

COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO EM 1T-MoS₂: ESTUDO DE ESTABILIDADE TÉRMICA DE DERIVADOS INTERCALADOS COM METAIS HIDRATADOS

Fernando Wypych*

Universidade Federal do Paraná - Departamento de Química - CP-19081 - 81531-990 - Curitiba - Pr

Robert Schöllhorn

Technische Universität Berlin - Institut für Anorganische und Analytische Chemie - Straße des 17. Juni, 135 - D10623 Berlin - Germany

Recebido em 26/7/94; aceito em 19/10/95

INTERCALATION COMPOUNDS IN 1T-MoS₂: THERMAL STABILITY OF DERIVATIVES INTERCALATED WITH HYDRATED METALS. The thermic stability study of intercalation compounds derived from 1T-MoS₂ is performed by thermogravimetric/thermodifferential analysis. The dehydration by vacuum of the hydrated ternary sodium derivative was investigated by "in situ" X-ray diffraction. The obtained results are compared with the mono, double e triple layer models obtained from the X-ray diffraction data.

Keywords: intercalation compounds; molybdenum disulfide; "in situ" X-ray diffraction.

INTRODUÇÃO

Compostos de intercalação em dicalcogenetos de metais de transição do grupo IV e VB, do tipo A_xMX₂ e A_x(H₂O)_yMX₂ (A= cátion intercalado, M= metal de transição e X= S, Se) são bastante numerosos na literatura¹. A principal característica desses sistemas é que cátions solvatados localizados nas lacunas de van der Waals podem ser seletivamente trocados, através de reações de troca iônica².

Esses compostos são raros nos dicalcogenetos de metais de transição do grupo VIB, principalmente baseado no fato de que os polimorfos 2H-MS₂ e 3R-MS₂ (M = Mo, W) produzem compostos de intercalação instáveis³. A instabilidade se deve à ocupação eletrônica em níveis de energia desfavoráveis, já que no processo de intercalação há a redução do metal de transição da matriz hospedeira.

Os polimorfos metaestáveis 1T-MoS₂ e 2M-WS₂ produzem, entretanto, compostos de intercalação estáveis e metaestáveis, interessantes do ponto de vista de utilização como eletrodos de baterias reversíveis de alta densidade de energia, modelos para catalisadores, etc⁴⁻¹⁰.

Neste trabalho serão apresentados resultados do estudo da estabilidade térmica dos compostos intercalados com potássio, sódio e alumínio hidratados. Os resultados das desidratações térmicas serão comparados com modelos esquemáticos de intercalação de cátions com mono, dupla e tripla camada de hidratação, gerados através de dados de difratometria de raios-X⁶.

O composto derivado de sódio hidratado na forma de dupla-camada de hidratação foi submetido à desidratação sob vácuo, sendo o processo acompanhado por difratometria de raios-X "in situ". Este experimento teve como objetivo detectar intermediários de reação e confirmar o processo de desidratação em duas etapas, observado por análise termogravimétrica/termodiferencial.

EXPERIMENTAL

Os compostos de intercalação derivados do 1T-MoS₂ foram sintetizados através de reações de troca iônica à temperatura ambiente, a partir da fase ternária de potássio hidratado como descrito anteriormente^{6,7}.

As medidas termogravimétricas/termodiferenciais foram realizadas em um equipamento NETZSCH modelo STA 409, utilizando-se cadinhos de alumina, atmosfera de ar e caulim como referência. As desidratações das fases de potássio, sódio

e alumínio foram realizadas com velocidades de varredura de 8°C.min⁻¹, 8°C.min⁻¹ e 6°C.min⁻¹, respectivamente¹¹.

