构相变。特别是在高温高压条件下,C_{60} 可发生极为丰富的结构转变与聚合行为,成为研究热点之一[1, 4]。在一定的高温高压条件下,C_{60} 分子间的双键可发生断裂,并与相邻分子形成共价键,从而构建多种聚合结构。目前,研究人员已成功制备了 [2+2] 环加成反应形成的二聚体、一维正交相、二维四方相(T)、二维菱方相(R) 以及三维网络结构在内的多种 C_{60} 聚合物[6]。而在更高压力条件下,C_{60} 分子间将出现随机成键行为,最终导致碳笼塌陷并形成非晶碳簇[7]。

在众多 C_{60} 聚合物中,R-C_{60} 聚合物因其独特的结构与性质而备受瞩目。该相一般属于 $R\bar{3}m$ 空间群,C_{60} 分子通过在原始面心立方相的 (111) 晶面上发生 [2+2] 环加成反应,构建出具有六方对称性的高度有序共价网络。该结构具有较高的分子堆积密度和独特的对称性,其特殊成键方式可能导致块体材料在室温下表现出磁性、窄带隙半导体特性以及力学稳定性,因而在下一代半导体器件、自旋电子学与量子材料等领域具有广阔的应用前景[6, 8]。Iwasa 等[9] 最早在 5.0 GPa、773～1 073 K 条件下成功合成了该结构;随后,Blank 等[10] 在 6.5～7.5 GPa、700～900 K 范围内也观察到类似结构。随着实验与理论研究的不断深入,C_{60} 在高压下的相图逐步完善。目前广为接受的 p-T 相图由 Brazhkin 等[11] 提出,在 4～8 GPa、700～1 100 K 范围内可获得 R-C_{60} 聚合物。然而,R-C_{60} 聚合物的合成对其形成条件极为敏感,微小的温度或压力偏离均可能导致竞争相(如四方相或正交相)的产生,或形成含有缺陷的非晶态聚合物,因此,获取高纯度、高质量的菱方相样品仍然面临较大挑战,也成为深入研究其物理性质的关键前提[6, 12−13]。

本研究拟在 650 ℃、6 GPa 的温压条件下合成 R-C_{60} 聚合物,并利用 X 射线衍射(X-ray diffraction,

* **收稿日期:** 2025-11-10; **修回日期:** 2026-01-19

基金项目: 国家自然科学基金(62422408, 12374016)

第一作者: 来守龙(1998—),男,博士研究生,主要从事高压科学与金刚石材料研究. E-mail: laisl@gs.zzu.edu.cn

通信作者: 杨西贵(1990—),男,博士,教授,主要从事金刚石材料与器件研究. E-mail: yangxg@zzu.edu.cn

XRD）、拉曼（Raman）光谱、X 射线光电子能谱（X-ray photoelectron spectroscopy, XPS）与球差校正透射电子显微镜等分析手段对其晶体结构进行系统表征。进一步系统探究不同压力（6～10 GPa）和温度（650～800 ℃）对 C_{60} 聚合行为的影响，明确菱方相与无序非晶碳簇之间的温压转变边界。以期为制备高质量 R-C_{60} 聚合物提供可靠方案，也为后续深入研究该材料的电子结构、磁学性质以及其在半导体和量子材料中的潜在应用提供关键的材料基础。

1　实验方法

本研究中的高温高压合成实验在德国沃根瑞特公司生产的 Kawai 型 6-8 式二级加压超高压多面砧压机上完成。以 C_{60} 粉末（上海麦克林生化科技股份有限公司，纯度 99.9%）为前驱体，通过模具预压为圆柱体，在 6～10 GPa、650～800 ℃ 条件下保温 10 min，升压速度为 3 GPa/h，升温速度为 100 ℃/min，随后关闭加热电源以实现快速降温，再经 1.5 GPa/h 的缓慢卸压过程，成功制备出块体 R-C_{60} 聚合物材料。利用日本理学 SmartLab 3 kW 多功能 X 射线衍射仪对合成样品进行物相分析，采用 Cu-Kα 射线源（λ=1.540 6 Å），工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA，扫描范围设定为 5°～40°。拉曼光谱测试在 Renishaw Invia 光谱仪上完成，激发波长为 532 nm，分别在室温和高温条件下采集谱图。采用日本岛津 AXIS SUPRA 型 X 射线光电子能谱仪分析样品中碳元素的化学状态与电子结构。此外，利用赛默飞聚光镜球差校正透射电子显微镜（Themis Z 3.2）对样品微观结构进行表征，拍摄了高角环形暗场扫描透射电子显微镜（HAADF-STEM）图像。

