

富勒烯材料的导电性和磁性研究

张腾坤, 崔会会, 丁欣宇*

南通大学化学与化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年7月12日; 录用日期: 2023年11月3日; 发布日期: 2023年11月14日

摘要

作为碳的一种新的同素异形体, 80年代中期富勒烯的发现证实了理论家认为可能存在具有二十面体对称性的多面体碳分子的预测。由于富勒烯具有独特的分子结构、磁性和电子固态特性, 因此吸引了物理学、化学和生物学等不同领域科学家的兴趣。纯富勒烯和富勒烯基化合物均能显示有趣的固态特性, 包括铁磁性、光电导性和非线性光学等行为, 具有重要的研究价值。本文针对富勒烯的结构特点、固体特性、导电性及磁性进行了概述, 重点分析富勒烯基供体-受体配合物及自由基离子盐的导电性和磁性, 为富勒烯导体的磁性研究奠定基础。

关键词

富勒烯, 供体-受体配合物, 自由基离子盐, 导电性, 铁磁性

Studies on the Conductivity and Magnetism of Fullerene Materials

Tengkun Zhang, Huihui Cui, Xinyu Ding*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Jul. 12th, 2023; accepted: Nov. 3rd, 2023; published: Nov. 14th, 2023

Abstract

In the mid-1980s, the discovery of fullerenes, a new allotrope of carbon, confirmed theorists' predictions that there might be polyhedral carbon molecules with icosahedral symmetry. Due to their unique molecular structure, magnetic and electronic solid-state properties, fullerenes have attracted the interest of scientists in different fields such as physics, chemistry and biology. Both pure fullerenes and fullerene-based compounds exhibit interesting solid-state properties, including ferromagnetism, photoconductivity and nonlinear optics. Therefore, fullerenes and fullerene-

*通讯作者。

based compounds are of great research value. In this paper, the structural characteristics, solid properties, electrical conductivity and magnetic properties of fullerenes were summarized. Moreover, the electrical conductivity and magnetic properties of fullerene-based donor-acceptor complexes and radical ionic salts were analyzed. This work will lay a foundation for the study of magnetic properties of fullerenes conductors.

Keywords

Fullerenes, Donor-Acceptor Complexes, Free Radical Ionic Salts, Electrical Conductivity, Ferromagnetism

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

1984年, Rohlfiing 等人利用激光蒸发技术, 首次证明了可以产生具有大量原子的碳团簇 C_n (n 值高达 190) [1], 对其进行质谱测试, 发现 n 为 40~190 的 C_n 簇峰高大致相等。不久之后, Kroto 等人证明, 通过增加蒸发时间以及增大激光脉冲期间的氦气压力, C_{60} 簇的峰比邻近的质量峰增加了 40 倍[2], 并由此认为 C_{60} 是最稳定的团簇, 形状与足球的形状非常相似。建筑师巴克敏斯特·富勒(Buckminster Fuller)建造了类似的五边形和六边形结构, 为了纪念这位建筑师, C_n 簇被称为“巴克敏斯特富勒烯”, 但是当人们发现 C_{60} 只是碳簇家族的其中一个成员后, 就用“富勒烯”来代表 C_{60} 。Krätschmer 等人发现了一种从实验获得的碳烟中分离富勒烯的方法[3], 这项工作提供了一种简单的方法来获得足够量的富勒烯用于实验, 从而有利于对这种新型固体碳进行深入研究。

由于富勒烯具有独特的分子结构、磁性和电子固态特性, 因此吸引了物理学、化学和生物学等不同领域科学家的兴趣。纯富勒烯和富勒烯基化合物都是具有研究意义的, 两者均能够显示许多有趣的固态特性, 包括铁磁性[4]-[10]、光电导性[11]和非线性光学行为[12], 在超导材料、磁响应和电子设备等领域具有潜在应用价值(图 1)。

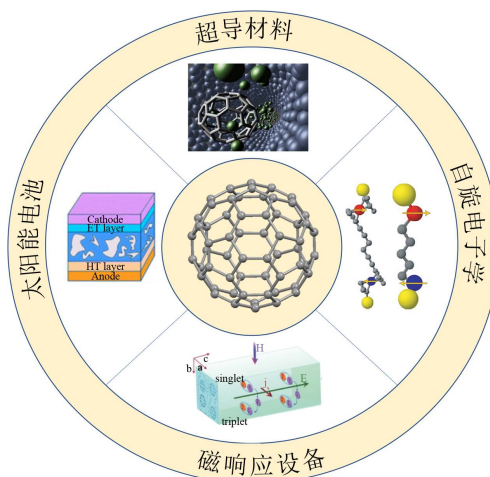


Figure 1. Application fields of fullerene materials

图 1. 富勒烯材料的应用领域

2. 富勒烯结构特点与固体特征

C_{60} 富勒烯分子具有二十面体对称性，其表面由 20 个六元环和 12 个五元环组成。 C_{70} 富勒烯的分子由 25 个六元环和 12 个五元环组成，它具有细长的形状和较低的对称性。碳原子数越多的富勒烯多面体分子包含更多的六角面。

