

线型碳及其研究进展

叶明富^{1,2}, 孔祥荣³, 许立信², 陈国昌², 伊廷锋², 孙清江¹

(1. 东南大学生物科学与医学工程学院, 生物电子学国家重点实验室, 江苏 南京 210096;

2. 安徽工业大学化学与化工学院, 安徽 马鞍山 243002;

3. 北京建筑材料科学研究总院有限公司, 北京 100141)

摘要:概述线型碳的发现及研究史, 介绍了物理法制备与化学法合成线型碳的研究进展, 并对其发展趋势进行展望。

关键词:线型碳; 同素异形体; 物理制备; 化学合成

中图分类号: O613.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)11-0028-04

Research progress in linear carbon

YE Ming-fu^{1,2}, KONG Xiang-rong³, XU Li-xin², CHEN Guo-chang², YI Ting-feng², SUN Qing-jiang¹

(1. State Key Laboratory of Bioelectronics, School of Biological Science and Medical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China; 3. Beijing Building Materials Academy Co., Ltd., Beijing 100041, China)

Abstract: The discovery and development of linear carbon are briefly introduced. The physically and chemically combined preparation methods for linear carbon are reviewed. The prospects of linear carbon are proposed as well.

Key words: linear carbon; allotrope; physical synthesis; chemical synthesis

碳是自然界广泛分布的一种元素, 碳元素通过 C—C 链化合物形成了由动物和植物所构成的有机界。人工合成金刚石、碳纤维的开发和应用、石墨层间化合物的研究、富勒烯(碳原子簇)及线型碳的发现及研究均取得了举世瞩目的进展, 这些以单质碳为基础的无机碳化学则给人们展现了无限的想象空间^[1]。

线型碳是碳原子以 sp 杂化轨道为基础, 进而彼此键联形成线性碳分子, 是单质碳的一种新型同素异形体^[1-3]。早在 1959 年 Pitzer 等就从理论上预言了线型碳分子的存在^[3], 但是当时没有引起化学家的关注。1968 年, 在前联邦德国的 Ries 火山口的石墨片麻岩中发现一种微量的称为 Chaotie 的新型无机碳单质^[4]。随后又在含碳陨石及星际物质中发现这种线型碳分子^[5]。前苏联学者将之命名为“Carbyne”。最初国内介绍此物质时称其为“卡宾”, 但是有一定的歧义。1991 年, 我国全国自然科学名词审定委员会公布的《化学名词》称其为碳炔^[6]。在美国《化学文摘 (Chemical Abstracts)》中, 以“Carbyne polymers”表示线型碳, 以示区别。在相关文献中, 也有不少科学工作者形象地用“Linear

carbon”称呼线型碳^[3]。

线型碳有 2 种不同的键联结构, 一种含有共轭三键, 另一种为累积双键, 前者称为 α -线型碳, 后者称为 β -线性碳。 β -线性碳不稳定, 加热时转化为 α -线型碳^[7-8]。石墨、金刚石、富勒烯(碳原子簇)、线型碳是单质碳的几种同素异形体。热力学研究表明, 四者的稳定性次序为: 线性碳(α 型) > 石墨 > 金刚石 > 富勒烯。人工合成的线型碳大多为黑色的无定型态, 不溶于已知的任何有机及无机溶剂, 且在常温条件下一般难以发生化学反应。结晶线型碳的硬度比石墨大。线型碳属于分子晶体, 据报道, 天然的线型碳为六方晶系, 有 7 种晶格。

线型碳的惰性特点和结构特征使其有可能成为优于碳纤维的超强纤维。它对生物体的亲合性也优于高分子材料, 因此有可能成为性能优异的生物医学材料。线型碳也有可能成为一种常温超导材料。在线型碳的链端引入金属离子或有机基团, 可以改善其溶解性, 而且, 因链端原子的活性还可衍生出一类新物质。它的研究不仅丰富了无机碳化学, 且具有诱人应用前景, 从而受到广泛关注^[9-12]。有鉴于此, 本文中对线型碳物理合成及化学合成进行简要回顾。

收稿日期: 2014-05-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(91023039, 21376005); 安徽省高等学校省级自然科学研究重点项目(KJ2013A064, KJ2013Z026); 东南大学大型仪器设备分析测试基金及江苏省博士后科研资助计划(1202012C); 北京市科技新星计划及优秀人才培养资助项目(2011028, 2012D008006000004); 安徽工业大学优秀创新团队(TD201202)

