

引用格式:刘振,王博,魏世丞,等. 富勒烯制备及其应用研究进展[J]. 材料工程,2023,51(12):1-11.

LIU Zhen, WANG Bo, WEI Shicheng, et al. Research progress in preparation and application of fullerene[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(12): 1-11.

富勒烯制备及其应用研究进展

Research progress in preparation and application of fullerene

刘 振,王 博*,魏世丞*,王玉江,梁 义,郭 蕾,徐滨士
(陆军装甲兵学院 装备再制造技术国防科技重点
实验室,北京 100072)

LIU Zhen, WANG Bo*, WEI Shicheng*, WANG Yujiang,
LIANG Yi, GUO Lei, XU Binshi
(National Key Laboratory for Remanufacturing, Army Academy
of Armored Forces, Beijing 100072, China)

摘要:本文主要从富勒烯的制备、提纯和应用三方面进行综述,通过分析产率和成本等因素,对富勒烯的制备和提纯方式进行优缺点对比,重点阐述富勒烯材料在润滑、催化、生物医学等领域的应用现状,并指出富勒烯的制备和提纯方式应朝着低成本、高产率的方向进一步优化改进。同时,要加强富勒烯应用反应机理的理论研究,以便从设计角度对富勒烯材料进行开发。

关键词:富勒烯;制备;提纯;应用

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000075

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2023)12-0001-11

Abstract: The preparation, purification and application of fullerene were reviewed. The advantages and disadvantages of the preparation and purification methods of fullerene were compared by analyzing the factors such as yield and cost. The application status of fullerene materials in lubrication, catalysis, biomedicine and other fields were summarized. It was also pointed out that the preparation and purification methods of fullerene should be further optimized and improved in the direction of low cost and high yield. At the same time, it was supposed to strengthen the theoretical research on the reaction mechanism of fullerene application in order to develop fullerene materials from the perspective of design.

Key words: fullerene; preparation; purification; application

1985年,Kroto等^[1]在高真空环境模拟星际尘埃的实验中,利用大功率激光器激发石墨,意外发现碳的第三种同素异形体—— C_{60} 和 C_{70} ,之后被命名为富勒烯。富勒烯为空腔球状结构,其中以 C_{60} 最为稳定。 C_{60} 是由12个互不相连的五边形和20个六边形相连而成的球形32面体,同时具有C—C和C=C,并具有很强的三阶非线性电子亲和性与还原性^[2-3]。富勒烯是含大 π 键的非极性分子,可溶于甲苯等同样含有大 π 键的有机溶剂^[4-5]。可通过嵌入原子、离子和团簇形成内嵌富勒烯,也可通过取代和加成反应实现笼外修饰^[6-7]。

富勒烯特殊的笼状结构、超强的得电子能力以及具有一定光敏化能力等特殊的理化性质,使其在光、

电、磁等诸多领域都有着较好的应用前景。目前,富勒烯及其衍生物被广泛应用于润滑、光电化学反应催化、钙钛矿太阳能电池的光电转化、生物医学和超导体研究等诸多领域。但在制备富勒烯时,存在烟灰产量低、杂质含量高、提纯工程复杂等问题。为此,研究者们一方面从富勒烯的形成过程和合成机理等方面进行理论研究,另一方面通过改变富勒烯制备和提纯过程的反应条件进行实践探索^[8-10]。经过多年的不懈努力,研究人员开发出了太阳能加热石墨法、火焰燃烧法、高频电炉蒸发石墨法等多种富勒烯制备方法以及索氏提取法和高效液相色谱法等多种富勒烯提纯方法。

目前,富勒烯的价格仍然居高不下,很大程度上

是由制备及提纯技术的高成本和低产率造成的,且富勒烯材料的应用研究不甚深入,反应机理的探索更是不多。鉴于此,本文综述了富勒烯制备、提取及分离方法的研究进展,分析其中存在的主要问题,梳理总结了富勒烯材料的应用现状,并对富勒烯材料的未来发展方向进行了展望。

1 富勒烯的制备方法

目前,富勒烯的制备方法主要分为激光法、电弧法、燃烧法、环芳烃热裂解法、太阳能蒸发石墨法、化学合成法等。以下将对各种制备方法进行阐述。

1.1 激光法

激光法制备富勒烯是采用激光照射石墨,使石墨表面在高温作用下产生一系列的碳团簇,碳团簇在惰性气体保护下相互碰撞,最终生成 C_{60} 及其他富勒烯。

1985年,Kroto等^[1]利用脉冲激光束蒸发玻璃管内的石墨圆盘表面并首次检测到 C_{60} 的质谱信号,该实验的装置极其简单,但富勒烯的获得量极少。Endo等^[11]发现将石墨靶预热到1200℃时,可有效提高 C_{60} 的产率。Oyama等^[12]以氩气为保护气体,通过连续Nd:YAG激光加热石墨靶制得富勒烯,研究发现靶面温度、惰性气体压力、激光波长和激光注量对富勒烯产率都会产生影响,当惰性气体压力在53~80 kPa之间,富勒烯的产率随激光能量的提高而增加。Tang等^[13]将极少量含Cl,CN,H等元素的化合物作为添加剂混合到碳靶中,在激光气化下,解离出的Cl,H,CN等自由基可结合碳簇悬空键,大幅度提高了中间体稳定性,促进 C_{60} 生成。但总体上,激光法制得的富勒烯产量仍然很低。

从激光法制备富勒烯的过程来看,该方法装置简单,操作简便,但产率和产量较低,且以石墨为碳源,电能作为能源从而成本较高,是实验室制备富勒烯可选用的方式,不具备工业化生产基础。

1.2 电弧法

电弧法制备富勒烯是在惰性气体保护下,阴阳两极石墨棒相互靠近产生高温电弧,进而气化为碳等离子体,碳等离子体相互碰撞冷却,生成稳定的 C_{60} 及其他富勒烯分子。

1990年,Wolfgang等^[14]在惰性气体的氛围下,利用电阻加热两根相互接触的石墨棒,首次制得了宏量富勒烯。随后,Weaver等^[15]在此方法的基础上,设计出无须石墨棒始终保持接触,仅靠两个电极之间产生的电弧气化石墨而生成富勒烯的装置。2016年,Kyesmen等^[16]将以上两种电极技术进行结合,两个电极

以垂直方式放置,其中一根石墨棒进行电阻加热,另一根进行电弧放电,当以11 V电压对其中一个电极进行加热时,2 min内可得到最高4.4 mg的富勒烯,产率是传统电弧法的1.679倍。为降低生产成本,Subbotin等^[17]利用高压三相交流等离子炬装置制备富勒烯,在等离子炬功率为10 kW,气体放电室温度为4000 K的条件下,于氩气的气氛中实现了对甲烷持续3 min的无氧电弧热解,通过红外光谱法在灰尘中检测到了富勒烯的存在,尽管在所得炭黑中仅有3%(质量分数)的轻质富勒烯,但可以将其看成一种低成本且环保的富勒烯制备方法加以应用。

电弧放电制备富勒烯的方法目前应用较为广泛,研究相对深入,具有装置相对简单,安全系数较高等优点,是实验室制备富勒烯很好的选择。但由于电弧法的能量来源是电能,碳源为石墨,成本较高,电弧放电的速度很快,无法控制反应进程,且受石墨棒长度限制很难实现连续制备。