A medida "in situ" foi realizada em um difratômetro SIEMENS DIF500 equipado com um monocromador primário de grafite e um detector rápido BRAUN, sensível à posição. As medidas foram realizadas pelo modo reflexão utilizando-se radiação CuK_{α1} (λ= 1,54056Å, 45 kV e 35 mA) tendo α-SiO₂ como padrão de calibração. Difratogramas de raios-X foram medidos em tempos aproximados de 15 minutos, sendo a velocidade de varredura de 5°.min⁻¹ (2θ). A amostra na forma de cristalitos preto-azulados e brilho metálico, foi alojada em um porta-amostra de cobre, em uma câmara SIEMENS de baixa temperatura e submetida a um vácuo aproximado de 0,1 Torr, à temperatura ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As concentrações de sódio e alumínio e água nos respectivos derivados ternários não foram determinadas. Esta dificuldade se baseia no fato de que as concentrações de água de hidratação nos compostos intercalados são dependentes da pressão de vapor de água no ambiente. No caso do derivado de sódio, o sistema passa de dupla-camada de hidratação a monocamada, expondo o material à temperatura ambiente (cerca de 25°C) e umidade relativa aproximada de 65%. Este processo se completa durante um período aproximado de 6 horas. Esta perda pode ser parcial, dificultando a determinação das estequiometrias dos compostos. As estequiometrias adotadas consideram que o cátion potássio, o qual foi determinado por espectroscopia de absorção atômica, foi totalmente substituído pelos cátions sódio e alumínio hidratados, considerando-se que nenhum processo de oxidação ou redução ocorreu durante as reações de troca iônica.

Apesar de não termos observado evidências da presença de clusters polinucleares catiônicos devido à hidrólise ácida do cátion alumínio, é provável que estas espécies estejam presentes no material intercalado¹².

A figura 1 A-C apresenta medidas de análise termogravimétrica/termodiferencial dos compostos K_{0,33}(H₂O)_{0,66}MoS₂, Na_{0,33}(H₂O)_yMoS₂ e Al_x(H₂O)₂MoS₂, respectivamente. O valor de "x" no derivado de alumínio deverá ser 0,11, na ausência de clusters polinucleares catiônicos.

Observando-se a figura 1 podemos verificar que existem nos três casos, etapas de perdas de massa acompanhadas de picos endotérmicos que podem ser interpretados como:

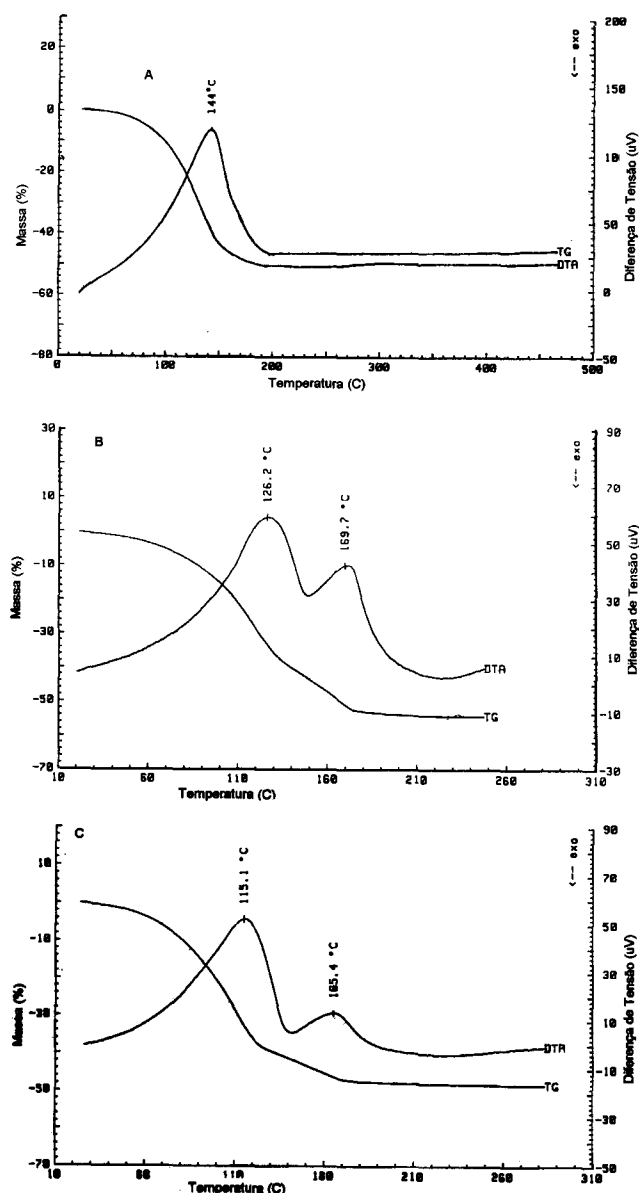


Figura 1. Curvas ATG/ATD dos compostos $K_{0,33}(H_2O)_{0,66}MoS_2$, $Na_{0,33}(H_2O)_7MoS_2$ e $Al_x(H_2O)_2MoS_2$, respectivamente.

