

9 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich schwerpunktmäßig mit der Darstellung der Fulleren-Intercalationsverbindung $C_{60}I_4$ aus der Lösung und deren Bildungskinetik sowie mit der Aufklärung der Struktur mittels Rietveld-Verfeinerung.

In Vorversuchen konnte festgestellt werden, dass sich bestimmte Lösemittel allein durch das Anrühren eines Gemisches mit Fulleren C_{60} in dessen Gitter einlagern lassen. Es handelt sich um die vier folgenden Lösemittel, in denen Iod gut, aber Fulleren relativ schlecht löslich sind: n-Hexan, Tetrachlormethan, Trichlormethan und Diethylether. Die eingelagerten Lösemittel de-intercalieren jedoch durch Erwärmen im Vakuum wieder, wobei das zurückgebildete Fulleren-Gitter Fehlstellen aufweist, die an den breiten Reflexen im Röntgenbeugungsdiagramm zu erkennen sind. Nur bei der Auslagerung von n-Hexan entsteht wieder das unveränderte Fulleren-Gitter.

Die Darstellung von $C_{60}I_4$ erfolgt aus einer Lösung von Iod in n-Hexan im Temperaturbereich -5 bis 25 °C. Versuche, das Iod aus den anderen drei Lösemitteln einzulagern, verlaufen vergleichsweise sehr langsam oder wie im Falle des Diethylethers nur unter gleichzeitiger Lösemittel-Einlagerung. Die Einlagerung aus n-Hexan führt auch zum höchsten Einlagerungsgrad. Dies kann mit dem chemischen Potential von Iod in den vier Lösemitteln erklärt werden, das sich in der Löslichkeit des Iods widerspiegelt. Bei gleicher Konzentration lässt sich Iod aus dem Lösemittel am vollständigsten einlagern, in dem dessen Löslichkeit am geringsten ist (hohes Potential), nämlich aus n-Hexan.

Es zeigt sich eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Teilchengröße (zunehmender Oberfläche). Durch das Rühren von Fulleren C_{60} im n-Hexan kann eine einheitliche Teilchengröße von 2 bis 4 μm hergestellt werden. Damit erhöht sich die Oberfläche um das 10^4 -fache.

Röntgendiffraktogramme der gebildeten Verbindung in unterschiedlichen Stadien zeigen schon bei kleinen Umsätzen neben den Reflexen des Fulleren-Gitters die Reflexe des hexagonalen Gitters von $C_{60}I_4$ an, die im Verlauf der Reaktion intensiver werden,

während die Fulleren-Reflexe verschwinden. Die Bildung des $C_{60}I_4$ -Gitters erfolgt also ohne Zwischenstufen von außen in das Innere eines Fulleren-Kristallites. Ähnlich der Oxidation von Metallen findet bei der Bildung von $C_{60}I_4$ ein Materialtransport in der kristallinen Phase C_{60} statt. Der Verlauf der Reaktion zeigt jedoch, dass das Iod nicht durch die Produktschicht diffundiert wie von Tammann im Falle der Oxidbildung für den Sauerstoff angenommen wurde. Im Gegensatz zu der Bindung in den Metalloxiden ist die Bindung zwischen Iod und Fulleren schwach. Die eingelagerten Iodmoleküle können ohne großen energetischen Aufwand über die sehr großen leeren Kugelpackungslücken nach Innen rücken, so dass weiteres Iod von der Oberfläche eindringen kann. In solchem Fall wird die Reaktionsgeschwindigkeit allein durch das Angebot adsorbierter Moleküle bestimmt.

Die Einlagerung von Iod in Fulleren verläuft bis zu einem Sättigungsgrad von etwa 70% nach einer Reaktion erster Ordnung. Die Einlagerungsgeschwindigkeit nimmt mit abnehmender Temperatur zu, was formal einer negativen Aktivierungsenergie entspricht. Dieses scheinbar anormale Verhalten erklärt sich über das Vorliegen einer Oberflächenreaktion. Fulleren C_{60} besitzt eine hohe Aktivität, Stoffe aus der Umgebung zu adsorbieren. Mit sinkender Temperatur wird die adsorbierte Menge an der Fulleren-Oberfläche gemäß einem normalen Adsorptionsgleichgewicht größer, was dann zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit führt. Ein solcher Mechanismus stellt ein vorgelegertes heterogenes Gleichgewicht dar. Der eigentliche Intercalationsprozess besitzt allerdings eine normale, positive Aktivierungsenergie, die sich mit sinkender Temperatur mehr und mehr durchsetzt, weil die Oberflächenbelegung ihrer Sättigung zustrebt.

