

•科普•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201907015

www.dxhx.pku.edu.cn

富勒烯：美丽世界的尊贵访客

李洪光，郝京诚*

山东大学化学与化工学院，胶体与界面化学教育部重点实验室，济南 250100

摘要：回顾了富勒烯科学的发展简史，从国际国内两个视角论述了富勒烯科学的发展现状，对富勒烯在化妆品等领域的应用前景进行了展望。

关键词：富勒烯；碳纳米材料；化妆品

中图分类号：G64；O6

Fullerene: Honourable Visitors to World of Beauty

Hongguang Li, Jingcheng Hao *

Key Laboratory of Colloid and Interface Chemistry, Ministry of Education, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, P. R.China.

Abstract: A brief review is given on the history of fullerene science. The international and domestic development of fullerene science is discussed. Also given are perspectives on the potential applications of fullerene in cosmetics.

Key Words: Fullerene; Carbon nanomaterials; Cosmetics

富勒烯是一类球形或椭球形全碳笼分子的统称，是继金刚石、石墨和无定形碳之后，人们发现的碳的另一种同素异形体。其中，以含 60 个碳原子的 C_{60} 研究得最为充分，也最具有代表性。 C_{60} 于 1985 年被正式发现，自此开启了它精彩绝伦的一生。下面，就请随我一起，走近 C_{60} 及其家族，去感受一下它们的传奇吧。

1 与生俱来的贵族气质

在我们所生活的这颗蓝色地球上，牵动人类神经却悬而未决的难题之一恐怕就是我们从哪里来。如果说达尔文的进化论从某种程度上解决了这一问题，那么从更宽泛的视角来看，生命的起源或许更加棘手，也更加令人着迷。由于我们的星球在茫茫星海中仅仅是普通一员，而人类存在的时间与地球生命记忆相比又实在是太短，科学家们意识到如果囿于此，这一问题恐很难回答，于是，视线开始转向浩瀚宇宙。很早以前，天体物理学家就发现富碳恒星的大气层及慧尾中有碳原子簇存在的迹象。这一发现令人兴奋不已，原因非常简单：既然碳元素是地球上生命有机体的主导元素，那么宇宙中碳原子簇的出现，是否能够为生命的起源提供关键线索？

富勒烯就是在这样的背景下华丽登场的。1947 年，Hahm 等用质谱法证实了原子数小于 15 的碳原子簇的存在；1965 年前后，美国橡树林国家实验室发现了具有光泽的亮黑色物质，化学式接近

收稿：2019-07-08；录用：2019-07-29；网络发表：2019-08-05

*通讯作者，Email: jhao@sdu.edu.cn

基金资助：国家自然科学基金面上项目(21875129)；山东省自然科学基金重大基础研究项目(ZR2018ZA0547)

PbC₂₀; 1984 年, Rohlffing 等人用激光气化/氦气脉冲膨胀法从固态石墨产生碳原子簇, 并用紫外激光电离结合飞行时间质谱来检测原子簇的存在; 二十世纪七十年代, 英国化学家 Kroto 及研究小组一直在研究星际空间的尘埃物质, 结果在分析富碳星际尘埃时偶然发现了一类仅由碳、氢、氮组成的分子。他们对其进行了深入研究, 但始终找不到一种合适的原子成簇技术。1984 年, Kroto 从英国来到美国拜见 Curl, 在他的建议下参观了 Smalley 的实验室。当时 Smalley 正带领一个研究小组对原子束的性质进行研究。当 Kroto 观看了在氦气流中激光蒸发碳化硅的实验后, 想到这一技术可应用于对碳原子的研究。1985 年, Kroto 和 Smalley^[1]合作, 他们通过增大 He 的分压, 延长成簇时间, 优化实验条件, 终于成功检测到了 C₆₀。

宇宙、生命起源, 最牵动人类神经的两个方面全部涉足, 富勒烯的贵族气质, 自然天成。

2 形式之完美、艺术之典范

很多时候, 你会发现大自然的鬼斧神工与人类的构思不谋而合。或者在大自然面前, 人类很多时候也许仅仅是个小学生却浑然未知。C₆₀ 发现之初, 它的神秘面纱尚未揭开。Kroto 等受建筑师富勒圆形穹顶设计的启发, 觉得 C₆₀ 应该具有中空的笼形结构。事实证明的确如此。富勒本人或许并没有想过未来将有一个纳米世界的分子撞车自己的得意建筑, 但他定是冥冥中受了大自然的指使, 在不同的尺度选择了相同的设计。同样有趣的是, C₆₀ 的结构还完美撞车了足球, 因此得一绰号曰“足球烯”^[2]。一个分子不靠其实力单靠颜值便能赢得如此关注, 也难怪 1991 年世界权威杂志 *Science* 将其评为明星分子了。

