

ELECTROCHEMICAL INTERCALLATION OF FULLERENE

Arkhangelskii I.V.^a, Skokan E.V.^a, Egorov A.V.^a, Dobrovolskii Yu.A.^b, Leonova L.S.^b

^a Department of Chemistry, Moscow State University, Moscow, 119899, Russia

^b Institute of Problems of Chemical Physics, RAS, Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russia
(dobr@icp.ac.ru)

Fullerenes and their derivatives are of interest due to their unique properties. Fullerene C₆₀ crystallizes to form the close-packed face-centered cubic lattice with relatively weak intermolecular bonds. There are two tetrahedral and one octahedral sites in this lattice; therefore fullerene is a suitable subject for intercalation.

Fullerenes and their derivatives with intercalated alkali metals are novel materials with unique electrophysical properties. The Me_xC₆₀ compounds are usually synthesized by reacting fullerene with alkali metals or their thermally unstable derivatives in gaseous phase or in solutions. The method of electrochemical intercalation of metal from non-aqueous solutions is also used [1].

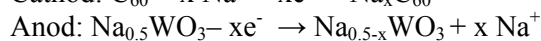
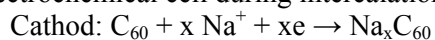
However, when these methods are realized, mixtures of Me_xC₆₀ compounds with different metal contents can be produced; therefore, the compositions of samples obtained are inevitably non-uniform that makes it difficult to study their crystal and electronic structure [2].

The aim of this work was to synthesize intercalated fullerenes in solid electrochemical cells and measure their transport properties (electronic and ionic resistance components) and activation parameters of electronic and ionic transfer.

Results and discussion

The intercalation was carried out in a three-electrode cell with a solid electrolyte as a membrane. Sodium-tungsten oxide bronze Na_{0.5}WO₃ was used as a reference (RE) and counter (CE) electrodes and a Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ (Nasicon) solid electrolyte was used as a ionic membrane.

The electrochemical cell consisted of a Teflon cylinder, into which the components of the electrochemical system were pressed in layers (C₆₀-Nasicon-Na_{0.5}WO₃-Nasicon-Na_{0.5}WO₃). The following chemical reactions proceed in the electrochemical cell during intercalation:



After termination of the intercalation cycle, e.m.f. between fullerene and RE was measured and distribution of Na⁺ in the fullerene sample was estimated.

After 11 intercalation cycles, the composition of product was calculated to be Na_{1.1}C₆₀. After the last cycle, voltammograms of intercalation and deintercalation were determined (Fig. 1).

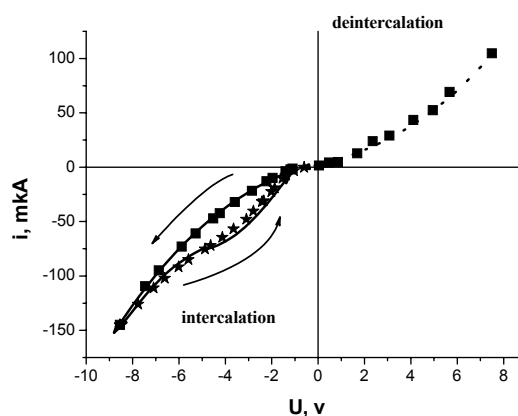


Fig. 1. Voltammograms of the Na_{1.1}C₆₀/Nasicon/Na_{0.5}WO₃ system.

The fulleride was separated from the electrochemical cell, and X-ray diffraction patterns, voltammograms, and impedance spectra of the samples obtained were studied (Fig. 2-4).

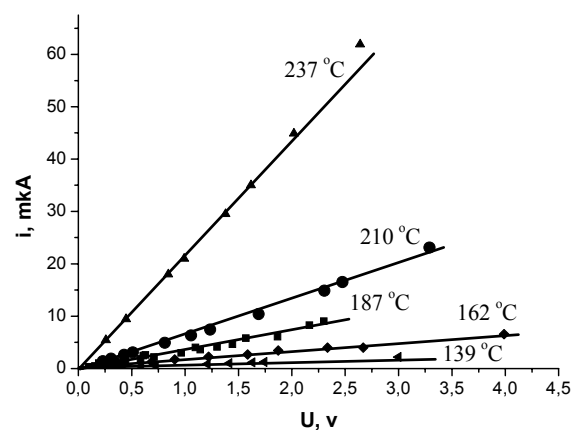


Fig. 2. Voltammograms of Na_{1.1}C₆₀ at different temperatures.