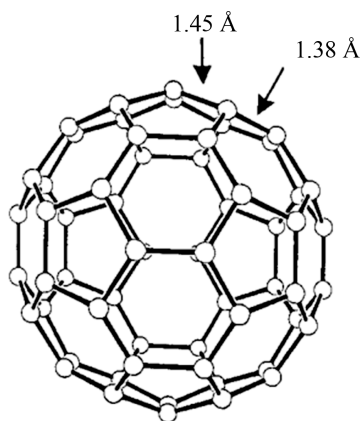


Figure 2. Molecular structure of C_{60}
图 2. C_{60} 的分子结构图

通过 ^{13}C NMR 光谱中单一信号的存在证实 C_{60} 分子中的所有 60 个碳原子都是等价的。 C_{60} 中存在两种 C-C 键，其中 6:6 环结的键长为 1.38 Å，比 6:5 环结键长(1.45 Å)要短(图 2)。 C_{60} 的平均 C-C 距离为 1.44 Å，接近于石墨中的 C-C 距离(1.42 Å)。在 sp^2 杂化中， π 轨道的对称轴与 sp^2 杂化中的三个 σ 键的平面正交($\Theta_{\sigma\pi} = 90^\circ$)。 C_{60} 中的碳原子具有近 sp^2 杂化，且 C_{60} 富勒烯分子呈球形，四个相互连接的碳原子不在同一平面上，角度 $\Theta_{\sigma\pi}$ 为 101.64° 而不是 90° 。因此，碳原子在富勒烯中发生锥体化，导致富勒烯分子发生显著应变并改变了 π 轨道的特征，同时影响富勒烯的电子特性并使它们具有较高电子亲和力。

在室温下， C_{60} 晶格为面心立方(fcc)，分子无序排列并形成“塑性晶体”[13] [14] [15]。随着温度的降低，该体系在 260 K 左右时经历一级转变变为简单的立方晶体结构，这种转变是由于 C_{60} 分子的定向重新排序。具有优势取向的分子数随温度降低而逐渐增加，当温度降低到 90 K 时，大约 83.3% 的分子处于优势取向，且这种占比在较低温度下不会再改变[16]。在该温度下，理论预测了玻璃化转变[17]，利用中子衍射、声速、介电常数、高分辨率膨胀测量法、比热等方法进行分析后，发现上述转变将导致产生冷冻玻璃态。Buntar 等人[18]在低温下对由碘掺杂的 C_{60} 进行了详细测试，并表明其磁现象是由于体系向冷冻磁性状态转变所致。与 C_{60} 分子的球形形状不同， C_{70} 分子具有椭球形状，取向排序相对复杂。Vaughan 等人[19]报道 C_{70} 晶格为密排六方(hcp)和 fcc。Fleming 等人[20]也发现 C_{70} 具有 fcc 晶体结构。Verheijen 等人[21]发现 C_{70} 晶体在高温下能够展现出 fcc、菱形体(rh)、理想 hcp 和室温下的变形 hcp 四种结构，其他一些研究小组也报道了类似的结构[22]。现在人们普遍认为，升华后的 C_{70} 的热力学稳定形式是以密排立方(ccp)晶体结构存在。

3. 碱金属富勒烯超导体

C_{60} 分子的最高占据和最低未占据轨道如图 3 所示，最高占据轨道 h_u 能级为五重简并，完全占满十个电子，最低的自由 t_{1u} 和 t_{1g} 能级为三重简并。晶体中相邻 C_{60} 分子的 π 轨道重叠导致价带和导带的形成。 C_{60} 中价带和导带之间的能隙估计为 1.5 eV~1.8 eV，因此富勒烯晶体是半导体。价带的最高能量边缘由 h_u 能级组成，而导带的最低能量边缘由 t_{1u} 能级组成。

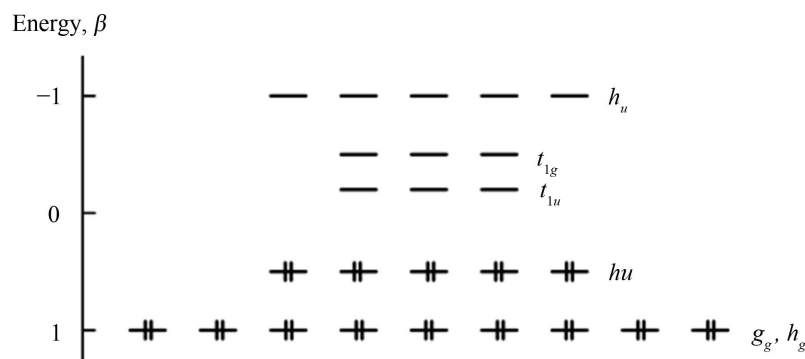


Figure 3. The highest occupied and lowest unoccupied π orbitals of C_{60} fullerenes are calculated by Hückel method, and β is the resonance integral

图 3. 用 Hückel 法计算的 C_{60} 富勒烯的最高占据和最低未占据 π 轨道, β 为共振积分

石墨插层化合物很早就被发现具有超导性, Hannay 等人[23]报道了碱金属石墨插层化合物中 C_8Cs 的转变温度高达 0.55 K。随着科技的不断发展, 高压合成的方法使得制备具有更高浓度碱金属的样品成为可能, 并导致二元石墨插层化合物的超导转变温度在 C_3K 中高达 3 K, 在 C_2Na 中高达 5 K。碱金属掺杂富勒烯的导电性和超导性是在 C_{60} 的批量生产方法发表后不到 1 年的时间里发现的, 超导现象使得科学家对这种新形式碳产生了巨大兴趣。富勒烯超导体是继铜酸盐之后, 突破常规超导体 Nb_3Ge 临界温度 23.2 K 的第二类材料。截止目前, 科学家已经合成了各种各样掺杂富勒烯的超导化合物, 其中富勒烯 $RbCs_2C_{60}$ 具有高达 33 K 的临界温度[24]。这些超导化合物可以很容易地通过加热碱金属和 C_{60} 混合物或将 C_{60} 放置在碱金属蒸气气氛中来制备。通过对这些超导体的粉末颗粒及晶体形貌进行大量实验, 发现这类材料具有独特的性质, 并且很容易将它们与其他超导材料区分开来。碱金属掺杂富勒烯的超导性发生在组成为 $A_xB_{3-x}C_{60}$ 的 fcc 晶相中[25], 其他晶相, 如体心立方(bcc)和体心四方(bct), 不表现出超导性。对于另一类富勒烯超导体, 即碱土掺杂的 C_{60} , 如 Ca_5C_{60} 超导性发生在简单立方相中, 而 Sr_6C_{60} 和 Ba_6C_{60} 超导性发生在立方 bcc 晶相中。超导性研究最重要的结果之一是建立的转变温度 T_c 与立方结构 a 的晶格常数和费米能级的态密度之间的经验线性关系, T_c 和 a 之间线性关系的斜率关系取决于化合物的晶相类型。