2　实验结果和讨论

根据已有 C_{60} 高压相图研究，选取 650 ℃、6 GPa 的温度与压力条件开展合成实验。样品的 XRD 谱如图 1(a) 所示，可见清晰的 R-C_{60} 聚合物 (012) 与 (100) 晶面衍射峰，所有峰位与理论模拟谱图高度吻合[14]，说明面心立方结构的 C_{60} 在 (111) 面内分子与相邻 6 个分子之间发生聚合，形成了菱方相二维聚合结构，插图为 R-C_{60} 聚合物的原子结构示意图[15]。图 1(b) 为前驱体 C_{60} 与高压样品在室温下测得的 Raman 光谱。C_{60} 在 1 469 cm^{-1} 处的峰对应于 $A_g(2)$ 振动模式，代表 C＝C 双键的伸缩振动。当 C_{60} 发生聚合时，环加成反应导致部分双键打开形成单键，$A_g(2)$ 振动模式随之减弱并发生红移；当该模式红移 61 cm^{-1} 至 1 408 cm^{-1} 时，表明形成菱方相聚合结构，该结果与 Raman 光谱一致[16]。其他振动模式的位移较小，部分模式出现分裂，并在高频区观察到 R-C_{60} 聚合物特有的 $G_g(6)$ 模式中等强度谱带。图 1(c) 展示了 R-C_{60} 聚合物的光致发光（photoluminescence, PL）光谱，在 710 nm 处存在 R 相特有的窄发光峰，R-C_{60} 聚合物的光学带隙略小于原始 C_{60}，该结果与文献 [17] 的报道一致。与原始 C_{60} 相比，R 相聚合物的发光峰发生红移，表明其最高占据分子轨道能级降低。

在理想平面石墨烯（sp^2 杂化）中，碳原子键角为 120°；而 C_{60} 为形成球面结构需引入 12 个五元环，导致键角被压缩至约 116°。键角减小意味着轨道杂化需向 sp^3（理想键角 109.5°）方向调整以缓解结构张力，具体表现为杂化指数约为 $sp^{2.28}$，更接近 sp^2 但带有明显 sp^3 特征，其 σ 键轨道的 s 成分约为 30.5%，介于典型 sp^2（33.3%）与 sp^3（25%）之间。图 1(d) 为 R-C_{60} 聚合物的 C1s XPS 图谱，可分解为多个组分，分别对应 sp^2 杂化的 C＝C 键（284.5 eV）与 sp^3 杂化的 C－C 键（285.1 eV），其强度比约为 2∶5。此外，在 286.7 和 289.0 eV 处还识别出 C－N 键与 C＝O 键。计算结果表明，我们合成的 R-C_{60} 聚合物中 σ 键轨道的 s 成分约为 27.4%，这是因为在高温高压聚合过程中，部分 C＝C 双键打开，sp^2 杂化转变为 sp^3 杂化，导致 σ 键轨道的 s 成分进一步降低。综合 XRD、Raman、PL 和 XPS 谱图分析结果，证实成功合成了高纯度 R-C_{60} 聚合物。

为了解析 R-C_{60} 聚合物的原子结构，对合成样品进行了高角环形暗场扫描透射电子显微镜（high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM）观测。图 2(a) 显示了经机械研磨与超声分散处理后获得的薄片状样品，适用于透射电镜观测。在较高放大倍数下（图 2(b)）可清晰辨识 R-C_{60} 聚合物的周期晶格条纹，插图为相应区域的快速傅里叶变换（fast Fourier transform,

FFT）图谱，其明锐、规则的衍射斑点表明样品具有良好的长程结晶性。测量了 3 个主要晶面间距（d），分别为 8.08、6.61 和 7.67 Å，这些间距与 R-C_{60} 聚合物晶体沿 [110] 带轴投影下的 $(00\bar{3})$、$(\bar{1}1\bar{2})$ 及 $(\bar{1}11)$ 晶面理论值高度吻合。为进一步揭示其原子排列特征，在 60 kV 的低加速电压条件下采集了原子分辨级 STEM 图像（图 2(c)）。在原始 C_{60} 中，分子在室温下存在快速旋转行为，导致其碳笼结构无法在原子尺度稳定成像[18−19]；而在聚合形成的 R-C_{60} 聚合物中，C_{60} 分子间通过共价键相互连接，有效抑制了分子转动，从而使得单个 C_{60} 分子笼在图中清晰可辨。插图所示为 R-C_{60} 聚合物的晶体结构模型，其排