1.3 燃烧法

燃烧法合成富勒烯是指在低压条件下,苯或甲苯蒸气与氧气按一定比例在特定的装置中混合燃烧,生成含有一定量富勒烯的烟灰,而后经提纯处理获得富勒烯。

1987年,Homann等^[18]在碳氢化合物的燃烧产物中首次检测到游离态的富勒烯。随后,Howard等^[19]发现苯蒸气与氧气的混合气体在低压下的燃烧产物中含有富勒烯,该方法可持续通入气体,富勒烯的连续合成得以实现。为提高富勒烯产率,Arthur等^[20]研究了C/O比、稀释气体的类型与浓度、压力、火焰温度等工艺参数对富勒烯产率的影响规律。同时,燃烧法对燃烧装置的要求很高,燃烧装置在很大程度上决定富勒烯的产率以及整个生产过程是否安全可靠。付超勇^[21]设计了一种燃烧装置,该装置的原料供应系统可满足原料的连续供应,产物收集系统使得烟灰的收集对合成过程没有影响,可实现工业上的连续生产。在炉内由真空泵组、放空阀和真空表组成的压力控制系统以及由冷水机和水冷夹层组成的循环水冷系统,大幅度提高装置的安全稳定性。

燃烧法具有成本低、耗能低、产量高、可以实现不间断生产等诸多优点,是目前工业生产富勒烯的主要方法之一,但其装置庞大、设备复杂、存在一定安全隐患,优化反应装置将是未来研究的重点。

1.4 其他

除上述三种主要方法外,富勒烯的制备方法还有很多。Taylor等^[22]采用多环芳烃热裂解法,利用丙烷和氧气混合气体燃烧形成的火焰加热苯至其裂解,在

裂解产物中检测到了 C_{60} 。Pitts 等^[23]采用太阳能蒸发石墨法,将太阳能炉的集中太阳光束作为蒸发石墨的唯一能源,在烟灰中检测到了富勒烯的存在。Otero 等^[24]采用化学合成法,通过表面催化过程从平面多环芳烃前体一步生成富勒烯 C_{60} 。

综上所述,富勒烯的制备方法各有优劣。无论哪种方法,都不能在产率、成本和制备装置等方面表现得尽善尽美。现阶段,电弧法和燃烧法是工业制备富勒烯的主要方法,但其他方法在富勒烯形成机理和控制富勒烯制备的反应过程等方面也为研究者们提供了新的思路。

2 富勒烯的提纯

一般来说,现有的制备方法所生成的富勒烯种类各不相同,且都存在于包含多环芳烃和无定形碳等杂质的烟灰之中^[25]。为了获得满足要求的高纯度富勒烯,需对所收集的含富勒烯烟灰进行溶剂提取和分离纯化,即富勒烯的提纯。

2.1 富勒烯的提取

由于富勒烯与杂质的溶解度在不同溶剂中差别较大,因此人们通常采取萃取法对炭灰中的富勒烯进行提取。1993 年, Ruoff 等^[26]测定了纯 C_{60} 在 47 种溶剂中的室温溶解度,结果显示富勒烯在苯、甲苯和 CS_2 中溶解相对充分。但从经济成本、毒性和溶解度等方面综合考虑,一般采用甲苯作为萃取溶剂。目前,富勒烯提取的主要方式是索氏提取法和超声提取法。

2.1.1 索氏提取法

索氏提取法作为从固体物质中萃取化合物的一种传统方法,广泛应用于植物种子中脂肪含量的测定,它主要利用溶剂回流和虹吸原理,使固体物质不断被溶剂所萃取。由于富勒烯与杂质的混合物也是固体,研究者们便将索氏提取法应用于富勒烯的提取中,但该方法耗费时间较长,效率不高,于是亟须改进或寻找替代方法。

1992 年, Khemani 等^[27]将色谱法和索氏提取法结合,研究发现该方法耗时较短,且溶剂使用量仅为传统索氏提取法的 1/10。1998 年, Matthew 等^[28]采用微波协助提取法(MAE)提纯富勒烯,以 95:5 的甲苯-乙腈溶液作为提取液,在 0.2 g 含有富勒烯的烟灰中提取了 7.8 mg 的 C_{60} 和 0.54 mg 的 C_{70} ,仅耗时 4 min,是传统索氏提取法的 1/85,但该方法每次只能萃取小于 0.5 g 的烟灰样品,无法进行工业上的推广。2020 年, Elesina 等^[29]采用一种机械作用与过滤相结合的方法,相比于传统索氏提取法,生产效率显著提升,可提取

更多的高富勒烯,但仍存在宏量提取的难题。

2.1.2 超声提取法

超声提取法是利用超声波产生的高能量在不破坏物质结构的前提下击碎炭灰,超声波引发的剧烈震动起到搅拌的作用,更有利于富勒烯脱离杂质与萃取液更加充分地融合。该方法耗时短且可进行富勒烯的宏量提取,但离不开人工监督。

1992 年, Diack 等^[30]以四氢呋喃为萃取液,采用超声法对富勒烯进行提取,实验表明该方法快速可定量。由于富勒烯的应用越来越普遍,人们在土壤和空气中均检测到了富勒烯的存在,为进一步研究富勒烯对环境的影响, Pérez 等^[31]利用超声波辅助提取法从环境样品中成功提取到了富勒烯,且具有较高回收率,相较于其他方法,它具有设备简单,耗时较短的优点。Huang 等^[32]在制备内面体金属富勒烯 $Er@C_{82}$ 和 $Pr@C_{82}$ 时,以 DMF(N,N-二甲基甲酰胺)为萃取溶剂,利用超声提取法对含有金属富勒烯的烟灰进行提取,这也是超声提取技术首次成功地应用于内面体金属富勒烯的提取,其萃取效率优于传统萃取法。

2.2 富勒烯的分离

富勒烯提取后,提取液中还含有多环芳烃和富勒烯衍生物等杂质,需要进一步地分离纯化以获得更高纯度的富勒烯。迄今为止,研究者们已经开发出多种富勒烯的分离方法,这些方法可分为色谱法和非色谱法两种。

2.2.1 色谱法

色谱法简单来讲就是由于不同富勒烯及杂质组成的混合物的吸附能力不同,所以当流动相流过固定相时,混合物中的各组分吸附在固定相的不同位置而相互分离。目前,色谱法主要包括经典柱层析法和高效液相色谱法。

(1) 经典柱层析法

经典柱层析法可选的固定相主要有中性氧化铝、石墨和硅胶-活性炭。1990 年, Taylor 等^[33]首先以中性氧化铝作为固定相实现了富勒烯的分离,但耗时较长且溶剂消耗量过大。Jinno 等^[34]以石墨为固定相,甲苯和正己烷混合溶液为流动相对富勒烯进行分离,但分离效果不佳。1998 年, 邱介山等^[35]以硅胶-活性炭作为固定相,以甲苯为流动相对富勒烯进行提纯,为验证实验效果,以分步结晶法作为对照组,结果显示该方法在 C_{60} 的回收率和纯度方面均优于分步结晶法。

经典柱层析法的操作简单、成本低,能对大量的富勒烯进行分离,但其分离效率低、效果一般,一些高级富勒烯会由于吸附作用而直接损失,回收率有所限制。

(2) 高效液相色谱法

1993年,Shinohara等^[36]利用该方法有效分离了多种性质相似的富勒烯混合物。1994年,Ohta等^[37]通过实验证明了柱温对富勒烯分离效果具有显著影响,并认为在对富勒烯进行分离的过程中存在一个最佳温度。Jinno等^[38]将单体十八烷基二氧化硅填充到色谱柱之中,成功分离出许多高级富勒烯。

