

中国材料大会 2025

暨新材料科研仪器与设备展

7月5-8日, 2025

福建 厦门

D49-富勒烯：从基础研究到产业化突破
D49-Fullerenes: From Fundamental
Research to Industrial Breakthrough

主办单位

中国材料研究学会

会议网址: <https://cmc2025.scimeeting.cn>



D49-富勒烯：从基础研究到产业化突破

分会主席：王春儒、谢素原、杨上峰、卢兴、王官武

D49 -01**碳簇研究领域开拓**

谢素原*

厦门大学

D49 -02**二维聚合富勒烯：一种新的碳单晶**

郑健*

中国科学院化学研究所

制备新型碳材料一直是物质科学领域的前沿课题，以富勒烯、碳纳米管、石墨烯、石墨炔为代表的新型碳材料的每一次发现都引发研究热潮。由于缺乏有效、可靠的合成方法，使得新型碳材料的发现具有极大的挑战。

本课题组开发了一种制备新型碳同素异形体的合成策略，成功制备了单层二维聚合 C_{60} 单晶，并获得了清晰的价键结构。通过调节镁 (Mg) 和 C_{60} 的比例，在常压条件下制得了两种紧密排列的准六方相和准四方相的 Mg 插层聚合物单晶。通过有机阳离子切片策略，使用四丁基水杨酸铵作为切割试剂，从准六方相结构中剥离得到单层 C_{60} 聚合物。单晶 X 射线衍射和扫描隧道电子显微镜表征结果表明 C_{60} 之间通过碳-碳桥连单键和[2+2]环加成的四元环桥连键，在平面内连接形成了一种全新的二维拓扑超结构。该研究为碳材料家族再添一名新成员，这种利用零维团簇代替碳原子构筑二维拓扑结构的方法，为新型碳材料的探索提供了新的思路。

单层聚合 C_{60} 的带隙约为 1.6 eV，是典型的半导体，预示着其在光/电半导体器件中具有广阔的应用前景。由于不对称成键结构，这种新的碳材料具有显著的面内各向异性等优异特性，其独特的共轭结构、晶格和多孔骨架结构，使得该二维碳材料在超导、量子计算、自旋输运、信息及能量存储、催化等领域也具有潜在的应用。

D49-03**碳基超原子半导体**

朱彦武*

中国科学技术大学

碳纳米材料研究的进一步发展和长期生命力，迫切要求实现对碳结构在原子层面上的精准调控、建立对材料性质进行理性设计的能力。富勒烯分子结构明确、性质稳定，是构筑多级结构碳基材料的优秀选择。我们通过理论计算预测了富勒烯分子晶体在常压下和施加压力时的结构衍化路径，发现在衍化过程中存在多种亚稳态超原子晶体，其性质例如电子带隙和 Steinhardt 序参数之间存在着明显的关系。我们还对其中若干结构的电子迁移率进行了计算，发现多种结构具备高达 $10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ 的高电子迁移率。在实验研究方面，我们和相关研究组发现，对富勒烯进行电子注入，是实现富勒烯之间共价连接并控制其结构的一个可行策略，并已经初步得到多种晶体包括具备半导体性质的多级结构碳材料。该类多级结构碳基半导体可为未来碳基电子器件提供新的材料选择。

D49 -04

内嵌金属富勒烯：限域化学环境下的化学键与分子磁性

湛宁*

苏州大学

f 区元素包括镧系元素和锕系元素，由于其复杂的电子结构，其化学键研究无论在实验上和理论上都充满了挑战性。一些重要的化学键，例如金属-金属键以及金属多重键，在其他金属领域都已经较为成熟，但在 f 区金属元素领域无论在实验上还是理论上都存在极大挑战，其研究显得较为滞后。本工作以基于镧系与锕系金属富勒烯为研究对象，合成得到了一系列新型金属富勒烯化合物，并对纳米碳笼限域条件下的金属键与金属团簇的价键结构开展系统性研究，在固态分子化合物中研究在常规条件下尚无法获得的锕系金属团簇以及锕系化学键。合成获得了 ThY@C_{2n} , ThDy@C_{2n} 等含有锕系-镧系单电子金属键的分子化合物，并发现了这些单电子金属键引发的独特分子磁学性质[1]。利用富勒烯的限域化学环境，在碳笼内合成获得了 Ca-Y 、 Ca-Sc 等碱土金属-稀土金属单电子金属-金属键，并发现了分子的量子比特特性。[2] 在金属多重键研究方面，率先获得了含有轴向 U=C 双键， Th=C 双键、 U-C 三键等锕系金属多重键的一系列凝聚态分子化合物，实现了这些新型金属多重键的系统实验表征[3,4]。这些研究结果显示，富勒烯碳笼可捕获并稳定新型金属团簇，获得目前在传统合成化学中尚无法获得的化学键，这些化学键为化合物带来了特殊的分子磁学性质。该研究为内嵌富勒烯和元素结构化学提供了新的思路。

D49 -05

富勒烯助力高效电催化剂合成

李芳芳*、杨文昊、黄淇、谢书倩、彭平

华中科技大学

高活性金属催化剂的精准构筑是能源催化领域的核心挑战。小尺寸、高分散金属催化剂虽具有高比表面积、低配位活性位点及量子尺寸效应等优势，但其热力学不稳定性导致传统合成过程中普遍存在奥斯特瓦尔德熟化与颗粒团聚现象。这种不可逆的结构退化不仅降低金属原子利用率，更引发活性位点密度下降与电子结构畸变，因此，合成小尺寸、高分散的金属催化剂面临巨大挑战。本研究提出以富勒烯 (C_{60}) 及其衍生物为功能基元，其独特的类球形 π 共轭骨架通过空间位阻效应抑制金属颗粒迁移聚集，表面活性碳-碳键与金属形成强化学锚定作用，显著提升金属-载体界面结合能，可调控的电子给-受体特性诱导金属中心产生电子局域化效应，优化关键中间体的吸附强度。研究成果为破解金属催化剂团聚难题提供新策略，同时拓展了富勒烯在能源催化领域的应用场景。

D49 -06

金属富勒烯的理论研究

二维聚合富勒烯：一种新的碳单晶

杨涛*

西安交通大学

金属富勒烯是指富勒烯内嵌或外接金属原子/离子/原子簇而形成一类原子团簇，具有确定的原子数目和化学结构。由于金属与富勒烯之间的协同作用，金属富勒烯具有新颖的光学、电学、磁学等物理与化学性质，是开展原子级制造的理想基元之一，已经在集成电路、量子计算、超导、核技术、能源、催化等领域展现出重要的应用潜力。

本次报告将介绍我们面向原子级制造国家战略，通过发展适用于超高温、超高压强、强辐射等环境条件下团簇的理论计算方法，结合 *ab initio* 波函数计算方法、密度泛函理论、分子动力学等计算物理方法，与实验团队开展紧密合作，预测与阐明金属富勒烯的原子结构、电子结构、电子动力学和原子级制造器件

性能。

D49 -07

功能富勒烯：精准制备与器件应用

卢兴*

华中科技大学

富勒烯是一类经典的碳分子，具有尺寸小、溶解性好、化学活性高等特点，对其进行衍生化是实现其未来应用的必由之路。一方面，富勒烯亚纳米级中空碳笼内可掺入多种金属团簇，形成金属富勒烯，这为构筑新型团簇及单分子器件并深入理解原子间相互作用机制提供了理想模型；另一方面，将纳米级富勒烯分子可控组装成具有不同维度和形貌的介观功能材料对于深入理解碳材料的催化机制并实现高效储能均具有重要的现实意义。我们近期工作揭示了碳笼限域空间内金属离子反常成键规律，构造出金属富勒烯基高性能单分子磁体及单分子晶体管器件，实现了富勒烯本征缺陷碳材料的可控构筑并拓展了其在电催化与新型电池领域的应用。

D49 -08

富勒烯及其双亲性衍生物在生物医药中的应用与机制研究

李杰*

中国科学院化学研究所

富勒烯及其衍生物在生物医药领域展现出独特潜力，但其规模化应用长期受限于高成本制备、纯度控制困难及缺乏标准化评价体系。本研究聚焦富勒烯产业化的核心瓶颈，取得以下突破性进展：

1、规模化制备与纯度控制：成功开发了低成本、高效率的富勒烯制备技术，实现了生物医药级高纯度富勒烯的批量可控制备，为后续应用研究奠定了坚实的物质基础。

2、标准化检测体系建设：组织制定了系列富勒烯检测方法国家标准（GB/T 42241-2022），填补了国内空白，为产品质量控制、安全性评价及市场规范化提供了权威依据。

3、创新药物临床转化：基于富勒烯的生物活性，成功研发全球首例富勒烯创新药物——“F10 胶囊”，用于治疗系统抗肿瘤治疗引起的腹泻（适应症），并获得国家药品监督管理局临床试验批件（CXHL2500202），标志着富勒烯药物研发进入临床阶段。

4、靶向治疗新机制：创新性地设计合成了双亲性富勒烯衍生物，首次发现其能特异性靶向特定肿瘤标志物，可有效调控关键靶点蛋白的表达与亚细胞分布，从而靶向抑制肿瘤生长与转移，揭示了富勒烯基材料在肿瘤精准治疗中的全新作用模式。

本系列研究不仅打通了富勒烯从材料制备、标准建立到药物开发及机制探索的全链条关键技术，更以首个获批临床的富勒烯新药和原创性靶向机制的发现，有力推动了富勒烯在生物医药领域的产业化进程，展现了广阔的应用前景。

D49 -09

从分子到碳材料之高压合成

李阔*

北京高压科学研究中心

富勒烯在吉帕级的压力和较高的温度下会发生聚合反应，形成不同维度的富勒烯基碳材料；在更高的温度压力条件下，会形成金刚石，而金属富勒烯则会形成金属掺杂的金刚石。在更广阔的化学空间里，不饱和小分子在高压下都会发生聚合反应，生成一维的金刚石纳米线、二维的石墨烷-烯纳米带等具有多样结构的碳基材料。大部分高压合成具有拓扑化学特点，使得人们可以从小分子晶体原料出发，在原子尺度上预测、设计聚合碳材料产物。

D49 -10

抗管状病毒富勒烯材料

张前炎*

厦门大学

冠状病毒在系统分类上属套式病毒目（Nidovirales）冠状病毒科（Coronaviridae）冠状病毒属（Coronavirus）。冠状病毒属病毒是自然界广泛存在的一大类病毒，能感染脊椎动物，如人、鼠、猪、猫、犬、狼、鸡、牛、禽类，能够引起多种急慢性疾病。2019 年发现了一种新型冠状病毒，国际病毒分类委员会将这种新型冠状病毒正式命名为 SARS-CoV-2，属于 β 属冠状病毒，属于 RNA 病毒，有包膜，颗粒呈圆形或椭圆形，常为多形性，直径 60-140 nm。其结构与 SARS 冠状病毒（SARS-CoV）和中东呼吸综合征冠状病毒（MERS-CoV）相似，但其基因特征有明显区别，是感染人类的冠状病毒科中的第七个成员。2020 年 2 月 11 日，世界卫生组织将 2019 新型冠状病毒肺炎命名为“COVID-19”。SARS-CoV-2 的传染性比 SARS-CoV 更高，2020 年 3 月 11 日世界卫生组织宣布，此次 COVID-19 疫情可被确定为全球大流行（pandemic）。

针对 SARS-CoV-2 引起的 COVID-19，全世界的科学家都在积极寻找特效药物。我们研究团队应用 rVSV-SARS2 假病毒以及 SARS-CoV-2 真病毒的感染模型评价了富勒烯芳基多羧酸衍生物的抗病毒活性，发现富勒烯芳基多羧酸衍生物可以有效抑制 rVSV-SARS2 假病毒以及 SARS-CoV-2 真病毒对细胞的感染。进而发现，该富勒烯芳基多羧酸衍生物具有可有效抑制冠状病毒的作用。