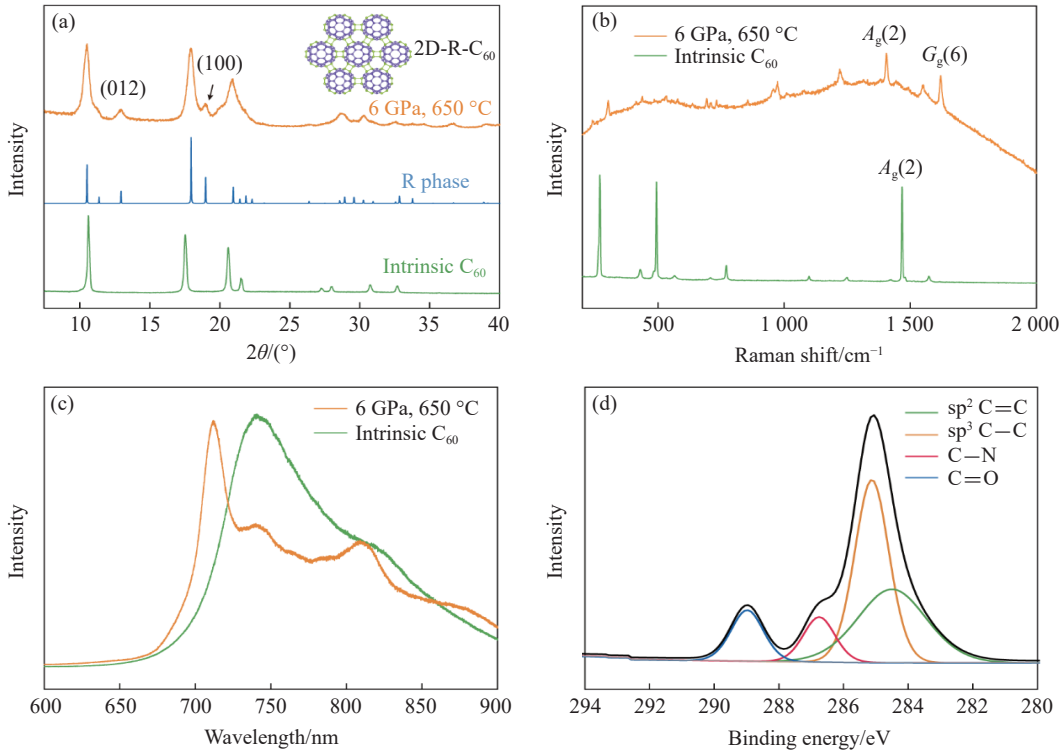


图 1　R-C_{60} 聚合物表征：(a) XRD 谱图（插图：原子结构示意图），理论图谱出自参考文献 [14]；(b) 室温下 532 nm 激光激发的 Raman 光谱；(c) 室温下 532 nm 激光激发的 PL 光谱；(d) C1s XPS 谱图

Fig. 1　Characterization of R-C_{60} polymer: (a) XRD pattern (Inset: schematic diagram of the atomic structure), the theoretical pattern is from Ref. [14]; (b) Raman spectrum excited by a 532 nm laser at room temperature; (c) PL spectrum excited by a 532 nm laser at room temperature; (d) C1s XPS spectrum