与明星的成名总能带来无数模仿者和粉丝一样, C₆₀ 的出现, 掀起了一股碳纳米材料的研究热潮。人们敏感地意识到, 这种无处不在且被使用了上千年的元素, 还能迸发出新的、更大的活力。富勒烯家族的其他成员被很快发现。但不论原子数怎么变, 分子中五元环的数目却始终如一, 不容改变。就像一个庞大的人类家族, 不论如何开枝散叶, 始终有姓氏作为纽带将大家串联一样。不仅如此, 富勒烯的近亲碳纳米管、石墨烯等也相继被发现。碳家族在自然科学中的地位, 从来没有像今天这样显赫, 其中富勒烯功不可没。

3 阳春白雪 vs 下里巴人

C₆₀ 诞生之初, 由于缺乏宏量制备工艺, 普通研究者对此基本是“幸福生活, 全靠想”。1990 年, Hufmann 和 Krätschmer 等人^[3]利用等离子体电弧使石墨棒蒸发, 发明了宏量制备 C₆₀ 的方法。实验时先将放电室抽真空, 然后通入惰性气体保护。当高纯石墨电极靠近石墨电极进行电弧放电时, 石墨电极蒸发产生的大量颗粒状烟灰在气流作用下沉积到水冷反应器内壁上, 然后将烟灰收集即可。此方法产量高、设备简单、安全可靠, 造价低。然而, 此时 C₆₀ 的价格仍然高得令人咂舌。1995 年, 美国完成了 10 克级 C₆₀ 制备工艺的研发; 2005 年, 日本建成了首条吨级 C₆₀ 生产线。在产业界人士的不懈努力下, 每克 C₆₀ 的价格已从最初的几万元降至几百元, C₆₀ 终于完成了阳春白雪到下里巴人的转变。

宏量制备方法的完成使对 C₆₀ 的广泛研究成为可能。在这之后, 相关研究工作突飞猛进, C₆₀ 身上蕴含的秘密被一一揭开。从超导体, 到有机太阳能电池, 再到人工光合成, 众多科技前沿中都发现了 C₆₀ 的身影, 每一次发现都令人振奋。在化妆品方面, C₆₀ 优异的自由基清除能力使其成为极具潜力的抗氧化添加剂^[4]; 而抑制艾滋病蛋白酶、光诱导剪切 DNA、基因转染、抗肿瘤、抗神经退行性疾病等活性的发现, 开启了 C₆₀ 生物医药应用的大门。C₆₀ 丰富的物理化学特性和生物学活性为其带来了巨大荣誉, 并使其发现者最终摘取了 1996 年的诺贝尔化学奖。

4 扎根华夏，砥砺前行

所谓经济基础决定上层建筑，科学研究作为国民经济和社会发展的一个分支，从某种程度上说最能反映一个国家的综合实力。华夏五千年历史光辉灿烂，却在近代吃了大亏。统治阶级的目光短浅导致国家积贫积弱，近代科学的引擎几乎全部与我华夏无缘。这一局面，直至今日仍未彻底改变。 C_{60} 出现的时期，正赶上我国重启国门，一切欣欣向荣之际。在这一新兴研究领域，我们取得了一系列可喜进展，富勒烯研究和产业之花，已深深扎根华夏大地。但应看到，与欧美强国相比我们还有不小差距。典型的富勒烯分子中含有多个碳碳双键，与维生素 C、胡萝卜素等相比具有更强的抗氧化能力，可用作化妆品添加剂。富勒烯化妆品已有多项研究历史，自 1994 年欧莱雅公布第一个专利以来，富勒烯化妆品在全球范围内获得了快速发展^[5]，尤以产业化程度较好的日本为最。在国内，产业链相对滞后，第一家富勒烯原料工厂于 2012 年成立，且产能有限。受此影响，富勒烯化妆品跟国外相比，还存在一定差距。目前市场上水溶性富勒烯化妆品原料主要存在两种形式：物理包覆类粘稠原液和化学修饰类干粉。前者在运输、储存等方面存在诸多不便，且富勒烯的长期稳定性难以保证；而后者目前还未列入我国化妆品原料目录^[6]。因此，开发新型富勒烯化妆品原料，是一项亟需解决的任务，对推动我国富勒烯化妆品行业发展，具有重要意义。