D49 -11

内嵌金属富勒烯电子自旋性质与功能

王太山*

北京理工大学

内嵌金属富勒烯是具有新颖物理化学性质的分子纳米材料。外层富勒烯笼具有自身独特性质，内嵌的金属又带来丰富的电子学、磁学和光学等物理性质，使得内嵌金属富勒烯在半导体器件、单分子磁体、量子信息、传感与测量等方面具有重要应用潜力。我们系统开展了内嵌金属富勒烯的合成、结构表征、电子自旋特性、自旋感知功能、电输运、磁光性质等研究。近期研究成果包括：探究了基于内嵌金属富勒烯的纳米自旋传感器，发现内嵌金属富勒烯的单自旋对有机框架材料气体吸附性能的感知、单自旋对苯系分子结晶的感知、单自旋对超分子主客体作用的感知等。

D49 -12

计算理解内嵌金属富勒烯

金朋*

河北工业大学

富勒烯具有亚纳米尺度的宽敞空腔，可以嵌入不同物种形成种类繁多的内嵌富勒烯衍生物。本次报告

将简要汇报课题组近期基于密度泛函理论计算对多种内嵌金属富勒烯体系的结构特征、分子内相互作用和成键本质的系列研究结果。

(1) 与经典的基于阴离子空笼内静电势分析方法不同，我们提出通过考察碳笼的前线分子轨道分布可以快速合理地解释和预测单金属 Th 和 U 在笼内的确切位置，这归因于镧系金属 5f 轨道带来的显著金属-碳笼共价相互作用。

(2) 理论预测了一系列铍基金属富勒烯的形成可能，发现铍-笼间具有可与镧系金属富勒烯媲美的强共价性，利用富勒烯的得电子能力可以轻易夺取 Be₂ 反键轨道电子，从而促进 Be-Be 单键的形成，而多个铍原子间将形成多中心键和逐渐呈现超原子特征。

(3) 金属簇与碳笼之间的尺寸匹配长期被用来理解金属团簇在笼内采取的特定构型，但其却无法合理解释近期部分实验单晶结构。经过详细考察笼内所有金属和非金属原子的位置，我们提出笼内静电势是被长期忽视的影响内部团簇构型的重要因素，它应与尺寸匹配互为补充。我们的发现进一步完善了对金属簇富勒烯复杂内嵌结构的理论理解。

(4) 在最新的工作中，发现我们之前提出的(Ti₃C₃)⁶⁺团簇这一“被捕获”的幻数超原子在不同笼尺寸结构中尽管发生显著构型改变，仍能完好保持其超原子特征，充分显示其鲁棒性。

D49 -13

[60]富勒烯稠合内酯的电化学和热反应研究

牛闯、音正春、王官武*

安徽师范大学

采用电化学“极性反转”策略，通过恒电位电解使[60]富勒烯稠合内酯变为二负离子，然后与乙酸、溴化苄、邻二溴苄等亲电试剂发生反应，获得结构多样的功能富勒烯分子，实现了首例逆 Baeyer - Villiger 反应。以三氟甲磺酸酐或三氟甲磺酸为还原剂，实现了[60]富勒烯稠合内酯到[60]富勒烯稠合环酮的热逆 Baeyer - Villiger 反应。部分合成的富勒烯衍生物被应用于钙钛矿太阳能电池中。

D49 -14

金属富勒烯单分子磁体

杨上峰*

中国科学技术大学

富勒烯结构上最为特殊的性质是其碳笼内部为空腔结构，可以在其内部空腔内嵌某些特殊物种（原子、金属离子或团簇），由此而形成的富勒烯被称为金属富勒烯。目前报道的内嵌金属主要为稀土金属（Sc、Y 和镧系金属），由于内嵌金属可以转移电子到富勒烯外部碳笼上，内嵌金属富勒烯通常具有顺磁性。特别地，2012 年我们报道了第一例金属富勒烯单分子磁体 DySc₂N@C₈₀。单分子磁体（SMM）具有磁性的双稳态和慢弛豫现象（弛豫时间超过毫秒量级），在量子计算、超高密度信息存储、自旋电子器件等领域具有潜在的应用。与传统的基于过渡金属或镧系金属配合物的单分子磁体相比，金属富勒烯单分子磁体由于金属离子被完全隔离在单个碳笼中而且整个内嵌富勒烯分子可以独立、稳定地存在，因此可以实现真正的单分子体系。我们制备了基于单金属氰化物团簇的新型内嵌金属富勒烯 TbNC@C_{2n} (2n=82, 76)，通过改变外部碳笼的对称性或大小实现了内嵌金属富勒烯单分子磁性的调控。我们还成功制备了基于第五副族过渡金属钒的新型内嵌金属富勒烯 VxSc_{3-x}N@C₈₀ (1h & D5h, x=1, 2) 以及 VSc₂C@C₈₀，并实现了其磁性调控。此外，我们制备了首例含有 Dy-Dy 双电子共价键（键长为 3.61 Å）的双金属富勒烯 Dy₂@C₈₂，其弛豫时间为 100 秒时对应的阻塞温度达到了 27.2 K，为目前所有不含单电子金属键的双核 SMM 的阻塞温度

记录。我们还发展了通过碳笼氮杂稳定低配位结构的新策略，合成了内嵌单金属氮杂富勒烯 $\text{Pr@C}_{81}\text{N}$ ，发现其在高达 20 K 时仍表现出磁滞行为，该磁滞温度相比于文献中报道的前镧系金属 SMM 提高了一个数量级，为目前前镧系金属单分子磁体记录值。

D49 -15

富勒烯构筑的 sp^3 非晶碳

姚明光*

吉林大学

碳材料结构丰富、性质迥异，从历史悠久的石墨、金刚石，到近代发现的富勒烯、碳纳米管、石墨烯等，在人类科技进步与生产生活中都扮演着至关重要的角色。金刚石（钻石）作为一种典型的 sp^3 杂化碳晶体，不仅是自然界已知最硬的材料，更集超高热导率、优异载流子迁移率、卓越抗辐射性能等诸多优异特性于一体，在珠宝首饰、精密机械加工、航空航天、先进半导体器件等领域具有不可替代的重要应用。本报告将重点介绍课题组近年来在新型非晶 sp^3 碳材料的高压制备、微观结构表征及其物理性能研究方面取得的最新进展，揭示了这类材料在超硬刀具（力学）、极端环境光电探测等领域展现出的巨大应用潜力。

D49 -16

内嵌氢富勒烯 $\text{H}_2@\text{C}_{60}$ 在复杂反应体系中的应用

徐海*、何逸兴、余植、颜宜铮

中南大学

富勒烯的可控多加成以及多重响应下主客体相互作用的精准调控是富勒烯化学中的重要难题；报告人研究发现内嵌氢富勒烯 ($\text{H}_2@\text{C}_{60}$) 的反应性与普通富勒烯类似，且内嵌氢能实时反馈壳层的反应及超分子主客体相互作用过程，不易受其他氢谱峰干扰，可望简单快捷地研究常规条件下难以解析的复杂富勒烯反应。报告人将介绍利用 $\text{H}_2@\text{C}_{60}$ 来开展双卟啉、双冠醚等分子镊与富勒烯的多重响应超分子开关研究；并进一步开展 Diels Alder 反应等选择性多加成富勒烯体系的研究；从而建立超分子限域条件下开展富勒烯可控制备的优选反应条件，未来可望制备单一异构体的富勒烯多加成产物，这些将对有机太阳能电池和生物医学等领域有重要影响。

D49 -17

富勒烯衍生物稳定锂金属负极表界面研究

王宝*

中国科学院过程工程研究所

锂金属负极被认为是下一代高比能可充电电池的关键技术之一，但由于锂与电解质界面无宿主金属沉积/溶解，导致锂金属负极的实际应用一直受到锂枝晶问题的影响。为了解决上述问题，我们设计制备了一种含 Li^+ 的富勒烯衍生物 $\text{C}_{60}^-(\text{OLi})_n$ ，并将其用于改性传统的聚丙烯隔膜，以抑制界面处的锂枝晶。在电化学反应过程中，附着在富勒烯上的 $-\text{OLi}$ 基团易与锂反应，在锂金属负极和电解质之间形成富含 Li_2O 的人工固体电解质界面。由于 Li_2O 具有高的离子电导率，富含 Li_2O 的界面充当离子再分配剂，引导锂金属在电解质界面上均匀沉积/溶解。通过采用 $\text{C}_{60}^-(\text{OLi})_n$ 改性聚烯烃隔膜， Li-Li 对称电池和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2|\text{Li}$ 全电池显示出超长的循环寿命和更宽的工作温度范围（低至 -40°C ）。这项工作为锂金属负极的表面保护和枝晶控制提供了见解，有助于在实际生产中开发高性能可充电锂金属电池。

D49 -18

内嵌金属富勒烯的价键结构与形成机理研究

姚阳榕*

苏州大学

内嵌金属富勒烯是一类具有主客体结构的纳米碳材料，其中，富勒烯碳笼提供了独特的限域化学环境，促使内嵌金属能够形成常规化学合成难以获得的价键结构，在金属化学键研究等基础科学领域具有重要意义。此外，金属富勒烯展现出了独特的物理化学性质，具有广阔的应用前景，但是常规的富勒烯电弧合成法是一种“黑匣子”反应，难以进行原位表征，致使富勒烯的形成机理到如今都尚不明确，严重制约了富勒烯的合成与应用。本工作围绕富勒烯的金属成键与形成机理展开工作，合成了一系列具有 Sc-Sc、La-Ti、Th-Y、Th-Dy 等具有金属-金属键以及 $U\equiv C$ 、 $U\equiv N$ 等金属-非金属三重键的富勒烯，为系统研究稀土/锕系的成键化学奠定了基础。在机理研究方面，提出了“后形成阶段 C2 插入”生长机理，阐明了亚稳态内嵌金属富勒烯的形成方式，并深入研究了金属与碳笼的相互作用，揭示了金属的嵌入机制的普适性规律，加深了对内嵌金属富勒烯本征结构现在的理解。

D49 -19**Synthesis of epimino-bridged fullerene-fused tetrahydroazepines via 1,3-dipolar cycloaddition of [60]fullerene with in situ generated azomethine ylides**

Fabao Li*, Zhengdong Yang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University

Nitrogen-containing heterocyclic fullerene derivatives have been widely utilized to improve the photoelectric properties of perovskite solar cells (PSCs) as interlayer materials. Epimino-bridged fullerene-fused bicyclic compounds with two nitrogen heterocyclic structures may have promising applications in the field of PSCs. However, as a new family of fullerene derivatives, epimino-bridged fullerene-fused tetrahydroazepines have never been obtained so far. Herein, we describe the unprecedented synthesis of a variety of epimino-bridged fullerene-fused tetrahydroazepines in moderate to good yield via a simple one-step reaction of [60]fullerene (C_{60}) with *N*-(3-bromopropyl)phthalimide and primary amines in the presence of $Pb_2(OAc)_2(OH)_2$ and $(CH_3)_3COK$. The in situ generation of azomethine ylides (1,3-dipoles) from cheap and easily available raw materials plays a crucial role in the successful preparation of epimino-bridged fullerene-fused tetrahydroazepines. The current synthetic protocol exhibits high regioselectivity and broad substrate scope.