Die Verlangsamung gegenüber dem Verlauf erster Ordnung ist dadurch bedingt, dass gegen Ende der Reaktion eine Wechselwirkung zwischen besetzten und freien Lücken auftritt, so dass die Besetzungswahrscheinlichkeit einer Lücke nicht konstant bleibt.

Die Strukturaufklärung der Verbindung $C_{60}I_4$ mittels der Rietveld-Verfeinerungsmethode wurde bisher mit einem hexagonalen Modell der Raumgruppe $P\bar{3}$ durchgeführt. Bei diesem Verfahren wurden die Positionen der Kohlenstoffatome festgelegt und die Koordinaten von drei Iod-Atomen sowie deren Besetzungszahl verfeinert. Durch die Symmetrioperationen der Raumgruppe $P\bar{3}$ wurden 18 Positionen in der Elementarzelle partiell mit Iod besetzt, wobei sich eine Summe von 3,83 Iod-Atomen ergab.

Die Röntgendiagramme von nicht vollständig eingelagerten Proben zeigen jedoch, dass bei der Einlagerungsreaktion von Anfang an die Verbindung $C_{60}I_4$ gebildet wird. Die Stöchiometrie $C_{60}I_{3,83}$ kommt durch unverändertes reines C_{60} zustande, das sich auch durch die Restintensität beim Beugungswinkel $10,8^\circ$ bemerkbar macht.

Um unrealistische Festlegungen durch die Raumgruppensymmetrie auszuschließen, arbeiteten wir im triklinen System mit der Raumgruppe P1, welche die Berechnung von nur vier Iod-Positionen in der Elementarzelle gestattet. Die Koordinaten aller 60 Kohlenstoffatome mit einem mittleren C-C-Abstand von 141,5 pm wurden neu berechnet. Für den Fit wurden die Gitterkonstanten a und b gleich gehalten und die Winkel $\alpha = \beta$ mit 90° und $\gamma = 120^\circ$ festgelegt. Damit konnten exakt vier Iod-Positionen mit der Besetzungszahl 1 bestimmt werden. Die eingelagerten I_2 -Moleküle bilden angenähert eine Schicht parallel zur {001}-Ebene des Wirtsgitters. Die Gitterkonstanten der pseudo-hexagonalen Elementarzelle sind $a=b= 996$ pm und $c= 997$ pm.

Der hohe berechnete Debye-Waller-Faktor für Iod deutet darauf hin, dass sich die Ladung in den Lücken auf einen größeren Bereich ausdehnen muß. Aus diesem Grund wurde eine zweite Verfeinerung durchgeführt. Die Lücken wurden mit je zwei Iod-Molekülen belegt, allerdings mit der statistischen Besetzungszahl 0,5, mit der sich wieder die Summenformel $C_{60}I_4$ ergibt. Die nunmehr 8 Atompositionen des Iods bilden ebenfalls eine Schichtstruktur.

Die röntgenabsorptionsspektroskopische Messungen in der XANES zeigen einen geringen Charge-Transfer von Iod auf Fulleren C_{60} . Die K-Kante vom eingelagerten Iod ist im Vergleich zum elementaren Iod um 0,37 eV zu höherer Energie verschoben. Da das HOMO des Iod-Moleküls ein antibindendes π^* -Orbital ist, verringert sich der Iod-Abstand um 10 pm. Aus der Fourier-Transformierten der EXAFS ergibt sich eine um 20% höhere Koordinationszahl für Iod, die ein Hinweis auf das Vorliegen von I_3 -Struktureinheiten sein könnte. Die Fläche unter der weißen Linie aus den XANES-Daten der L_I -Kante des eingelagerten Iods ist etwas kleiner als die des elementaren Iods. Dies wäre die Folge eines Charge-Transfers vom Fulleren auf das Iod, was im Widerspruch zum elektrophilen Charakter des Fullerens C_{60} und zu unseren eigenen vorher genannten Ergebnissen steht. Diese leichte Diskrepanz ist wahrscheinlich durch eine auswertungstechnische Unsicherheit beim L-Kantenfit verursacht.

