

# ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL COMPUESTO TERNARIO DE GRAFITO INTERCALADO (CTGI) G-GdCl<sub>3</sub>-SbCl<sub>5</sub>, POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X, DIFRACCIÓN DE ELECTRONES Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

F. Mago <sup>a,c\*</sup>, O. González <sup>b,c</sup> y J. Prin <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Universidad de Oriente –Sucre, Departamento de Química. <sup>b</sup> Universidad de Oriente-Sucre, Departamento de Física-  
<sup>c</sup> Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas IIBCA-UDO, Universidad de Oriente. Apdo. Postal 245, Cerro del Medio, Cumaná, Venezuela.

\*Autor de correspondencia, email: [magofernandoa@hotmail.com](mailto:magofernandoa@hotmail.com)

Recibido: Octubre 2012. Aprobado: Enero 2013.

Publicado: Enero 2013.

## RESUMEN

Actualmente las diversas investigaciones sobre los compuestos de intercalación de grafito (CsIG) se han centrado en los compuestos ternarios de grafito intercalado (CsTGI), los cuales presentan dos clases diferentes de especies químicas intercaladas en su estructura. Estos compuestos han constituido motivo de gran atención, ya que existe la posibilidad de descubrir nuevas propiedades, y comprender mejor las existentes en los CsIG binarios. La síntesis del nuevo CsTGI G-GdCl<sub>3</sub>-SbCl<sub>5</sub> se ha realizado usando el método convencional en fase de vapor de dos zonas. Muestras de CsIG de gadolinio de etapa 2 bien definida, preparados en GPAO y grafito de Madagascar, con períodos de identidad  $I_c = (1,320 \pm 0,010)$  nm e  $I_c = (1,317 \pm 0,004)$  nm, respectivamente, fueron usadas como matrices huéspedes. Las medidas de difracción de rayos X en los CsTGI muestran la conservación de la etapa con un aumento considerable en el período de identidad  $I_c = (1,328 \pm 0,003)$  nm e  $I_c = (1,326 \pm 0,003)$  nm, preparado en GPAO y grafito de Madagascar, respectivamente. La grafica FWHM vs.  $\text{Sen}(\theta)/\lambda$  demuestra menor homogeneidad en los compuestos ternarios que en los binarios, debido al desorden que genera la inserción de otras especies en las galerías de grafeno del compuesto binario. Las medidas de difracción electrónica muestran que el eje “a” de las especies intercaladas está girado con respecto al eje *a* del grafeno en 19° y 40° para el GdCl<sub>3</sub> y SbCl<sub>5</sub>, respectivamente. Los parámetros obtenidos para las redes son  $a_{\text{grafito}} = 0,246$  nm,  $a_{\text{GdCl}_3} = 0,7362$  nm y  $a_{\text{SbCl}_5} = 0,7503$  nm.

**Palabras claves:** Grafito, Intercalación, Difracción electrónica, MET, Difracción de electrones.

## STRUCTURAL STUDY OF THE TERNARY GRAPHITE INTERCALATION COMPOUND: G-GdCl<sub>3</sub>-SbCl<sub>5</sub> BY X RAY DIFFRACTION, ELECTRON DIFFRACTION AND TEM

### ABSTRACT

At the moment the diverse investigations of graphite intercalation (GICs) have been centered on the ternary graphite intercalation compounds (TGICs), which present two different kind of chemical species inserted in their structure. These compounds have constituted reason of great attention, since the possibility of discovering new properties, and to understand better the existent in the binary GICs. The synthesis of the new TGICs G-GdCl<sub>3</sub>-SbCl<sub>5</sub> has been carried out using the two-zone conventional method. Samples of stage II gadolinium-GICs, prepared in HOPG and graphite of Madagascar, with c-axis repeat distances  $I_c = (1,320 \pm 0,010)$  nm and  $I_c = (1,317 \pm 0,004)$  nm, were used as host matrix. The measures of X rays diffraction in the TGICs show the conservation of the stage with to considerable increase in the c-axis repeat distance  $I_c = (1,328 \pm 0,003)$ nm and  $I_c = (1,326 \pm 0,003)$ nm, prepared in HOPG and graphite of Madagascar, respectively. The graphic FWHM vs.  $\text{sin}(\theta)/\lambda$  demonstrates smaller homogeneity in the ternary compounds, due to the disorder that generates the insert of other species in the galleries of graphene of the GICs. The electron diffraction pattern shows a-axis of the intercalated layer it is rotated with respect to the graphene a-axis in 19° and 40° for the GdCl<sub>3</sub> and SbCl<sub>5</sub>, respectively. The parameters obtained of the lattices are  $a_{\text{graphite}} = 0,246$  nm,  $a_{\text{GdCl}_3} = 0,7362$  nm and  $a_{\text{SbCl}_5} = 0,7503$  nm.