D49 -20**富勒烯衍生物的电化学合成及其光伏应用**

王官武*、牛闯、音正春

安徽师范大学

采用电化学“极性反转”策略，通过恒电位电解使[60]富勒烯稠合杂环化合物和[60]富勒烯稠合全碳环化合物变为相应二负离子，然后与酸、苄溴、溴代乙酸乙酯、酰氯、氯甲酸酯、溴代丙二酸乙酯、邻二溴苄、邻二苯甲酰氯等亲电试剂反应得到结构多样的新型富勒烯衍生物。也将展示合成的富勒烯衍生物在太阳能电池中的应用例子。

D49 -21**石墨烯精准化学改性及电子特性调控**

卫涛*

中国科学技术大学

探索石墨烯的可调控物理与化学性质是当前研究的前沿课题。近年来，新兴的基于共价分子工程的精准化学修饰策略，为实现对石墨烯性质的精细调控提供了极具前景的解决路径。基于这一理念，我们开发了两种高效策略，包括光刻辅助-还原活化方法与激光直写技术，实现在亚微米尺度上对石墨烯二维晶格的空间可控化学修饰，构建出多种结构明确的石墨烯超晶格。进一步地，结合精准修饰与后续处理工艺，我们成功构筑了具有更高结构复杂性和多功能性的三维石墨烯异质结构。通过建立完整的“写入—读取—擦除”循环过程，我们还验证了对这些高度定义纳米结构的化学和物理信息实现精确操控的可行性。

D49 -22

高连接铜富勒烯框架结构

詹顺泽*

汕头大学

高连接框架结构(包括 MOFs 和 COFs)的设计合成是合成化学以及网络化学持续关注的领域[1]。结构新颖的高连接框架结构的设计和制备有赖于次级结构单元 (SBUs)、目标网络以及网格化学的设计原理。特别是对于那些连接数高于 12 的框架结构，选择和设计高连接特点的 SBUs 显得尤其关键。近几年来，已经通过高核金属团簇、金属氧簇、多面体分子等结构单元构筑了大量高连接网络，但是与合并网络 (merged-nets) 化学预测的高连接网络相比，这些高连接网络的种类仍显单薄。

富勒烯[C₆₀]分子作为一种含有 30 对 p 电子的高对称性球形分子，最多可以与 30 个过渡金属原子 M 以 h₂ 方式配位，形成多种形式的高核核壳结构 (也可称为团簇结构) 配合物 C₆₀@M_x (x =1-30)。近几年来，本课题组充分利用 C₆₀ 分子的独特优势，在溶剂热条件下制备合成了一系列多维度、高核数的新颖铜 (I) 富勒烯配合物。受到 C₆₀ 分子独特的对称性的控制，这些高核铜富勒烯配位单元代表了一类新型的高连接次级结构单元，为新型高连接框架结构提供了有利的支持条件。

本工作主要利用这一特点，以单羧酸作为调节剂，使用不同比例的单羧酸与双羧酸，控制合成制备了系列 12 连接甚至 18 连接拓扑网络的铜富勒烯框架结构，丰富了富勒烯配位化学和高连接网络化学的研究内容。

D49 -23

钙钛矿太阳能电池中富勒烯基电子传输层的设计调控

赵富稳*

中南大学

在倒置 (p-i-n 型) 钙钛矿电池中，电子传输层 (ETL) 作为电荷提取与界面保护的关键组成部分，对器件的光伏性能有着重要影响。富勒烯衍生物 PCBM ([6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯) 凭借其优异的电子亲和性、与钙钛矿层的能级适配以及便于溶液加工的特性，成为倒置结构中最常用的 ETL 材料。然而，PCBM 在实际应用中存在着显著的缺陷：其一，其柔性侧链阻碍分子紧密堆叠，导致薄膜电子迁移率远低于理论值，限制了电荷传输效率；其二，PCBM 在环境应力下易发生自聚集，形成微米级簇状结构，造成薄膜不均匀、界面覆盖不完整，加剧水分/氧气渗透与离子迁移问题；其三，PCBM 对钙钛矿表面缺陷 (如未配位的 Pb²⁺空位) 钝化能力有限，导致界面非辐射复合损失。这些问题共同导致了器件效率的损失与长期稳定性的下降，成为制约倒置钙钛矿电池性能的关键因素。针对该问题，作者开发了一种含有两个磷酸酯基的新型富勒烯衍生物 FuPE，利用其与 PCBM 强的分子间相互作用，促使富勒烯碳笼堆积更加紧密，有效的抑制了 PCBM 的自聚集，提高了电子传输层的电子迁移率。同时 FuPE 更强的缺陷钝化能力抑制了陷阱辅助复合，从而提升了倒置结构钙钛矿太阳能电池的效率和稳定性。因此基于 FuPE:PCBM 的电子传输层器件实现了超过 26% 的能量转换效率，并且在连续运行 1500 小时后仍能保持初始效率的 92%。这为富勒烯

基 ETL 的优化提供了新思路，对实现高效稳定的钙钛矿太阳能电池具有重要的参考价值。

D49 -24

内嵌金属富勒烯笼内离子价态和碳笼尺寸对化学性质调控研究

陈木青*

东莞理工学院

内嵌金属富勒烯是一类独特的金属-碳杂化分子材料，由封闭的全碳共轭球形结构和在其空腔内部填充稀土金属离子或金属团簇构成，可以在有机溶剂中溶解并具有良好的结构稳定性。通过改变内嵌金属富勒烯的碳笼尺寸/对称性和内嵌稀土金属和金属团簇的类型，可以实现对内嵌金属富勒烯的物理化学性质进行调控，使其在磁共振成像造影剂、单分子磁体以及电子自旋量子计算等领域展现出巨大的应用潜力。同时，通过合适的化学修饰策略来探索和理解内嵌金属富勒烯的物理化学性质以及推进内嵌金属富勒烯在不同领域的应用是富勒烯化学研究中重要的环节。由于内嵌金属富勒烯的化学性质受到多种因素的协同影响，包括碳笼尺寸、对称性，内嵌团簇类型和转移电荷数量等。在这里我们主要介绍近期报道的内嵌金属富勒烯化学修饰的进展，主要考察内嵌团簇的离子价态对化学修饰的选择性控制，揭示高价态的稀土离子与碳笼间更强的相互作用可以有效控制加成的立构选择性；以及通过研究二价内嵌金属富勒烯的化学性质随着碳笼收缩而展现出更高的化学活性的现象，机理探讨揭示出随着碳笼尺寸减小，内嵌金属富勒烯的带隙变窄，HOMO 能级和 LUMO 能级向中间收缩的趋势。上述研究对于内嵌金属富勒烯化学性质的深度挖掘有利于理解碳纳米分子的构效关系，同时也有利于为内嵌金属富勒烯的可控化学修饰提供理论支撑和促进其在纳米材料领域的应用。

D49 -25

富勒烯生物应用的安全性思考

黎小青*

厦门福纳新材料科技有限公司

SCCS 发布的关于富勒烯的安全性报告引起了全球对富勒烯生物应用的安全性顾虑。报告中针对富勒烯的遗传毒性阐述了其质疑的原因，对富勒烯的毒理安全数据不足，引起其对安全性的质疑。我司针对遗传毒性进行了毒理安全验证，证明了富勒烯在遗传方面的安全性，且对亚慢性毒性进行了安全性验证。以富勒烯化妆品出发，对毒理安全进行全方位的验证，证明了富勒烯在生物应用上的安全性。呼吁全球同仁共同开发富勒烯在生物医药方向的应用。

D49 -26

富勒烯激发态功能材料应用基础研究

吴波、王冲、蒋颖、宋玉朋、汪韬、王春儒*

中国科学院化学研究所

长寿命激发态的材料能够促进高效电子转移和能量传递，提高光生电荷分离效率，是增强光催化活性的关键，是实现双碳目标的重要支撑，对人工光合作用、光化学研究具有重要意义。富勒烯结构明确、性质稳定，是优异的电子受体。具有低重组能和高的电子亲合势，有助于构建高效电荷分离态。可以通过改变碳笼结构、内嵌或者外接不同基团调控分子能级，进而影响电子激发态特性。是研究激发态的极具潜力材料。然而目前富勒烯激发态特性的调控机制不明确，多数材料激发态寿命短，光能转换效率低。因此，如何调控激发态特性进而开启三重态或稳定电荷分离态的通道去构筑长寿命的激发态是面临关键难题，也是光能利用的核心问题。

基于此，我的研究主要围绕长寿命稳定电荷分离态的富勒烯功能材料的构筑及在光催化领域中的应用开展工作。实现了富勒烯功能材料激发态特性的调控，揭示了富勒烯衍生物分子结构和电荷分离态之间的构-效关系，构筑了具有超快电荷分离和长寿命电荷分离态的富勒烯功能材料。进一步优化富勒烯功能材料结构，实现了可见光下催化分解水产氢、CO₂ 还原等领域的应用突破。

D49 -27

磁性金属富勒烯功能材料

胡子琦*、杨上峰

中国科学技术大学

内嵌金属富勒烯具有域效应，因此可以展现出特殊的结构和磁性，为实现高性能单分子磁体提供了新的机遇。我们在新型磁性金属富勒烯功能材料的制备、结构和磁学性能调控等方面开展了系统研究工作。

(1) 在单金属富勒烯中，Dy@C₈₁N 展现出金属富勒烯单分子磁体的最高阻塞温度 (45 K)；我们合成了相似结构的 Pr@C₈₁N，通过超精细耦合作用和弱自旋振动耦合实现了前镧系金属单分子磁体的阻塞温度记录 (20 K)。(2) 在双金属富勒烯中，提出了通过 Dy₂@C₈₂ 双电子金属-金属键提升双核单分子磁体阻塞温度的新策略；发展了无需碳笼修饰稳定 LaTi@C_{2n} (2n = 78-82) 中单电子金属-金属键并调控磁耦合作用的新方法。(3) 在团簇富勒烯中，率先将铁族金属 Ni 和卤族元素 F 作为桥联配体嵌入富勒烯，合成了具有负氧化态 Ni²⁻ 阴离子的化合物 Tb₂Ni@C₈₂，探究了 Y₂F@C₈₂(CF₃) 中的团簇运动；并通过桥联配体构造强的轴向配体场，在 CeTi₂NC@C₈₀ 中观测到了前镧系金属 Ce 配合物的磁滞行为。

D49 -28

催化体系调控的[60]富勒烯的区域选择性 1,2-与 1,4-碳环化反应

刘统信*

河南师范大学

富勒烯的功能化在实现富勒烯的改性，促进富勒烯的应用方面发挥着关键作用，是富勒烯化学的重要研究内容。近年来，我们围绕富勒烯的功能化开展了系统性研究，涉及不同富勒烯不同类型的加成反应，实现了结构多样化富勒烯衍生物的合成，并开展了它们的光电性能研究。由于富勒烯的自身结构特点，富勒烯的选择性功能化是富勒烯化学中一个重要且具挑战性的课题。在前期过渡金属 Pd(0)催化的 C₆₀ 功能化基础上，我们进一步深入研究，首次实现了催化系统调控的富勒烯的 1,2-与 1,4-的区域选择性加成反应，并通过理论研究阐明了反应的区域选择性。

D49 -29

富勒烯基衍生碳材料的合成与催化应用研究

沈王强*

合肥工业大学

过氧化氢 (H₂O₂) 是世界上最常用的化学品之一，可广泛应用于工业、医疗、废水处理、造纸等领域。两电子氧还原法电化学合成 H₂O₂ 只需要电力、氧气 (可来源于空气) 和电解液就可实现连续生产，具有节能环保，简单安全的特点，有望替代传统的蒽醌法。因此，开发高性能的两电子电催化剂是当前研究的热点之一。富勒烯，是一类由五元环和六元环组成的、具有封闭球形结构的新型碳材料，其丰富的孔隙结构、优良的电子亲和力以及多变的衍生结构使得其在碳基电催化剂构筑领域具有广阔的应用前景。最近，我们利用富勒烯 (C₆₀) 为前驱体，通过杂原子掺杂和高温重构，合成了一系列富拓扑缺陷杂原子掺杂碳纳米材料，这些材料在碱性和酸性条件下都可以表现出高 ORR 活性、高 H₂O₂ 选择性及高稳定性，其综合表现甚至超过了基准 Pt/Hg₄ 合金催化剂。基于此类材料的流动池可实现近 100% 的法拉第效率和显著的 H₂O₂