4. 碱金属富勒烯超导体的磁性

用纯 C_{60} 样品进行磁性测试时, 在 60 K 处可以观察到磁转变, 这是因为六元环和五元环中的 π 电子电流不同, 可以在富勒烯分子中产生小但显著的磁矩。当 C_{60} 样品置于磁场中时, C_{60} 分子的磁矩沿外部磁场方向取向。因此, 在低于富勒烯分子同步旋转转变温度的磁场中冷却 C_{60} 样品会导致 C_{60} 分子磁矩的有序位冻结并形成冷冻磁性玻璃态[18]。将样品加热到该转变温度以上则会破坏富勒烯分子的同步旋转, 从而导致 C_{60} 分子的有序磁矩消失。

碱掺杂富勒烯是 II 型超导体, 如 K_3C_{60} 和 Rb_3C_{60} , 其主要超导参数 K , 穿透深度 λ 和相干长度等与高 T_c 氧化物非常相似。理论上, 富勒烯超导体与传统 II 型高 T_c 超导体的磁相图相同。实际上, 与传统超导体相比, 富勒烯磁相图的上下临界场之间有一条额外的不可逆线 H_{irr} (T)。实验上最常使用 SQUID 磁力计对超导样品进行磁性测试, 分析其磁化强度对温度和磁场依赖性以及磁化强度的时间弛豫。零场冷却 (ZFC) 曲线和场冷却 (FC) 曲线在最低温度下的磁化强度可用于评估“超导分数” X_{sc} 。事实上, 完美超导体的零场冷却磁化率在低于较低临界场的外加场下应接近 -1。对于公式 $\chi_{exp} \times 100\%$, 其中 χ_{exp} 是实验获得的磁化率, 应产生以百分比表示的 X_{sc} 。然而, ZFC 磁化率实际上并不代表超导分数, 而是屏蔽分数。例如, 如果超导体的内部不是超导的, 并且只有薄薄的超导表面层, 那么 ZFC 将表现出与完美抗磁体一样

的完全磁通排斥,而这种效应则会使有效“超导分数”增加。另一方面,对于平均晶粒尺寸 r 为或略大于穿透深度 λ 的粉末样品,磁通即使在非常小的磁场下也会穿透晶粒,而这种效应会降低有效超导分数。因此根据 ZFC 和 FC 曲线评价超导分数是不正确的。相较之下,利用 $M-H$ 曲线在 $H = H_{c1}$ (H_{c1} 代表低临界场)处的斜率来推测超导分数会更加准确。对高 T_c 超导体磁性弛豫进行的研究表明,在大多数情况下可以观察到了对数依赖性[26],相应的活化能随着温度的升高而升高。而对富勒烯超导体的磁弛豫研究表明[27],其磁通活化能大约为 10^{-2} eV 的数量级,且当测试样品为粉末时,磁弛豫有可能不会遵循对数依赖性,这可能与粉末样品中晶粒之间的晶间耦合有关。此外,超导体中的不均匀性也会影响弛豫过程,掩盖对数依赖性。因此,必须对质量好的样品和不同的化合物进行额外的磁弛豫研究,以建立弛豫机制。

5. 富勒烯供体 - 受体有机配合物和自由基离子盐

与四氰乙烯(TCNE)和四氰喹诺二甲烷(TCNQ)等有机平面 π 受体一样,富勒烯 C_{60} 也是一种受体,能够形成供 - 受体配合物。与平面受体相比,富勒烯的球形分子结构、独特的电子结构、高对称性和极化率这些特征为富勒烯的供体 - 受体相互作用提供了一定的特异性。当部分电荷从供体转移到富勒烯($0 < \delta < 1$, δ 代表电荷转移程度),则形成电荷转移配合物, $D^{+\delta}C_{60}^{-\delta}$ 。富勒烯自由基离子盐的发生了完全电荷转移, $D^{+n}C_{60}^{-n}$ (n 主要为整数)。表 1 总结了其中一些化合物的氧化还原电位。最有效的供体是 $FeCp(C_6Me_6)$ ($Cp = \eta^5-C_5H_5$) 和 $CoCp^*_2$, 它们在溶液中能够产生三种富勒烯阴离子,而大多数供体只产生一种阴离子。茂金属在极性和非极性介质中都能生成富勒烯阴离子。然而,金属卟啉只有在配位溶剂存在的情况下才能产生富勒烯阴离子。

Table 1. Redox properties of the donors used to prepare ionic complexes with fullerenes

表 1. 用于制备富勒烯离子配合物的给体的氧化还原性质

Compound	Potential vs. SCE/V	Charge of the C_{60} anion	Ref.
$FeCp(C_6Me_6)$	-1.55	-1, -2, -3	[28]
$CoCp^*_2$	-1.55	-1, -2, -3	[29]
$Ru(bipy)_3$	-1.40	-1, -2	[30]
$CoCp^*_2$	-1.04	-1, -2	[31]
$CoCp_2$	-0.91	-1, -2	[31]
CrTPP	-0.86	-1	[32]
TDAE	-0.75	-1	[33]
$Cr(C_6H_6)_2$	-0.72	-1	[31]
$NiCp^*_2$	-0.65	-1	[34]
$CrCp_2$	-0.55	-1	[31]

Note: Bipy is 2,2'-bipyridine, TPP is the 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin dianion, Ref. represents reference.