Na desidratação da fase $K_{0,33}(H_2O)_{0,66}MoS_2$ ocorre uma perda de massa a uma temperatura de $144^\circ C$, mostrando que o processo de desidratação do cátion potássio situado nas lacunas de Van der Waals ocorre em uma única etapa. Essa observação está em boa concordância com dados obtidos através de difratometria de raios-X, que mostram uma expansão interplanar de $3,46\text{\AA}$, portando uma camada de hidratação do cátion potássio⁶.

O processo de desidratação da fase $Na_{0,33}(H_2O)_7MoS_2$ se dá em duas etapas distintas de perda de massa, as quais são acompanhadas por dois picos endotérmicos na análise térmica diferencial a $126,2^\circ C$ e $169,7^\circ C$. Os picos endotérmicos são atribuídos a etapas de perda de águas de hidratação. Dados obtidos através de difratometria de raios-X da fase obtida após o tratamento térmico são consistentes com a intercalação de cátions sódio desidratados, sendo que a amostra experimenta um processo de desordenamento após a desidratação "completa". Adicionando-se uma gota de água sobre a amostra desidratada recupera-se a fase dupla camada de hidratação, inclusive no que consiste ao reordenamento estrutural.

O composto reidratado foi analisado através de difratometri-

a de raios-X e apresentou uma expansão interplanar de $5,93\text{\AA}$, portanto coerente com a intercalação de cátions sódio com dupla camada de hidratação, sendo idêntico ao compostos de partida⁶.

- Na desidratação da fase $Al_x(H_2O)_2MoS_2$ ocorre uma perda de água a uma temperatura de $115,1^\circ C$ e outra a uma temperatura de $165,4^\circ C$. Neste caso o composto tem um comportamento inesperado. Já que o composto analisado por difratometria de raios-X apresenta uma expansão interplanar de cerca de $9,52\text{\AA}$ (tripla camada de hidratação do cátion alumínio⁶), este deveria ser desidratado em três etapas. Uma explicação para o fenômeno reside no fato de que a partir da hidrólise do cátion alumínio, espécies polinucleares catiônicas possam estar presentes¹² ou o processo de desidratação da tripla camada de hidratação ocorre em duas etapas. No primeiro pico ocorreria a desidratação da terceira e segunda camada de hidratação ou no segundo pico ocorreria a desidratação da segunda e primeira camada de hidratação. Há ainda a possibilidade de que o alumínio hidratado sofra uma decomposição térmica formando espécies complexas, não consideradas no presente trabalho.

Os compostos desidratados de potássio, sódio e alumínio, quando submetidos ao processo de reidratação adquirem mono, dupla e tripla camada de hidratação, respectivamente, quando em contacto com água no estado líquido. O processo de reidratação ocorre portanto em uma única etapa, sem retornar as fases intermediárias, fases essas presentes no processo de desidratação. As fases intermediárias poderiam eventualmente ser detectadas, se o processo de reidratação fosse realizado com água proveniente da umidade relativa do ar, procedimento esse inviável de ser acompanhado por difratometria de raios-X "in situ", por ser extremamente lento.

A figura 2 A-C apresenta as representações esquemáticas dos processos de desidratação e reidratação das fases ternárias de potássio, sódio e alumínio.

As amostras foram secas ao ar por alguns minutos e conduzidas a experimentos de análise termogravimétrica/termodiferencial. Como exposto anteriormente, quando secas ao ar, os compostos podem perder parte das moléculas de água de hidratação, sendo os dados das medidas de ATG/ATD não quantitativos, com exceção do composto ternário de potássio.

Os compostos intercalados com potássio, sódio e alumínio são estabilizados com mono, dupla e tripla camada de hidratação, principalmente devido às forças de van der Waals atuantes entre as moléculas de água. Estes compostos possuem parâmetros de rede constantes somente se as medidas de difratometria de raios-X forem realizadas com os cristaltos em suspensão aquosa (em equilíbrio).