**Keywords:** Graphite, Intercalation, Electron diffraction, TEM.

## INTRODUCCIÓN

Los CsTGI son compuestos laminares en los cuales dos especies químicas distintas, que pueden ser átomos, iones o moléculas, son intercalados dentro de las galerías entre las capas de grafeno. Las dos especies pueden estar presentes en la misma galería o pueden ocupar, en forma aislada, galerías diferentes. La mayoría de los trabajos en CsTGI se han realizado con tricloruros de metales de transición [1], dicloruro-tricloruros de metales de transición [2,3], metal de transición-tricloruro de tierras raras [4], y tricloruros de tierras raras [5]. Debido a los cambios favorables observados en las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas [1,6], los cuales han servido para aplicaciones de estos compuestos en el campo tecnológico, hace que el presente trabajo tenga como objetivo principal el estudio de dichos compuestos, con la preparación de los CsTGI G-GdCl<sub>3</sub>-SbCl<sub>5</sub> preparado con dos tipos de materiales huéspedes: grafito pirolítico altamente orientado (GPAO), y el grafito natural de Madagascar. A tal efecto, se ha utilizado la técnica de fase de vapor isotérmico y de dos zonas para la síntesis de los CsIG y CsTIG, respectivamente. La caracterización de las muestras se llevó a cabo mediante la difracción de rayos X, cámara de precesión y difracción de electrones de área selecta (MET). El análisis químico se efectuó por medio de energía dispersiva de rayos X (EDS).

## MATERIALES Y MÉTODOS

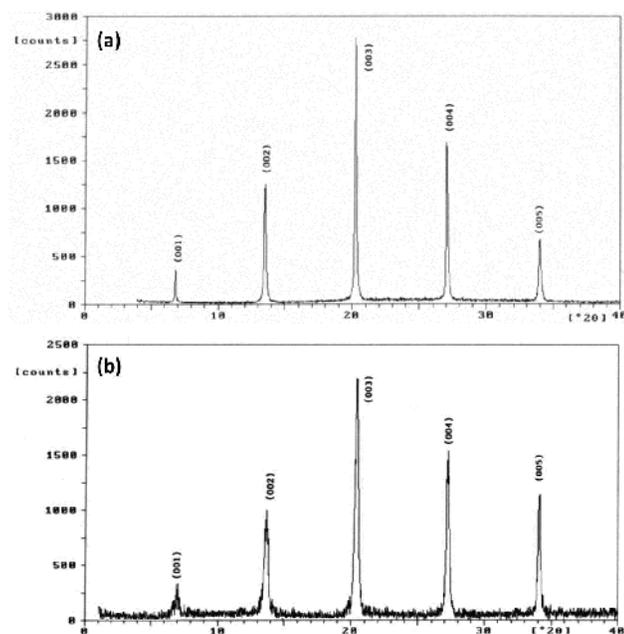
Los CsIG-GdCl<sub>3</sub> fueron preparados utilizando, como materiales anfitriones piezas de grafito pirolítico altamente orientado (GPAO), de dimensiones 4,0 x 2,0 x 0,02 mm<sup>3</sup> y grafito natural de Madagascar. Las muestras se sintetizaron mediante el método convencional en fase de vapor isotérmico, las cuales después de secada en vacío a 300° C durante un día, se inyectó cloro gaseoso seco de alta pureza, a presiones de 0,5 bar a temperatura ambiente, colocándose posteriormente en un horno tubular a temperaturas de 560 °C durante 6 días. Las muestras de los compuestos de intercalación así