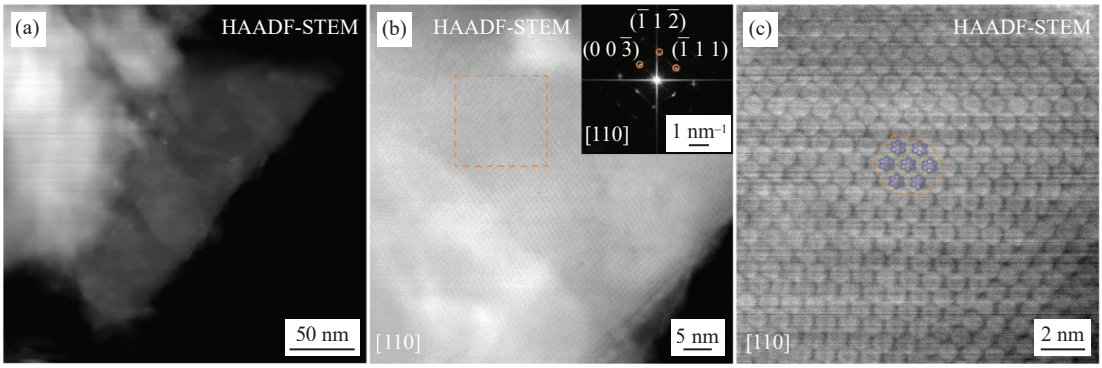


图 2　R-C_{60} 聚合物的结构表征：(a) 用于 STEM 观测的 R-C_{60} 的典型薄片图像；(b) 薄片放大倍率的 HAADF-STEM 图像及其 FFT（插图）图谱；(c) 原子分辨的 HAADF-STEM 图像（对应图 2(b) 橙色框区域，插图为 R-C_{60} 聚合物的晶体结构模型）

Fig. 2　Structural characterization of R-C_{60} polymer: (a) typical flake of R-C_{60} used for STEM observation; (b) magnified HAADF-STEM image of the flake and its corresponding FFT pattern (inset); (c) atomically resolved HAADF-STEM image (Corresponding to the orange box in Fig. 2(b); the inset shows the crystal structure model of R-C_{60} polymer.)

列方式与实验所获 HAADF-STEM 图像高度一致。此外，图像整体呈现均匀的原子衬度，未观察到孔洞、位错或晶界等局域缺陷，进一步证实所制备的 R-C_{60} 聚合物样品具有较高的相纯度和晶体完整性。

在高温高压作用下，当温压条件超出 R-C_{60} 聚合物的稳定合成区间时，C_{60} 分子可能发生结构“坍塌”（笼状骨架破裂）或“非晶化”（C—C 键断裂），从而转变为无序石墨相。然而，目前关于 R-C_{60} 聚合物与无序非晶碳簇之间的温压相变边界仍不够明确[20]。为此，我们在 6 GPa、650 ℃ 条件下成功合成高纯度 R-C_{60} 聚合物的基础上，采用定温升压与定压升温 2 种实验路径，系统探究了两者之间的相变边界。图 3(a) 为在 650 ℃ 恒定温度、不同压力下合成样品的 XRD 谱。随着压力升高，样品中开始出现 T-C_{60}，且其相对含量随压力进一步上升而增加。当压力升至 10 GPa 时，C_{60} 分子间的排斥作用已无法抵抗外部压力，导致碳笼结构崩溃，材料转变为无序石墨结构。图 3(b) 为对应样品的 Raman 光谱，可观察到，随着压力升高，C_{60} 分子有序排列被破坏，晶体质量下降；部分碳笼发生塌陷，C—C 键断裂引起振动模式改变，拉曼信号随之减弱，特征峰逐渐模糊甚至消失；在 10 GPa 时，R-C_{60} 聚合物已完全转变为无定形碳。图 3(c) 和图 3(d) 分别为在 6 GPa 恒定压力、不同温度下合成样品的 XRD 谱与 Raman 光谱。在 770 ℃ 时，R-C_{60} 聚合物仍能基本保持结构稳定；而当温度升高至 800 ℃ 这一临界值时，C_{60} 笼状结构发生塌陷，sp^2 与 sp^3 杂化键断裂，R-C_{60} 聚合物转变为无序非晶碳簇。在高温高压耦合环境中，高压为 C_{60} 分子间距离的缩短提供了驱动力，而高温则为克服能垒、断键与成键过程提供了必要的动能。相比之下，温度在诱导 C_{60} 碳笼塌缩过程中所起的作用更为显著。