高效液相色谱法是目前有效分离高纯富勒烯的主要方法,具有可大分离量、效率高、纯度高优点,但该方法成本相对较高。目前,研制可有效分离高级富勒烯且相对廉价的色谱柱仍是一个重要的课题。

2.2.2 非色谱法

色谱法作为目前富勒烯分离的主要方法,存在着上述不足之处,而非色谱法在一定程度上能弥补这些不足,应用于某些特定的场合。目前,非色谱法主要包括升华法、重结晶法和超分子化学分离法。

(1) 升华法

升华法主要利用不同的富勒烯和杂质具有不同的升华温度对富勒烯进行分离,在富勒烯的研究初期发挥了相当重要的作用。Averitt等^[39]通过将含富勒烯的烟灰引入自制蒸馏塔中,在高真空 970 K 条件下使烟灰整体气化渗入塔中较冷区域,由于 C_{60} 和其他富勒烯的升华温度相差很大,经过反复的蒸发冷凝,获得了纯度为 99.97% 的 C_{60} 。升华法的优点是不会引入新杂质且可获得高纯度富勒烯,但该方法分离量较小,条件不易控制,不适合工业上的推广。

(2) 重结晶法

富勒烯在有机溶剂中的溶解度与温度密切相关,通过选取适宜的有机溶剂并控制好溶解温度,就可以对富勒烯进行较为有效的分离^[40]。1994年,Zhou等^[41]通过实验给出 C_{60} 在 CS_2 、甲苯和环己烷中的溶解度与温度关系的曲线,这为重结晶法的研究提供了理论依据。随后,研究学者们先后利用 CS_2 和邻二甲苯作为溶剂对富勒烯进行分离,获得了纯度均高达 99% 以上的 C_{60} 和 C_{70} ^[42-43]。其中,Keskinov等^[43]利用重结晶法对富勒烯的初始提取物进行了预处理,将轻质富勒烯和重富勒烯分离到两种浓缩物中,为单个富勒烯的分离和生产奠定了基础。重结晶法具有经济、简便、耗时短的优点,可以宏量分离富勒烯,是工业分离富勒烯常用的一种方式,但采用该方法制备高纯富勒烯(纯度高于 99.9%)较为困难。

(3) 超分子化学分离法

超分子化学分离法是指在一定条件下,富勒烯可与某些特定主体分子由于某种相互作用力结合为配合物而形成沉淀,而后通过物理条件设置将配合物分

离以获得富勒烯的方法。目前超分子化学分离法的主体分子为杯芳烃类分子^[44]和卟啉类分子^[45],这主要是由于富勒烯分子和 π 键共轭的平面芳香烃分子以及卟啉中心的金属具有较强的相互作用力。Haino等^[46]以杯芳烃类分子作为主体与高级富勒烯形成配合物而沉淀,将该沉淀物在四氯乙烷溶液中加热至 100 °C 并保持一段时间后,该主体分子可快速释放富勒烯,完成富勒烯的分离。García-Simón等^[47]以两个卟啉锌分子作为主体分子,通过如图 1 所示的金属定向自组装的方式设计了一个超分子纳米笼,可实现对 C_{60} 和 C_{70} 等多种富勒烯分子的 1:1 封装,并通过洗涤的方式释放富勒烯。现阶段,超分子化学分离法的成本高、效率低,而且很难获得超高纯度的富勒烯。但该方法发展潜力大,若有更多的超分子主体分子被发现,有望显著提高富勒烯的分离效率。

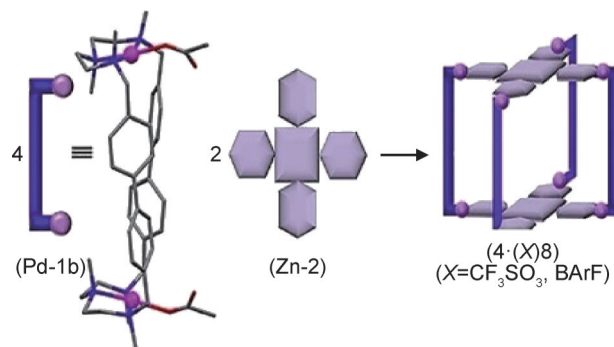


图1 超分子纳米笼组装过程^[47]

Fig. 1 Assembly process of supramolecular nanocages^[47]

综上所述,富勒烯的分离方法虽有所发展,但仍存在一定缺陷,而这些分离方法的缺陷正是富勒烯价格居高不下的重要原因之一,提高现有的分离技术或研究新型的低成本、高效率的分离技术至关重要。

3 富勒烯材料的应用

富勒烯因其独特的笼状结构和理化性质在光、电、磁等领域应用广泛。此外,富勒烯笼内可嵌入金属或氮化物,笼外又可以通过其他取代基进行修饰,这不仅丰富了富勒烯衍生物的种类和数量,而且拓宽了富勒烯的应用领域。目前,富勒烯材料广泛应用于润滑、生物医学和催化等众多领域。

3.1 富勒烯材料在润滑领域的应用

富勒烯分子因其独特的球形结构、低表面能、弱分子间作用力和强分子内作用力以及在高压下可产生“滚珠效应”等特点被认为具有良好的润滑能力^[48-49]。目前,富勒烯材料在润滑领域的应用可分为

固体润滑剂和润滑油添加剂两种。

3.1.1 固体润滑剂

在早期研究中,研究人员直接将 C_{60} 薄膜应用到润滑领域,并通过改进制备方法来提高其减摩效果。1993年,Bhushan等^[50]对 C_{60} 薄膜与52100钢球摩擦副之间的摩擦因数与载荷和速度等参数的关系进行了研究,研究表明 C_{60} 薄膜有利于降低摩擦因数,他们推测 C_{60} 或可成为很好的固体润滑剂。随后,科学家们研究出了各种制备 C_{60} 或 C_{70} 薄膜的方式,包括溶剂挥发法、磁控管溅射法和分子束取向生长法等^[51-53]。其中,Nakagawa等^[53]利用分子束取向生长法制备出了摩擦因数仅为0.012的 C_{60} 薄膜,引起较大关注。

相比富勒烯,类富勒烯微结构具有更好的弹性回复,而且可以通过调节取向、卷曲率和层间铰链程度来控制薄膜的力学性能^[54],从而成为润滑领域的研究热点。2008年,Wang等^[55]首次以 CH_4 和 H_2 为原料,制成了具有超滑性、高硬度和高弹性的类富勒烯结构薄膜。Salam等^[56]通过将四硫代钼酸铵分散在有机溶剂中制备了无机类空心富勒烯-二硫化钼(IF-MoS₂)纳米粒子,并使用真空浸渍和退火技术将IF-MoS₂纳米粒子浸入多孔氧化铝基体中以形成多孔氧化铝-IF-MoS₂的自润滑复合材料,制备过程如图2所示,在保持陶瓷复合材料原有力学性能的基础上,有效降低了摩擦磨损。

