“尽管科学家们已经知道，内嵌富勒烯在电子学、光学、电磁学、医药学等领域有广阔应用前景。但研究金属富勒烯的学术门槛较高，制备工艺技术难度较大，量产化较难，因此市场化仍然很难落地。”

“纳米王子”富勒烯遭遇制备、应用多重成长烦恼

卢兴

中组部首批“青年千人计划”入选者
华中科技大学教授

文/本刊记者 杨洁

据英国《每日电讯报》网站报道， 2015年，牛津大学的碳材料研究团队以2.2万英镑卖出首批200微克的“内嵌富勒烯”材料。该重量仅相当于一根头发的1/3、一片雪花的1/15，每克材料的价值相当于1亿英镑。有媒体感叹，内嵌富勒烯是“世界上最昂贵的材料”。

一出生便“风华正茂”的富勒烯，曾被誉为“纳米王子”，其三位发现者均被授予诺贝尔化学奖。20年来，“纳米王子”却经历着从“盛赞追捧”到“门可罗雀”的成长之路。《千人》杂志专访国家“千人计划”青年项目入选者、华中科技大学教授卢兴，解开富勒烯材料的神秘面纱，直击制备工艺多重困境，探讨富勒烯市场化落地的“成长烦恼”。

揭开富勒烯的亚纳米世界

富勒烯的发现极具偶然性。1985年，天文学家在实验室模拟出宇宙星云的高真空、高能量环境，利用高能量激光溅射放置在真空室环境中的石墨，意外发现了一种具有超稳定结构的类似足球的全碳分子。美国科学家罗伯特·科尔和理查德·斯莫利、英国科学家哈罗德·沃特尔·克罗托确定这种全碳分子的结构，并命名富勒烯。1996年，三位荣获诺贝尔化学

奖。自此，富勒烯作为一种新型碳材料开始在纳米材料界占据一席之地。

卢兴形容它是“化学研究者们的最爱”，与其它碳材料相比，富勒烯是唯一具有确定分子结构的碳单质。它的碳笼上原子具有芳香性，可与其它物质发生化学反应，从而得到一系列富勒烯衍生物。而家族的新成员们又“性格”各异，呈现出不同的分子结构和化学性质，为富勒烯研究者提供了取之不尽的材料宝库。

我们生活中肉眼可见的富勒烯材料，是科学家们将上万个富勒烯球堆积形成的。早在1998年，人们就开始对富勒烯家族材料性质进行了探索。Vladimir D. Blank研究团队获得了基于富勒烯的新材料——超硬富勒烯。该新材料甚至可以在金刚石上刻画，在一定压力下成为比金刚石更坚硬的材料。

当科学家们将视角缩小10^9倍，回到富勒烯分子的亚纳米世界时，富勒烯的空腔结构则为化学研究打开了另一扇窗口。

“在宏观世界，我们可以用量尺去测量物体的大小，而在微观世界里，却很难去精准描绘出物质的结构形状。”卢兴介绍，富勒烯的空腔提供了亚纳米的空间，可以装载纳米以下的物质，这相当于建立了微型的手术室，让科学家可以在隔离的空间里精确观察该物质。当一个分子被包裹在富勒烯空腔内，科学家们甚至能清晰地定位每个原子的坐标，观察到原子之间的相互作用，从而在更微观的世界里，研究自然界中本质的化学规律。

日本京都大学的学者曾将富勒烯碳笼打开，放入水分子，再关闭碳笼，在富勒烯碳笼的保护下首次得到了独立的水分子。另一个有意思的实验：当科学家将荧光标记材料放入碳笼内，打算借助碳笼的保护进行生物标记实验时，奇怪的是，当荧光材料进入碳笼后，空腔便像宏观世界里的电梯，自动屏蔽信号，外部几乎接收不到内部材料的荧光信号。

> 富勒烯的特殊空腔结构为科学家提供了一个独立的亚纳米级“隔离实验室”。借助碳笼的保护，科学家可采用单晶X-射线衍射法精确观察亚纳米尺度下分子间的相互作用，从而发现自然界的新规律。

科学家们总在不断地挑战不可能。卢兴团队最近的研究发现，虽然富勒烯碳笼有一定的屏蔽作用，但他们仍有办法去跟空腔内物质“对话”。他们在碳笼内放置两个金属原子，笼外给整个分子提供电子。这时电子会跑到碳笼内金属之间，与金属原子发生“互动”。科学家利用该“技能”，甚至可以操控富勒烯内原子成键，或让其呈现平面型及三叶草等不同形状。当研究者精准定点掺杂金属原子时，类似于生物医药上的基因编辑，按照实验的需求，在空腔内操控原子的运动，从而得到人类所需的材料。

