

Propiedades estructurales de algunos compuestos de intercalación de grafito

O. González R.^{a,b}, K. Rivas V.^c y V. González M.^b

^a Departamento de Física,

^b Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas IIBCA-UDO,

^c Departamento de Química, Universidad de Oriente-Núcleo de Sucre,

Apartado 245, Cumaná, Venezuela,

e-mail: oscar_g@sucre.udo.edu.ve

Recibido el 24 de noviembre de 2003; aceptado el 15 de noviembre de 2004

Nuevos compuestos de bi-intercalación de grafito (CsBIG) con capas de ErCl_3 y HoCl_3 fueron sintetizados mediante el método isotérmico de intercalación secuencial en fase de vapor ($\Delta T = 0^\circ\text{C}$), usando como matrices anfitrionas compuestos binarios de intercalación GdCl_3 y SmCl_3 de etapas 2 bien definidas. La difracción de rayos x muestra nuevos compuestos con periodos de identidad similares a aquéllos de las matrices, los cuales indican que la segunda capa intercalada se localiza en las mismas galerías. La difracción electrónica muestra en estos nuevos compuestos estructuras commensurables e incommensurables.

Descriptores: Grafito; bi-intercalación; difracción.

Novel graphite bi-intercalation compounds (GBICs) with layers of ErCl_3 and HoCl_3 were synthesized by sequential intercalation, using one-zone vapour phase method from well defined stage-2 GdCl_3 and SmCl_3 binary graphite intercalation compounds as host matrices. The x-ray diffraction shows stage-2 new compounds with c-axis repeat distances similar to those of the host matrices, which indicates that second intercalate layers are located into the same galleries. The electron diffraction also shows commensurate and incommensurate structures on both compounds.

Keywords: Graphite; bi-intercalation; diffraction.

PACS: 81.05.Uw; 71.20.Tx; 61.10.Nz

1. Introducción

Los compuestos bi-intercalados de grafito (CsBIG) son compuestos lamelares en los cuales dos especies distintas, cada una pudiendo ser un átomo, ion o molécula, son intercaladas dentro de las galerías entre las capas de grafeno anfitrionas. Las dos especies pueden estar presentes en la misma galería o aisladas una de otra en diferentes galerías pero no necesariamente contiguas. Esto indica que en los compuestos bi-intercalados existe un conjunto más variado de arreglos estructurales intraplanares e interplanares posibles que en los compuestos binarios [1]. Como los CsBIG pueden contener dos especies en la misma galería, la estequiometría de uno de ellos relativa a los átomos de carbono puede mantenerse constante, mientras la estequiometría del otro puede variarse en un intervalo muy grande sin alterar la etapa del CIG [1]. La mayor parte de los trabajos realizados concierne a tricloruros de metales de transición [2,3], tricloruros – dicloruros de metales de transición [4-6], y tricloruros de metales de tierras raras – metales de transición [5], respectivamente. En este trabajo reportamos por primera vez, los estudios estructurales de los CsBIG: G - GdCl_3 - ErCl_3 y G - SmCl_3 - HoCl_3 mediante medidas de rayos x y difracción electrónica.

2. Parte experimental

Los compuestos binarios G - GdCl_3 y G - SmCl_3 de etapa n=2 [7-10], preparados por el método de transporte en fase de vapor usando placas rectangulares delgadas de grafito

pirolítico altamente orientado (GPAO) con una distribución mosaico de $< 1^\circ$; fueron usadas como matrices anfitrionas en la síntesis de los compuestos G - GdCl_3 - ErCl_3 y G - SmCl_3 - HoCl_3 mediante intercalación secuencial. En efecto, se usaron ampollas de Pyrex de un solo bulbo con una mezcla del material anfitrión G - XCl_3 (X = Gd, Sm) con la segunda especie intercalante MCl_3 (M = Er, Ho) sometidas a vacío e inyectándoseles una presión de $\cong 0,5$ bar de cloro gaseoso de alta pureza y tratadas a $T = 350^\circ\text{C}$ y $T = 380^\circ\text{C}$ durante 21 días. Las muestras de CsBIG fueron lavadas con una solución ácida hidroclicórica para eliminar los excesos de intercalantes ErCl_3 y HoCl_3 . La pureza de las etapas y periodos de identidad fueron determinados de las reflexiones (001) en los difractogramas obtenidos usando radiación $\text{CuK}\alpha$. La difracción electrónica permitió determinar la estructura en el plano de las capas intercaladas de las reflexiones (hk0), usando un microscopio electrónico de transmisión Hitachi H-600 operando a 100Kv ($\lambda = 0,037 \text{ \AA}$). Los patrones de difracción electrónica fueron obtenidos cuando el haz era normal, o cercanamente normal a los planos de las capas, explorando varias partes de una muestra con un área seleccionada y apertura de difracción de $2\mu\text{m}$.