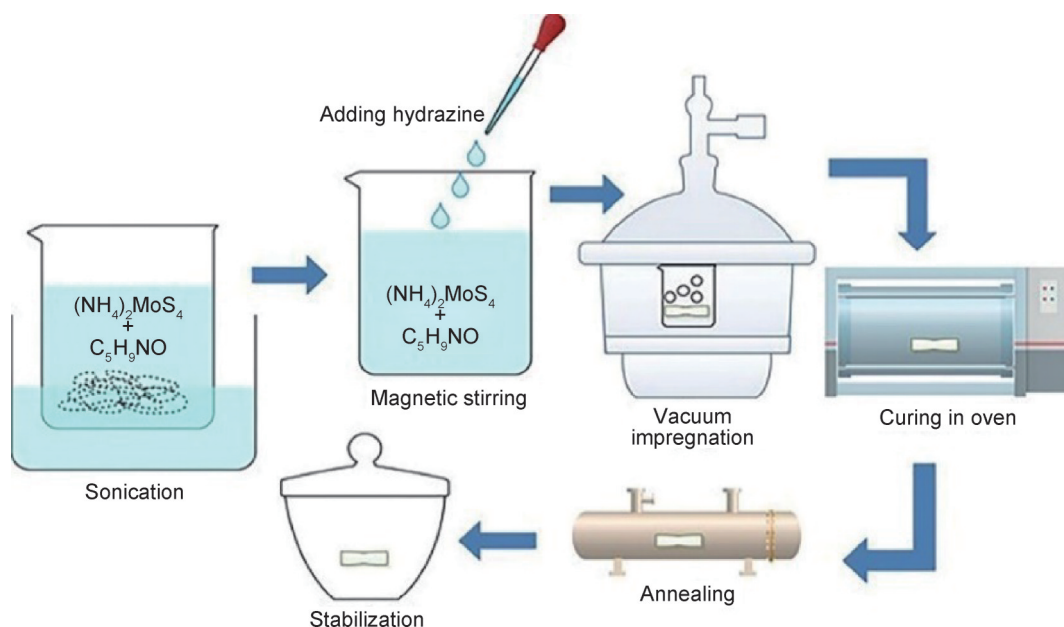


图2 自润滑复合材料制造示意图^[56]

Fig. 2 Schematic illustration of the fabrication of self-lubricating composite^[56]

通过制备方式的不断改进, C_{60} 薄膜具备了很好的减摩抗磨效果。且随着类富勒烯材料的应用,富勒烯材料作为固体润滑剂开辟了新的研究思路和发展方向。长期以来,由于研究人员更加重视对应用的研究,导致对富勒烯材料减摩降磨的作用机理了解并不充分,这将是未来研究的重点工作。

3.1.2 润滑油添加剂

研究初期,研究者将富勒烯直接添加到润滑油中以提高润滑性能。1994年,Gupta等^[57]将富勒烯添加到润滑油中,研究发现在基础油中添加质量分数为5%的富勒烯可使钢盘上的磨痕宽度从300~380 μm 减小到120~130 μm ,配合钢球上的磨痕直径从约200 μm 减小到60 μm 。Lee等^[58]研究了不同富勒烯浓度对矿物油减摩效果的影响,研究结果表明,富勒烯

的添加有利于提高其润滑效果,随着富勒烯浓度升高,矿物油的润滑效果更加明显。

为进一步提高富勒烯在润滑油中的润滑作用,人们开始对富勒烯进行改性或与其他材料协同使用。2012年,刘琳等^[59]将长链脂肪酸衍生物与 C_{60} 接枝,制备出具有良好分散稳定性的改性 C_{60} 润滑油。2020年,毛纪昕等^[60]将富勒烯与纳米二硫化钨混合使用,虽未发生化学反应,但其物理上的协同关系可使基础油的抗磨减摩效果显著加强,质量分数为0.01%的富勒烯与0.005%的纳米二硫化钨混合时,抗磨减摩协同效果最优,在294 N和392 N载荷下较基础油润滑时的磨斑直径分别减小了44.3%和52.2%。2021年,Wang等^[61]将洋葱状富勒烯和Span80改性的 $NiFe_2O_4$ 纳米复合物进行固体研磨后添加到冷冻油

KFR22中,冷冻油的摩擦因数从0.15降至0.04。

富勒烯材料作为润滑油添加剂可以显著降低基础油的摩擦因数,无论是单独添加还是与其他材料复合使用,都表现出了良好的抗磨减摩性能,但富勒烯在润滑油中易团聚,分散性差的问题还未得到彻底解决,这也仍将是相关研究的重要课题。

3.2 富勒烯材料在生物医学领域的应用

富勒烯独特的理化性质使其在生物医学领域也具有广阔的应用前景。目前,富勒烯在生物医学领域的应用主要体现在抗氧化活性、抗菌活性和药物载体等方面。

3.2.1 抗氧化活性

富勒烯由于其超强的得电子能力及具有多共轭双键和低空位 LUOM 轨道,而具备较强的抗氧化能力,这可以有效清除自由基但不损失自身^[62]。2000年,Lin等^[63]通过研究表明,改性后的羧基富勒烯可以有效地清除活性氧和过氧自由基,是一种有效的自由基清除剂。之后,Andrade等^[64]对羧基富勒烯的抗氧化能力进行了进一步的研究,研究表明羧基富勒烯不仅可以清除自由基,还具有可使细胞不会因为过氧化氢诱导而产生氧化损伤,保持线粒体膜电位稳定和降低活性氧产生等优点。在另一项研究中,Kuznietsova等^[65]发现富勒烯的抗氧化活性不仅可抑制急性和慢性胆管炎造成的肝脏炎症与纤维化,还能够部分改善肝脏和胰腺的状态,为这种疾病的医治找到一个新的突破口。富勒烯的抗氧化活性在医学领域上发挥了重要作用,具有良好的应用前景。

3.2.2 抗菌性

富勒烯的抗菌性研究起步相对较早,1996年,Ros等^[66]发现水溶性富勒烯对白色念珠菌和鸟分枝杆菌等多种细菌与真菌有显著的抑制作用。对于水溶性有限的富勒烯来说,Zhang等^[67]报道了一种通过肽调节富勒烯自组装制备的杂化超分子水凝胶,研究发现,富勒烯在水凝胶中的聚集通过肽与富勒烯之间的非共价相互作用被有效抑制,发挥出了有效的抗菌性能,这种富勒烯水凝胶可以有效抑制金黄色葡萄球菌的生长,促进伤口愈合。目前,研究人员推测富勒烯的抗菌性可能归因于对细菌细胞膜的诱导破坏、破坏细菌的呼吸链或者抑制细菌的能量代谢^[68-69]。

3.2.3 药物载体

富勒烯独特的笼状结构使其被认定可成为药物载体。许多研究者对富勒烯进行功能化改性以提高其生物相容性,且实现了主动靶向给药的目的^[70]。2013年,Shi等^[71]采用酰胺连接物将叶酸和胺官能化的C₆₀进行包封,而后与药物多西紫杉醇(DTX)结合,

可实现对肿瘤的靶向给药,研究表明,与游离的DTX相比,这种靶向给药的方式可以使得肿瘤对DTX的摄取量高7.5倍,具有更高的抗肿瘤效果,而且对正常细胞没有毒性作用。Zhang等^[72]通过将接枝了透明质酸的C₆₀与转铁蛋白结合,形成了高效的靶向给药系统(HA-C₆₀-Tf),成功地使青蒿琥酯以162.4%的高负载效率吸附在给药系统上,显著提高其抗肿瘤功效。富勒烯作为药物载体可实现靶向给药、对症治疗,对一些难以医治的疾病有着重大意义,尽管该研究起步较晚,但具有较大的发展潜力。

富勒烯在生物医学上的应用有着巨大的潜力,越来越多不同功能化的富勒烯正在被研制出来,以符合与不同药物结合的需求。但目前所有关于富勒烯在生物医学领域的研究工作都未进行过临床验证,且其毒性问题也存在较大争议。虽然面临诸多困难,但是富勒烯材料在生物医学领域还是有着广阔的应用前景。