5.1. 制备方法

富勒烯供体 - 受体化合物的制备方法有:溶液缓慢浓缩法、扩散法、饱和溶液冷却法、溶剂沉淀法、电化学法。将含富勒烯和供体的溶液进行缓慢浓缩是制备富勒烯配合物的基本方法。由于富勒烯分子表面可以吸收氧分子,从而阻止供体接近富勒烯,因此浓缩需要在惰性气氛中进行。为了能够较好地溶解

富勒烯，制备化合物所需要的溶剂一般包括：二硫化碳、苯、甲苯和氯苯。为了避免在制备微量复合物时反应容器壁上的损失，研究人员开发了使用温度梯度在封闭体积中浓缩溶剂的特殊技术[35]。

富勒烯供体-受体化合物还可以通过将饱和溶液进行沉淀或冷却的方法从溶液中分离出来。例如，富勒烯的自由基阴离子盐可以通过使用非极性溶剂(戊烷或己烷)进行沉淀，从而在吡啶和苯甲腈的溶液中分离出来。然而，这通常会导致多晶样品的形成。在四氢呋喃和二乙醚存在下，将钾溶于四甲基乙二胺并与 C_{60} 反应，得到的溶液经缓慢梯度冷却可制得 $K_3C_{60}(THF)$ 盐的单晶样品。

扩散法，即将盛有富勒烯溶液的容器和合适的供体溶液通过充满溶剂的管道连接，最适合制备难溶性 C_{60} 化合物的单晶。例如，化合物 $(DAN)C_{60}(C_6H_6)_3$ (DAN 为联萘) 和 $(TDAE)C_{60}$ 盐 (TDAE 为四(二甲氨基)乙烯) 等均已使用该方法获得单晶。扩散法还应用于通过阳离子复分解合成富勒烯自由基阴离子盐[29]。反应分两步进行，首先在二苯并-18-冠-6 醚或其他冠醚的存在下， C_{60} 富勒烯被 THF 中过量的钠还原为 C_{60}^{n-} 阴离子，并将得到的 C_{60} 钠盐溶解于乙腈并放入容器中。将另一种含有较大体积阳离子的化合物，例如，双(三苯基磷)氯化铵 (PPNCl)，放置在另一个容器中。最后将分别含有 C_{60} 钠盐和阳离子化合物的容器由一根装有纯溶剂的管子连接，经过液相扩散后可获得富勒烯自由基阴离子盐。

采用电化学方法可以将含大体积阳离子的四苯基氯化磷 (Ph_4PCl) 或 PPNCl 作为支撑电解质，以 1,2-二氯苯或二氯甲烷与甲苯的混合物、氯苯与四氢呋喃的混合物为溶剂，通过利用 H 型电解池，在铂电极上还原中性富勒烯得到 C_{60}^{n-} 和 C_{70}^{n-} 自由基阴离子，从而使富勒烯盐在阴极上结晶[36]。

5.2. 富勒烯与富瓦烯的配合物

含硫属元素的富瓦烯是强供体，IPs 范围为 6.3 eV 至 7.4 eV。这些供体的分子极化率为 15 Å~38 Å。其中四硫富瓦烯 (TTF) 具有平面结构，末端基团与共轭平面的偏差很小，这种结构使得该类盐结晶有序堆叠。由于富勒烯为弱受体，且不利于电荷从最初扁平供体的 π 轨道转移到 C_{60} 的球形 t_{1u} 轨道，导致这类化合物中的电荷转移程度较弱。另外，与球形富勒烯分子形成化合物使得扁平四硫富瓦烯分子发生强烈变形，并呈船形构象，扁平中心片段 E_4C_2 ($E = S, Se, Te$) 与四硫富瓦烯衍生物末端基团之间的二面角为 $20^\circ \sim 30^\circ$ ，导致这些分子中 π 共轭被严重破坏。四硫富瓦烯分子与 C_{60} 的供体-受体相互作用包含两种：一种是 $n-\pi$ 型，中心 E_4C_2 ($E = S, Se, Te$) 供体片段的原子 E 的 n 轨道指向一个 C_{60} 分子的六元环中心；另一种为 $\pi-\pi$ 型，中心 E_4C_2 供体片段几乎平行于另一个 C_{60} 分子的六元环。(BEDT-TTF) $_2C_{60}$ (BEDT-TTF 为双(二硫代亚乙基)四硫代富瓦烯) 配合物是第一个获得的含有富勒烯和富瓦烯的化合物(图 4) [37]，随后科研人员合成了其他各类含有富勒烯与富瓦烯衍生物的化合物[38]。