产量，用于类芬顿体系时可实现快速降解有机污染物。密度泛函理论计算研究表明，此类新型碳催化剂拥有适中的 $\cdot\text{OOH}$ 吸附强度，且五元环缺陷和杂原子掺杂能促使碳基底发生电荷重排，能够进一步促进碳基底和吸附态 $\cdot\text{OOH}$ 之间的电荷转移。本研究对于理解和推进杂原子掺杂和拓扑五边形缺陷协同作用下的新型碳基电催化剂的构筑与应用起到了积极的推动作用。

D49-30

富勒烯衍生电催化剂的构筑及反应机制

冯永强*

陕西科技大学

电解水制氢是解决能源问题的有效途径之一，设计构建高效廉价的电解水制氢催化剂是该领域的核心问题。富勒烯作为一种新型的碳纳米材料，以其独特的分子结构和电化学性质受到越来越多的关注。本报告将重点介绍几种富勒烯纳米结构，包括富勒烯量子点、富勒烯纳米棒、富勒醇等，通过晶相调控、界面工程、元素掺杂构建多种富勒烯基电催化体系，研究此类碳纳米材料在电催化产氢、锌空电池等清洁能源领域的应用。研究结果发现，富勒烯量子点通过向二维层状水滑石 CoNi-LDH 转移电荷而加速电催化裂解水和尿素的动力学过程；通过界面修饰的富勒烯纳米棒（FNR）能够起到电荷集流体的作用，快速传导电荷，大大降低电解水过程中的过电位；富勒烯分子锚定过渡金属离子形成单原子催化剂，极大提高催化剂的利用效率，在电解水产氢和锌空气电池中表现出优异的性能。创制了一种三维晶体富勒烯网络(CFN)的晶格限域原位还原策略，通过溶剂热裂解过程捕获了 Ru 纳米颗粒(NP)和单原子(SA)，设计和构建了适用于工业制氢的高效、低成本、大电流输出的 Ru 基电催化剂。结合富勒烯自组装及电子缓冲效应构建了 Ru/RuO_2 异质界面催化剂，实现了催化活性位点的动态调控。本工作将为富勒烯碳纳米材料在电催化领域的应用提供借鉴和参考。

D49 -31

1,4-不对称[60]富勒烯衍生物的设计合成和应用探索

李飞*

安徽大学化学化工学院

通过化学反应合成各种官能团修饰和不同结构的富勒烯多官能化衍生物，对富勒烯基材料分子的性能开发、提升与调控发挥着重要作用。长久以来，选择性合成具有特定加成位点，结构单一的富勒烯多加成衍生物是富勒烯化学中的挑战性课题。近年来，本课题组发展了一系列 1,4-不对称[60]富勒烯衍生物的高效制备方法，建立了带有不同官能团修饰组合的 1,4-不对称[60]富勒烯衍生物分子库。利用这些 1,4-不对称双加成 C_{60} 衍生物，我们开发了一种富勒烯选择性多官能化的新策略-“不对称双极调控”策略。即利用 1,4- C_{60} 衍生物中不对称双官能化基团所带来的电子效应和位阻效应，发挥协同作用，调控后续配位反应的反应性和位点选择性。我们实现了基于“不对称双极调控”策略下的 1,4-有机富勒烯的位点选择性衍生化反应和配位反应，制备了一系列具有新颖结构的多加成有机富勒烯衍生物/配合物。这些多官能化的富勒烯衍生物/配合物具有单一的结构和确定的加成位点，代表性的产物结构均通过 X-射线单晶衍射确认。研究表明这些富勒烯多加成衍生物/配合物在有机太阳能电池和钙钛矿光伏器件领域有重要的应用价值。

D49 -32

富勒烯促进铜基催化选择性加氢

郑建伟*、陈杨、光斌熊、邱屿崛、谢素原

厦门大学

富勒烯独特的理化性质赋予其在解决催化反应中具有提供更高效、更具选择性且更可持续方法的巨大

潜力。以草酸二甲酯选择性级联加氢体系为例，该反应可通过逐级加氢路径生成乙醇酸甲酯、乙二醇及乙醇等高附加值产物。研究发现，富勒烯凭借其独特的电子缓冲与助氢活化特性，在催化界面构建中发挥关键作用：当富勒烯与铜纳米颗粒结合形成富勒烯-铜界面时，其电子缓冲效应可稳定活性 Cu^+ 物种，显著提升乙二醇等中间产物的选择性加氢效率，甚至在常压条件下即可实现高效转化。进一步地，通过富勒烯与过渡金属单原子、团簇及纳米颗粒构建的多级界面结构，并协同利用富勒烯的氢活化能力，成功实现了对草酸二甲酯级联加氢全路径的精准调控。不同富勒烯-过渡金属界面对氢气及反应底物（如草酸二甲酯、乙醇酸甲酯等）表现出差异化的吸附-脱附行为。这种界面效应使反应中间体/产物（包括乙醇酸甲酯、乙二醇和乙醇）的吸附强度与加氢活性得以动态优化，最终在级联反应中实现乙醇酸甲酯收率 98%、乙二醇收率 97%、乙醇收率 97% 的突破性成果。尽管富勒烯催化研究尚处早期阶段，但其在草酸二甲酯加氢等复杂反应体系中展现的界面调控能力与协同机制，为设计新一代高选择性多步加氢催化剂开辟了新路径，对精细化学品绿色合成具有重要启示意义。

D49 -33

富勒烯单分子磁体

刘富品*

南京师范大学

由碳原子组成的笼状结构富勒烯在构建高性能单分子磁体中展现出独特的优势：作为建立金属离子磁性中心配位场的配体和金属离子的分子级容器两个功能，保护金属离子免受外界环境的干扰。我们致力于理解以富勒烯作为配体构建富勒烯单分子磁体中的金属-富勒烯碳笼相互作用，发现金属离子间的单电子占据金属-金属键通过铁磁性耦合双金属磁性中心，对于构建高性能单分子磁体效果显著。在报告中将概括性地讨论我们在金属-富勒烯碳笼相互作用机制，以及富勒烯单分子磁体构筑中的结构-性质关系两个方面取得的一些成果。

D49 -34

多功能富勒烯材料及其钙钛矿光伏器件

田成波*

华侨大学

以 C60 为典型代表的富勒烯材料具有低电子亲和势、高电子传输能力和可精准修饰等优点，被广泛应用于钙钛矿光伏领域。C60 和 PCBM 等第一代富勒烯材料由于结构单一且在光热作用下易于团聚，限制了其在高性能钙钛矿太阳能电池中的应用。因此，设计合成具有不同功能基团的新型富勒烯材料并推动其在光伏领域中的应用非常重要。我们针对锡基钙钛矿材料及器件存在的问题，设计合成出了一系列不同功能基团的富勒烯分子，实现了锡基钙钛矿电池中界面能级和体相缺陷的有效调控，获得了一系列高性能的锡基钙钛矿电池。这些工作可以为富勒烯等碳团簇材料的设计合成及光伏应用提供一定的理论指导。

D49 -35

适用于有机光伏器件的富勒烯受体材料的设计与研究

何旦*

中南大学

近年来，基于稠环电子受体材料的快速发展，有机太阳能电池的能量转换效率显著提高。但目前稠环电子受体的电子迁移率偏低，且与给体材料的相容性不理想，限制了其性能的进一步提高。而富勒烯具有独特的球形结构、电子迁移率高、与给体材料相容性良好等独特优势，其衍生物作为受体材料曾广泛应用于有机太阳能电池。然而，富勒烯衍生物的可见光区吸收弱，限制了器件效率。因此，如何开发新型富勒烯受体材料，与现有的稠环电子受体形成优势互补，对推动有机光伏的发展具有重要意义。鉴于此，我们开

发了富勒烯液晶与新型富勒烯衍生物，利用其独特的特征与优势，成功构筑了电荷传输快速通道，优化了活性层垂直相分布，改善器件的激子解离与电荷传输，显著提高了有机光伏器件的能量转换效率。

D49 -36

Inverse Electron Demand Diels-Alder Reaction on Fullerenes and Metallofullerenes, and Its Application in Chemical Separation

Jianyuan Zhang*, Yue Sun

Rutgers University

Fullerenes and metallofullerenes typically function as electron acceptors in chemical reactions, which is the fundamental reason that dictate regioselectivity and reactivity. Notably, metallofullerenes tend to be more electron-rich than empty fullerenes, and therefore are tend to be more inert. In this talk, we report an inverse electron demand Diels-Alder (IEDDA) reaction on fullerenes and metallofullerene $M_3N@C_{80}$ ($M=Lu, Sc$). In these IEDDA reactions, fullerenes and metallofullerenes work as electron donors, as opposed to acceptors. Accordingly, small-molecule reactants with electron-withdrawing groups are more reactive than those bearing electron-donating groups. C_{70} reaction showed unusual regioselectivity to yield a major product. $M_3N@C_{80}$ metallofullerenes showed higher reactivity than empty fullerenes. Notably, the metallofullerene cycloadducts can fully revert to pristine $M_3N@C_{80}$ via retro-cycloaddition upon thermal treatment, which opens a new path to efficient and economical scale-up synthesis of metallofullerenes in laboratory and industrial settings.

D49 -37

对称性的决定作用：金属富勒烯中双中心单电子体系的磁各向异性

郑红*

西安交通大学

含未成对电子的金属内嵌富勒烯在信息存储领域具有应用潜力。然而，对于单分子体系的磁学性质，现有的理论模型局限在单顺磁中心，而对于由双过渡金属原子轨道构成的自旋中心，尚未建立能够描述价层轨道间的自旋-轨道耦合关系及磁学性质影响因素的理论模型，导致富勒烯基单分子磁体的理论研究陷入瓶颈。本研究基于量子力学基础理论与群论理论，结合第一性原理计算方法，针对含不同金属的 $M_2@Ih-C_{80}$ -体系，围绕其构象稳定性与磁学性质展开理论研究。

首先，基于实验数据筛选出适合 $M_2@Ih-C_{80}$ -体系的 DFT 泛函与基组，对含有不同种类金属的 $M_2@Ih-C_{80}$ -分子进行几何结构优化、振动频率分析与单点能计算，并考虑所有可能的点群结构。确认含不同金属的 $M_2@Ih-C_{80}$ -阴离子的稳定构象所属点群，从基本的数学物理原理出发，第一性地建立了对体系对称性自发破缺的规范描述，推导计算富勒烯双中心量子比特的电子-振动耦合常数的理论模型，阐释 M_2 团簇构象稳定性与内嵌金属的内在联系及自发对称性破缺原理。

在此基础上，研究具有 D_{2h} 对称性的 $M_2@Ih-C_{80}$ -结构的磁学性质。综合分子轨道理论与电子布居分析，明确 M_2 团簇中存在双中心单电子金属-金属键。基于微扰理论将价层轨道间的自旋-轨道耦合关系式扩展到双过渡金属阳离子 M^{2+} 体系上，并导出体系的朗德 g 张量方程及其在外场微扰作用下的变换，明确了自旋-轨道耦合对自旋哈密顿量的影响、以及该影响在外场微扰作用下的变化规律。

D49-38

Machine Learning Potential-Accelerated Discovery and Structural Evolution of Low-Dimensional sp^2/sp^3 Carbon Nanomaterials

Jingshuang Dang*, Ziyang Qiu, Ruihong He

Zero-dimensional carbon nanoclusters, such as fullerenes and nanodiamonds (NDs), hold great promise in catalysis, energy storage, and biomedical applications. For fullerenes, chlorination serves as an effective strategy to stabilize isomers containing adjacent pentagons, converting reactive sp^2 sites into sp^3 -hybridized carbons to relieve local strain and reorganize electronic structures. However, the vast number of fullerene isomers and the diversity of possible chlorination sites pose a significant challenge for accurate structural prediction. On the other hand, unlike fullerenes with well-defined and stable surfaces, NDs exhibit pronounced differences between surface and core coordination environments. Under thermal or irradiation stimuli, surface atoms of NDs can undergo substantial reorganization, forming hybrid sp^2/sp^3 core-shell architectures. Gaining atomistic insights into such reconstruction processes is crucial for tailoring their physicochemical properties, yet this is hindered by the trade-off between simulation accuracy and the accessible system size or timescale.