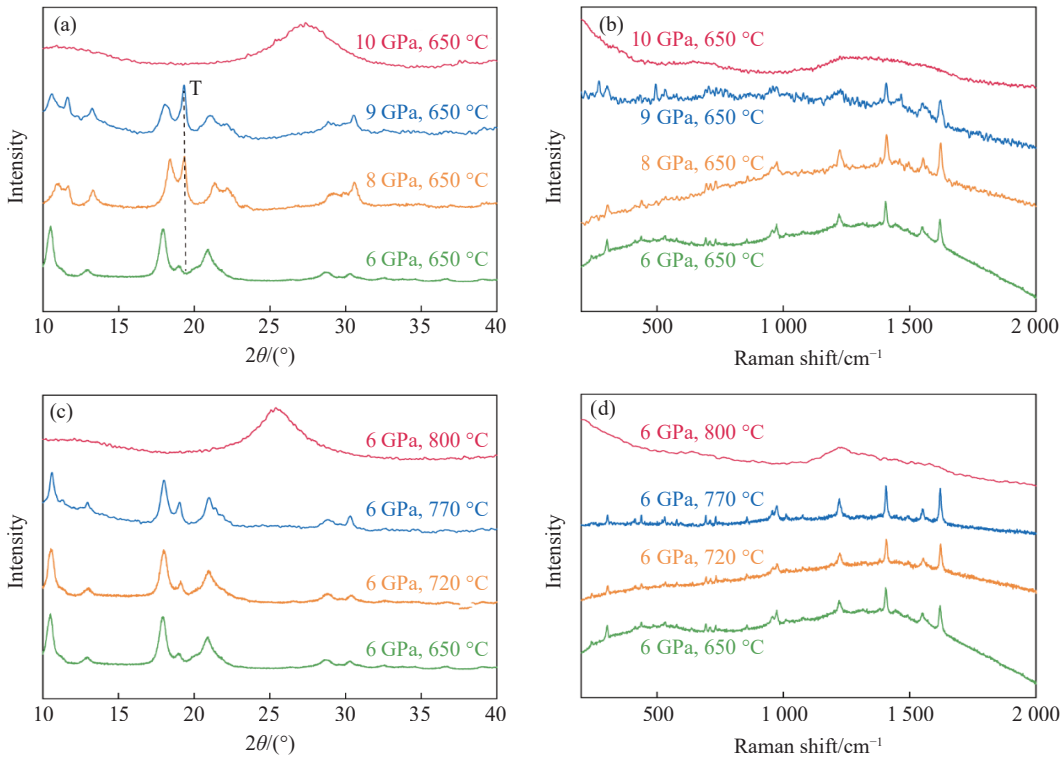


图 3　不同温压条件合成 R-C_{60} 聚合物的表征：(a) 650 ℃、不同压力下的 XRD 谱；(b) 650 ℃、不同压力下的 Raman 光谱；(c) 6 GPa、不同温度下的 XRD 谱；(d) 6 GPa、不同温度下的 Raman 光谱

Fig. 3　Characterization of R-C_{60} polymer synthesized under varying *p*-*T* conditions: (a) XRD patterns at 650 ℃ under different pressures; (b) Raman spectra at 650 ℃ under different pressures; (c) XRD patterns at 6 GPa under different temperatures; (d) Raman spectra at 6 GPa under different temperature

在高温高压条件下，C_{60} 分子可通过 [2+2] 环加成反应形成共价键，进而构筑二维或三维聚合物网络。对这类聚合物进行加热可提供足够能量，使其分子间的共价连接（主要为 [2+2] 环加成键）发生断裂。一旦这些“桥接键”被破坏，C_{60} 分子将在强烈的范德华排斥作用下相互分离，恢复至能量更低的独立球形分子状态。该结构转变过程可通过 Raman 光谱进行追踪：C_{60} 聚合物的振动模式（如 Ag(2)）在高

温下通常会发生峰位移动与谱线展宽；若发生解聚，随着温度升高，光谱将逐渐恢复至单体 C_{60} 所特有的峰位与尖锐谱形。为研究 R-C_{60} 聚合物的热稳定性，我们在空气氛围中采集了其从室温至 450 ℃ 的变温 Raman 光谱，每阶段升温后保温 20 min 再进行测量，结果如图 4 所示。室温下样品的 Raman 光谱呈现出典型的 R-C_{60} 聚合物特征；在 350 ℃ 时，位于 1408 cm^{-1} 处代表菱方相结构的 $A_g(2)$ 振动模式未发生明显位移，但在 1447 cm^{-1} 附近出现了 T-C_{60} 振动模式所形成的宽包，表明部分 R-C_{60} 聚合物中 4 个分子间 C—C 键发生断裂，生成了具有 8 个分子间碳碳键的 T-C_{60} 低聚体。