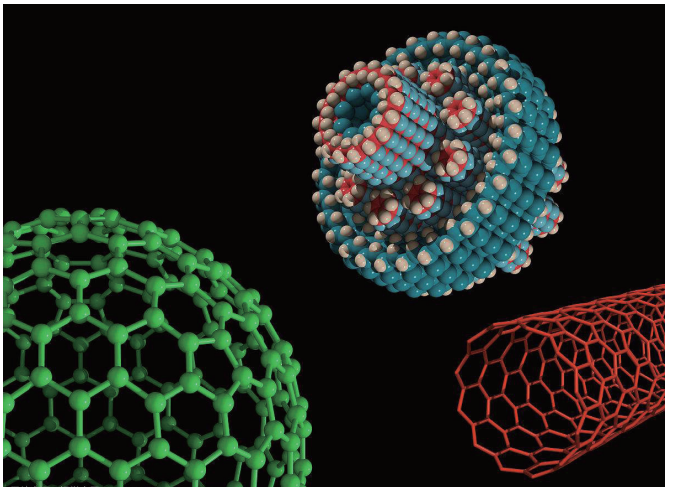
富勒烯的制备面临多重难关

在亚纳米的世界里，富勒烯的空腔结构蕴藏着难以估量的研究潜能。而当研究视角扩大10^9，宏观世界里富勒烯材料的制备过程却遭遇了诸多难点。

2015年，牛津大学科学家得到的天价内嵌富勒烯材料便是最生动的例证。卢兴介绍道，这种内嵌氮原子富勒烯的问题在于生产难、分离难、保存难。制备含氮内嵌富勒烯材料，需用氮等离子体轰击富勒烯碳膜。在这个过程中，大多数氮原子难以进入或击破碳笼，仅有少量氮原子进入碳笼，又刚好耗尽氮离子能量，而后碳笼自己修复好，得到了内嵌氮富勒烯。

此外，内嵌氮富勒烯与空腔富勒烯从结构和性质方面都比较接近，如何分离与纯化，是一个更为艰巨的任务。即便最后获得了纯净的内嵌氮富勒烯，其稳定性也不高，对光和热极为敏感，保存起来也十分困难。

中国科学院化学研究所研究员、科技部纳米重大科学研究计划首席科学家王春儒也曾对媒体表示：单个的氮原子非常活泼，如果没有富勒烯C60这个碳笼对他进行保护，瞬间就会与其他物质反应，所以是一个极其不稳定的自由基。“将氮原子放进富勒烯碳笼里面之后，如果没有外界的打扰，它就会长期保持稳定；而如果一旦受到光、热等因素的影响，它就会从笼子里跑掉，所以保存氮内嵌富勒烯必须避光和低温。”



卢兴认为现今富勒烯研发的现状为“两头短、中间大”、富勒烯材料的的合成产率低，应用市场空间还未明朗。以金属富勒烯为例，它的年产量仅为公斤级。在制备过程中，由于常见的金属材料呈块状，很难拿到游离的金属原子，且石墨的气化也非常困难。因此在合成过程中，需要借助电弧或激光来提供四五千摄氏度的高温，生成游离的金属等离子体和碳原子，由碳原子组成的分子碎片自动组装完成，并将金属离子包入笼内。由此可见，整个过程中外在的人为调控是非常困难的。

“如果能可控地拿到游离态金属原子，稳定的碳原子蒸汽，合成的可操作性就会增强。未来才会有更多的人来关注金属富勒烯的应用。”卢兴认为，在富勒烯研究领域还存在着人才短缺的问题。大部分研究者已将方向转移至石墨烯等碳材料的研发，而在富勒烯领域坚守的人则越来越少，技术攻克的战线也越拉越长。

富勒烯市场化面临“成长烦恼”

过去20余年，富勒烯开始在生物医药领域尝试应用落地。在日本，人们利用富勒烯能消除自由基的功效制备化妆品，甚至有人将其做成富勒烯水在市场上销售，并称其为“C_{60}生命之水”。

富勒烯作为一种极强的抗氧化物，在皮肤抗衰老、促进毛囊生长等领域也可能发挥作用。卢兴提到有研究者曾做过的一个动物实验：向一组小鼠喂食加入富勒烯和橄榄油的食物，后一组小鼠则食用为无添加食物，结果发现前组的小鼠寿命比后组平均增加一倍。

“这说明，富勒烯作为添加剂是没有问题的，毒性小，进入人体后可排出。它作为自由基消除剂，能防止紫外线，在生发方面也有作用。”卢兴认为，富勒烯作为单分子毒理小，但人们在制作添加剂过程中，叠加了上万个富勒烯分子，已经脱离了单个富勒烯分子本身的性质，呈现出宏观材料的特性，可能存在堵塞毛孔的风险。

相比于富勒烯单体的研究，科学家们对于富勒烯衍生物的应用前景给予更高的期待值。有专家提到，内嵌富勒烯可作为原子钟的关键部件，既能缩小体积，又可提高定位精度。“内嵌富勒烯可使原子钟小到能够安装在芯片上，从而植入手机。这种技术未来可控制无人驾驶汽车。”卢兴提出了一个假设，如果两辆汽车在一条乡间小路上相向而行，路面狭窄，对它们的定位精确到1米以内是不够的，但使用该芯片后有可能将精度提高到1毫米。

近期，卢兴团队也做了自己的应用尝试。他们发现，碳笼内两个金属原子在一定温度下位置稳定，当温度发生变化并达到某个温度值时，金属原子会在碳笼里开始转动。“利用金属富勒烯的这种特性，我们可以尝试设计纳米级的‘温度计’，可适用于更精细的机器温度的测定。”

事实上，科学家已描绘出富勒烯家族的应用蓝图，但市场化落地却遭遇系列的“成长烦恼”。卢兴提到，“尽管科学家们已经知道，内嵌富勒烯在电子学、光学、电磁学、医药学等领域有广阔应用前景。但研究金属富勒烯的学术门槛较高，制备工艺技术难度较大，量产化较难，因此市场化仍然很难落地。”

反思富勒烯的研究意义，卢兴认为，富勒烯的特殊空腔结构为科学家提供了一个独立的亚纳米级“隔离实验室”。借助碳笼的保护，科学家可采用单晶X-射线衍射法精确观察亚纳米尺度下分子间的相互作用，从而发现自然界的新规律。

（编辑/李艳琴）