To address these challenges, we present the development of a machine learning potential (MLP) tailored for sp^2/sp^3 carbon-based nanoclusters, including pristine fullerenes, chlorinated fullerenes, and NDs. The MLP enables accurate and efficient prediction of the stable configurations of fullerene chlorides and facilitates nanosecond-scale simulations of surface reconstruction in large-scale NDs (10^3 – 10^4 atoms). These results demonstrate the power of MLP-based approaches for modeling complex, multiscale structural transformations in nanocarbon materials.

D49 -39

茈基 MOFs 复合结构设计及光催化产氢

蒙海兵*

太原理工大学

构筑基于多孔材料的高性能光催化剂对解决能源短缺与环境污染问题至关重要。茈基金属有机框架具有优异的光吸收性能和独特的多孔结构，将其作为主体材料可制备出高性能的光催化剂，然而其性能仍不能满足实际需求。我们发展了一系列基于茈基金属有机框架的主客体材料，促进了电荷分离与转移，优化了活性位点的能垒，因而大幅度提升了金属有机框架的光催化产氢性能，促进了其光催化应用。

D49 -40

联立的缩扩环反应：杂环稠合开环富勒烯的电合成及其光伏应用

音正春、牛闯、王官武*

安徽师范大学

迄今为止，同时发生的电化学缩环和扩环反应仍未被探索。在此，我们实现了在微量氧气存在下，从 [60]富勒烯稠合四氢吡嗪和亲电试剂通过电化学还原合成杂环稠合开环富勒烯衍生物，同时发生了缩扩环反应。当使用三氟乙酸和烷基溴代物作为亲电试剂时，会区域选择性地合成具有 1,1,2,6-加成模式的杂环稠合开环富勒烯衍生物；当使用邻苯二甲酰氯作为亲电试剂，则会区域选择性地生成具有 1,1,4,6-加成模式的杂环稠合开环富勒烯衍生物，且为两种可分离的立体异构体。该反应通过多个步骤进行，包括电化学还原、杂环开环、氧气氧化、杂环缩环、富勒烯笼扩环和亲核加成。这些富勒烯的结构已通过光谱数据和单晶 X-射线衍射分析确定。观察到的高区域选择性已通过理论计算得到合理解释。代表性的富勒烯衍生物已被应用于有机太阳能电池中作为第三组分，并表现出良好的性能。

D49 -41

基于富勒烯分子空间的化学语言分子生成模型

赵冲*, 李传豪, 张舒, 李攀
贵州医科大学

在富勒烯及相关碳材料的理论研究中, 传统的分子描述方法通常采用直角坐标系、SMILES 表达式或分子连接矩阵等形式, 用于表征分子的几何结构与拓扑信息。然而, 这些描述符在处理富勒烯类分子高度曲率、封闭笼状结构以及复杂空间构型时, 表现出一定的局限性。尤其是当前广泛用于化学语言建模的 SMILES 描述符, 由于其本质上是线性字符串编码, 难以准确反映分子的三维结构和局部几何特征, 限制了其在碳纳米材料建模与性质预测中的应用效果。

基于以上问题, 本研究提出一种基于几何信息构建的分子描述方法, 将分子中的键长与键角信息引入化学语言表达体系中, 形成更具三维结构特征的描述符。该方法不仅能够更精准地表征富勒烯分子的空间构型和结构异构性, 还能有效提升基于人工智能模型在分子性质预测、结构生成与异构体筛选等任务中的表现。初步实验表明, 该描述符在多个代表性任务中具有良好的准确性和稳定性, 优于传统描述方法。

此外, 该方法具备良好的泛化能力和跨体系适应性, 有望扩展应用于更广泛的分子体系, 包括有机共轭材料、功能高分子、生物大分子等, 服务于化学、材料科学和生命科学等多个领域的分子模拟和材料设计任务。

D49 -42

含镝内嵌金属富勒烯的合成、结构及单分子磁体性质研究

辛金鹏*
长江大学

富勒烯是由特定数量碳原子构成的封闭笼状分子, 性质稳定, 嵌入金属或金属团簇形成内嵌金属富勒烯(EMFs)。当镝(Dy)、铽(Tb)等磁各向异性较大的镧系金属(Ln)嵌入时, EMFs 表现出单分子磁体(SMM)特性, 具有超高密度信息存储和量子计算的应用前景。单核 SMM 结构简单, 只需考虑一个磁性中心的配位环境, 因此是研究磁构关系的理想平台, 但是普遍存在零场磁化量子隧穿(QTM)现象; 多核 SMM 通过磁耦合产生额外的翻转能垒, 可以有效抑制零场 QTM, 但是 4f 电子轨道收缩导致 Ln-Ln 磁耦合通常很弱。报告人通过普鲁士蓝实现含 Dy 单金属氰化物团簇富勒烯的高产率合成, 并对其团簇-碳笼相互作用和磁构关系进行了系统研究; 通过构建 Dy(II)-Dy(II)共价单键合成闭壳层电子结构的内嵌双金属富勒烯 Dy₂@C₈₂, 产生直接的 4f-4f 耦合, 有效抑制零场 QTM, 大幅提高 SMM 性能; 通过大磁各向异性的 Dy³⁺ 替换 Sc³⁺, 合成新型内嵌三金属碳化物团簇富勒烯 Dy₃C₂@C₈₀, 首次在 Ln 中构建三中心单电子(3c-1e)金属-金属键, 通过电化学可以实现 Dy-Dy-Dy 金属键强度的调控, 特殊的 3c-1e 金属-金属键将会产生独特的磁耦合作用, 对于新型 SMM 磁弛豫机制的研究具有重大意义。

墙报

D49 -P01

An exohedral-saturation principle for fullerene chlorination

Zuochang Chen², Han-Rui Tian¹, Su-Yuan Xie*¹

1. Xiamen University
2. Tsinghua University

Chlorination is a viable way to stabilize metastable fullerenes in situ, which are vital for the long-sought

formation mechanism. However, the mysterious chlorination mechanism impedes the isolation of elusive intermediates in soot, because no theoretical methods can predict the final chlorinated products. Here, two $^{1809}\text{C}_{60}$ derivatives ($\text{C}_s\text{-}^{1809}\text{C}_{60}\text{Cl}_8$ and $\text{C}_s\text{-}^{1809}\text{C}_{60}\text{Cl}_{10}$) are characterized in experiments. Together with the already reported $\text{C}_{2v}\text{-}^{1809}\text{C}_{60}\text{Cl}_8$, a theoretical framework named the “exohedral-saturation” principle, is proposed to understand the chlorination processes of fullerenes. Unlike the structural principles reported previously, the exohedral-saturation principle, exemplified by captured chlorofullerenes, can effectively predict stable chlorinated forms for unidentified cages quantitatively through X-indexes, thus rendering it a calculable ab initio principle for understanding fullerene formation.

D49 -P02

富勒烯 C70 封装四硫富瓦烯-钴卟啉共价有机框架：驱动多步电荷转移以助力“双碳”目标

蒋颖, 王春儒*

中国科学院化学研究所

光催化还原 CO_2 是缓解能源危机和实现碳中和的关键技术。构建高效的电荷转移系统可以显著提高光催化效率, 但有效的策略仍有待探索。共价有机框架 (COF) 材料具有高孔隙率和丰富活性位点的优势, 但其仍受光生电荷快速复合和电子传递路径受限的问题的制约。富勒烯 C_{70} 具有大 π 共轭结构和高电子亲和力和, 是理想的电子受体。本研究通过主客体相互作用将富勒烯 C_{70} 封装到四硫富瓦烯-钴卟啉共价有机框架 (TTF-CoTPP COF) 中, 构建了高效光催化剂 $\text{C}_{70}\text{@COF}$ 。 C_{70} 的引入创建了一条新的电子转移通路, 显著促进了光生电荷分离 ($\sim 0.3 \text{ ps}$), 随后驱动多步电荷转移, 最终形成长寿命电荷分离态 ($\text{TTF}^{+\bullet}\text{-CoTPP-C}_{70}^{\bullet-}$, $> 5 \text{ ns}$)。同时复合材料反应决速步的能垒显著降低, C_{70} 的加入在热力学和动力学角度均优化了材料, 最终实现 CO 生成速率为 $4963.24 \mu\text{mol/g/h}$, 较原始 COF 提升 2 倍。该工作通过简易的封装策略, 成功构建了基于富勒烯@COF 的多步电荷转移体系, 阐明了长寿命电荷分离态的形成机制与能垒调控原理。该工作强调了富勒烯材料在加速光催化还原 CO_2 效率方向的潜力并为设计多步电荷转移光催化剂提供了新思路摘要内容。

D49 -P03

富勒烯光电材料激发态电子转移调控

王冲, 王春儒*

中国科学院化学研究所

合理研发光电材料是落实“双碳”战略目标和绿色发展路线的重要抓手。激发态电子转移是光电材料的核心过程, 其中超快电荷分离 (Charge Separation, CS) 和长寿命电荷分离态 (Charge-Separated State, CSS) 是提高光能转换效率的关键。富勒烯结构明确、稳定性高、电子重组能低, 是电子受体明星材料, 易于实现超快 CS 和长寿命 CSS。然而, 结构复杂、机理不清晰、效率提升困难等问题依然存在。通过简洁工艺和高效调控来深入挖掘电子转移规律, 并实现性能突破, 是该领域亟待解决的难题。基于此, 本研究以富勒烯光电材料设计为基础, 以构效关系为指导, 以激发态电子转移调控为核心, 以高效应用为目标, 展开系统性研究, 取得了如下研究成果, 为光电材料的研究和应用提供了新思路:

1、设计了三种区域异构的联苯胺-富勒烯衍生物, 研究证明对位取代导致空穴离域, 加速 CS, 间位和邻位取代导致空穴定域, 延长 CSS 的寿命, 从构效关系层面揭示了分子结构对激发态电子效应的影响规律, 为光电材料的设计提供了依据。

2、设计了一系列富勒烯-稠环噻吩共价小分子, 通过聚集在同一体系中同时实现了超快 CS (0.4 ps) 和长寿命 CSS ($40 \mu\text{s}$)。其中热电荷转移态加速 CS, 分子间自旋不相干的载流子介导生成了分子内长寿命

三重态 CSS。本工作系统地揭示了共价小分子聚集体中极为独特的电子转移机制，为光电转换机理研究提供了新见解。

3、设计了一种具有多电子转移性质的富勒烯哑铃分子，其多电子转移比单电子转移的速率加快了 20 倍，同时多电子产物比单电子产物的寿命延长了 10 万倍，标志着首次在单分子中同时实现了超快多电子转移和长寿命电荷富集态。

D49 -P04

富勒烯光电材料激发态电子转移调控与应用研究

王冲，王春儒*

中国科学院化学研究所

光诱导电荷分离是实现光能转化和利用的先决条件，其中超快电荷分离和长寿命电荷分离态能够为光生电荷提供更多时间用以参与后续反应，这是提升光电性能的关键。根据 Marcus 理论，电子转移速率受驱动力、重组能、电子耦合等参数调控，且电荷分离和复合过程通常分别位于 Marcus 抛物线正常区和反转区，这带来了两大挑战：一是长寿命体系结构复杂、设计困难，且分子结构与激发态电子效应的规律不清晰；二是超快分离和长寿命难以兼得。富勒烯因其结构确定、稳定性高、电子重组能低等众多优势，是电子受体明星分子，通过富勒烯光电材料的分子设计和电子转移调控，能够很好地解决上述难题。基于此，本研究围绕富勒烯材料的设计，以激发态调控为核心，以规律探索为目标，以期挖掘电荷分离的内在机理和调控规律，重点探讨了以下两方面：