作者简介: 叶明富(1982-), 男, 博士, 讲师, 主要从事功能材料制备及应用研究, 47309287@qq.com。

1 物理法制备线型碳

1959年, Pitzer 和 Clementi 采用分子轨道能量计算法, 从理论上证明含有奇数碳原子且以层状结构构成的线型碳的能量比任何其他碳同素异形体都低, 大胆预言碳蒸气中极有可能存在线型碳^[3]。1984年 Rohlfling 等^[7]通过实验证明了该理论。石墨气化时, 因为其存在一个低能量的裂变过程, 此时将发生2种反应: ①单键断裂, 同时伴随1个电子转移到邻近双键上, 诱导另一单键断裂, 在双键处形成三键, 重复该过程且键角随之改变, 最终形成 α -线型碳; ②单键断裂, 同时伴随1个电子转移到邻近单键上, 同时诱发另一单键的断裂, 最终形成 β -线性碳。在气态时碳单质以线型碳形式存在, 但在其沉积中将发生转变, 形成常温状态下更稳定的碳同素异形体——石墨或金刚石。若控制选择适宜的反应条件, 使线型碳构形不发生变化, 就有可能获得线型碳(图1)。

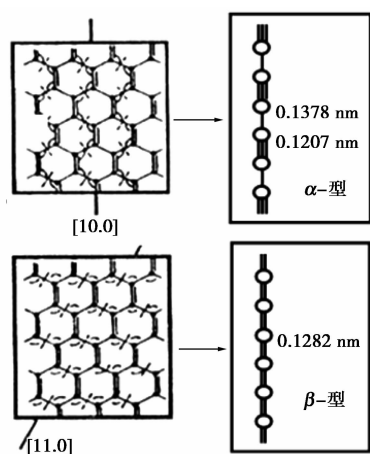


图1 α -型及 β -型线型碳

通常可以采用电热及电弧法、激光法、离子溅射法、冲击波法等物理手段制备线型碳。Whittaker 等^[13]通过电阻加热方式, 在低压氩气保护下, 于2 700~3 000 K 加热石墨棒, 最后获得了含有少量

SiC 杂质的银白色 α -线型碳。Tanuma 等^[14]以氢气、氩气混合气体作为保护气, 以石墨作电极, 电弧放电产生碳蒸气, 使其沉积在转动的金属圆盘上, 也获得了线型碳。1972年, Whittaker 等用高能脉冲激光使石墨气化, 随之使气化物在低温基面上凝聚, 也获得了线型碳。Lagow 等^[15]对此加以改进, 在用激光激发得到的碳蒸气中通入六氟乙烷和乙炔, 得到了 α -线型碳。Lebedev 等^[16]使用离子溅射法, 以溴化钾单晶新裂面为衬底, 使用离子溅射石墨靶与氩离子(Ar^+)轰击生长碳膜相结合的方法, 制备了单晶 α -线型碳膜, 分析结果表明, 其含碳质量分数>99%。Litvinova 等于1976年首次采用冲击波法(亦称动态高压法), 以石墨为原材料, 合成了线型碳。随后用金属粉末(铜、铁)与石墨混合制备了多种形式的线型碳, 如无定形线型碳、无定形线型碳与金刚石混合物。Kleiman 等^[17]认为在此过程中, 爆炸性冲击波产生高温高压, 在此条件下单质碳粉末融化, 在余温加热下随之气化, 从而形成气态线型碳, 降温固化最终得到固态线型碳, 其中经历了一个固态-液态-气态-固态多步相转变过程。Yamada 等^[18]在15 GPa 压力下获得了含有金刚石、富勒烯及 α -线型碳的混合物, 但是认为其经历的是一个固态-固态转换过程。Milyavskiy 等^[19]于36 GPa、730 K 条件下制备了线型碳晶体, 其中原料石墨的转化率高达80%。

物理法制备线型碳条件苛刻, 还需要高温、高压等特殊条件, 所得线型碳大多为晶态产品, 产率低, 且易含杂质, 一般为沉积在基质上的薄膜, 难于应用于性质研究及应用研究, 因此这类方法短期内无大量生产可能性, 所以许多科研工作者将研究焦点集中到线型碳的化学合成上^[20]。