Após a desidratação térmica acompanhada por análise termogravimétrica, experimentos da desidratação sob vácuo da fase derivada de sódio foram realizados e acompanhados por difratometria de raios-X "in situ", em uma câmara de baixa temperatura de fabricação Siemens, adaptável ao difratômetro de raios-X. Estas medidas foram realizadas de forma a caracterizar as fases, no que consiste ao parâmetro de rede basal. Os experimentos de desidratação foram realizados sob vácuo dinâmico aproximado de 0,1 Torr, à temperatura ambiente. A figura 3 mostra a sequência de difratogramas obtidos durante o processo de desidratação sob vácuo.

Os difratogramas foram tomados em intervalos de aproximadamente 15 minutos, sendo que as medidas foram realizadas com uma velocidade de varredura de $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ (2 θ).

Os picos indicados pelas letras "A", "B" e "C" correspondem aos picos basais 001 das fases de sódio, com dupla, monocamada de hidratação e sódio desidratado, respectivamente. O pico indicado pela letra "D" indica uma fase de decomposição ($2H-MoS_2$), a qual está encoberta pela coincidência do pico 002 (hkl) do $2H-MoS_2$ com o pico 002 (hkl) da fase $Na_{0,33}(H_2O)_7MoS_2$, num ângulo de Bragg bastante próximo.

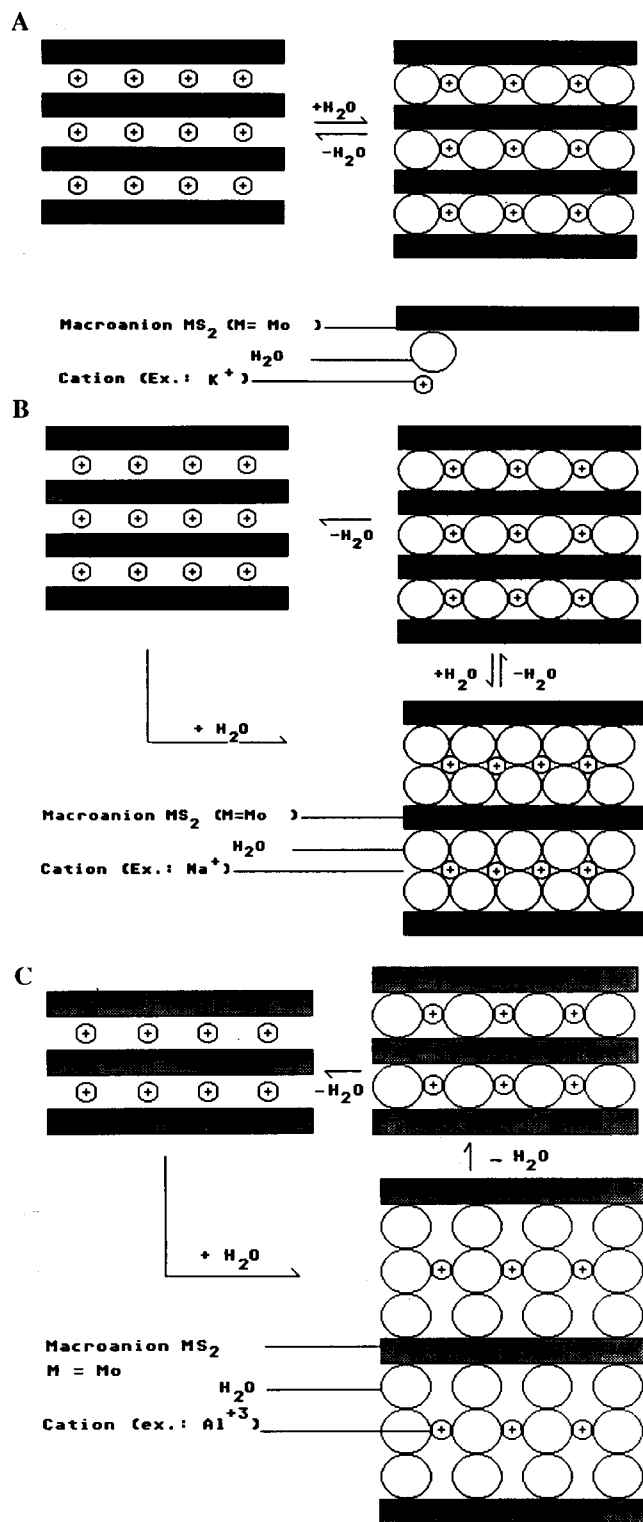


Figura 2. Representações esquemáticas dos processos de desidratação e reidratação das fases ternárias de potássio (A), sódio (B) e alumínio (C).