一是超快分离和长寿命电荷分离态的构效关系与调控策略。首先提出了区域异构调控激发态电子效应策略，设计了三种区域异构的联苯胺-富勒烯衍生物，证明了对位取代导致空穴离域，加速电荷分离，而邻位和间位取代导致空穴定域，延长电荷分离态的寿命。本研究从构效关系层面为光电材料的设计提供了新的思路。另外提出了聚集调控电荷分离策略，设计了一系列富勒烯-稠环噻吩共价小分子，通过聚集在同一体系中同时实现了超快电荷分离和长寿命电荷分离态。得益于热态加速作用，薄膜聚集后电荷分离速率加快了 100 倍，得益于自旋不相干的载流子介导作用，电荷分离态的寿命延长了 10 万倍。本研究揭示了共价小分子聚集体中极为独特的电荷分离机制。

二是多电子转移体系的设计与应用。利用稠环给体 IDTT 和双富勒烯 C₆₀ 制备了一种哑铃结构的富勒烯衍生物，选择性激发哑铃分子的 C₆₀ 单元，能发生多电子转移。与单电子转移相比，多电子转移速率加快了 20 倍，同时多电子产物寿命延长了 10 万倍，这得益于多电子转移过程更大的驱动力、更低的重组能、以及更小的结构变化，提高了热力学和动力学优势。优异的多电子转移性质使得哑铃分子具有更高的光催化转换效率。本研究首次实现了超快和长寿命多电子转移，为多电子体系设计和高效光催化应用提供了新思路。

D49 -P05

富勒烯磷酸酯衍生物掺杂 PCBM 协同优化界面能级排列与钝化性能

王成荣，彭汝芳，黄琪，金波*

西南科技大学

本研究针对倒置 p-i-n 结构钙钛矿太阳能电池 (IPSCs) 中 PCBM 电子传输层 (ETL) 存在的界面能垒和钝化不足问题，设计开发了三种新型富勒烯苯基磷酸酯衍生物 (FPEDs: FPP、FTPP、FDPP) 作为 PCBM 改性添加剂。通过分子结构中的氧化膦基团与钙钛矿表面未配位 Pb²⁺ 形成强相互作用，FPEDs 可有效钝化界面缺陷。系统表征表明：1) FPEDs 将 ETL 的最低未占分子轨道 (LUMO) 能级提升 0.05-0.17 eV，显著降低电子注入势垒；2) 优化后的 PCBM/FTPP 复合 ETL 使钙钛矿层覆盖率明显提高，漏电流显著降低；3)

基于 PCBM/FTPP 的器件获得 23.62% 的光电转换效率 (PCE)，在 500 小时持续工作后仍保持 96.8% 的初始效率，远优于对照组 (80.7%)。本研究通过分子界面工程策略，为解决倒置钙钛矿太阳能电池的界面损耗问题提供了新思路。

D49 -P06

反芳香性去甲吡咯-(金属)富勒烯二元体的合成与性质研究

陈国儒，罗广园，李筱芳*

湖南科技大学

反芳香性去甲吡咯通过与 Vilsmeier 试剂发生亲电取代反应，实现了 2 位和 3 位甲酰基的区域选择性引入，制备了 2 位和 3 位甲酰基去甲吡咯衍生物。基于该甲酰基化产物，进一步开发了针对富勒烯 C60 和金属富勒烯 Sc3N@C80 的高选择性、高收率衍生化反应路径。具体而言，以 2/3 位甲酰基去甲吡咯为原料，借助与肌氨酸的缩合反应构建活性中间体，进而与富勒烯 C60 或金属富勒烯 Sc3N@C80 发生共价偶联，成功合成一系列反芳香性去甲吡咯 - 富勒烯 / 金属富勒烯二元给受体体系。

本研究旨在系统探究反芳香性吡啶（去甲吡咯）连接不同类型富勒烯（富勒烯 C60 与金属富勒烯 Sc3N@C80）对二元体系电子传输性能的影响机制。通过光谱表征、电化学测试等多种手段，深入剖析该二元体系的电荷转移过程；同时，利用瞬态吸收光谱、荧光寿命测试等技术，全面探索其独特的光物理性质，为基于反芳香性吡啶 - 富勒烯体系的新型功能材料设计与开发提供理论依据和实验支撑。

D49 -P07

10-氮杂吡咯-(金属)富勒烯二元体的合成和性质研究

罗广园，陈国儒，李筱芳*

湖南科技大学

芳香性 10-氮杂吡咯通过与 Vilsmeier 试剂发生亲电取代反应，实现了 2 位和 3 位甲酰基的区域选择性引入，制备了 2 位和 3 位甲酰基氮杂吡咯衍生物。基于该甲酰基化产物，进一步开发了针对富勒烯 C60 和金属富勒烯 Sc3N@C80 的高选择性、高收率衍生化反应路径。具体而言，以 2/3 位甲酰基氮杂吡咯为原料，借助与肌氨酸的缩合反应构建活性中间体，进而与富勒烯 C60 或金属富勒烯 Sc3N@C80 发生共价偶联，成功合成一系列芳香性氮杂吡咯 - 富勒烯 / 金属富勒烯二元给受体体系。

本研究旨在系统探究芳香性 10-氮杂吡咯连接不同类型富勒烯（富勒烯 C60 与金属富勒烯 Sc3N@C80）对二元体系电子传输性能的影响机制。通过光谱表征、电化学测试等多种手段，深入剖析该二元体系的电荷转移过程；同时，利用瞬态吸收光谱、荧光寿命测试等技术，探索其独特的光物理性质，为基于芳香性 10-氮杂吡咯-富勒烯体系的新型功能材料设计与开发提供理论依据和实验支撑。

D49 -P08

内嵌金属富勒烯中由 C2/CN 配体诱导的三金属团簇构型转变

蒋瞻昕，胡子琦，杨上峰*

中国科学技术大学

金属配合物的构型决定了分子的电子结构和物理化学性质。在原子水平上理解配合物构型和电子结构之间的关系则是合理设计新型功能分子的关键。作为最简单的多核金属配合物之一，三金属碳化物 (M_3C_2) 和碳氮化物 (M_3CN) 可以被嵌入碳笼中形成具有不同团簇构型的三金属团簇富勒烯 (TMCFs)，这为阐明几何构型与电子结构之间的联系提供了一个理想的模型。

$Sc_3C_2@C_{80}$ 是首个被报道的三金属碳化物团簇富勒烯，但一开始被错误地认为是 $Sc_3@C_{82}$ 。内嵌的 Sc_3C_2 团簇呈现“蝙蝠射线”型，即 C_2 配体位于三个金属所形成的平面上方并几乎与平面平行，具有

$[(\text{Sc}_3)^{9+}(\text{C}_2)^{3-}]@C_{80}^{6-}$ 的电子结构。随后，两个结构类似的三金属碳化物富勒烯 $\text{Dy}_3\text{C}_2@C_{80}$ 和 $\text{Er}_3\text{C}_2@C_{80}$ 也被成功合成并进行了单晶衍射和理论计算的研究。有趣的是，用 Dy 和 Er 原子代替 Sc 导致团簇中的离域未配对电子处于金属平面内而不是 C_2 配体上，从而形成了 $[(\text{M}_3)^{8+}(\text{C}_2)^{2-}]@C_{80}^{6-}$ ($\text{M} = \text{Dy}, \text{Er}$) 的电子结构，且三个金属间均形成了极为特殊的三中心一电子的离域金属-金属键。尽管电子结构发生了如此剧烈的变化， Dy_3C_2 和 Er_3C_2 团簇的构型却还是保持了蝙蝠射线状， C_2 配体仍然位于三个金属所形成平面的上方，只是更为远离该平面。除了这些同核的 TMCFs 外，一些包含高价过渡金属钛 (Ti^{4+})、钒 (V^{4+}) 或镧系金属铀 (U^{6+}) 的异核 TMCFs 也被分离出来，包括 $\text{M}_2\text{TiC}_2@C_{80}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Dy}$)， $\text{VSc}_2\text{C}_2@C_{80}$ 和 $\text{USc}_2\text{C}_2@C_{80}$ 。在有过渡金属参与的 TMCFs 中，四价 $\text{Ti}^{4+}/\text{V}^{4+}$ 金属的引入导致 $(\text{C}_2)^{3-}$ 配体转化为双键连接的 $(\text{C}_2)^{4-}$ 配体。单晶衍射的结果表明，由双键连接的 C_2 配体处于 V 和 Sc 所形成的金属平面内，团簇构型变为平面型。当六价的镧系金属 U^{6+} 参与合成时， $\text{USc}_2\text{C}_2@C_{80}$ 中的 C_2 配体从双键相连变成由单键相连，并垂直于 USc_2 金属平面，形成类似“三叶草”的构型。值得注意的是，目前对于这些 TMCFs 电子结构的分析均基于理论计算，并没有充分实验证据，且不同 TMCFs 团簇构型之间的联系也尚未被阐明。

除了三金属碳化物团簇富勒烯外，利用 N 原子取代 C_2 配体中的一个 C 原子，得到的碳氮 (CN) 配体也可以与三个金属一起被内嵌入碳笼中从而形成三金属碳氮化物团簇富勒烯 (TMCNFs)。到目前为止，仅有三例 TMCNFs 的报道，即 $\text{Sc}_3\text{CN}@C_{78}$ ， $\text{Sc}_3\text{CN}@C_{80}$ 和 $\text{USc}_2\text{CN}@C_{80}$ 。 $\text{Sc}_3\text{CN}@C_{80}$ 的电子结构为 $[(\text{Sc}_3)^{9+}(\text{CN})^3]@C_{80}^{6-}$ ，虽然看似与 $[(\text{Sc}_3)^{9+}(\text{C}_2)^3]@C_{80}^{6-}$ 相仿，但其配体中的 N 原子和 C 原子却是以双键相连并位于三金属平面内。在 $\text{USc}_2\text{CN}@C_{80}$ 中，CN 配体仍然以单键相连并采取“三叶草”构型，U 的价态相应的从 +6 价降低到了 +5 价。TMCNFs 与 TMCFs 结构上的相似性表明其团簇构型与电子结构之间也应当具有一定的联系。

本文通过引入可变价的镧系金属 Ce 和过渡金属 Ti 合成并表征了三金属碳化物和碳氮化物团簇富勒烯 $\text{CeTi}_2\text{C}_2@I_h(7)-C_{80}$ 和 $\text{CeTi}_2\text{CN}@I_h(7)-C_{80}$ 。单晶衍射结果表明两个分子中存在长度为 1.504 Å 和 1.517 Å 的 C-C 和 C-N 单键，团簇整体呈现特殊的“三叶草”构型。结合 XAS 吸收谱、EPR 测试和理论计算揭示了 $[\text{Ce}^{4+}(\text{Ti}_2)^{8+}(\text{C}_2)^{6-}]^{6+}@C_{80}^{6-}$ 和 $[\text{Ce}^{3+}(\text{Ti}_2)^{8+}(\text{CN})^5]^{6+}@C_{80}^{6-}$ 的独特电子结构。SQUID 磁性测试表明 $\text{CeTi}_2\text{CN}@I_h(7)-C_{80}$ 在 2 K 下的磁滞回线具有明显开口，填补了 Ce^{3+} 离子单分子磁体无法表现磁滞行为的空白，这种特殊的磁行为来源于团簇中 C-N 单键所施加的强配体场。不仅如此，通过总结已有文献和本文内容，揭示了 C_2 和 CN 单元的成键性质是决定 M_3C_2 和 M_3CN 团簇构型的主要结构因素。最后，结合理论计算提出了 $\text{M}_3\text{C}_2/\text{M}_3\text{CN}$ 团簇可能的形成机理，即以 C_2/CN 这一最小结构基元为起始点，通过放电过程中与金属离子的结合形成具有特定构型的团簇，最终嵌入由 C_2 单元连续生长而形成的富勒烯碳笼中。