3.3 富勒烯材料在光电化学催化领域的应用

富勒烯具有良好的吸电子能力和电子传输性能,且其直接带隙从而具有一定的光敏化能力,同时,富勒烯分子稳定性也很好,所以常被用作光化学反应中的催化剂,而由于其本身的导电性较差,所以需通过一些改性手段才能在电化学反应中起到催化作用^[73-74]。目前,富勒烯材料作为催化剂被广泛用于单线态氧发生、污染物降解等反应之中。

3.3.1 光化学反应催化剂

单线态氧是不稳定的激发态氧分子,极易与有机化合物发生反应,在生物医学、环境和催化等领域有着广泛的应用^[75]。1991年,Arbogast等^[76]通过实验证明了C₆₀受到光照激发后可获得¹O₂。但由于C₆₀在一些极性溶剂里的溶解度很差,一些研究者便开始通过不同方法来解决这一问题。Anderson和Peris等^[77-78]通过引入官能团和利用主客体包合原理以提高富勒烯在极性溶液中的溶解度,并成功产生¹O₂。

通过半导体受光激发产生的空穴来捕获污染物自由基,最后达到降解作用的方法,被认为是一种新的绿色治污手段^[79]。但这种方法面临的问题是光生电子与空穴的结合速率远高于自由基的捕获速率,所以需要找到一种有效的材料进行复合以促进光生电子与空穴对的分离。岳风树等^[80]通过实验制得C₆₀纳米管与SnO₂的复合材料,该材料对亚甲基蓝和盐酸四环素等有机污染物具有优异的光催化性能,2h内的降解率可达到70%,约是使用纯SnO₂的3倍。Zou等^[81]通过使用简单且可扩展的浸渍方法,将氧化铁掺杂到C₆₀上形成了C₆₀-Fe₂O₃复合材料,该材料可有效降解

有色废水中苯酚等污染物,催化活性高、pH 值范围宽、稳定性好,具有作为各种印染废水处理的多相催化剂的潜力,其降解有机物的反应机理如图 3 所示。

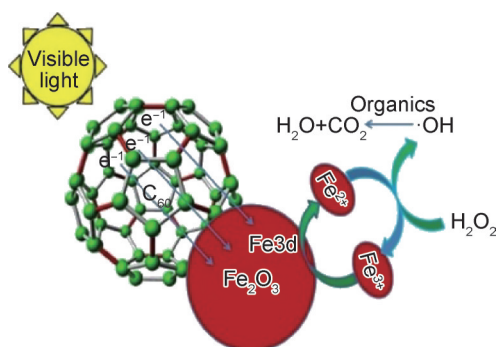


图 3 降解有机物的反应机理^[81]

Fig. 3 Reaction mechanism for the degradation of organics^[81]

3.3.2 电化学反应催化剂

富勒烯材料作为催化剂在一些电化学反应中也起到了重要的作用^[82]。Barzegar 等^[83]报道了一种采用钯纳米粒子修饰 C₆₀ 纳米棒形成的复合材料,该材料由于具有较高的电子迁移率而对乙醇的电化学氧化具有较好的催化作用。Zhu 等^[84]通过实验证明了具有丰富本征五边形缺陷的富勒烯基材料对电催化氧化还原活性和双电层电容的贡献更大,即富勒烯比许多无金属碳材料有着更高的催化活性。作为新型环保能源——氢能源的获取备受关注,而电解水析氧(OER)反应作为获取氢能源的重要一环,也是研究的重点。董沛沛等^[85]将沸石咪唑酯(ZIF-8)与富勒烯 C₆₀ 通过共沉淀法进行复合,再将复合物进行高温煅烧获得多孔碳材料 ZIF-8/C₆₀-C,该材料具有良好的 OER 活性,且可稳定工作长达 6 h,极其有望取代目前所使用的贵金属催化剂。此外,富勒烯材料在电解水^[86]、还原氮气^[87]等电化学反应中也有着较好的催化表现和应用前景。

富勒烯衍生物的种类非常丰富,可以通过改变官能团来调节富勒烯材料的催化活性,这一点具有非常高的研究价值。虽然富勒烯材料在光电化学催化中的应用越来越广泛,但还有很多应用尚处于初级阶段,一些反应机理还不明确,需要进一步探索。

3.4 富勒烯材料在其他领域的应用

3.4.1 超导体

1991 年, Feng 等^[88]对 K₃C₆₀ 具有超导性进行了首次报道,其常压下的超导转变温度为 18 K。此后,出现了含碱金属的富勒烯具有超导性的报道^[89]。Kloc 等^[90]报道的多孔表面 C₆₀ 晶体的最高转变温度达到了 117 K。这些发现为制造室温条件下的富勒烯超导体

带来了希望,在不久的将来有望将富勒烯超导体材料应用于磁悬浮列车、高级电动车等领域。

3.4.2 钙钛矿太阳能电池

2013 年,富勒烯材料作为电子传输层首次被引入钙钛矿太阳能电池之中,虽然光电转化效率仅为 3.9%,但富勒烯的引用还是为混合高效的全固态太阳能电池提供了新思路^[91]。后来,研究者将富勒烯材料作为添加剂掺杂到钙钛矿层^[92]或者用来当作界面修饰层^[93]以提高光电转化效率。引入富勒烯材料以来,钙钛矿太阳能电池的光电转化效率在 10 年内提升了 24% 以上,由于富勒烯自身的疏水性和抗氧化性,电池的稳定性得以提高^[94]。

4 结束语

本文从富勒烯的制备、提纯和应用三方面入手,综述了富勒烯制备和提纯的发展历史与研究现状,并对其应用现状进行了分析。总体来看,富勒烯的制备与提纯技术有了一定的改进提高,富勒烯材料在润滑、催化、生物医学和钙钛矿太阳能电池等领域具有巨大的应用价值与研究潜力。但是,富勒烯的研究依然存在很多需要解决的问题:(1)富勒烯的制备方面:制备技术不断改进革新,成本有所下降,产率有所提升。但主流的制备技术主要集中在 C₆₀ 或 C₇₀ 的制备上,高富勒烯的产率很低,这大大限制了人们对于高富勒烯的研究。(2)富勒烯的提纯方面:富勒烯提取技术逐渐趋于成熟,但分离技术还有很大的提升空间。现行的分离技术成本高但效率低,是高纯度富勒烯价格一直居高不下的主要原因。(3)富勒烯的应用方面:富勒烯因自身独特的结构在许多领域都有着广泛的应用。总体来看,富勒烯的应用研究不够深入,许多反应机理和理论研究有待加强,应用中的一些具体问题还有待解决。

为进一步符合工业生产和实际应用的需求,研究人员可以从以下方面进行更加深入的探索:(1)富勒烯的制备方面:一方面可以尝试改变反应条件以提升高富勒烯的产率;另一方面可以对化学合成法进行深入研究以获得某种特定的高富勒烯。不同的富勒烯具有不同的性质,高富勒烯的大量生产对拓宽富勒烯的研究范围具有极高的现实意义。(2)富勒烯的提纯方面:提高现有的分离技术或者发明一种新型的低成本、高效率的分离技术是当务之急,这会大幅度降低高纯富勒烯的价格,对高纯富勒烯的研究和应用有着极其重要的意义。(3)富勒烯的应用方面:加强对富勒烯材料的作用机理研究,提升富勒烯研究的理论水