O último difratograma observado na sequência da figura 3 apresenta o difratograma da fase dupla camada de hidratação, recuperada após a abertura da câmara e adição de uma gota de água sobre a amostra desidratada. Verifica-se, em concordância com as medidas termogravimétricas, que a desidratação ocorre em duas etapas, passando da fase dupla camada, mono-camada de hidratação e cátion desidratado.

Aproximando-se do composto totalmente desidratado, os picos de difração de raios-X se tornam alargados e de baixa

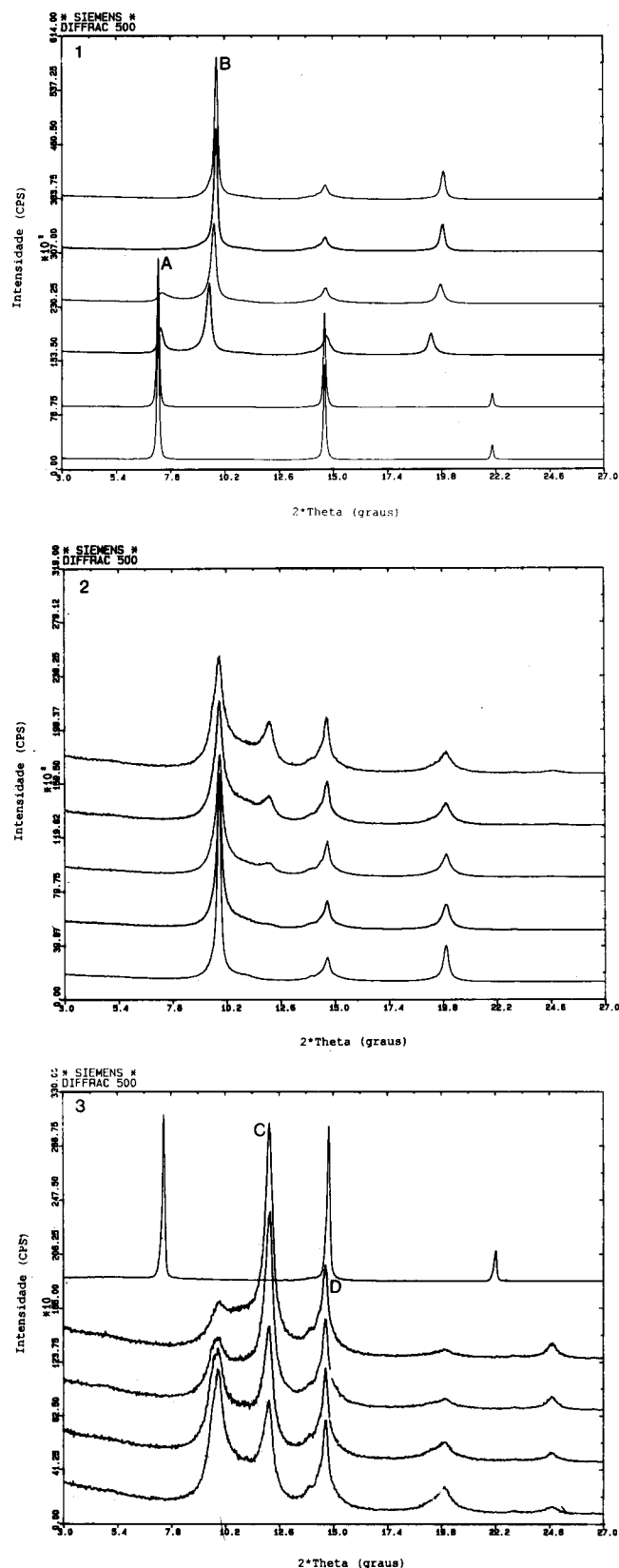


Figura 3. Sequência de difratogramas tomados durante a desidratação da fase $Na_{0.33}(H_2O)_xMoS_2$ sob vácuo aproximado de 0,1 Torr.