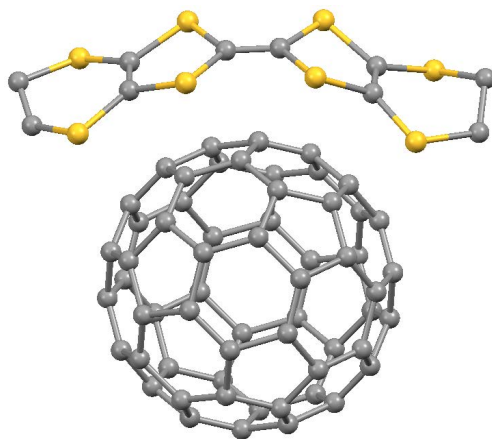


Figure 4. The crystal structure of $(BEDT-TTF)_2C_{60}$
图 4. $(BEDT-TTF)_2C_{60}$ 的单晶结构

富勒烯和富瓦烯配合物广泛用于分子电子学、光伏和电池材料等。纽约州立大学任申强课题组在 2016 年报道了一例由 C_{60} 和 TTF 构建的分子电荷转移单晶，其中 TTF 与 C_{60} 的相互作用使得该晶体自旋和电荷有序排列，从而导致晶体表现出自发和滞后极化，以及具有电位依赖性的发光和磁电性质[39]。另外，该课题组还发现这类晶体具有磁能收集和响应外部刺激的能力[40]。

5.3. 富勒烯与胺的络合物和自由基离子盐

除了富勒烯与四硫富瓦烯衍生物的化合物外，科研人员还获得了含有其他类别供体分子的有机化合物。由 C_{60} 富勒烯和 TDAE 形成的盐具有已知有机材料最高温度的铁磁跃迁，这激发了大家对 C_{60} 与胺化合物的强烈兴趣。用 TDAE 和 C_{60} 溶液在甲苯中相互扩散，即可得到(TDAE) C_{60} 的单晶。2014 年，Takashi Kambe 等人通过介电测试证明了(TDAE) C_{60} 的铁磁相和反铁磁相中均存在永久电偶极矩[41]。其他不饱和胺与富勒烯反应也会生成具有磁性的阴离子盐。饱和胺，如 TBMA (N,N',N,N'-四苯甲基二甲胺)，具有比 TDAE 更弱的供体性质，只能形成弱的电荷转移配合物，这类化合物是通过将含有富勒烯与大量供体的氯苯溶液进行浓缩得到的。

5.4. 含金属卟啉的 C_{60} 富勒烯盐

金属卟啉的氧化还原特性也使其有可能用于还原富勒烯。例如，化合物 Cr^{II} (TPP) 具有很强的供体性质 ($E_{Ox} = -0.86$ eV)，在四氢吡喃中可以将还原 C_{60} 还原为 $C_{60}^{\cdot-}$ 。该反应是可逆的，加入甲苯后平衡向中性 C_{60} 的形成移动，但是在纯甲苯中并不会发生 C_{60} 的还原反应。最后生成的 $[Cr(TPP)]C_{60}(THF)_3$ 盐具有顺磁性，基态自旋 $S = 1/2$ 。 $Sn^{II}(TpTP)$ 络合物 (TpTP 为四对甲苯基卟啉) 在 N-甲基咪唑 (N-MeIm) 存在下，可以与 C_{60} 形成盐 $[Sn(TpTP)](NMeIm)_2(C_{60})_2$ [42]。N-MeIm 可稳定 $Sn(TpTP)^{2+}$ 阳离子，从而促进复合物的形成。2023 年，Harry L. Anderson 课题组合成了两例环锌卟啉低聚物(图 5)，包括一例三聚体和一例四聚体，理论计算表明三聚体和四聚体的最佳构型分别为螺旋桨形和鞍形，其中四聚体的鞍形结构使得富勒烯与其进行配位时采用双配位模式[43]。

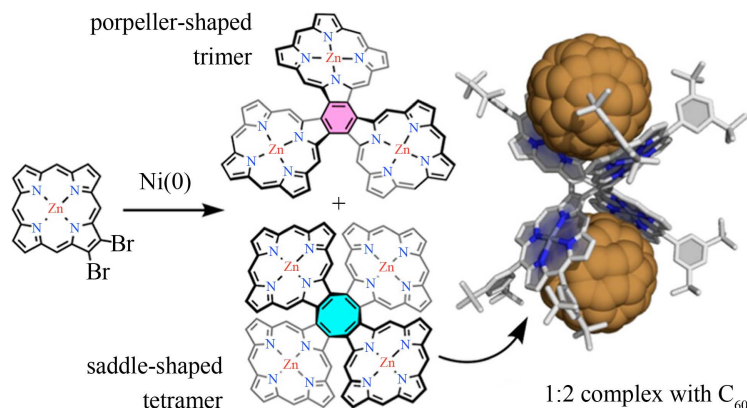


Figure 5. Two cyclic zinc porphyrin oligomers
图 5. 两例环锌卟啉低聚物

含金属卟啉富勒烯盐通常具有优异的光电导性质。2023 年，Austen Moss 等人报道了一例由锌卟啉二聚体和 C_{60} 衍生物构建的杂化物，其中由锌卟啉二聚体的单线态和三线态激发导致的光诱导电子转移具有较长寿命的电荷分离态[44]。基于金属卟啉和 C_{60} ，华侨大学田成波课题组设计并合成了一种功能性富勒烯材料，该材料的结构特征使其能够与钙钛矿晶格形成化学相互作用，这些相互作用增强了缺陷钝化效果并防止钙钛矿在辐照下分解，从而使基于该富勒烯材料的器件的功率转换效率提高了 23%，并显