Die Indizierung der Röntgendiffraktogramme der Einlagerungsverbindungen der drei restlichen Lösemittel führt zu folgenden Ergebnissen:

Diethylether: monoklines Gitter mit $a = b = 1602 \text{ pm}$, $c = 982 \text{ pm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 120^\circ$

Tetrachlormethan: hexagonales Gitter mit $a = b = 1016 \text{ pm}$, $c = 1070 \text{ pm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 120^\circ$

Trichlormethan: hexagonales Gitter mit $a = b = 1016 \text{ pm}$, $c = 1009 \text{ pm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 120^\circ$

Die Einlagerung von Iod aus der Lösung bei kleinen Temperaturen eröffnet die Möglichkeit, auch andere Stoffe aus der Lösung einzulagern. Durch das Anrühren von Fulleren C_{60} im flüssigen Zinn(IV)-chlorid kann direkt eine Einlagerungsverbindung der Stöchiometrie $C_{60}(\text{SnCl}_4)_{2,66}$ dargestellt werden. Aus den Röntgendaten wurde ein triklinen Gitter mit folgenden Parametern indiziert:

$a = 1572 \text{ pm}$, $b = 897 \text{ pm}$, $c = 1310 \text{ pm}$, $\alpha = 91^\circ$, $\beta = 117^\circ$ und $\gamma = 89^\circ$.

Sowohl bei der De-Intercalation von Lösemitteln als auch bei der Auslagerung von Iod und SnCl_4 enthält das zurückgebildete Fulleren-Gitter Fehlernungen. Das Röntgendiagramm enthält dann breite Reflexe, die andererseits als Indiz der erfolgreichen Einlagerung angesehen werden kann.

10 Summary

Structure and Kinetics of Formation of Fullerene C₆₀I₄ Intercalation Compounds

This work deals with the synthesis of the fullerene intercalation compound C₆₀I₄ from solution and the formation kinetics as well as with the determination of the structure by means of Rietveld refinement.

In preliminary tests we found out that certain solvents can be inserted into the fullerene lattice by merely stirring a mixture of them with fullerene C₆₀. These are the four following solvents in which iodine is well but fullerene is relatively bad soluble: n-hexane, tetrachloromethane, chloroform and diethylether. The intercalated solvents can be deintercalated by warming up in the vacuum, whereby the restored fullerene lattice shows defects which are detected by the broad reflections in the X-ray powder diffraction of the product. Only n-hexane can be deintercalated without any changes in the fullerene lattice.

The synthesis of C₆₀I₄ took place from a solution of iodine in n-hexane. Attempts to insert iodine from the other three solvents run, compared with n-hexane, very slowly or as in the case of the diethylether only under simultaneous intercalation of solvent. The intercalation from n-hexane leads to the highest degree of intercalation. This can be explained by means of the chemical potential of iodine that is reflected in its solubility in the four solvents. With the same concentration iodine can be inserted from the solvent in which its solubility is the smallest one (high potential), consequently from n-hexane.

An increase of the reaction rate with decreasing particle size (increasing surface) can be observed. After stirring fullerene C₆₀ in n-hexane a uniform particle size from 2 to 4 μm was produced. Thereby the surface increases by a factor of 10⁴.

X-ray powder diffraction of the compound in different stages of formation shows already with small conversions beside the reflections of the fullerene lattice the reflections of the hexagonal lattice of C₆₀I₄, which become more intensive in the process of the reaction,

while the fullerene reflections disappear. Thus the formation of the $C_{60}I_4$ lattice takes place without intermediate stages from the outside into the centre of a fullerene crystallite.

Similar to the oxidation of metals a transport of matter into the crystalline phase C_{60} happens at the formation of $C_{60}I_4$. The process of the reaction shows, however, that the iodine is not transported through the product layer by diffusion as assumed for the oxygen by Tammann in the case of the oxide formation. In contrast to the bonding in the metal oxides the bonding between iodine and fullerene is weak. The inserted iodine molecules can move without large energetic activation over the very large holes inward, so that further iodine from the surface can penetrate. In such case the reaction rate is determined only by the concentration of adsorbed molecules.

The intercalation of iodine into fullerene runs up to a degree of saturation of approximately 70% in accordance with a first order reaction. The intercalation rate increases with decreasing temperature. This apparently abnormal behavior can be explained by means of a surface reaction. Fullerene C_{60} shows a high activity to adsorb materials. With decreasing temperature the adsorbed quantity upon the fullerene surface gets larger in accordance with a normal adsorption equilibrium, which leads to a higher reaction rate. Such a mechanism represents a preceding heterogeneous equilibrium. The actual intercalation process shows a normal positive activation energy, which dominates more and more with decreasing temperature because the surface covering approaches its constant value of saturation.