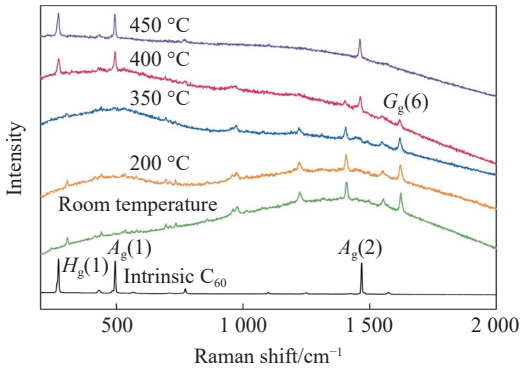


图 4　532 nm 激光激发下 R-C_{60} 聚合物的变温 Raman 光谱

Fig. 4　Temperature-dependent Raman spectra of R-C_{60} polymer excited by 532 nm laser

当温度升至 400 ℃ 时，解聚现象更加显著；温度升至 450 ℃ 时，$A_g(2)$ 振动模式已完全回移至 1469 cm^{-1}，且拉曼光谱呈现较低背景及尖锐的 $H_g(1)$ 与 $A_g(1)$ 振动峰，说明 R-C_{60} 聚合物几乎完全解聚为初始 C_{60} 分子。文献 [21–22] 报道了 R-C_{60} 聚合物的热稳定温度通常为 250～280 ℃，这可能与样品中含有一定的 T-C_{60} 聚合物杂质有关。本研究合成的样品纯度更高，因此其热稳定性提升至 350 ℃。

3　结　论

利用高温高压合成方法，在 6 GPa、650 ℃ 条件下成功合成了 R-C_{60} 聚合物，并利用 X 射线衍射、拉曼光谱、X 射线光电子能谱和球差校正透射电子显微镜等分析手段对其晶体结构进行系统表征，确认其为高纯度菱方相。进一步系统探究了不同压力（6～10 GPa）和温度（650～800 ℃）对 C_{60} 聚合行为的影响，明确了菱方相与无序非晶碳簇之间的温压转变边界。热稳定性研究表明，所获得的 R-C_{60} 聚合物在空气氛围下具有约 350 ℃ 的热稳定极限。超过此温度后发生的可逆解聚行为，表明其共价网络在特定能量输入下可退回到分子态 C_{60}。本工作为制备高质量 R-C_{60} 聚合物提供了可靠方案，也为后续深入研究该材料的电子结构、磁学性质以及其在功能材料领域的进一步应用奠定了实验基础。

参考文献：

[1] SUNDQVIST B. Carbon under pressure [J]. Physics Reports, 2021, 909(2021): 1–73.

[2] MEIRZADEH E, EVANS A M, REZAEE M, et al. A few-layer covalent network of fullerenes [J]. Nature, 2023, 613(7942): 71–76.

[3] WANG T T, ZHANG L, WU J B, et al. Few-layer fullerene network for photocatalytic pure water splitting into H_2 and H_2O_2 [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(40): e202311352.

[4] PAN F, NI K, XU T, et al. Long-range ordered porous carbons produced from C_{60} [J]. Nature, 2023, 614(7946): 95–101.

[5] HOU L X, CUI X P, GUAN B, et al. Synthesis of a monolayer fullerene network [J]. Nature, 2022, 606(7914): 507–510.

[6] PEI C Y, WANG L. Recent progress on high-pressure and high-temperature studies of fullerenes and related materials [J]. Matter and Radiation at Extremes, 2019, 4(2): 028201.

[7] BORISOVA P A, BLANTER M S, BRAZHKIN V V, et al. Phase transformations in amorphous fullerite C_{60} under high pressure and high temperature [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2015, 83: 104–108.

[8] ZHANG S S, WU Y J, LUO K, et al. Narrow-gap, semiconducting, superhard amorphous carbon with high toughness, derived from C_{60} fullerene [J]. Cell Reports Physical Science, 2021, 2(9): 100575.

[9] IWASA Y, ARIMA T, ROTHBERG L J, et al. Pressure-induced cross-linking of C_{60} [J]. Synthetic Metals, 1995, 70(1/2/3): 1407–1408.

[10] BLANK V D, BUGA S G, SEREBRYANAYA N R, et al. Phase transformations in solid C_{60} at high-pressure-high-temperature treatment and the structure of 3D polymerized fullerites [J]. Physics Letters A, 1996, 220(1/2/3): 149–157.