着提高了运行稳定性[45]。

5.5. 富勒烯与茂金属的络合物和自由基离子盐

茂金属的供体性质变化范围很广，它们可以与富勒烯形成具有不同电荷转移程度的化合物。与金属配位的环戊二烯环的碳烯平行于富勒烯的五元环，确保了茂金属和富勒烯 π 轨道的最大重叠和有效的电荷转移，例如， $[(C_5Me_5)_2Ni]C_{60}(CS_2)$ 中环戊二烯环与五元富勒烯环之间的偏差仅为 0.3° 。

具有两种类型结构是茂金属与富勒烯化合物的特征。在 C_{60} 与二茂铁和二茂钴的化合物中，密集的富勒烯分子层与茂金属分子层交替存在。 C_{60} 分别与二茂镍和十甲基二茂铁形成的化合物的 ESR 光谱中均能检测到一个与 $C_{60}^{\cdot-}$ 对应的信号。配合物 $[(C_5H_5)_2Ni]C_{60}$ 和 $[(C_5H_5)_2Co]C_{60}$ 的磁性呈 S 形磁化曲线，且具有磁滞。但是将这些样品暴露于空气中时，磁性消失，这表明自由基阴离子 $C_{60}^{\cdot-}$ 对氧极其敏感。除磁性外，这类化合物还能表现出导电性能，例如 $[(C_5Me_5)_2Ni]C_{60}(CS_2)$ 化合物(图 6)导电性高达 $10^{-2} S cm^{-1}$ [34]。最近 Dorra Mahdaoui 等人研究了二茂铁和 C_{60} 共晶纳米片的双极性电荷传输性能，发现加热至 $150^\circ C$ 后，双极三斜晶系纳米片转变为面心立方纳米片，这种晶体结构的热诱导转变伴随着器件的半导体特性从双极到单极的不可逆转换[46]。

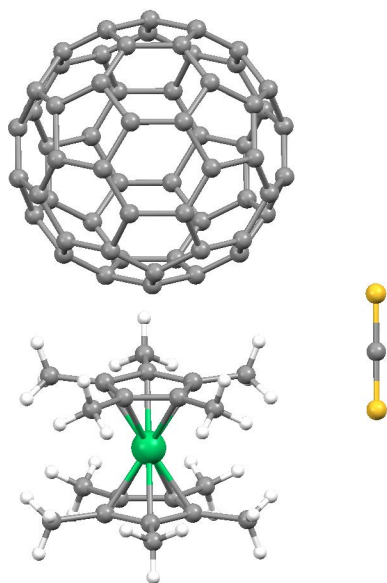


Figure 6. Crystal structure of $[(C_5Me_5)_2Ni]C_{60}(CS_2)$

图 6. $[(C_5Me_5)_2Ni]C_{60}(CS_2)$ 的单晶结构

6. 结论与展望

富勒烯的超导和铁磁化合物的主要缺点是它们在空气中具有不稳定性，这大大降低了获得和应用具有特定导电和磁性的富勒烯基材料的可能性。解决这些问题的一种方法是三组分系统的合成，即“有机供体 \pm 富勒烯自由基阴离子 \pm 碱金属阳离子”系统。在该体系中，庞大的有机供体在空间上阻碍了氧分子接近富勒烯自由基阴离子，由此富勒烯自由基阴离子可以稳定存在。此外，化学修饰的富勒烯络合物的合成，特别是溴化、氯化 and 氟化富勒烯的络合物，似乎是一个有前途的方向。与 C_{60} 和 C_{70} 分子不同，这些衍生物具有强受体性质，并且可以明显地产生具有强有机供体的分子络合物和自由基离子盐。

C_{60} 中电子在光致电子转移时的显著离域导致自由载流子的形成和高光电导率，这种现象可以应用于开发能量光电转换器和其他使用光电导的设备。因此，研究富勒烯化合物中的电子光电导是一个重要的