intensidade, acusando uma desordem no empilhamento das lamelas. Essa desordem pode ser atribuída à formação de domínios de cátions parcialmente hidratados no interior do retículo, o que provoca a obtenção de um composto com lamelas onduladas

e valores de espaçamentos interplanares não perfeitamente definidos. Observando-se o difratograma obtido após a adição de uma gota de água sobre o material desidratado, percebe-se que ocorre um processo de reidratação, sendo que a ordem reticular é imediatamente restabelecida no que se refere à direção cristalográfica [001]. Na fase derivada de sódio, a fase dupla camada de hidratação é estável quando em contacto com água na forma líquida, enquanto que tende a uma decomposição à fase monocamada de hidratação à temperatura ambiente, se a amostra for seca ao ar⁶.

A figura 4 apresenta uma expansão dos difratogramas de raios-X das oito primeiras medidas do processo de desidratação da fase $\text{Na}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$, mostrando que as fases dupla camada e monocamada de hidratação geradas "in situ" possuem parâmetros de rede basais um pouco diferentes em cada etapa.

Esse fenômeno é acompanhado pela migração do pico 001 das fases monocamada e dupla camada, em direções opostas. O pico 001 da fase dupla camada é deslocado para um maior ângulo de Bragg, enquanto que o pico 001 da fase monocamada é gerado em um ângulo de Bragg menor.

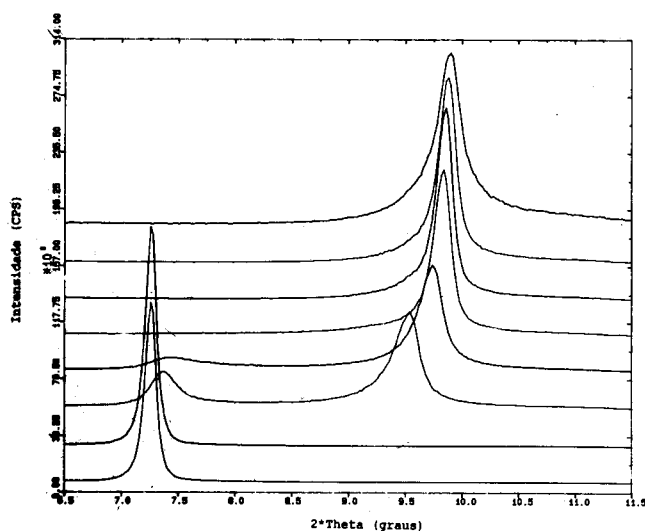


Figura 4. Expansão dos difratogramas das 8 primeiras medidas da desidratação sob vácuo da fase derivada de sódio hidratado.

Uma interpretação desse fenômeno consiste na retirada parcial de uma camada de hidratação dos íons sódio entre as lamelas. As lamelas sofrem um processo de dobradura, na medida que o processo avança no sentido de estabelecer um único espaçamento interplanar de equilíbrio. Esse efeito é mais pronunciado com a mistura das duas fases em proporções semelhantes. Neste caso, temos uma grande deformação das lamelas. Nesse instante, a fase dupla camada de hidratação tende a ter um espaçamento da monocamada e vice versa, fazendo com que os picos 001 das respectivas fases se aproximem.

A figura 5 apresenta a variação do parâmetro de rede basal "c" em função do tempo de vácuo aplicado, para melhor visualização do processo de desidratação em duas etapas e deslocamentos dos picos 001 das fases dupla camada e monocamada de hidratação. Este fenômeno foi também observado entre a fase monocamada de hidratação e composto desidratado, só que em menor escala.

As fases indicadas pelas letras "a", "b", "c" e "d" representam as fases dupla camada, monocamada de hidratação, cátion desidratado e restabelecimento da fase dupla camada de hidratação após a adição de uma gota de água sobre a amostra, respectivamente.