obtenidas, fueron lavadas con una solución ácida hidroc্লórica y agua destilada para eliminar los excesos de GdCl<sub>3</sub>, los cuales permanecieron sin reaccionar en la superficie de las muestras. Por otra parte, las muestras de G-GdCl<sub>3</sub>-SbCl<sub>5</sub> fueron preparadas por el método de intercalación secuencial, donde el SbCl<sub>5</sub> se intercala dentro de G-GdCl<sub>3</sub> de etapa II, en ampollas de Pyrex de doble bulbo, selladas y colocadas a 300-400°C ( $\Delta T = 100^\circ\text{C}$ ) por 12 días. Las muestras fueron lavadas con diclorometano para remover el exceso de SbCl<sub>5</sub>. Los difractogramas fueron realizados en un difractómetro Siemens-D 5000 operando a 35 kV, 20 mA y usando como fuente de radiación CuK <sub>$\alpha$</sub>  ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,154$  nm), de cuyas reflexiones (00l) y los anchos de los picos a la mitad de la altura (FWHM), se determinaron los períodos de identidad, la etapa y la homogeneidad, respectivamente. Fotografías de precesión de nivel cero, se tomaron según [110] de las capas de grafeno para los compuestos ternarios, llevadas a cabo en una cámara de precesión de Buerger, usando una fuente de radiación de MoK <sub>$\alpha$</sub>  ( $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0,0791$  nm), filtro de Zr, para determinar el período de identidad según el eje c. La difracción electrónica se realizó para determinar la estructura en el plano de las capas intercaladas de GdCl<sub>3</sub> y SbCl<sub>5</sub>, mediante un microscopio electrónico de transmisión H-600 funcionando a 100 kV ( $\lambda = 0,0037$  nm). El patrón de difracción de electrones se obtuvo con el haz normal, o cercanamente normal a los planos de las capas, explorando varias regiones de cada muestra con un área de difracción de apertura de 2 $\mu\text{m}$ . A través de los espectros de energía dispersiva de rayos X, se determinó la estequiometría de los nuevos compuestos ternarios.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

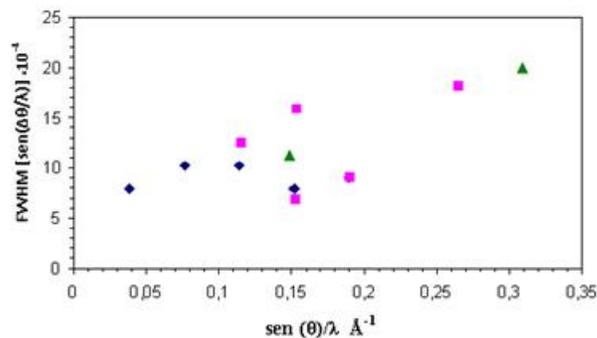
Los difractogramas de la figura 1 demuestran la síntesis de compuestos ternarios de grafito intercalado de etapa II bien definida, obteniéndose los  $I_c = 1,328 \pm 0,003$  nm, para el compuesto en GPAO, e  $I_c = (1,317 \pm 0,004)$  nm

para grafito de Madagascar, notándose una intensidad relativamente mayor en las reflexiones (003). Estos periodo de identidad son cercanos aquellos de los compuestos binario G-GdCl<sub>3</sub> de etapa 2 ( $I_c = (1,320 \pm 0,010)$  nm e  $I_c = (1,320 \pm 0,010)$  nm, en GPAO y grafito de Madagascar, respectivamente). Esto indica que el pentacloruro de antimonio se colocó en las mismas galerías que el GdCl<sub>3</sub>, en cantidades tales que no fueron suficientes para provocar un desplazamiento apreciable del GmCl<sub>3</sub>.



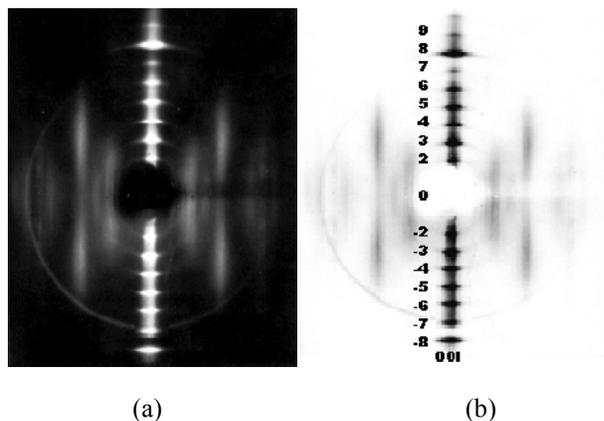
**Fig. 1.** Difractograma del compuesto ternario G-GdCl<sub>3</sub>-SbCl<sub>5</sub> preparado en (a) GPAO y (b) en grafito de Madagascar.

Con respecto a la homogeneidad de las muestras, que puede ser observada en la figura 2, los compuestos ternarios G-GbCl<sub>3</sub>-SbCl<sub>5</sub>, preparados tanto en GPAO como en grafito de Madagascar, resultaron ser poco homogéneos en comparación con el compuesto binario G-GdCl<sub>3</sub> de etapa II, notándose puntos desordenados, con respecto a la curva del grafito virgen, para ambos compuestos ternarios.