当前，国家正以前所未有的力度，鼓励、提倡科技创新。富勒烯的发展也迎来了春天。2018 年 8 月，第三届国际富勒烯科学研讨会在吉林通化召开，各界科学家齐聚一堂，共商富勒烯发展大计。会议期间成立了中国富勒烯应用产业创新联盟，极大地推动了富勒烯的科学研究和应用开发。时不我待，钟情于富勒烯的我们，没有理由不精神饱满，砥砺前行。作为国内富勒烯研究队伍的一员，山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室富勒烯研发团队长期以来致力于富勒烯的基础研究，从 2004 年起，先后承担四项国家自然科学基金课题，在物理化学、材料化学等领域主流杂志发表多篇研究论文。近年来，顺应富勒烯科学发展的内在需求，山东大学成立了校级化妆品技术研究中心，富勒烯研发团队在探索性研究的基础上，开展了应用导向型富勒烯产品研发，以物理掺杂和化学修饰为途径，结合不同提纯工艺，获得了多种富勒烯高效抗衰添加剂；同时，与业内人士密切合作，努力拓宽化妆品原料目录中富勒烯的种类。

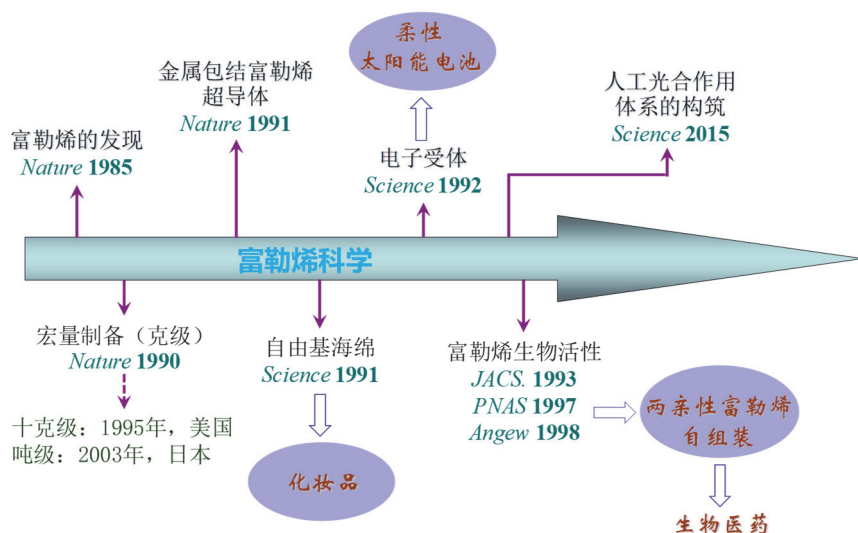


图 1 富勒烯发展大事记

5 结语

古人云：路漫漫其修远兮，吾将上下而求索。所谓“学海无涯舟自渡，好景在前快加鞭”。我们相信，心若在，梦就在。富勒烯人的共同努力，一定能赢得一个光明的未来！

参 考 文 献

- [1] Kroto, H. W.; Heath, J.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162.
- [2] 吉姆·巴戈特. 完美的对称——富勒烯的意外发现. 李涛, 曹志良, 译. 上海:上海科技教育出版社, 1999.
- [3] Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* **1990**, *347*, 354.
- [4] Krusic, P. J.; Wasserman, E.; Keizer, P. N.; Morton, J. R.; Preston, K. F. *Science* **1991**, *254*, 1183.
- [5] MD, S. Z. M.; Nafisia, S.; Maibach, H. I. *Nanomedicine: NBM* **2017**, *13*, 1071.
- [6] 国家食品药品监督管理总局关于发布已使用化妆品原料名称目录(2015版)的通告(2015年第105号). 已使用化妆品原料名称目录. (2015-12-23) [2019-08-03]. <http://samr.cfda.gov.cn/WS01/CL1870/140365.html>.