方向。例如，复合材料“C₆₀-导电聚合物”和富勒烯与有机供体的 D-A 复合物等均可用于开发具有高光电导率的材料。

基金项目

感谢江苏省高校基础科学(自然科学)面上项目基金(21KJB150003)的支持。

参考文献

- [1] Rohlffing, E.A., Cox, D.M. and Kaldor, A. (1984) Production and Characterization of Supersonic Carbon Cluster Beams. *The Journal of Chemical Physics*, **81**, 3322-3330. <https://doi.org/10.1063/1.447994>
- [2] Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F. and Smalley, R.E. (1985) C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, **318**, 162-163. <https://doi.org/10.1038/318162a0>
- [3] Krätschmer, W., Lamb, L.D., Fostiropoulos, K. and Huffman, D.R. (1990) Solid C₆₀: A New Form of Carbon. *Nature*, **347**, 354-358. <https://doi.org/10.1038/347354a0>
- [4] Allemand, P.M., Khemani, K.C., Koch, A., et al. (1991) Organic Molecular Soft Ferromagnetism in a Fullerene C₆₀. *Science*, **253**, 301-302. <https://doi.org/10.1126/science.253.5017.301>
- [5] Wudl, F. and Thompson, J.D. (1992) Buckminsterfullerene C₆₀ and Organic Ferromagnetism. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **53**, 1449-1455. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(92\)90238-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(92)90238-9)
- [6] Sparr, G., Thompson, J., Allemand, P.M., et al. (1992) Pressure Dependence of Magnetism in C₆₀TDAE. *Solid State Communications*, **82**, 779-782. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(92\)90163-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(92)90163-4)
- [7] Schilder, R., Klos, H., Rystau, I., Schütz, W. and Gotschy, B. (1994) Microwave Conductivity of the Soft Ferromagnet (TDAE)-C₆₀. *Physical Review Letters*, **73**, 1299-1302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.1299>
- [8] Tanaka, K., Zakhidov, A.A., Yoshizawa, K., et al. (1993) Magnetic Properties of TDAE-C₆₀ and TDAE-C₇₀, Where TDAE Is Tetrakis(Dimethylamino)Ethylene. *Physical Review B*, **47**, 7554-7559. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.7554>
- [9] Seshadri, R., Rastogi, A., Bhat, S.V., Ramasesha, S. and Rao, C.N.R. (1993) Molecular Ferromagnetism in C₆₀·TDAE. *Solid State Communications*, **85**, 971-974. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90715-Y](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90715-Y)
- [10] Lappas, A., Prassides, K., Vavakis, K., et al. (1995) Spontaneous Magnetic Ordering in the Fullerene Charge-Transfer Salt (TDAE)C₆₀. *Science*, **267**, 1799-1802. <https://doi.org/10.1126/science.267.5205.1799>
- [11] Wang, Y. (1992) Photoconductivity of Fullerene-Doped Polymers. *Nature*, **356**, 585-587. <https://doi.org/10.1038/356585a0>
- [12] Flom, S.R., Pong, R.G.S., Bartoli, F.J. and Kafafi, Z.H. (1992) Resonant Nonlinear Optical Response of the Fullerenes C₆₀ and C₇₀. *Physical Review B*, **46**, 15598-15601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.15598>
- [13] Tycko, R., Dabbagh, G., Fleming, R.M., et al. (1991) Molecular Dynamics and the Phase Transition in Solid C₆₀. *Physical Review Letters*, **67**, 1886-1889. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.1886>
- [14] Heiney, P.A., Fischer, J.E., McGhie, A.R., et al. (1991) Orientational Ordering Transition in Solid C₆₀. *Physical Review Letters*, **66**, 2911-2914. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.2911>
- [15] Sachidanandam, R. and Harris, A.B. (1991) Comment on "Orientational Ordering Transition in Solid C₆₀". *Physical Review Letters*, **67**, 1467. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.1467>
- [16] David, W.I.F., Ibberson, R.M., Dennis, T.J.S., et al. (1992) Structural Phase Transitions in the Fullerene C₆₀. *Europhysics Letters*, **18**, 219-225. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/18/3/006>
- [17] Li, X.P., Lu, J.P. and Martin, R.M. (1992) Ground-State Structural and Dynamical Properties of Solid C₆₀ from an Empirical Intermolecular Potential. *Physical Review B*, **46**, 4301-4303. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.4301>
- [18] Buntar, V., Weber, H.W. and Ricco, M. (1995) Magnetic Irreversibility of C₆₀, C₇₀ and I-C₆₀ Fullerenes at Low Temperature: Transition to a Frozen Magnetic Glass State? *Solid State Communications*, **98**, 175-178. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(95\)00784-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(95)00784-9)
- [19] Vaughan, G.B.M., Heiney, P.A., Luzzi, D.E., et al. (1991) Orientational Disorder in Solvent-free Solid C₇₀. *Science*, **254**, 1350-1353. <https://doi.org/10.1126/science.254.5036.1350>
- [20] Fleming, R.M., Kortan, A.R., Hessen, B., et al. (1991) Pseudotenfold Symmetry in Pentane-Solvated C₆₀ and C₇₀. *Physical Review B*, **44**, 888-891. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.888>
- [21] Verheijen, M.A., Meekes, H., Meijer, G., et al. (1992) The Structure of Different Phases of Pure C₇₀ Crystals. *Chemical Physics*, **166**, 287-297. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(92\)87026-6](https://doi.org/10.1016/0301-0104(92)87026-6)