The deviation in relation to the first order formalism is due to the fact that towards the end of the reaction an interaction between filled and free holes occurs, so that the probability of occupation of a hole does not remain constant.

The structure determination of the compound $C_{60}I_4$ by means of the Rietveld refinement method has been carried out previously with a hexagonal model based on the space group $P\bar{3}$. With this procedure the positions of the carbon atoms were determined and the coordinates of three iodine atoms as well as their occupation number were refined. By the symmetry operations of the space group $P\bar{3}$ eighteen positions in the elementary cell are filled partially with iodine, whereby a total number of 3,83 iodine atoms results.

X-ray powder diffraction of partly intercalated samples shows, however, that the definite compound $C_{60}I_4$ is formed from the beginning. The stoichiometry $C_{60}I_{3,83}$ results by unchanged pure C_{60} , also detectable by the remainder intensity at the diffraction angle 10.8° .

In order to exclude unrealistic fixings by the space group symmetry, we operated in the triclinic system with the space group P1, which permits the calculation of only four iodine positions in the elementary cell. The coordinates of all 60 carbon atoms with a middle CC-distance of 141,5 pm were again calculated. To fit the lattice parameters a and b were set equal to each other and the angles $\alpha = \beta$ with 90° and $\gamma = 120^\circ$ were fixed. Thus accurately four iodine positions with the occupation number 1 could be determined. The intercalated I_2 -Molecules form approximately a layer parallel to the $\{001\}$ planes of the host lattice. The pseudo-hexagonal lattice parameters of $C_{60}I_4$ are: $a=b= 996$ pm and $c= 997$ pm.

The high value of the calculated Debye Waller factor for iodine points on the fact that the charge must be distributed over a larger area. Therefore a second refinement was performed. The sites were occupied statistically with two iodine Molecules but now with the occupation number of 0.5 that results in the sum formula $C_{60}I_4$ again. Now 8 atomic positions of the iodine form also a plane structure.

The X-ray-absorption-spectroscopic measurements show a small charge transfer from iodine onto fullerene C_{60} . The K-edge E_0 of the intercalated iodine is shifted to higher energies ($\Delta E_0 = 0,37$ eV), as compared to elementary iodine. The removal of electron density away from the antibonding π^* orbital (HOMO) of the iodine leads a shortening of I-I distance by 10 pm. The Fourier-transformed EXAFS results in an increase of the coordination number for iodine by around 20%, which could indicate the existence of I_3 structure units. The area under the white line of the XANES spectra of the L_1 -edge of the intercalated iodine is somewhat smaller compared to elementary iodine. This would be the result of a charge transfers from the fullerene to iodine, which is inconsistent with the elektrophilic character of the fullerene C_{60} as well as our own results mentioned before. This slight discrepancy is probably caused by an analysis-technical uncertainty of the I-edge fitting procedure.

Indexing of X-ray powder diffractograms of the intercalated compounds of the three remaining solvents leads to the following results:

Diethylether: monoclinic lattice

with $a = b = 1602$ pm, $c = 982$ pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ and $\beta = 120^\circ$

Tetrachloromethane: hexagonal lattice

with $a = b = 1016$ pm, $c = 1070$ pm, $\alpha = \beta = 90^\circ$ and $\gamma = 120^\circ$

Chloroform: hexagonal lattice

with $a = b = 1016$ pm, $c = 1009$ pm, $\alpha = \beta = 90^\circ$ and $\gamma = 120^\circ$

The intercalation of iodine from the solution at low temperatures opens the possibility to intercalate also other materials. An intercalation compound with the stoichiometry $C_{60}(SnCl_4)_{2,66}$ can be obtained directly by stirring fullerene C_{60} in liquid tin(IV) chloride. The X-ray powder data can be indexed in terms of a triclinic lattice with the following parameters: $a = 1572$ pm, $b = 897$ pm, $c = 1310$ pm, $\alpha = 91^\circ$, $\beta = 117^\circ$ and $\gamma = 89^\circ$.

The fullerene lattice restored by de-intercalation inserted iodine as well as $SnCl_4$ shows defects. The X-ray diffractogram contains then broad reflections, which on the other hand can be regarded as indication of the successful intercalation.