**Fig. 2.** Gráfica de los FWHM {sen(Δθ)/λ} vs. Sen(θ)/λ del compuesto ternario G-GdCl<sub>3</sub>-SbCl<sub>5</sub> preparado en GPAO (◆), en grafito de Madagascar (■) y del grafito virgen (▲).

La fotografía de precesión de nivel cero del compuesto ternario G-GdCl<sub>3</sub>-SbCl<sub>5</sub> mostrada en la Figura 3, no varía significativamente con la del compuesto binario G-GdCl<sub>3</sub>, tomadas con las mismas condiciones operativas, donde se obtiene un período de identidad promedio  $I_c = (1,324 \pm 0,023)$  nm, valor algo mayor al obtenido para el compuesto G-GdCl<sub>3</sub> de etapa II utilizado como matriz anfitriona en la bi-intercalación. Esto corrobora el resultado obtenido en difracción de rayos X, donde se determinó un incremento en el  $I_c$  debido a la inserción del pentacloruro de antimonio en las galerías ocupadas por el tricloruro de gadolinio, formando un compuesto ternario, donde las dos especies intercaladas se encuentran ubicadas en una misma galería de grafito.

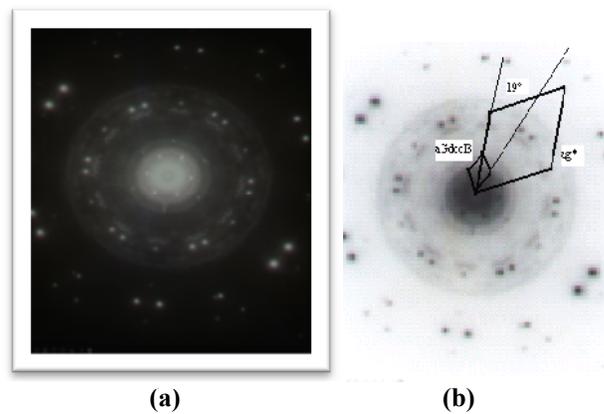


**Fig. 3.** Fotografía de precesión de nivel cero del compuesto G-GdCl<sub>3</sub>-SbCl<sub>5</sub> preparado en GPAO. (a) Espectro de difracción de rayos X. (b) Representación esquemática.

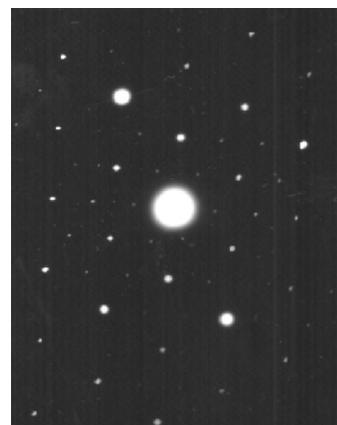
Los patrones de difracción de los dos compuestos binarios G-GdCl<sub>3</sub>, (preparados de los dos tipos de grafito), con la misma longitud de cámara  $L = 1,2$  m, muestran que no existe una variación significativa en cuanto al arreglo estructural entre los dos compuestos, exhibiéndose patrones casi idénticos e igual ángulo de giro de la subred del intercalante con respecto al grafito. La Figura 4.a, muestra la red del intercalado y dos redes grafeno en el espacio recíproco. Se puede observar el cambio del patrón de difracción en la intercalación con respecto al grafito hexagonal prístino (figura 5). En la Figura 4.b, se resalta la red correspondiente al intercalado girada 19° respecto a la red grafeno. Para la subred del intercalado se encontró un parámetro  $a_{GdCl_3} = 0,7362$  nm, bastante cercano al parámetro del GdCl<sub>3</sub> prístina (0,7366 nm), mostrando una conmensurabilidad (3x3) respecto a la subred grafeno.

Los patrones de anillo, son característicos de los compuestos policristalinos, debido a la presencia de los dominios de Doumas-Herold o de “islas”[1]. El proceso de intercalación ocurre por nucleación en los bordes y difusión, creando micro-dominios o “micro-cristales” desorientado con respecto a la red del grafito. Como consecuencia, siempre hay algunos cristales en los que se satisface la condición de Bragg para una dirección de incidencia y longitud de onda dadas. Las reflexiones producidas por estos cristalitas quedan en conos cuyo eje común está dado por la dirección de incidencia. A medida que aumenta el porcentaje de intercalación, y el número de intercalante, es probable que los dominios de Doumas-Herald aumenten; pero las condiciones termodinámicas de crecimiento, tienen el mayor peso en el comportamiento de estos dominios. Estos anillos se pueden observar en grafito natural, como sintético.