Voltammograms of symmetrical Pt/Na_{1.1}C₆₀/Pt cells are linear (Fig. 2); their slope increases in parallel with increasing in the thickness of the sample; the temperature dependence of

conductivity is determined by the Arrhenius equation with the conductivity activation energy 0.64 ± 0.06 eV (Fig. 5).

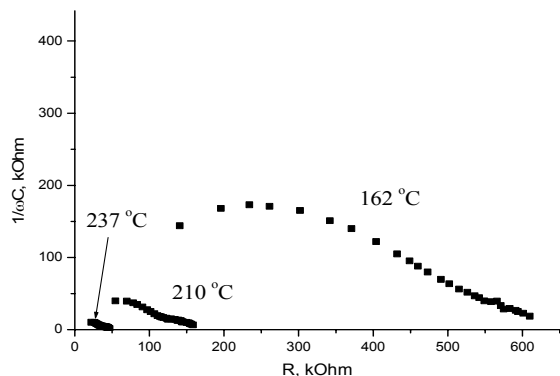


Fig 3. The impedance hodographs at different temperatures.

The hodographs consist of two intersecting semicircle with their centers slightly lowered beyond the real axis. The ionic component of conductivity was calculated from the impedance hodographs after the electronic component measured at DC was extracted. The temperature dependence of the ionic component of conductivity is also determined by the Arrhenius equation, the activation energy being close to that of the electronic component (Fig. 5).

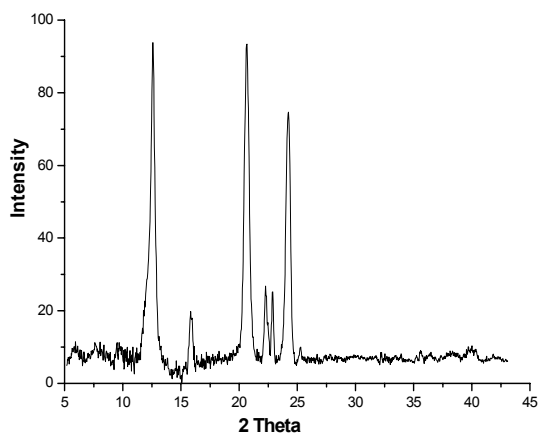


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of $Na_{1.1}C_{60}$.

The X-ray diffraction analysis of the sample (Fig. 7) indicated that a new phase was formed due to intercalation, its diffraction pattern differs from the patterns of both fullerite C_{60} and Na_1C_{60} .

The data obtained evidence that in the temperature range from 20 to 250 °C, the sample can be considered as a mixed (electron-ion) conductor with similar (within the order of magnitude) contributions of ionic and electronic components.

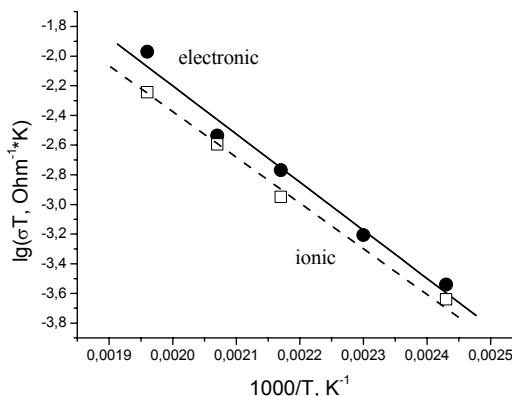


Fig. 5. Temperature dependence of ionic and electronic components of conductivity.