3. Resultados y discusión

Las Figs. 1 y 2 muestran los difractogramas de los CsBIG: G - GdCl_3 - ErCl_3 y G - SmCl_3 - HoCl_3 de etapa 2 tomados a temperatura ambiente, los cuales son indexados de (001) a (007) y (001) a (006), respectivamente, con 2θ creciente.

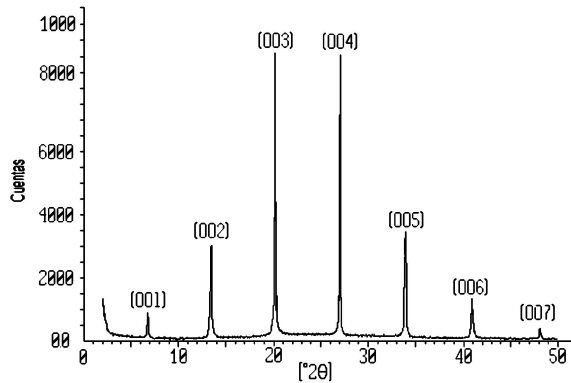


FIGURA 1. Difractograma del compuesto G - GdCl₃ - ErCl₃ de etapa 2.

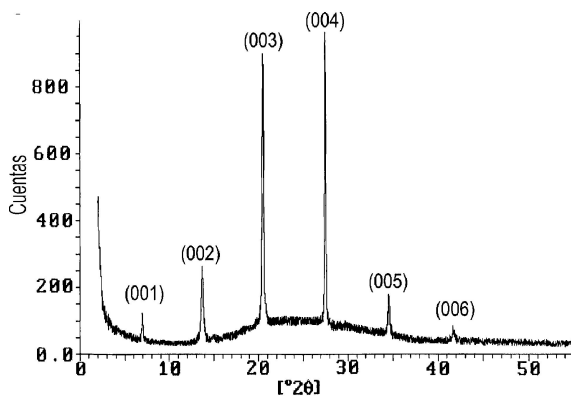


FIGURA 2. Difractograma del compuesto G - SmCl₃ - HoCl₃ de etapa 2.

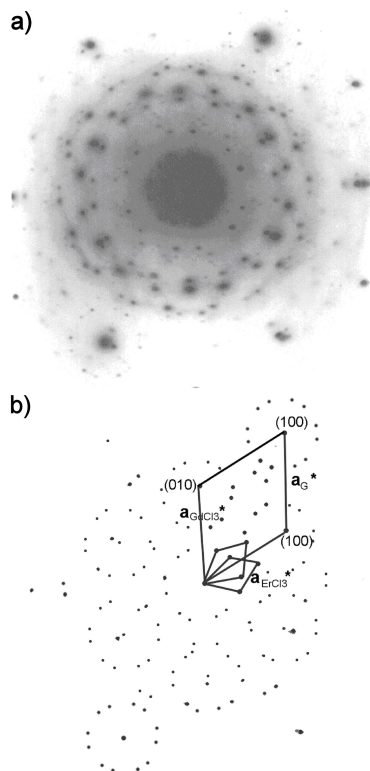


FIGURA 3. Patrón de difracción electrónica del compuesto G - GdCl₃ - ErCl₃ de etapa 2. (a) Micrografía. (b) Representación esquemática.

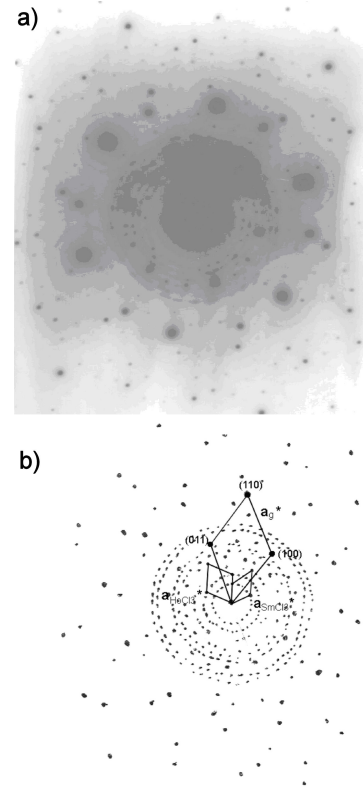


FIGURA 4. Patrón de difracción electrónica del compuesto G - SmCl₃ - HoCl₃ de etapa 2. (a) Micrografía. (b) Representación esquemática.