D49 -P09

富勒烯电子缓冲效应调控 Ru/RuO₂ 活性位点用于高效碱性水电解

王颖，冯永强*

陕西科技大学

开发用于全分解水 (OWS) 的高效稳健双功能电催化剂至关重要，但其在析氢反应 (HER) 和析氧反应 (OER) 过程中面临催化剂局部结构重构的长期挑战。受人体稳定酸碱缓冲系统的启发，我们构建了一种电子缓冲系统以解决结构重构的关键问题，其中电荷缓冲的富勒烯使钌基活性物种在 HER 和 OER 过程中可在 Ru 和 RuO_2 之间可逆穿梭。所制备的 $\text{Ru-RuO}_2/\text{C}_{60-x}$ 催化剂在碱性条件下实现 HER 和 OER 时，在 10 mA cm^{-2} 电流密度下的过电位分别仅为 7 mV 和 194 mV。基于该催化剂，制备了太阳能 - 氢能 (STH) 效率为 18.9% 的光伏驱动 OWS 装置和具有良好稳健性的阴离子交换膜水电解 (AEMWE) 系统。原位 /operando 光谱和理论计算表明，水电解性能的显著提升源于富勒烯基电子缓冲效应抑制结构重构、调节活性位点的电子结构以及优化反应中间体的吸附能。本工作为开发适用于工业水电解 45 的高效稳健双功能电催化剂开辟了新途径。

D49 -P10

Anomalous Magnetic Hysteresis up to 20 K in a Non-Kramers Light-Lanthanide Single-Molecule Magnet

Xinyi Han, zhanxin Jiang, ziqi Hu, yangrong Yao, Aman Ullah, Alejandro Gaita-Ariño, wensheng Yan, yalin Lu, shangfeng Yang*

University of Science and Technology of China

Light-lanthanides (Ln), despite their widespread uses in commercial permanent magnets, are among the least explored metal elements as building blocks of single-molecule magnets (SMMs) due to their smaller magnetic moments as well as weaker spin-orbit couplings than those of the heavy-Ln counterparts, and so far only a neodymium (Nd) complex has been reported showing a small magnetic hysteresis at 2 K. Here we report a low-coordination praseodymium (Pr) complex, namely $\text{Pr}@\text{C}_{81}\text{N}$, featuring a non-Kramers trivalent Pr ion entrapped within an azafullerene cage and behaving as the first Pr-based SMM. Although the weak non-axial ligand field imposed only by the carbon cage on the integer-spin Pr(III) elicits nondegenerate spin states, $\text{Pr}@\text{C}_{81}\text{N}$ shows an anomalous magnetic hysteresis up to 20 K using a field sweep rate of 20 Oe/s, which is the highest temperature among all reported light-Ln SMMs. In addition to the ideally minimized spin-phonon coupling in the low coordination, the origin of such an unexpected magnetic bistability for the non-Kramers complex likely lies in nuclear sublevels arising from a large Pr hyperfine coupling, which feature distinct electronic magnetizations within the highly mixed ground electronic state.

D49 -P11

氮掺杂富勒烯/Co3O4 复合材料的气敏性能研究

汪松*, 唐陆祥, 罗欣怡, 谢文浩

重庆工商大学

Co3O4 对甲苯具有较好的传感性能,但是仍存在工作温度高、灵敏度低等问题,阻碍其实际应用。本研究以水溶性胺基富勒烯为模板,通过水热法原位合成了胺基富勒烯/ α -Co(OH)2 材料,并经过高温煅烧获得了氮掺杂富勒烯/Co3O4 复合材料。利用各种表征手段对氮掺杂富勒烯/Co3O4 复合材料的结构进行了研究。气敏性能测试表明该材料具有优异的气敏性能:最佳工作温度为 110 °C 低于原始的 Co3O4,对 100 ppm 的甲苯响应值为 23 是原始的 Co3O4 的 5.1 倍,该材料对甲苯具有最好的选择性,最低检测限为 1.5 ppm,同时其响应/恢复时间显著缩短,还具有优异的重现性和长期稳定性。通过本研究为进一步提升 Co3O4 的气敏性能提供了新的策略。

D49 -P12

单原子镍和铁氮物质之间的电子通信促进了高效可充电锌空气电池的双功能氧析出和还原

刘箐箐, 冯永强*

陕西科技大学

可逆氧进化/还原反应 (OER/ORR) 已被认为是燃料电池和金属空气电池等下一代能量转换和储存 (ECS) 设备的关键电化学反应。然而,含氧中间产物 (*OH、*O 和 *OOH) 造成的固有大过电势垒极大地阻碍了 OER/ORR 的反应动力学。本研究构建了一种由 Ni 单原子位点和 $\text{FeN}_{0.0324}$ 纳米团簇组成的 OER/ORR 双功能电催化剂,其独特的核壳结构为 $\text{FeN}_{0.0324}@\text{NiN}_4/\text{C}$ 。得益于单原子镍和 $\text{FeN}_{0.0324}$ 的高效协同电子效应, $\text{FeN}_{0.0324}@\text{NiN}_4/\text{C}$ 对 OER (10 mA cm⁻² 时的过电位为 258 mV) 和 ORR (0.89 V 的半波电位 ($E_{1/2}$)) 表现出优异的电催化活性。密度泛函理论 (DFT) 计算表明,与原始 NiN_4H 相比, $\text{NiN}_4\text{-FeN}_4$ 费米水平附近的 d 带中心更加上移,从而有效优化了 *O 的吸附,减轻了 OER 过程的麻烦。这项研究为在储能器件领域构建新型 OER/ORR 电催化剂提供了新的平台。

D49 -P13

相工程介导钉位点 d 带中心促进全 pH 条件下析氢反应

齐艺榕, 王颖, 冯永强*

陕西科技大学

高效、低成本且适用于工业级大电流产氢的 pH 普适性电催化剂的理性设计, 对电解水制氢至关重要。本文通过简易热解法成功合成了氮掺杂碳基质负载的亚稳态非常规面心立方 (fcc) 与常规六方密排 (hcp) 晶相钌电催化剂 (fcc/hcp-Ru/NC)。该材料在普适性 pH 范围内展现出优异的电催化析氢反应 (HER) 性能: 达到 10 mA cm^{-2} 电流密度时, 在 1 M KOH、0.5 M H_2SO_4 和 1 M PBS 中所需过电位分别为 16.8、23.8 和 22.3 mV。即使在工业级电流密度 500 与 1000 mA cm^{-2} 下, 碱性介质中过电位仅需 189.8/284 mV, 酸性介质中仅需 202/287 mV。实验与理论计算表明, fcc/hcp-Ru/NC 中因功函数差异引发的 fcc-Ru 向 hcp-Ru 电荷迁移, 有效调控了 Ru 活性位点的 d 带中心, 促进水分子的吸附解离过程, 从而提升 HER 性能。本研究为构建新型高效能源转换与存储电催化剂开辟了新路径。

D49 -P14**Embedding a Pd-like ZrO into C60 fullerene: An intriguing strategy to achieve chainmail catalyst for carbon-halogen bond activation**

Zhi-Chao Zhang, Wei-Ming Sun*

The School of Pharmacy, Fujian Medical University

Chainmail catalysts are a new kind of catalytic systems with active cores encapsulated within protective shells. A new chainmail catalyst ($\text{ZrO}@\text{C}_{60}$) has been designed and studied by embedding a Pd-like ZrO superatom into C_{60} . Our results suggest that this nanostructure has superior stability and reactivity compared to its Pd-embedded fullerene counterpart ($\text{Pd}@\text{C}_{60}$) with analogous electronic configuration. Focusing on carbon-halogen bond activation, a critical step in C-C or C-N coupling reactions, the catalytic performance of $\text{ZrO}@\text{C}_{60}$ and $\text{Pd}@\text{C}_{60}$ has been systematically compared. It is interesting to find that the designed $\text{ZrO}@\text{C}_{60}$ exhibits better performance in the activation of C-X bonds than $\text{Pd}@\text{C}_{60}$, indicating that superatom-embedded fullerenes may serve as promising chainmail catalysts for various reactions.

D49 -P15**基于氯化富勒烯的单超原子催化剂设计及其催化 Suzuki 反应的理论研究**

黄舒颖, 张智超, 孙伟明*

福建医科大学

单原子催化剂 (Single atom catalysts, SACs) 因其结构稳定、原子利用率高以及出色的催化活性, 在药物合成等领域的应用日益增多。超原子是一类特殊的原子团簇, 能够模拟元素周期表中单个原子或某一族元素的化学特性。鉴于实验报道 NbN 超原子展现出与 Pd 原子相似的电子结构, 启发我们将其取代 C_{60} 的两个相邻碳原子, 设计了两种新型的“单超原子催化剂 (Single superatom catalysts, SSCs)”, 即 C_{58}NbN 团簇的两个异构体 A 和 B。我们的计算结果表明, 当 NbN 取代 C_{60} 上两个六元环之间的共用 C 原子时, C_{58}NbN 团簇 (A) 能够表现出对 Suzuki 反应良好的催化性能, 优于 NbN 取代 C_{60} 的五元环和六元环之间共用 C 原子形成的异构体 B。为了进一步改善异构体 B 的催化性能, 我们考察了电荷的影响。B 的阴阳离子催化 Suzuki 反应的机理对比表明: 使其携带正电荷是改善其催化性能的有效策略。鉴于此, 我们选用氯化富勒烯作为载体, 从而显著提高了 C_{58}NbN 的催化性能, 并且 $\text{C}_{58}\text{NbN-Cl}_6$ 与 C_{59}Pd 的性能相当。因此, 通过这种单超原子掺杂策略所得的 C_{58}NbN 有望成为一类性能优良的催化剂用于 Suzuki 反应的催化。研究表明超原子可以作为一种特殊的纳米材料构筑基元, 为更多新型超原子基纳米团簇催化剂的开发提供可能。

D49 -P16

基于心肌缺血再灌注损伤病理机制的富勒烯衍生物构筑与生物活性研究

董诗琪¹, 陈硕¹, 潘艺文², 韩景芬^{*1}, 王春儒²

1. 内蒙古大学

2. 中国科学院北京化学所

再灌注是当前临床治疗心梗的主要方法, 治疗中由于活性氧 (ROS) 水平增加, 钙离子超载以及炎症风暴等的发生, 可能导致心肌梗死面积的扩大, 即为心肌缺血再灌注损伤 (MIRI)。从 MIRI 的病理机制出发, 安全有效的预防 MIRI 药物的开发提高心梗治愈率的有效途径。富勒烯 C₆₀ 具有“自由基海绵”之称, 具有抑制细胞凋亡、减轻氧化损伤、抗肿瘤和智能载药等多种生物学功效。挖掘天然生物活性多糖, 制备功能协同的富勒烯衍生物, 并从 MIRI 病理机制出发研究其生物活性, 对于突破心梗的治疗瓶颈具有切实意义。