This work was supported by the Russian Foundation of Basic Research, project no. 0.-03-32994

References

1. D.V. Konarev, R.N. Lyubovskaya, Russian Chemical Reviews, V. 68 (1999), N°1, pp 19-38.
2. Yu.A. Dobrovolskii, L.S. Leonova, E.V. Skokan, I.V. Arkhangelskii, A.V. Egorov and A.Ya. Borschevskii // Carbon (2003), in press.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРКАЛЯЦИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ

Архангельский И.В.^a, Скокан Е.В.^a, Егоров А.В.^a, Добровольский Ю.А.^b,
Леонова Л.С.^b

^aМосковский государственный университет, Москва, Россия

^bИнститут проблем химической физики РАН,
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Фуллерены – новая метастабильная модификация углерода. Интерес к ним вызван уникальными свойствами как самих фуллеренов, так и соединений на их основе, которые и по настоящее время еще изучены мало. Кристаллы фуллерена C₆₀ в твердой фазе имеют плотноупакованную ГЦК решетку с относительно слабыми межмолекулярными связями между отдельными молекулами. В этой решетке имеется две тетраэдрические и одна октаэдрическая пустоты на одну молекулу, что делает фуллерен удобным объектом для интеркалирования.

Особую область в изучении фуллеренов и их производных составляют интеркаляты фуллерена щелочными металлами, как новые соединения обладающие уникальными электрофизическими свойствами. Обычно соединения Me_xC₆₀ получают взаимодействием фуллерена с щелочными металлами (Me) или их термически нестабильными производными в газовой фазе или растворе. Также существует метод электрохимической интеркаляции металла из неводного раствора [1].

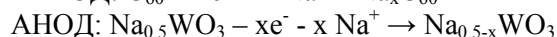
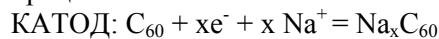
При использовании этих методов трудно регулировать степень восстановления фуллерена, так как возможно образование смеси фаз Me_xC₆₀ с различным содержанием металла. Возникает неизбежная неоднородность образцов, затрудняющая исследование кристаллической и электронной структуры полученных соединений [2].

Целью данной работы являлось получение интеркаляционных соединений фуллерена в твердотельных электрохимических ячейках, а также измерения транспортных параметров полученных соединений, таких как электронная и ионная составляющие проводимости, определение активационных параметров электронного и ионного переноса.

Результаты и обсуждение

Интеркаляция проводилась в трехэлектродной электрохимической ячейке с мембраной из твердого электролита. Оксидная

бронза Na_{0.5}WO₃ использовалась в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода, в качестве ионной мембраны использовался твердый электролит состава Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ (Nasicon). Электрохимическая ячейка представляла собой тефлоновый цилиндр, в который послойно прессовались компоненты электрохимической системы (фуллерен – Nasicon - Na_{0.5}WO₃ – Nasicon - Na_{0.5}WO₃). При интеркалировании в ячейке протекают следующие электрохимические процессы:



После окончания цикла интеркаляции измеряли ЭДС между фуллереном и электродом сравнения следили по ее изменению о распределении Na⁺ по объему фуллерена.

Состав полученного соединения после 11 циклов интеркаляции по расчету соответствует Na_{1.1}C₆₀. По окончании последнего цикла снята вольтамперная характеристика: для процессов интеркаляции и деинтеркаляции (рис.1).

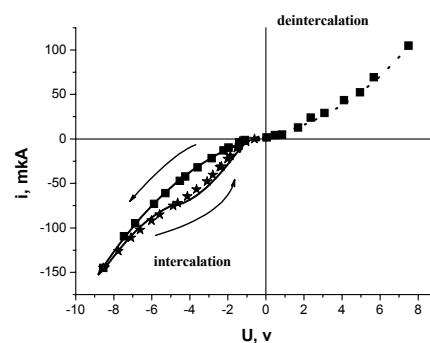


Рис. 1. Вольтамперная характеристика системы Na_{1.1}C₆₀/Nasicon/Na_{0.45}WO₃

Полученный фуллерид отделялся от электрохимической ячейки, снимались рфа,

ВАХ и импедансные спектры полученных образцов (рис.2-4).