- [22] Van Tendeloo, G., Amelinckx, S., De Boer, J.L., *et al.* (1993) Structural Phase Transitions in C_{70} . *Europhysics Letters*, **21**, 329-334. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/21/3/013>
- [23] Hannay, N.B., Geballe, T.H., Matthias, B.T., *et al.* (1965) Superconductivity in Graphitic Compounds. *Physical Review Letters*, **14**, 225-226. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.14.225>
- [24] Tanigaki, K., Hirotsawa, I., Ebbesen, T.W., *et al.* (1992) Superconductivity in Sodium-and Lithium-Containing Alkali-Metal Fullerides. *Nature*, **356**, 419-421. <https://doi.org/10.1038/356419a0>
- [25] Stephens, P.W., Mihaly, L., Lee, P.L., *et al.* (1991) Structure of Single-Phase Superconducting K_3C_{60} . *Nature*, **351**, 632-634. <https://doi.org/10.1038/351632a0>
- [26] Maley, M.P., Willis, J.O., Lessure, H. and McHenry, M.E. (1990) Dependence of Flux-Creep Activation Energy Upon Current Density in Grain-Aligned $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. *Physical Review B*, **42**, 2639-2642. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.2639>
- [27] Lin, C.L., Mihalisin, T., Labes, M.M., *et al.* (1994) Nonlinear Logarithmic Time Decay of Magnetization in Superconducting Rb_3C_{60} . *Solid State Communications*, **90**, 629-633. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(94\)90535-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(94)90535-5)
- [28] Bossard, C., Rigaut, S., Astruc, D., *et al.* (1993) One-, Two- and Three-Electron Reduction of C_{60} Using the Electron-Reservoir Complex $[Fe^I(C_5H_5)(C_6Me_6)]$. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, No. 3, 333-334. <https://doi.org/10.1039/C39930000333>
- [29] Boyd, P.D.W., Bhyrappa, P., Paul, P., *et al.* (1995) The C_{60}^{2-} Fulleride Ion. *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 2907-2914. <https://doi.org/10.1021/ja00115a024>
- [30] Hong, J., Shores, M.P. and Elliott, C.M. (2010) Establishment of Structure-Conductivity Relationship for Tris(2, 2'-bipyridine) Ruthenium Ionic C_{60} Salts. *Inorganic Chemistry*, **49**, 11378-11385. <https://doi.org/10.1021/ic1013126>
- [31] Konarev, D.V., Khasanov, S.S., Saito, G., *et al.* (2003) Formation of Single-Bonded $(C_{60})^2$ and $(C_{70})^2$ Dimers in Crystalline Ionic Complexes of Fullerenes. *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 10074-10083. <https://doi.org/10.1021/ja035546a>
- [32] Pénicaud, A., Hsu, J., *et al.* (1991) C_{60}^{3-} with Coordination Compounds. (Tetraphenylporphinato)Chromium(III) Fulleride. *Journal of the American Chemical Society*, **113**, 6698-6700. <https://doi.org/10.1021/ja00017a066>
- [33] Stephens, P.W., Cox, D., Lauher, J.W., *et al.* (1992) Lattice Structure of the Fullerene Ferromagnet TDAE- C_{60} . *Nature*, **355**, 331-332. <https://doi.org/10.1038/355331a0>
- [34] Wan, W.C., Liu, X., Sweeney, G.M. and Broderick, W.E. (1995) Structural Evidence for the Expected Jahn-Teller Distortion in Monoanionic C_{60} : Synthesis and X-Ray Crystal Structure of Decamethylnickelocenium Buckminsterfulleride. *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 9580-9581. <https://doi.org/10.1021/ja00142a033>
- [35] Michel, H., Kappers, M.M., Adelman, P. and Roth, G. (1994) Preparation and Structure of $C_{76}(S_8)_6$: A First Step in the Crystallographic Investigation of Higher Fullerenes. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **33**, 1525-1533. <https://doi.org/10.1002/anie.199416511>
- [36] Moriyama, H., Kobayashi, H., Kobayashi, A. and Watanabe, T. (1993) Electrocrystallization and ESR Spectra of the Single Crystal $[N(P(C_6H_5)_3)_2]C_{60}$. *Journal of the American Chemical Society*, **115**, 1185-1187. <https://doi.org/10.1021/ja00056a075>
- [37] Izuoka, A., Tachikawa, T., Sugawara, T., *et al.* (1992) An X-Ray Crystallographic Analysis of A (BEDT-TTF) $_2C_{60}$ Charge-Transfer Complex. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, No. 19, 1472-1473. <https://doi.org/10.1039/c39920001472>
- [38] Cotellet, Y., Hardouin-Lerouge, M., Lemasson, E., *et al.* (2020) An Original Self-Assembly Using a Tetrathiafulvalene-Based Molecular Clip for The Recognition of Fullerene C_{60} . *Chemical Communications*, **56**, 3077-3080. <https://doi.org/10.1039/C9CC09633G>
- [39] Xu, B., Luo, Z., Wilson, A.J., *et al.* (2016) Multifunctional Charge-Transfer Single Crystals through Supramolecular Assembly. *Advanced Materials*, **28**, 5322-5329. <https://doi.org/10.1002/adma.201600383>
- [40] Xu, B., Chakraborty, H., Remsing, R.C., *et al.* (2017) A Free-Standing Molecular Spin-Charge Converter for Ubiquitous Magnetic-Energy Harvesting and Sensing. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1605150. <https://doi.org/10.1002/adma.201605150>
- [41] Kambe, T. and Oshima, K. (2014) Dynamically Fluctuating Electric Dipole Moments in Fullerene-Based Magnets. *Scientific Reports*, **4**, Article No. 6419. <https://doi.org/10.1038/srep06419>
- [42] Bhyrappa, P., Paul, P., Stinchcombe, J., *et al.* (1993) Synthesis and Electronic Characterization of Discrete Buckminsterfulleride Salts: C_{60}^{2-} and C_{60}^{3-} . *Journal of the American Chemical Society*, **115**, 11004-11005. <https://doi.org/10.1021/ja00076a074>
- [43] Chen, Q., Thompson, A.L., Christensen, K.E., *et al.* (2023) β , β -Directly Linked Porphyrin Rings: Synthesis, Photo-physical Properties, and Fullerene Binding. *Journal of the American Chemical Society*, **145**, 11859-11865.

- <https://doi.org/10.1021/jacs.3c03549>
- [44] Moss, A., Jang, Y., Arvidsonet, J., Wang, H. and D'Souza, F. (2023) Highly Coupled Heterobicycle-Fused Porphyrin Dimers: Excitonic Coupling and Charge Separation with Coordinated Fullerene, C₆₀. *ChemSusChem*, **16**, e202202289. <https://doi.org/10.1002/cssc.202202289>
- [45] Liang, Y., Song, P., Tian, H., *et al.* (2021) Lead Leakage Preventable Fullerene-Porphyrin Dyad for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article ID: 2110139. <https://doi.org/10.1002/adfm.202110139>
- [46] Mahdaoui, D., Hirata, C., Nagaoka, K., *et al.* (2022) Ambipolar to Unipolar Irreversible Switching in Nanosheet Transistors: The Role of Ferrocene in Fullerene/Ferrocene Nanosheets. *Journal of Materials Chemistry C*, **10**, 3770-3774. <https://doi.org/10.1039/D1TC05545C>