CONCLUSÕES

Foram apresentados derivados ternários hidratados de metais alcalinos e alumínio intercalados em 1T-MoS₂. A intercalação é

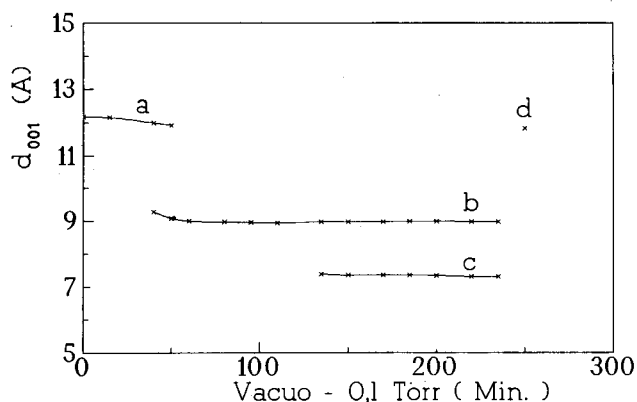


Figura 5. Parâmetros de rede basais do composto $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ em função do tempo de vácuo aplicado.

acompanhada pela cointercalação de moléculas de águas de hidratação, sendo que intercalações como mono, dupla e tripla camada de hidratação são dependentes da energia de hidratação do metal intercalado entre as lamelas. Quanto maior a energia de hidratação tanto maior o número de camadas de águas de hidratação que são intercaladas junto ao cátion. O número de camadas de hidratação observado se limitou a 3, sendo que existe a possibilidade de que cátions com razões carga/raio muito grandes (maiores energias de hidratação) possam provocar uma expansão extremamente grande, fazendo com que o efeito leve a esfoliação do composto, produzindo uma suspensão de monolamelas rodeadas pelos respectivos cátions hidratados. Esse fenômeno foi utilizado para preparar novos compostos de intercalação, após precipitação e remontagem das monolamelas "coprecipitadas" com hidróxidos metálicos¹³, moléculas orgânicas neutras¹⁴, ou polímeros orgânicos¹⁵.

No caso da desidratação do cátion potássio, o processo ocorre em uma única etapa a uma temperatura de 144°C, portanto coerente com a desidratação de uma camada de hidratação, resultado esse que confirma dados da expansão interplanar de 3,46Å, obtida através de difratometria de raios-X⁶.

Na desidratação térmica da fase derivada de sódio hidratado, perdas de massa a 126,2°C e 169,7°C são acompanhadas por picos endotérmicos na análise térmica diferencial, picos esses atribuídos a perdas de água. Esse resultado está de acordo com o modelo de dupla camada de hidratação, obtido através dos dados de difratometria de raios-X no composto, com expansão interplanar de 5,93Å⁶.

Estudos da desidratação sob vácuo, da fase $\text{Na}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ acompanhada por difratometria de raios-X "in situ", mostram que a desidratação se processa em duas etapas distintas. A sequência dupla camada, monocamada de hidratação e cátion desidratado observada por análise termogravimétrica foi confirmada por experimentos realizados por difratometria de raios-X "in situ". A reversibilidade da reação de desidratação sob vácuo e o reordenamento do retículo cristalino após reidratação mostram que, nestas condições, a fase estável é a fase dupla camada de hidratação.

Esses resultados estão em concordância com compostos de intercalação derivados dos sulfetos dos metais de transição do grupo VB, que mostram que a quantidade de água de hidratação é dependente da pressão de vapor da água a que a amostra é submetida¹⁶.

Observou-se que para a fase de sódio, durante o processo de secagem ao ar, há uma parcial desidratação, onde a fase monocamada de hidratação é estabilizada.

Seguindo-se o mesmo raciocínio lógico, o cátion alumínio, intercalado com tripla camada de hidratação, deveria ser desidratado em três etapas distintas. Constatou-se entretanto, que o cátion alumínio é desidratado de uma forma semelhante ao cátion

sódio, ou seja, processos de perda de água a temperaturas de 115,1°C e 165,4°C. Como as energia de hidratação crescem na seqüência K^+ , Na^+ , Al^{+3} , seria esperada uma desidratação da última camada de hidratação na seqüência inversa. Isso realmente acontece quando se compara o cátion potássio com o sódio, entretanto o alumínio tem uma temperatura de desidratação muito próxima do sódio. Este efeito pode ser explicado pela menor quantidade de alumínio no retículo hospedeiro e possibilidade de que, através da solução ácida de alumínio, tenha havido intercalação de espécies provenientes da hidrólise do cátion alumínio, onde a completa desidratação somente ocorreria a uma temperatura bastante elevada.