［11］ BRAZHKIN V V, LYAPIN A G. Hard and superhard carbon phases synthesized from fullerites under pressure [J]. Journal of Superhard Materials, 2012, 34(6): 400–423.
［12］ ÁLVAREZ-MURGA M, HODEAU J L. Structural phase transitions of C_{60} under high-pressure and high-temperature [J]. Carbon, 2015, 82: 381–407.
［13］ MORET R, LAUNOIS P, WÅGBERG T, et al. High-pressure synthesis, structural and Raman studies of a two-dimensional polymer crystal of C_{60} [J]. The European Physical Journal B, 2000, 15(2): 253–263.
［14］ NÚÑEZ-REGUEIRO M, MARQUES L, HODEAU J L, et al. Polymerized fullerite structures [J]. Physical Review Letters, 1995, 74(2): 278–281.
［15］ MARQUES L, HODEAU J L, NÚÑEZ-REGUEIRO M, et al. Pressure and temperature diagram of polymerized fullerite [J]. Physical Review B, 1996, 54(18): R12633–R12636.
［16］ DAVYDOV V A, KASHEVAROVA L S, RAKHMANINA A V, et al. Spectroscopic study of pressure-polymerized phases of C_{60} [J]. Physical Review B-Condensed Matter and Complex Systems, 2000, 61(18): 11936–11945.
［17］ MELETOV K P, KOUROUKLIS G A. Photoluminescence study of the planar polymers of C_{60} at high pressure [J]. Chemical Physics Letters, 2005, 403(4/5/6): 338–342.
［18］ YANNONI C S, JOHNSON R D, MEIJER G, et al. Carbon-13 NMR study of the C_{60} cluster in the solid state: molecular motion and carbon chemical shift anisotropy [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1991, 95(1): 9–10.
［19］ HEINEY P A, FISCHER J E, MCGHIE A R, et al. Orientational ordering transition in solid C_{60} [J]. Physical Review Letters, 1991, 66(22): 2911–2914.
［20］ DZWILEWSKI A, TALYZIN A, BROMILEY G, et al. Characterization of phases synthesized close to the boundary of C_{60} collapse at high temperature high pressure conditions [J]. Diamond and Related Materials, 2007, 16(8): 1550–1556.
［21］ MELETOV K P, ARVANITIDIS J, CHRISTOFILOS D, et al. Raman study of the temperature-induced decomposition of the two-dimensional rhombohedral polymer of C_{60} and the intermediate states formed [J]. Carbon, 2010, 48(10): 2974–2979.
［22］ NAGEL P, PASLER V, LEBEDKIN S, et al. C_{60} one- and two-dimensional polymers, dimers, and hard fullerite: thermal expansion, anharmonicity, and kinetics of depolymerization [J]. Physical Review B, 1999, 60(24): 16920–16927.

High-Temperature and High-Pressure Synthesis of High-Purity Rhombohedral C_{60} Polymer

LAI Shoulong, YANG Xigui

（*Henan Key Laboratory of Diamond Materials and Devices*, *School of Physics*, *Zhengzhou University*, *Zhengzhou* 450001, *Henan*, *China*）

Abstract: Rhombohedral C_{60} polymer holds significant potential for applications in two-dimensional materials and catalysis, yet the synthesis of high-purity, high-quality rhombohedral C_{60} remains challenging. In this study, rhombohedral C_{60} polymer was successfully synthesized under conditions of 6 GPa and 650 ℃. The obtained sample was confirmed to be a high-purity two-dimensional rhombohedral phase through characterization techniques including X-ray diffraction, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and aberration-corrected transmission electron microscopy. The effects of pressure and temperature (6–10 GPa, 650–800 ℃) on the polymerization of C_{60} were investigated, clarifying the phase boundary between the rhombohedral phase and disordered amorphous carbon clusters. Variable-temperature Raman spectroscopy revealed that the rhombohedral C_{60} polymer remains stable up to about 350 ℃, beyond which it depolymerizes and reverts to the original face-centered cubic C_{60} molecules. This work provides a clear processing window for the synthesis of high-quality rhombohedral C_{60} polymer, laying an experimental foundation for its further application in functional materials.

Keywords: C_{60}; high-temperature and high-pressure; rhombohedral phase; polymerization; phase transition