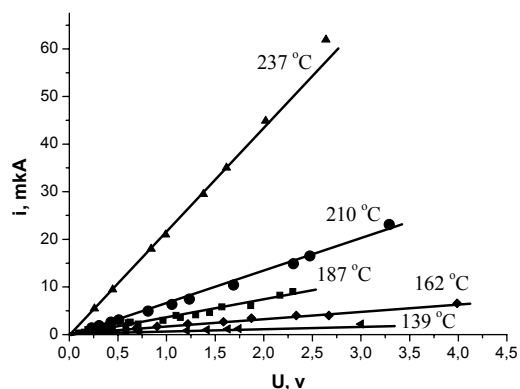


Рис. 2. Вольтамперные характеристики $Na_{1.1}C_{60}$ при различных температурах

Вольтамперные характеристики симметричных ячеек Pt/ $Na_{1.1}C_{60}$ /Pt линейны (рис.2), наклон ВАХ линейно увеличивается с увеличением толщины образца, а температурная зависимость проводимости носит Аррениусовский характер с энергией активации проводимости $0,64 \pm 0,06$ эВ

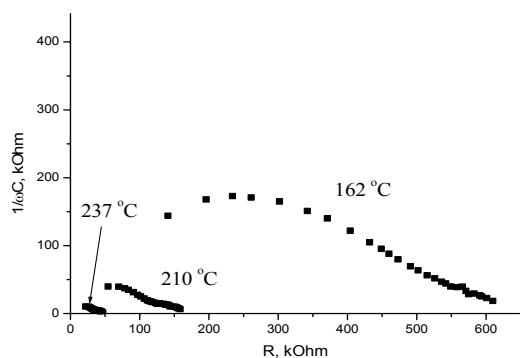


Рис. 3. Годографы импеданса образца при различных температурах.

Годографы импеданса состоят из двух пересекающихся полуокружностей, центры которых лежат немного ниже действительной оси. Ионную составляющую проводимости рассчитывали из годографов импеданса после вычитания электронной составляющей, измеренной в постоянном токе (рис.5). Температурные зависимости ионной составляющей проводимости имеют Аррениусовский характер с энергией активации близкой к энергии активации электронной составляющей проводимости.

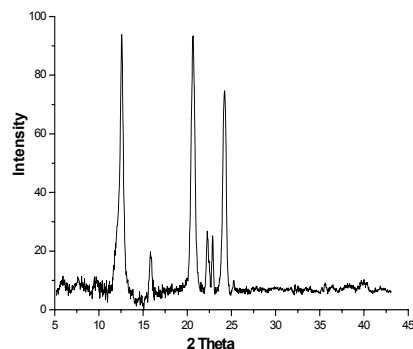


Рис. 4. Дифрактограмма образца $Na_{1.1}C_{60}$.

РФА полученного материала свидетельствует об образовании при интеркаливании новой фазы, дифрактограмма которой отлична как от дифрактограммы исходного фуллерена, так и от Na_1C_{60}

Из полученных данных видно, что полученный образец в интервале температур от 140 до 250°C представляет собой смешанный (электронно-ионный) проводник с близкими (в пределах одного порядка величины) значениями ионной и электронной составляющих проводимости.

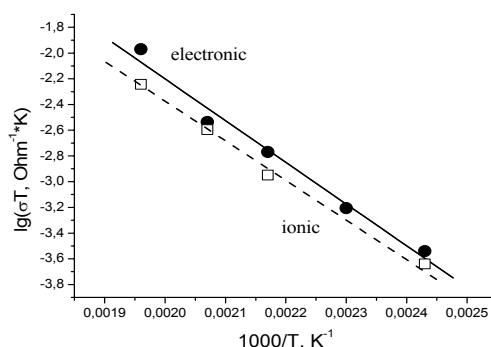


Рис. 5. Температурная зависимость ионной и электронной составляющих проводимости полученного фуллерида.

ЛИТЕРАТУРА.

1. D.V. Konarev, R.N. Lyubovskaya, Russian Chemical Reviews, V. 68 (1999), No1, pp 19-38.
2. Yu.A. Dobrovolskii, L.S. Leonova, E.V. Skokan, I.V. Arkhangelskii, A.V. Egorov and A.Ya. Borschevskii // Carbon (2003), in press.