2 化学法合成线型碳

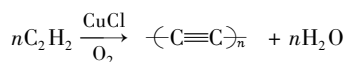
通常可以采用缩聚法、电化学法、线型有机高分子化学法等化学手段制备线型碳。

(上接第27页)

- [24] Østergaard K K, Tohide B, Danesh A, *et al.* Gas hydrates and offshore drilling predicting the hydrate free zone[J]. ANNALS New York Academy of Sciences, 2006, 912(1): 411-419.
- [25] Yang Jinhai, Tohidi Bahman. Characterization of inhibition mechanisms of kinetic hydrate inhibitors using ultrasonic test technique[J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66(3): 278-283.
- [26] Tatiana Kuznetsova, Alla Saponova, Bjørn Kvamme, *et al.* Impact of low-dosage inhibitors on clathrate hydrate stability[J]. Macromol Symp, 2010, 287: 168-176.

- [27] 蒋国盛, 宁伏龙, 张昊, 等. 海洋水合物钻井用甲酸盐钻井液体系研究[J]. 西南石油大学学报, 2009, 31(5): 125-129.
- [28] Kelland MA, Mønig Kirsten, Jan Erik Iversen, *et al.* Feasibility study for the use of kinetic hydrate inhibitors in deep-water drilling fluids[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(4): 2405-2410.
- [29] 赵欣, 邱正松, 江琳, 等. 深水钻井液高效水合物抑制剂研究[J]. 中国石油大学学报, 2013, 37(6): 159-164.
- [30] Kelland M A. Kinetic hydrate inhibition at pressures up to 760 bar in deep water drilling fluids[J]. Energy Fuels, 2010, 24: 3003-3013. ■

最早采用缩聚法合成线型碳,亦是当前被人们普遍认为最有前途的方法之一。尤其是炔炔氧化缩聚法,该法具有反应时间短、过程简单、产率高等优点,不过产物杂质含量高,难以得到晶态产物。缩聚法是以含有双官能团的单体为原料,通过碳碳键的偶合缩聚反应形成碳链骨架,从而获得线型碳。1969年, Hay^[21]提出以含三键的炔炔为原料,通过缩聚反应制备共轭三键“聚炔”即 α -线型碳的方法(Glaser偶联反应):将氯化亚铜溶于含四甲基乙撑二胺(TMEDA)的吡啶溶液中,搅拌条件下通入 O_2 ,接着鼓泡通入乙炔气体,反应放热,温度升高至 $55^\circ C$,得到粉末状产物:



在此基础上,其他研究人员不断改进此反应。例如 NaKanishi 用丁炔, Franco 等^[22]采用双氧水(作氧化剂)和 $NH_3 \cdot H_2O$ 的混合液均得到了线型碳。王世华课题组^[3,23]将催化剂氯化亚铜改成乙酸铜,其主要优点在于该反应体系中乙酸铜很稳定,可以存在较长时间且不产生杂质,热分析结果表明,制备的产品纯度较高;同时,他们将传统的一步法合成线型碳改进为首先合成 $Cu_2 C_2$ (乙炔铜),通过控制加入不同试剂,可分别获得了 α 型和 β 型线型碳。张振等^[24]以 $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ 为催化剂,盐酸为酸化剂,在室温条件下催化乙炔氧化缩合制备了单一的 β 型线型碳,并进一步减少了 β 型线型碳中的金属杂质含量,提高了其热稳定性。采用铈封端的炔基配合物或金属铂配合物封端的炔炔,发生可控 Glaser 反应,也可获得线型碳^[25]。也可采用碳的低氧化物缩聚法制备线型碳,比如首先用 $C_3 O_2$ 与格氏试剂反应形成碳骨架,接着在酸性介质中羟基基团与氯化亚锡作用,从而形成线型碳。

由于其他方法制备的线型碳,若是非膜状产物则多为无定形态,若为晶体则多为薄膜状,近来兴起采用电化学法合成线型碳。依据电解池结构的不同,大致可分为 2 类,一种是固体电解质和碱金属汞齐构成,一种是阳极具有活性电极及液体电解质构成。

Kijima 等^[26-27]利用 1,2-二碘代乙炔在镍基化合物催化作用下,通过电化学缩聚法制备了部分交联的聚炔结构无定形物质,其中含碳质量分数可达 63%,通过拉曼(Raman)光谱及红外(Infrared)光谱证明存在线型碳,该反应中二价镍起到为还原反应传递电子作用。接着他们对此实验进行改进,采用