论文首先通过酯化和胺化反应制备降冰片烯功能化凝胶多糖衍生物 (Cur-6Nb) 和还原型谷胱甘肽富勒烯衍生物 (C₆₀-GSH), 再利用非铜催化的巯基-烯点击将二者组装为一种新型凝胶多糖富勒烯衍生物 (Cur-S-C₆₀), 经红外光谱、核磁共振光谱、XPS、元素分析、热重、电子显微镜和 EPR 等测试, 确证了其组成、结构和形貌及粒径, 并对其生物活性在细胞水平上进行了研究。研究表明, Cur-6Nb、C₆₀-GSH 和 Cur-S-C₆₀ 均能在水中稳定分散, 水合粒径分别为 485.94 nm、40.53 nm 和 111.65 nm; 对 -OH 清除率顺序为 Cur-S-C₆₀ > C₆₀-GSH > Cur-6Nb, 浓度为 100 μg/mL 的 Cur-S-C₆₀ 对 -OH 清除率高达 87.50%; 针对 HUVEC 细胞, 在 10-60 μg/mL 浓度下, Cur-6Nb、C₆₀-GSH 和 Cur-S-C₆₀ 均具有很好的细胞相容性, 且对于 H₂O₂ 刺激细胞所诱发的过量 ROS 和钙离子超载, 三者均具有有效清除 ROS、降低细胞氧化损伤和抑制 Ca²⁺ 超载的性能, 其中 Cur-S-C₆₀ 在浓度为 30 μg/mL 时, 能将 ROS 水平降至空白对照组以下。

本研究首次从 MIRI 的病理机制挖掘天然多糖和生物活性分子, 通过非铜催化的巯基-烯点击反应构筑了结构明确、水相中稳定分散的富勒烯凝胶多糖衍生物, 为天然多糖和富勒烯生物活性衍生物的开发提供有益的技术参考, 并为安全有效的、治疗 MIRI 的药物开发提供了优质的候选化合物。

D49-P17

利用连续富勒烯堆叠阵列中超短的富勒烯排列增强电子传输促进高效光催化产氢

宋玉朋¹, 葛介超¹, 王春儒², 吴波^{*2}

1. 中国科学院理化技术研究所

2. 中国科学院化学研究所

有机半导体光催化剂的效率通常受到其光生电子传输能力的限制。本文通过咪唑- C₆₀ (ImC₆₀) 与四苯基卟啉锌 (ZnTPP) 之间的轴向配位相互作用, 制备了一种名为 ImC₆₀ - ZnTPP 的光催化剂。随后, 详细的结构表征和理论计算表明, 独特的 ImC₆₀ - ZnTPP 具有头尾叠加的超结构, 导致 C₆₀-C₆₀ 的连续阵列形成超短间距, 并确保强 π - π 相互作用和均匀的电子耦合, 这可以极大地促进电子沿 ImC₆₀-ZnTPP 的 (-111) 晶面传输。因此, 与其他富勒烯基光催化剂相比, ImC₆₀-ZnTPP 表现出优异的光催化产氢活性, 效率高达 80.95 mmol g⁻¹ h⁻¹。这项研究为设计高效的富勒烯光催化系统提供了一种新的策略, 用于太阳能驱动的能量转换, 并扩展其人工光合作用。

D49-P18

富勒烯 C60 及其在纳米光子学中的应用

Djuro Koruga^{1,4}, Jing Ti², Uroš Koruga^{3,4}, Lidija Matija¹, Jingyu Li^{5,6}, Zhuoyang Ti⁷, Peng Hu⁸

1NanoLab, Biomedical Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Belgrade, Serbia

2αβT Holography Lab, Beijing Truelion Technology Co.,Ltd ,Beijing,China

3 Faculty of Physics, University of Vienna, Austria

4 Quantum Optics Laboratory, NanoWorld Agency, Belgrade, Serbia

5 Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

6Spallation Neutron Source Science Center, Dongguan 523803, China

7Key laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, HFIPS, Chinese Academy of Sciences,
Hefei 230031,
China

8Digital Evolution(Beijing) Technology Co.,Ltd, Beijing China

我们设计了一款具备非整数维度 (semi3D) 的新型光学眼镜材料, 其结构由层状排列的富勒烯 C60 和金属非络合物构成。基于量子腔效应, 该材料可实现光子与激子的高效耦合 (0D-2D 协同作用)。经富勒烯过滤的光线可有效阻挡紫外线, 降低光谱中高强度蓝光的相对比例, 增强绿黄光强度 (光+激子形成极化激元), 并削弱红外光子强度。同时, 它在可见光范围内强化极化激元- 等离子体激元光, 在近红外(NIR) 区域则予以削弱。富勒烯滤光具有护眼特性 (如预防黄斑病变、近视、微循环障碍、眼球变形等), 并能改善大脑的神经心理功能 (如调节脑电图、缓解抑郁、焦虑、多动症、阿尔茨海默症、疼痛等), 因其可作用于生物分子 (网格蛋白、微管、血清素、褪黑激素等)。目前, 进一步的研发与生物医学研究仍在进行中。

D49- P19

富勒烯 C60 衍生物及其在生物医学领域的应用

Djuro Koruga^{1,4}, Jing Ti², Uroš Koruga^{3,4}, Lidija Matija¹, Ivana Stanković¹, Jingyu Li^{5,6}, Zhuoyang Ti⁷

¹NanoLab, Biomedical Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Belgrade, Serbia

² $\alpha\beta$ T Holography Lab, Beijing Truelion Technology Co.,Ltd ,Beijing,China

³ Faculty of Physics, University of Vienna, Austria

⁴ Quantum Optics Laboratory, NanoWorld Agency, Belgrade, Serbia

⁵ Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

⁶Spallation Neutron Source Science Center, Dongguan 523803, China

⁷Key laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, HFIPS, Chinese Academy of Sciences,
Hefei 230031, China

为解决纳米物质在医学领域生化应用中产生的负面影响 (如毒性问题), 我们以富勒烯 C60 的首个衍生物—富勒醇 (FD-C60) 为例展开研究。研究结果表明, 当富勒醇 (FD-C60) 周围形成水层时, 它能够通过非共价氢键产生生物物理效应。

方法: 当溶液状的富勒醇置于具有实部 (Re) 的振荡磁场时, 富勒醇 (FD-C60) 周围会形成水层, 并且其第二个衍生物 SD-C60 (也可称为 3HFWC) 会发生自组装现象。SD-C60 显著提升了水溶性, 同时降低了毒性。当在 SD-C60 的基础上再施加外部磁场的虚部 (Im) 时, 会形成有序水链, 和“胶束”状水泡现象, 即第三个衍生物 TD-C60。

结果: 富勒醇 (FD-C60) 通过生化作用与生物结构发生相互作用, 而第二个衍生物 SD-C60 和第三个衍生物 TD-C60 则通过非共价氢键的振荡产生生物物理效应。我们揭示了 SD-C60 与 TD-C60 的合成机制: 这种纳米级分子机器通过氢键融合了经典与量子特性。研究还列举了在癌症/阿尔茨海默症治疗、生物再生及抗衰老化妆品等领域的应用实例。

结论: 本研究表明, 基于 C60 分子纳米物理学原理和非共价氢键的纳米分子机器, 为建立生物物理振动纳米医学提供了可能。

仅发表论文

D49 -PO01**Supramolecular Adducts Based on Fullerene Nesting on Macrocyclic Cu-pyrazolate Bowl**

Yichun Zhang, Shunze Zhan*

Shantou University

Fullerenes presents strong ability to bind a wide variety of molecules, including organic molecules, organometallic molecules, and inorganic substances through non-contact interactions, forming novel supramolecules. In our previous work, we successfully assembled disc-type nano-Saturn complexes under solvothermal conditions, which are stabilized through the host-guest supramolecular interaction between fullerene cores and Cu-Imidazolate macrocycles. In this work, supramolecular adducts based on fullerene nesting on macrocyclic Cu-pyrazolate bowl are confirmed by X-ray diffraction. They are supported by a variety of intermolecular interactions that are studied by using Hirshfeld surface analysis. This work not only enriches the supramolecular assembly chemistry of fullerenes, but also provides new ideas for the synthesis of host compounds of fullerene supramolecular assembly.

D49 -PO02**Boosting CO₂-to-Hydrocarbons Conversion via Fullerene-Engineered Cu-Based Catalysts with Stabilized Active Sites**

Sirui Deng*

Shantou University

In recent years, the electrochemical CO₂ reduction reaction (ECO₂RR) has emerged as a promising approach to address energy crises and environmental issues by efficiently facilitating CO₂ conversion. Within ECO₂RR systems, Cu-based catalysts exhibit unique capabilities: their moderate *CO adsorption energy enables stabilization of *CO intermediates and grants potential for hydrocarbon generation. Recent studies highlight that fullerene, serving as an exceptional electron buffer, plays a critical role in stabilizing Cu⁺ active sites during CO₂RR. Building upon this, our group previously synthesized a series of Cu-fullerene complexes with distinctive architectures. Remarkably, catalysts derived from these precursors via thermal treatment demonstrate significant potential in CO₂RR applications. This work not only enriches the catalytic systems in CO₂RR research but also provides novel insights into the industrial utilization of fullerenes.

D49 -PO03**Trifluoroacetate-Modulated Polynuclear Cuprofullerenes**

Haonan Xing*

Shantou University

Since the discovery of fullerene C₆₀, its unique electronic affinity, tunable solubility, and multidimensional assembly potential have established a broad platform for functionalized derivatives. The discovery of Pt-(η²-C₆₀) complexes in 1991, owing to their promising applications, has sparked considerable efforts to explore exohedral metallofullerenes (ExMFs). In our group's previous studies, breakthroughs in dimensionality, nuclearity, and functionality of ExMFs coordination polymers were achieved through ligand design and symmetry regulation under solvothermal conditions. Building upon these advances in cuprofullerene complexes, this research employs the simplest fluorinated acetic acid as an anionic auxiliary ligand to synthesize hexanuclear and octanuclear cuprofullerene complexes under solvothermal conditions. By introducing fluorinated acetic acid ligands with

minimal steric hindrance and strong coordinating capability, this work not only enriches the exploration of fullerene-based complexes but also provides novel strategies for the synthesis of transition metal-fullerene coordination compounds.

D49 -PO04

Chiral Cuprofullerene Frameworks

Huan Yang, Shunze Zhan*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Shantou University, Shantou 515063

Since the emergence of chiral fullerene derivatives in the 1990s, this field has relied on covalent modification strategies to introduce chiral groups into the C_{60} skeleton. However, this method often faces challenges such as cumbersome synthesis steps and low yield. This work breaks through this traditional paradigm by innovatively using solvothermal method. The first three-dimensional chiral cuprofullerene frameworks based on non-covalent interactions was successfully constructed using chiral carboxylic acid ligands and high-nuclear cuprofullerene units. Single crystal X-ray diffraction analysis (space group $I2_13$, Flack parameter: -0.00 (19)) confirmed the chiral material. It is worth noting that this material exhibits a unique phenomenon of "structural chirality but optical silencing": although crystallographic data clearly confirms its chiral structure, solid-state circular dichroism spectra do not show any characteristic signals. This work not only provides a new strategy for the preparation of chiral fullerene frameworks but also provides important insights into the chiral transfer mechanism at the nanoscale.

D49 -PO05

富勒烯缓解化疗腹泻的效用机制研究

潘艺文*

中国科学院化学研究所

本研究聚焦于富勒烯纳米材料对系统性抗肿瘤治疗相关性腹泻的调控机制研究。通过设计富勒烯口服给药系统，优化其理化性质及稳定性，开发适用于肠道靶向的新型制剂。采用肠道上皮细胞和免疫细胞模型，探究富勒烯对化疗损伤的保护作用，进一步构建小鼠化疗腹泻模型，系统评估富勒烯对肠道屏障修复、氧化应激抑制及炎症调控的效用，并通过分子生物学技术解析其作用通路。结合 16S rRNA 测序分析富勒烯对肠道菌群稳态的调节作用。采用单细胞转录组学技术，挖掘富勒烯调控化疗损伤的关键信号通路及细胞互作网络，系统揭示富勒烯通过多靶点协同（如抗氧化、抗炎、菌群调控等）缓解抗肿瘤治疗相关性腹泻的机制，为开发新型纳米药物提供理论依据，具有重要的临床价值。