Outra conclusão importante é obtida através da análise do primeiro pico obtido na fase de alumínio e sódio. No alumínio teríamos a desidratação da terceira camada de hidratação, portanto ocorrendo a uma temperatura menor do que a desidratação da segunda camada de hidratação do sódio.

Nos três casos temos a confirmação dos modelos de intercalação com mono, dupla e tripla camada de hidratação, obtidos através da análise dos difratogramas de raios-X⁶.

O pico relativo à desidratação da fase de sódio deveria ser deslocado a uma temperatura um pouco menor se o experimento tivesse sido realizado a uma velocidade de 6°C.min⁻¹ e não 8°C.min⁻¹¹¹. Esse deslocamento não invalida, entretanto, as conclusões acima expostas.

Não foram observados picos relativos à fase de potássio nos derivados intercalados com sódio e alumínio, sendo desta forma bastante razoável afirmar que as reações de troca iônica foram realizadas quantitativamente com uma precisão de cerca de 5%.

As observações nos derivados do 1T-MoS₂ estão de acordo com observações realizadas nos dicalcogenetos dos metais de transição dos grupos IVB e VB^{16,17}.

Estudos de reações de troca iônica, substituição de solventes, estudos eletroquímicos e ciclovoltagemétricos em solução aquosa e eletrólitos não aquosos, além de estudos estruturais serão publicados posteriormente¹⁸.

AGRADECIMENTOS

CNPq, FINEP e BMFT (Alemanha) pelo suporte financeiro. Dr. Mitsukimi Tsunoda(PUC-RJ e UFSCar) pelo apoio e discussões.

REFERÊNCIAS

1. Lévy, F.; "Intercalated Layered Materials", D. Reidel Publishing Company, Dordrecht **1979**, 6, 99.
2. Whittingham, M. S.; Jacobson A. J.; "Intercalation Chemistry", Academic Press, New York, 1982, p 315.
3. Somoano, R. B; Hadek, V.; Rembaum, A.; Samson, S.; Woollam, J. A.; *J. Chem. Phys.*, **1975**, 62, 1068.
4. Wypych, F.; Tsunoda, M.; *Quím. Nova* **1993**, 16, 543.
5. "Catalisadores alternativos de hidroconversão baseados nos dissulfetos dos metais de transição metaestáveis do grupo VIB, 1T-MoS₂ e 2M-WS₂, intercalados com metais da primeira série de transição, para uso em processos de hidroconversão em leito expandido" - Convênio FUNPAR (UFPR) - Petrobrás - SIX - CENPES.
6. Wypych, F.; *Tese de doutorado*, **1992**, PUC/RJ.
7. Wypych, F.; Schöllhorn, R.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 19, 1386.
8. Schöllhorn, R.; Sollmann, K.; Wypych, F.; *Mat. Res. Bull.* **1992**, 27, 545.
9. Wypych, F.; Tsunoda, M.; *Quím. Nova* **1994**, 17, 9.
10. Wypych, F.; Schöllhorn, R.; *J. Braz. Chem. Soc.*, submetido.
11. Como as medidas foram utilizadas em comparações com outras séries de medidas, as taxas de aquecimento não foram mantidas constantes.
12. Vaughan, D. E. W.; *Catal. Today* **1988**, 2, 187.
13. Gee, M. A.; Frindt, R. F.; Joensen, P.; Morrison, S. R.; *Mat. Res. Bull.* **1986**, 21, 543.
14. Divigalpitiya, W. M. R.; Frindt, R. F.; Morrison, S. R.; *Science* **1989**, 246, 369.
15. Bissessur, R.; Kanatzidis, M. G.; Schindler, J. L.; Kanenwurf, C. R.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1993**, 1284.
16. Schöllhorn, R.; Lerf, A.; *J. Less. Common Metals* **1975**, 52, 89.
17. Lerf, A.; Schöllhorn, R.; *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2950.
18. Resultados não publicados.