六氯-1,3-丁二烯为起始原料,同时换用非质子传递溶剂(aprotic solvent),可得含碳质量分数高达 78%的线型碳薄膜。但通过本法制备的线型碳产量偏低,金属杂质含量过高。

线型有机大分子聚合物如聚卤乙烯等,其自身具有无限长链碳骨架结构,若能去除其中其他支链基团及碳主链上的其他杂原子,完全能够获得线型碳。基于此设想,20世纪七八十年代该法被广泛研究,近年来也有很大发展。如通过高温热处理聚丙烯腈纤维即可获得 β 型线型碳^[28]。也可在强碱性介质中采用聚卤合物化学脱卤化氢法,在此要求大分子聚合物主链相邻碳原子上连有氢原子和卤原子,只有此种结构才能保证完全消除氢原子和卤素原子,最终残存物为纯碳链。同时必须要求是强碱性介质,这是因为高分子中卤素很难完全脱离,而强碱性介质有利于卤素的脱去。聚乙炔(polyacetylene)是一种结构单元为 $(C_2 H_2)_n$ 的聚合物材料,具有离域 π 电子云,金属和聚乙炔能够形成低电离能的复合物,不过聚乙炔与金属之间的微弱作用不影响原碳链的化学特性,但是对于仅仅起稳定碳链作用来说是非常合适的。在高压条件下,金属(如 K)能与聚乙炔相互作用,在保持一维碳主链骨架结构不变的情况下,首先结合形成聚乙炔和金属的化合物。因该类化合物电离能低,易于去除金属及其化合物。通过酸解或热分解脱去富余的金属钾和氢化钾,即可获得微黄色半透明的线型碳。Udod 等^[29]即采用该法($800^\circ C$ 、4 GPa)获得了累积双键型的线型碳。还可采用激光诱导脱卤化氢法^[30],该法是基于在太阳光照射下聚氯乙烯(PVC)分子内部发生化学键的变化,形成耦联的碳碳双键,因此有可能由该法制备线型碳。随着准分子激光技术的发展(准分子激光可发射出高能紫外线,从而激发高聚物某些特定化学键,控制光化学反应),1995年, Yabe 等以聚偏二氯乙烯(PVDC)为原料,采用该法获得了 α 型线型碳^[31]。

3 结语

线型碳特有的物理、化学性质及结构化学特性广泛引起人们的研究兴趣,其拥有很高的研究价值和很好的应用前景,因此半个世纪以来线型碳的研究取得了极大的发展。美、日、前苏联为代表的科学家在这一领域做了大量的工作,无论从合成方法还是对线型碳的表征都取得了大量研究成果。现在线型碳的研究主要有如下两大困难:一是如何制备