平。目前来看,研究者通过实验现象得出结论的较多,而对现象出现原因的探究较少,这也大大限制了人们从设计角度对材料进行开发。

参考文献

- [1] KROTO H W, HEATH J R, OBRIEN S C, et al. C_{60} : buckminsterfullerene [J]. *Nature*, 1985, 318(6042): 162-163.
- [2] HADDON R C, BRUS L E, RAGHAVACHARI K. Rehybridization and π -orbital alignment: the key to the existence of spheroidal carbon clusters [J]. *Chemical Physics Letters*, 1986, 131(3): 165-169.
- [3] 沈海军, 刘根林. 新型碳纳米材料: 碳富勒烯[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
SHEN H J, LIU G L. A new carbon nano material: carbon fullerene[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008.
- [4] 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.
- [5] 谢广宇, 吕晗, 陈雪, 等. 富勒烯 C_{60} 的发现、结构、性质与应用 [J]. *炭素*, 2021(3): 34-42.
XIE G Y, LV H, CHEN X, et al. The discovery structure properties and application of fullerene C_{60} [J]. *Carbon*, 2021(3): 34-42.
- [6] CHANG J G, HWANG C C, JU S P, et al. A molecular dynamics simulation investigation into the structure of fullerene C_{60} grown on a diamond substrate [J]. *Carbon*, 2004, 42(12/13): 2609-2616.
- [7] ZVEREV V V, KOVALENKO V I. An analysis of the structure of fullerene C_{70} by quantum-chemical methods [J]. *Carbon*, 2006, 80(1): 99-105.
- [8] CHANG T M, NAIM A, AHMED S N, et al. On the mechanism of fullerene formation. Trapping of some possible intermediates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114(19): 7603-7604.
- [9] BRABEC C J, ANDERSON E B, DAVIDSON B N, et al. Precursors to C_{60} fullerene formation [J]. *Physical Review B*, 1992, 46(11): 7326-7328.
- [10] SMALLEY R E. Self-assembly of the fullerenes [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1992, 25(3): 98-105.
- [11] ENDO M, TAKEUCHI K, IGARASHI S, et al. The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs) [J]. *Journal Physics Chemical Solids*, 1993, 54(12): 1841-1848.
- [12] OYAMA T, ISHII T, TAKEUCHI K. Synthesis of fullerenes by ablation using pulsed and cw-Nd: YAG lasers [J]. *Fullerene Science and Technology*, 1997, 5(5): 919-933.
- [13] TANG Z C, HUANG R B, CHEN H, et al. Laser productions of fullerene ions promoted by additive compounds in carbon targets [J]. *Journal of Physics Chemical A*, 1998, 102(49): 9993-9998.
- [14] HUFFMAN D R, WOLFGANG K. A new form of carbon: US EP0500914A1[P]. 1998-03-17.
- [15] WEAVER J H, MARTINS J L, KOMEDA T. Electronic structure of solid C_{60} : experiment and theory [J]. *Physical Review Letters*, 1991, 66(13): 1741-1744.
- [16] KYESMEN P I, ONOJA A, AMAH A N. Fullerenes synthesis by combined resistive heating and arc discharge techniques [J]. *SpringerPlus*, 2016, 5(1): 1323.
- [17] SUBBOTIN D I, POPOV S D, SERBA E O, et al. Fullerenes production by electric arc pyrolysis of methane in an AC three-phase plasma torch [J]. *E3S Web of Conferences*, 2019, 124(4): 01028.
- [18] GERHARDT P, LFFLER S, HOMANN K H. Polyhedral carbon ions in hydrocarbon flames [J]. *Chemical Physics Letters*, 1987, 137(4): 306-310.
- [19] HOWARD J B, MCKINNON J T, MAKAROVSKY Y, et al. Fullerenes C_{60} and C_{70} in flames [J]. *Nature*, 1991, 352(6331): 139-141.
- [20] JACK B H, ARTHUR L L, YAKOV M, et al. Fullerenes synthesis in combustion [J]. *Carbon*, 1992, 353(3): 162-164.
- [21] 付超勇. 低压苯/乙炔-氧气扩散火焰燃烧法合成富勒烯的放大实验研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2018.
FU C Y. Large scale experimental study on synthesis of fullerenes by low pressure benzene/acetylene oxygen diffusion flame combustion [D]. Xiamen: Xiamen University, 2018.
- [22] TAYLOR R, LANGLEY G J, KROTO H W, et al. Formation of C_{60} by pyrolysis of naphthalene [J]. *Nature*, 1993, 366(6457): 728-731.
- [23] FIELDS C L, PITTS J R, HALE M J, et al. Formation of fullerenes in highly concentrated solar flux [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(34): 8701-8702.
- [24] OTERO G, BIDDAU G, SÁNCHEZ-SÁNCHEZ C, et al. Fullerenes from aromatic precursors by surface-catalysed cyclodehydrogenation [J]. *Nature*, 2008, 454(7206): 865-969.
- [25] 钟圆圆. 基于电弧放电法合成氯化富勒烯的分离与表征[D]. 厦门: 厦门大学, 2018.
ZHONG Y Y. Separation and characterization of chlorinated fullerenes synthesized by arc discharge [D]. Xiamen: Xiamen University, 2018.
- [26] RUOFF R S, TSE D S, MALHOTRA R, et al. Solubility of fullerene (C_{60}) in a variety of solvents [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(13): 3379-3383.
- [27] KHEMANI K C, PRATO M, WUDL F. A simple Soxhlet chromatographic method for the isolation of pure fullerenes C_{60} and C_{70} [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1992, 57(11): 3254-3256.
- [28] YOUNGMAN M J, GREEN D B. Microwave-assisted extraction of C_{60} and C_{70} from fullerene soot [J]. *Talanta*, 1999, 48(5): 1203-1206.
- [29] ELESINA V I, CHURILOV G N, VNUKOVA N G, et al. Filtration process combined with mechanical action, as a method for efficient extraction of endohedral metallofullerenes from carbon soot [J]. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2020, 27(10): 803-807.
- [30] DIACK M, HETTICH R L, COMPTON R N, et al. Contribution to the isolation and characterization of Buckminster fullerenes [J]. *Analytical Chemistry*, 1992, 64(18): 2143-2148.
- [31] PÉREZ R A, ALBERO B, MIGUEL E, et al. A rapid procedure