Se observa que, en ninguno de los compuestos, hay evidencia de difracción de otras etapas ni de grafito, lo cual confirma etapas bien definidas. Sus periodos de identidad

$$Ic = (13, 22 \pm 0, 08) \text{ \AA}$$

e

$$Ic = (13, 32 \pm 0, 13) \text{ \AA}$$

difieren poco respecto a los Ic de los compuestos matrices, pudiendo decirse que las capas intercalantes se localizan en las mismas galerías. Las Figs. 3a y 3b muestran la micrografía y la representación esquemática del compuesto G - GdCl₃- ErCl₃ de cuyos análisis resultan los parámetros $a_G = 2,453 \text{ \AA}$ y $a_{GdCl_3} = 7,38 \text{ \AA}$; $a'_{ErCl_3} = 6,82 \text{ \AA}$ y $b'_{ErCl_3} = 11,82 \text{ \AA}$, estos últimos obtenidos de una representación pseudo-hexagonal de la red de ErCl₃, como en el caso de capas de CuCl₂ [11]. Todos los valores de los parámetros calculados concuerdan bastante bien con los parámetros de las sustancias prístinas. La subred de GdCl₃ exhibe una estructura conmensurable (3x3)R19° y la de ErCl₃ una estructura inconmensurable girada 44° respecto a la subred de grafito. Las Figs. 4a y 4b, como en el caso anterior, muestran la micrografía y la representación esquemática concerniente al compuesto G - SmCl₃- HoCl₃, a partir de las cuales se determinaron los parámetros $a_G = 2,457 \text{ \AA}$ y

$a_{SmCl_3} = 7,34 \text{ \AA}$, pero en el caso de la subred de $HoCl_3$, también fue necesario hacer una representación pseudo-hexagonal, resultando $a'_{HoCl_3} = 6,88 \text{ \AA}$ y $b'_{HoCl_3} = 11,89 \text{ \AA}$, todos concuerdan con los parámetros de red prístinas. La subred del $SmCl_3$ tiene una estructura conmensurable $(3 \times 3)R18^\circ$; y la subred del $HoCl_3$ una estructura inconmensurable girada 30° respecto a la subred del grafeno. Los resultados de difracción de rayos-x y microscopía electrónica permiten establecer que los compuestos son homogéneos.

4. Conclusión

Los compuestos bi-intercalados $G - GdCl_3 - ErCl_3$ y $G - SmCl_3 - HoCl_3$ fueron preparados vía método fase de vapor usando una intercalación secuencial tomando en cuenta que esta reacción procede lentamente. Del estudio estructural efectuado de las reflexiones $(00l)$ y $(hk0)$ por difracción de rayos-x y electrónica se determinaron los parámetros de red de las matrices anfitrionas y compuestos finales así como sus conmensurabilidades - inconmensurabilidades, las cuales suministran una clave para comprender las estructuras de etapas bien definidas.

-
1. S.A. Solin y H. Zabel, *Adv. Phys.* **37** (1988) 87.
 2. A. Hérold *et al.*, *Synth. Metals.* **11** (1983) 3.
 3. A. Hérold *et al.*, *Synth. Metals.* **12** (1985) 11.
 4. M. Suzuki, I. Oguro y Y. Jinzaki, *J. Phys. Chem.* **17** (1984) L575.
 5. I. Rosenman, F. Batallan, Ch. Simon y L. Hachim, *J. Physique* **47** (1986) 1221.
 6. J. T. Nicholls y G. Dresselhaus, *J. Phys.: Condens. Matter* **2** (1990) 8391.
 7. I. Cedeño B., Tesis de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná (Venezuela, 1996).
 8. O. González R. y V. González M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **310** (1998) 81.
 9. O. González R., N. Abreu, D. Aguilera M., y V. González M., *Eurocarbon II* (1998) 771.
 10. O. González R., D. Aguilera M. y I. Cedeño., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **340** (2000) 295.
 11. C. Hauw *et al.*, *Synth. Metals*, **7** (1983) 313.