(单一构形)高纯线型碳,实现绿色合成线型碳及其工业化制备;二是因为线型碳具有很强化学惰性,如何纯化、检测和表征线型碳。

参考文献

- [1] 唐宗薰. 中级无机化学[M]. 2版. 北京:高等教育出版社,2009.
- [2] 曾滔,范庆军,王茹. β 线型碳及其应用研究[J]. 化学研究与应用,2007,19(3):312-314.
- [3] 王世华,陈梓云,王茹. 碳的线型同素异形体-卡宾(Carbyne)研究进展[J]. 新型炭材料,1999,14(1):73-79.
- [4] Goresy A E, Donnay G. A new allotropic form of carbon from the riech crater[J]. Science,1968,161(3839):363-364.
- [5] Whittaker A G, Watts E J, Lewis R S, et al. Carbynes: Carriers of primordial noble gases in meteorites [J]. Science, 1980, 209(4464):1512-1514.
- [6] 化学名词审定委员会. 化学名词[M]. 北京:科学出版社,1991.
- [7] Rohlfing E A, Cox D M, Kaldor A. Production and characterization of supersonic carbon cluster beams[J]. Journal of Chemical Physics,1984,81(7):3322-3330.
- [8] Heimann R B, Kleiman J, Salansky N M. Structural aspects and conformation of linear carbon polytypes (carbynes) [J]. Carbon, 1984,22(2):147-156.
- [9] Scuderi V, Scalese S, Bagiante S, et al. Direct observation of the formation of linear C chain/carbon nanotube hybrid systems[J]. Carbon,2009,47(8):2134-2137.
- [10] Wang Y, Huang Y H, Yang B H, et al. Structural and electronic properties of carbon nanowires made of linear carbon chains enclosed inside zigzag carbon nanotubes[J]. Carbon,2006,44(3):456-462.
- [11] Muramatsu H, Kim Y A, Hayashi T, et al. Oxidation and thermal stability of linear carbon chains contained in thermally treated double-walled carbon nanotubes [J]. Small, 2007, 3(5):788-792.
- [12] Kudryavtsev Y P, Heimann R B, Evsyukov S E. Carbynes: Advances in the field of linear carbon chain compounds[J]. Journal of Materials Science,1996,31(21):5557-5571.
- [13] Whittaker A G, Wolten G M. Carbon: A suggested new hexagonal crystal form[J]. Science,1972,178(4056):54-56.
- [14] Tanuma S, Palnichenko A. Synthesis of low density carbon crystal "carbolite" by quenching of carbon gas[J]. Journal of Materials Research,1995,10(5):1120-1125.
- [15] Lagow R J, Kampa J J, Wei H C, et al. Synthesis of Linear acetylenic carbon: The "sp" carbon allotrope [J]. Science, 1995, 267(5196):362-367.
- [16] Lebedev B V, Tsvetkova L Y, Zhogova K B. Thermodynamics of allotropic modifications of carbon: Synthetic diamond, graphite, fullerene C60 and carbyne[J]. Thermochimica Acta,1997,299(1/2):127-131.
- [17] Kleiman J, Heimann R B, Hawken D, et al. Shock compression and flash heating of graphite/metal mixtures at temperatures up to 3 200 K and pressures up to 25 GPa[J]. Journal of Applied Physics,1984,56(5):1440-1454.
- [18] Yamada K, Tanbe Y, Swaoka A B. Allotropes of carbon shock synthesized at pressures up to 15 GPa[J]. Philosophical Magazine A, 2000,80(8):1811-1828.
- [19] Milyavskiy V V, Borodina T I, Zhuk A Z, et al. Shock-Wave-Induced transformation of graphite to carbyne[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology,2000,13(1/2/3):361-366.
- [20] 王晓梅,李建晓,陈凯淇,等. 线型碳的化学法合成研究进展[J]. 化学通报,2012,75(9):781-785.
- [21] Hay A S. Oxidative polymerization of diethynyl compounds [J]. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry,1969,7(7):1625-1634.
- [22] Franco C, Donatella C. Preparation and characterization of carbonaceous matter rich in diamond-like carbon and carbyne moieties [J]. Materials Chemistry and Physics,1999,59(3):225-231.
- [23] 王世华,王茹,夏雨青,等. α 型和 β 型线型碳的合成及热稳定性研究[J]. 新型炭材料,2000,15(4):30-34.
- [24] 张振,王茹. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 催化乙炔氧化缩聚合成 β 型线型碳[J]. 化学研究与应用,2011,23(6):312-314.
- [25] Zheng Q L, Bohling J C, Peters T B, et al. A synthetic breakthrough into an unanticipated stability regime: A series of Isolable complexes in which C_6 , C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{16} , C_{20} , C_{24} , and C_{28} polyynediyl chains span two platinum atoms [J]. Chemistry-A European Journal,2006,12(25):6486-6505.
- [26] Kijima M, Sakai Y, Shirakawa H. A novel approach for synthesis of carbyne by electroreductive polymerization of diiodoacetylene catalyzed by Ni complex [J]. Chemistry Letters,1994,23(11):2011-2014.
- [27] Kijima M, Toyabe T, Shirakawa H. Novel approach for synthesis of a carbyne film by electrochemical reduction of hexachlorobuta-1,3-diene [J]. Chemical Communications, 1996, 23(11):2273-2274.
- [28] Chuvyrov A N, Lebedev Y A, Kornilov V M, et al. Structure and conductivity of new carbonaceous films obtained by polyacetylene pyrolysis[J]. Synthetic Metals,1991,42(1/2):1443-1446.
- [29] Udod I A, Shchurik V I, Bulychev B M, et al. Formation of 'carbyne' in the interaction of polyacetylene with potassium under high quasi-hydrostatic pressure [J]. Journal of Materials Chemistry, 1993,3(1/2):413-416.
- [30] 孙景,胡胜亮,杜希文. 激光法制备碳质纳米材料[J]. 新型炭材料,2008,23(1):86-94.
- [31] 任大成,范庆军,王世华. 线型碳的合成及应用研究进展[J]. 化学通报,2004,67(6):w45. ■