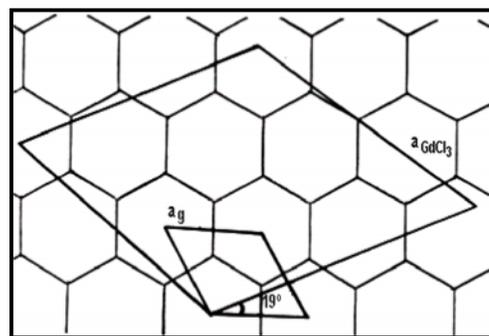
La figura 6 muestra la transformación de espacios recíproco-real.



**Fig. 4.** Patrón de difracción, tomadas por MET, del compuesto G-GdCl<sub>3</sub> de etapa II preparado en GPAO. (a) Fotografía. (b) Representación esquemática.



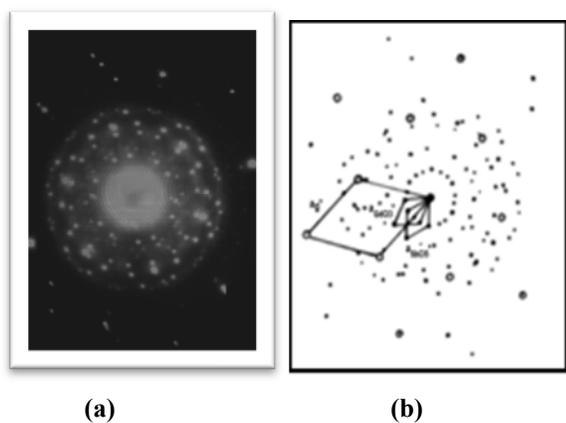
**Fig. 5.** Fotografía de patrón de difracción (hk0) del grafito pirolítico altamente orientado prístino- GPAO, tomadas por MET con longitud de cámara  $L= 1,2$  m,



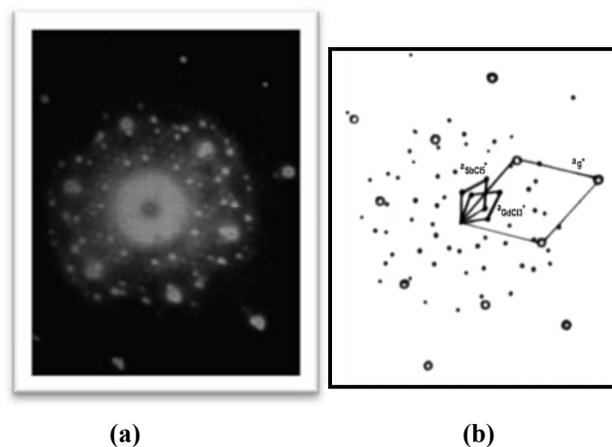
**Fig. 6.** Representación en el espacio real de las subredes de grafeno y de GdCl<sub>3</sub> en el compuesto G-GdCl<sub>3</sub> de etapa II.

En las Figuras 7.a y 8.a, se observan los patrones de difracción de los compuestos ternarios de grafito intercalado G-GdCl<sub>3</sub>-SbCl<sub>5</sub> preparados en GPAO y grafito

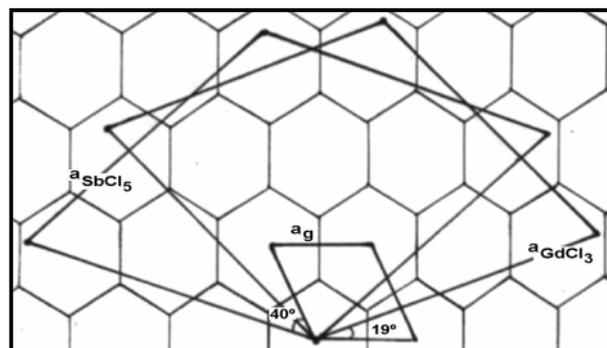
de Madagascar, respectivamente, tomados con una longitud de cámara (para ambos)  $L = 1,2$  m, donde se aprecian las redes del grafeno,  $GdCl_3$  y  $SbCl_5$ . Las Figuras 7.b y 8.b, muestran las representaciones esquemáticas, donde se observa claramente las redes de la terna  $G-GdCl_3-SbCl_5$ , y manteniéndose un ángulo de giro del  $GdCl_3$  con respecto al grafeno de  $\theta = 19^\circ$ , mientras que el parámetro  $a_{GdCl_3} = 0,736$  nm se conserva significativamente igual al valor  $a$  de  $GdCl_3$  prístina. Por otro lado, el eje  $a$  de  $SbCl_5$  está girado con respecto al de grafeno en  $40^\circ$ , formando la súper-red  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ . De acuerdo a esto, la commensurabilidad de  $GdCl_3$  y  $SbCl_5$  se mantienen. La Figura 9 muestra la interpretación de la subred en el espacio real. De las reflexiones  $(hk0)$  analizadas, se determinaron los parámetros de red de las capas intercaladas y de grafeno, como la configuración commensurable en ambos casos. Por otra parte, la pequeña diferencia en la orientación de la subred  $GdCl_3$ , con la subred del grafeno en el compuesto bi-intercalado con respecto al binario, sugiere que en el proceso de bi-intercalación el tricloruro de metal de transición se reacomoda para que se pueda alojar el  $SbCl_5$  en las mismas galerías.