- for the determination of C_{60} and C_{70} fullerenes in soil and sediments by ultrasound-assisted extraction and HPLC-UV [J]. *Analytical Sciences*, 2013, 29(5): 533-538.
- [32] HUANG H, YANG S. Toward efficient synthesis of endohedral metallofullerenes by arc discharge of carbon rods containing encapsulated rare earth carbides and ultrasonic Soxhlet extraction [J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(9): 2715-2720.
- [33] TAYLOR R, HARE J P, ABDUL-SADA A K, et al. Isolation, separation and characterisation of the fullerenes C_{60} and C_{70} : the third form of carbon [J]. *Journal of the Chemical Society*, 1990, 20: 1423-1425.
- [34] JINNO K, UEMURA T, NAGASHIMA H, et al. Separation and identification of fullerenes by liquid chromatography [J]. *Chromatographia*, 1993, 35(1/2): 38-44.
- [35] 邱介山, 周红艺, 周颖, 等. 柱色谱分离提纯富勒烯 C_{60}/C_{70} 的初步研究 [J]. *大连理工大学学报*, 1998, 38(1): 38-42.
- QIU J S, ZHOU H Y, ZHOU Y, et al. Separation of C_{60}/C_{70} fullerene on activated carbons [J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 1998, 38(1): 38-42.
- [36] SHINOHARA H, YAMAGUCHI H, HAYASHI N, et al. Isolation and spectroscopic properties of scandium fullerenes ($Sc_2@C_{74}$, $Sc_2@C_{82}$, and $Sc_2@C_{84}$) [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(17): 4259-4261.
- [37] OHTA H, SAITO Y, JINNO K, et al. Temperature effect in separation of fullerene by high-performance liquid chromatography [J]. *Chromatographia*, 1994, 39(7): 453-459.
- [38] JINNO K, MATSUI H, OHTA H, et al. Separation and identification of higher fullerenes in soot extract by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Chromatographia*, 1995, 41(5): 353-360.
- [39] AVERITT R D, ALFORD J M, HALAS N J. High-purity vapor phase purification of C_{60} [J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(3): 374-376.
- [40] 田寒蕊. 低压燃烧体系新型氢化富勒烯的合成, 分离与表征 [D]. 厦门: 厦门大学, 2018.
- TIAN H R. Synthesis, separation and characterization of novel hydrogenated fullerenes in low pressure combustion system [D]. Xiamen: Xiamen University, 2018.
- [41] ZHOU X, GU Z, WU Y, et al. Separation of C_{60} and C_{70} fullerenes in gram quantities by fractional crystallization [J]. *Carbon*, 1994, 32(5): 935-937.
- [42] KWOK K S, CHAN Y C, NG K M, et al. Separation of fullerenes C_{60} and C_{70} using a crystallization-based process [J]. *AIChE Journal*, 2010, 56(7): 1801-1812.
- [43] KESKINOV V A, CHARYKOV N A, KESKINOVA M V, et al. Pre-chromatography crude separation of light fullerenes by poly-termical (re) crystallization method [J]. *Carbon*, 2013, 52(6): 932-937.
- [44] ATWOOD J L, KOUTSANTONIS G A, RASTON C L. Purification of C_{60} and C_{70} by selective complexation with calixarenes [J]. *Nature*, 1994, 368(6468): 229-231.
- [45] ZHANG M, XU H, WANG M, et al. Platinum(II)-based convex trigonal-prismatic cages *via* coordination-driven self-assembly and C_{60} encapsulation [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(20): 12498-12504.
- [46] HAINO T, FUKUNAGA C, FUKAZAWA Y. A new calixarene-based container: selective extraction of higher fullerenes [J]. *Organic Letters*, 2006, 8(16): 3545-3548.
- [47] GARCÍA-SIMÓN C, GARCIA-BORRÀS M, GÓMEZ L, et al. Sponge-like molecular cage for purification of fullerenes [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 5557.
- [48] 薛勇, 杨保平, 张斌, 等. 纳米碳材料摩擦学应用的最新进展和未来展望 [J]. *材料导报*, 2017, 31(5): 1-8.
- XUE Y, YANG B P, ZHANG B, et al. Tribological application of nano-carbon materials: recent progress and future prospect [J]. *Materials Review*, 2017, 31(5): 1-8.
- [49] 阎逢元, 金芝珊, 张绪寿, 等. C_{60}/C_{70} 作为润滑油添加剂的摩擦学性能研究 [J]. *摩擦学学报*, 1993, 13(1): 59-63.
- YAN F Y, JIN Z S, ZHANG X S, et al. Study on the tribological behavior of C_{60}/C_{70} as an oil additive [J]. *Tribology*, 1993, 13(1): 59-63.
- [50] BHUSHAN B, GUPTA B K, Van CLEEF G W, et al. Fullerene (C_{60}) films for solid lubrication [J]. *Tribology Transactions*, 1993, 36(4): 573-580.
- [51] WEI Z, TANG J, PURI A, et al. Frictional behavior of C_{60} microparticle-coated steel [J]. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 1995, 383: 313.
- [52] MATE C M. Nanotribology studies of carbon surfaces by force microscopy [J]. *Wear*, 1993, 168(1/2): 17-20.
- [53] NAKAGAWA H, KIBI S, TAGAWA M, et al. Microtribological properties of ultrathin C_{60} films grown by molecular beam epitaxy [J]. *Wear*, 2000, 238(1): 45-47.
- [54] 岳照凡. 类富勒烯碳膜摩擦学性能及结构演变研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2019.
- YUE Z F. Study on tribological properties and structural evolution of fullerene like carbon films [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2019.
- [55] WANG C, YANG S, WANG Q, et al. Super-low friction and super-elastic hydrogenated carbon films originated from a unique fullerene-like nanostructure [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(22): 25709.
- [56] SALAM A, XIE G, GUO D, et al. Fabrication and tribological behavior of self-lubricating composite impregnated with synthesized inorganic hollow fullerene-like MoS_2 [J]. *Composites Part B*, 2020, 200: 108284.
- [57] GUPTA B K, BHUSHAN B. Fullerene particles as an additive to liquid lubricants and greases for low friction and wear [J]. *Lubrication Engineering*, 1994, 50(7): 524-528.
- [58] LEE J, CHO S, HWANG Y, et al. Enhancement of lubrication properties of nano-oil by controlling the amount of fullerene nanoparticle additives [J]. *Tribology Letters*, 2007, 28(2): 203-208.
- [59] 刘琳, 程思, 张学文. 一种含有高分散富勒烯: CN101475886B [P]. 2012-09-12.
- LIU L, CHENG S, ZHANG X W. One containing highly dispersed fullerenes: CN101475886B [P]. 2012-09-12.
- [60] 毛纪昕, 胡建强, 杨士钊, 等. 富勒烯与纳米二硫化钨极压抗磨

- 协同性能研究[J]. 润滑与密封, 2020, 45(10): 75-80.
- MAO J X, HU J Q, YANG S Z, et al. Study on synergistic performance of extreme-pressure and anti-wear of fullerene and nanotungsten disulfide [J]. *Lubrication Engineering*, 2020, 45(10): 75-80.
- [61] WANG R, ZHANG Y, WU H. Tribological properties of onion like fullerenes and NiFe_2O_4 nanocomposites in reciprocating motion [J]. *Frontiers in Energy*, 2021, 15(1): 208-212.
- [62] BAKRY R, VALLANT R M, NAJAM-UL-HAQ M, et al. Medicinal applications of fullerenes [J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2007, 2(4): 639-649.
- [63] LIN T S, DUGAN L L, LUH T Y. EPR studies of free-radical reactions of carboxy fullerenes [J]. *Applied Magnetic Resonance*, 2000, 18(3): 321-331.
- [64] ANDRADE E B, MARTÍNEZ A. Free radical scavenger properties of metal-fullerenes: C_{60} and C_{82} with Cu, Ag and Au (atoms and tetramers) [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2017, 1115: 127-135.
- [65] KUZNIETSOVA H M, DZIUBENKO N V, LYNCHAK O V, et al. Effects of pristine C_{60} fullerenes on liver and pancreas in α -naphthylisothiocyanate-induced cholangitis [J]. *Digestive Diseases and Sciences*, 2020, 65(1): 215-224.
- [66] DA ROS T, PRATO M, NOVELLO F, et al. Easy access to water-soluble fullerene derivatives *via* 1,3-dipolar cycloadditions of azomethine ylides to C_{60} [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1996, 61(25): 9070-9072.
- [67] ZHANG Y, ZHANG H, ZOU Q, et al. An injectable dipeptide-fullerene supramolecular hydrogel for photodynamic antibacterial therapy [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2018, 6(44): 7335-7342.
- [68] SHVEDOVA A A, PIETROIUSTI A, FADEEL B, et al. Mechanisms of carbon nanotube-induced toxicity: focus on oxidative stress [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2012, 261(2): 121-133.
- [69] DIZAJ S M, MENNATI A, JAFARI S, et al. Antimicrobial activity of carbon-based nanoparticles [J]. *Advanced Pharmaceutical Bulletin*, 2015, 5(1): 19.
- [70] 邵磊厚, 刘珊珊, 黄雯雯, 等. 富勒烯在纳米生物医学领域中的应用[J]. *分析仪器*, 2020(3): 1-8.
- SHAO L H, LIU S S, HUANG W W, et al. Application of fullerenes in nanobiomedicine [J]. *Analytical Instrumentation*, 2020(3): 1-8.
- [71] SHI J, ZHANG H, WANG L, et al. PEI-derivatized fullerene drug delivery using folate as a homing device targeting to tumor [J]. *Biomaterials*, 2013, 34(1): 251-261.
- [72] ZHANG H, HOU L, JIAO X, et al. Transferrin-mediated fullerenes nanoparticles as Fe^{2+} -dependent drug vehicles for synergistic anti-tumor efficacy [J]. *Biomaterials*, 2014, 30: 1-14.
- [73] 张柯, 王海旺, 刘可凡, 等. 碳基材料复合半导体光催化剂的制备及应用研究进展[J]. *炭素*, 2020(1): 23-35.
- ZHANG K, WANG H W, LIU K F, et al. The research progress in preparation and application of carbon-based composite semiconductor photocatalyst [J]. *Carbon*, 2020(1): 23-35.
- [74] JIANG G, YANG Y. Preparation and tribology properties of water-soluble fullerene derivative nanoball [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2012, 253(Suppl 1): 234-240.
- [75] 王自军, 薛梅. 单线态氧的光敏作用及其生物学意义[J]. *石河子大学学报(自然科学版)*, 2004, 22(5): 450-454.
- WANG Z J, XUE M. Photo sensitized initiation of singlet oxygen and its significance in biology [J]. *Journal of Shihezi University (Natural Science)*, 2004, 22(5): 450-454.
- [76] ARBOGAST J W, FOOTE C S. Photophysical properties of C_{70} [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1991, 113(23): 8886-8889.
- [77] ANDERSON J L, AN Y Z, RUBIN Y, et al. Photophysical characterization and singlet oxygen yield of a dihydrofullerene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1994, 116(21): 9763-9764.
- [78] MARTÍNEZ-AGRAMUNT V, PERIS E. Photocatalytic properties of a palladium metallosquare with encapsulated fullerenes *via* singlet oxygen generation [J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(17): 11836-11842.
- [79] 程源晟, 蔡号东, 凌敏, 等. 光电化学催化中的富勒烯基材料: 机理及应用[J]. *无机化学学报*, 2020, 36(6): 1014-1034.
- CHENG Y S, CAI H D, LING M, et al. Fullerene-based materials in photocatalysis and electrochemical catalysis: fundamentals and applications [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, 36(6): 1014-1034.
- [80] 岳风树, 李士成, 岳树伟, 等. SnO_2 修饰的微纳米结构富勒烯复合材料的高效光催化性能[J]. *广东化工*, 2018, 45(19): 51-53.
- YUE F S, LI S C, YUE S W, et al. High efficiency photocatalytic performance of micro-nanostructure fullerene composites modified by SnO_2 [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2018, 45(19): 51-53.
- [81] ZOU C Y, MENG Z D, JI W C, et al. Preparation of a fullerene- C_{60} -iron oxide complex for the photo-fenton degradation of organic contaminants under visible-light irradiation [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(6): 1051-1059.
- [82] SANTIAGO A R P, FERNANDEZ-DELGADO O, GOMEZ A, et al. Fullerenes as key components for low-dimensional (photo) electrocatalytic nanohybrid materials [J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 133(1): 124-143.
- [83] BARZEGAR H R, HU G, LARSEN C, et al. Palladium nanocrystals supported on photo-transformed C_{60} nanorods: effect of crystal morphology and electron mobility on the electrocatalytic activity towards ethanol oxidation [J]. *Carbon*, 2014, 73: 34-40.
- [84] ZHU J, HUANG Y, MEI W, et al. Effects of intrinsic pentagon defects on electrochemical reactivity of carbon nanomaterials [J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 58(12): 3859-3864.
- [85] 董沛沛, 刘倩, 师丽娟, 等. ZIF-8/ C_{60} 复合物衍生电催化剂的制备及其水氧化性能[J]. *陕西科技大学学报*, 2020, 38(5): 132-137.
- DONG P P, LIU Q, SHI L J, et al. Preparation of ZIF-8/ C_{60} derived electrocatalyst and its water oxidation properties [J]. *Journal of Shaanxi University of Science and Technology*, 2020, 38(5): 132-137.

- [86] LIAN Z, XU P, WANG W, et al. C_{60} -decorated CdS/TiO_2 mesoporous architectures with enhanced photostability and photocatalytic activity for H_2 evolution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(8):4533-4540.
- [87] GUO X, DU H, F QU, et al. Recent progress in electrocatalytic nitrogen reduction [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(8):3531-3543.
- [88] FENG S Q, ZHU X, WU E, et al. Superconductivity and structure of alkali-doped fullerenes: K_3C_{60} and Rb_3C_{60} [J]. Solid State Communications, 1991, 80(8):639-642.
- [89] IHARA Y, ALLOUL H, WZIETEK P, et al. Pressure induced metal-insulator transition and superconductivity in alkali-doped fulleride Cs_3C_{60} [J]. Kyoto University, 2010, 17:30-35.
- [90] SCHON J H, KLOC C, BATLOGG B. High-temperature superconductivity in lattice-expanded C_{60} [J]. Science, 2001, 293(5539):2432-2434.
- [91] JENG J Y, CHIANG Y F, LEE M H, et al. $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells [J]. Advanced Materials, 2013, 25(27):3727-3732.
- [92] RAN C, CHEN Y, GAO W, et al. One-dimensional (1D) [6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester (PCBM) nanorods as an efficient additive for improving the efficiency and stability of perovskite solar cells [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(22):8566-8572.
- [93] LIU X, JIAO W, LEI M, et al. Crown-ether functionalized fullerene as a solution-processable cathode buffer layer for high performance perovskite and polymer solar cells [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(17):9278-9284.
- [94] GREEN M A, KEITH E, HISHIKAWA Y, et al. Solar cell efficiency tables (version 41) [J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2013, 5(1):21-26.
- 基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51905543);国防科技卓越青年科学基金资助项目(2017-JCJQ-ZQ-001);中国博士后科学基金(2018M643857);国家重点研发计划项目(2019YFB1311100)
- 收稿日期:**2022-01-25; **修订日期:**2022-09-14
- 通讯作者:**魏世丞(1972—),男,教授,博士,从事装备保障与再制造的研究,联系地址:北京市丰台区杜家坎21号陆军装甲兵学院装备再制造技术国防科技重点实验室(100072),E-mail:wsc33333@163.com;王博(1992—),女,助理研究员,博士,从事腐蚀与防护的研究,联系地址:北京市丰台区杜家坎21号陆军装甲兵学院装备再制造技术国防科技重点实验室(100072),E-mail:wangbobo421@163.com

(本文责编:寇凤梅)