**Fig. 7.** (a) Patrón de difracción, tomadas por MET del compuesto ternario  $G-GdCl_3-SbCl_5$  preparado en GPAO, con longitud de cámara de 1,2m (área apertura de  $2\mu m$ ). (b) Representación esquemática.



**Fig. 8.** (a) Patrón de difracción, tomadas por MET del compuesto  $G-GdCl_3-SbCl_5$  preparado en grafito de Madagascar. Longitud de cámara de 1,2m y área apertura de  $2\mu m$ . (b) Representación esquemática.



**Fig. 9.** Representación en el espacio real de las subredes del grafeno,  $GdCl_3$  y  $SbCl_5$  en el compuesto ternario  $G-GdCl_3-SbCl_5$ .

## CONCLUSIONES

Los compuestos ternarios de grafito intercalado  $G-GdCl_3-SbCl_5$ , tanto en GPAO como en grafito de Madagascar, se han sintetizado mediante el método convencional en fase de vapor de dos zona, el cual ha facilitado la formación de compuestos de etapa 2 bien definidas, puesto en evidencia a través de las reflexiones  $(00l)$  de rayos X. Los períodos de identidad  $I_c$ , determinados de los patrones de difracción de rayos X, concuerdan bien con aquellos obtenidos en cámara de precesión de Buerger.

Por otra parte, el estudio radio cristalográfico de los compuestos ternarios demuestran la conservación de la etapa que presentaba el compuesto binario utilizado como

matriz, pero con un incremento considerable en el periodo de identidad  $I_c$ .

De las reflexiones (hk0) analizadas en patrones de difracción electrónica se determinaron los parámetros de red de las capas intercaladas y de grafeno, como la configuración conmensurable en ambos casos. Por otra parte, la pequeña diferencia en la orientación de la subred  $GdCl_3$  con la subred del grafeno en el compuesto bi-intercalado con respecto al binario, sugiere que en el proceso de bi-intercalación el  $GdCl_3$  se re-acomoda para que se pueda alojar el  $SbCl_5$  en las mismas galerías.

#### REFERENCIAS.

- [1] Hérold, A; Furdin, G; Guérard, D; Hachin, L; Nadi, N. & Vangelisti, R. (1983). Structural characteristics of the  $FeCl_3-AlCl_3$ -graphite system. *Annales de Physique*; 11:3.
- [2] Susuki, M; Oguro, I. & Jinzaki, J. (1984). "Structural properties of the  $FeCl_3-CoCl_2$ -graphite intercalation compound". *Phys. Chem.* 17: 575.
- [3] Nicholls, J. & Dresselhaus, G. (1990). "Magnetic properties of stage-1  $CoCl_2$ -graphite intercalation compounds under pressure". *J. Appl. Phys.* 69: 5746.
- [4] Simon, Ch., Batallan, F., Rosenman, I., Furdin, G., Vangelisti, H., Lauter, H., Schweitzer, J., Ayache, C. & Pepy, G. (1986). "Magnetic structures and properties of  $FeCl_3$  and  $CoCl_2$  graphite intercalation compounds". *Annales de Physique*. 11:143.
- [5] González, O; Aguilera, M. & Cedeño, I. (2000). "Structural study of a novel graphite bi-intercalation compound". *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 340: 295-299.
- [6] Solin, S.A. & Zabel, H. (1987). "The physics ternary graphite intercalation compounds". *Adv. Phys.*, 37: 87.