

ESTUDO DE ESTABILIDADE TÉRMICA DAS MATRIZES LAMELARES METAESTÁVEIS 1T-MoS<sub>2</sub> E 1T-Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>S<sub>2</sub> E SEUS DERIVADOS INTERCALADOS COM ÍONS Cu<sup>+</sup> E Ag<sup>+</sup>.

Fernando Wypych\*

Universidade Federal do Paraná - Departamento de Química - Caixa Postal 19081 - Cep 81531-970 - Curitiba - PR

Mitsukimi Tsunoda

Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Química - Caixa Postal 676 - Cep 13565-905 - São Carlos - SP

Recebido em 10/2/93; cópia revisada em 13/7/93

Ternary intercalation derivatives Cu<sub>x</sub>MS<sub>2</sub> and Ag<sub>y</sub>MS<sub>2</sub> (M = Mo, Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>) were prepared from 1T-MS<sub>2</sub> and K<sub>0,33</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>MS<sub>2</sub> (M = Mo, Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>). The stabilizing effect of the intercalation on the phase transition was evidenced by thermogravimetric and thermodiferential analysis.

Keywords: intercalation compounds; transition metal dichalcogenides; phase transitions.

## INTRODUÇÃO

Dicalcogenetos dos metais de transição (DCMT) do tipo MX<sub>2</sub> (M = metal de transição dos grupos IV, V e VIB e X = S e Se) possuem estruturas lamelares bidimensionais consistindo de "sanduíches" X-M-X nos quais atuam fortes ligações covalentes<sup>1,2</sup>. Como esses "sanduíches" são ligados uns aos outros através de forças fracas do tipo van der Waals, uma infinidade de espécies hóspedes, como moléculas e cátions orgânicos e inorgânicos de diferentes tamanhos, geometrias e composições, podem ser alojados em sítios vacantes entre placas adjacentes. Os compostos de intercalação assim formados são sistemas muito importantes do ponto de vista físico e químico, tendo sido motivo de intensos estudos nas últimas décadas<sup>1,2</sup>.

A síntese das fases binárias (MX<sub>2</sub>) é realizada principalmente por métodos térmicos. O procedimento consiste em selar em uma ampola de quartzo, sob vácuo, quantidades estequiométricas dos elementos, a qual é submetida a tratamento térmico em um forno tubular ou forno mufla. Podem ocorrer transformações politípicas durante a síntese, quando a amostra é submetida a altas temperaturas<sup>3</sup>, sendo que os politipos de interesse podem ser obtidos através do esfriamento brusco (*quenching*) da ampola. O método de "*quenching*" permite isolar fases metaestáveis, que seriam transformadas em fases termodinamicamente estáveis se o esfriamento fosse lento. Como alguns politipos metaestáveis não podem ser obtidos termicamente, utiliza-se um procedimento menos drástico conhecido como "química suave"<sup>4</sup>. O método consiste em sintetizar um composto ternário (normalmente um composto de intercalação) e oxidá-lo química ou eletroquimicamente até isolar um composto binário<sup>5,6</sup>. Esses materiais lamelares binários metaestáveis podem ser intercalados através de processos químicos ou eletroquímicos, produzindo-se compostos de intercalação estáveis ou metaestáveis. O objetivo deste trabalho é analisar a estabilidade térmica através de estudos termogravimétricos/termodiferenciais, das novas matrizes lamelares metaestáveis 1T-MoS<sub>2</sub> e 1T-Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>S<sub>2</sub> obtidas através da "química suave"<sup>7,8</sup> e de seus derivados intercalados com íons Cu<sup>+</sup> e Ag<sup>+</sup>.

## EXPERIMENTAL

A síntese dos compostos lamelares 1T-MoS<sub>2</sub> e 1T-Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>S<sub>2</sub> foi realizada através da oxidação química, à temperatura ambiente, dos derivados intercalados com potássio, como descri-

to anteriormente<sup>7,8</sup>. A preparação dos derivados ternários do tipo Cu<sub>x</sub>MS<sub>2</sub> e Ag<sub>x</sub>MS<sub>2</sub> (M = Mo e Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>) foi realizada de duas formas distintas descritas a seguir:

a - Tratando os cristallitos da fase K<sub>0,33</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>MS<sub>2</sub> (M = Mo e Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>) com soluções aquosas 0,1 M de CuSO<sub>4</sub> e AgClO<sub>4</sub>, por cerca de 2 horas.

b - Tratando os cristallitos da fase 1T-MS<sub>2</sub> (M = Mo e Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>) com soluções aquosas 0,1 M de CuSO<sub>4</sub> e AgClO<sub>4</sub>, por cerca de 2 horas.

Os conteúdos de Cu, Ag, Mo e W dos compostos de intercalação foram determinados através de espectroscopia de absorção atômica (EAA). O conteúdo de enxofre foi determinado por diferença. Todos os compostos foram analisados através de difratometria de raios-X, pelo modo de reflexão, usando um difratômetro SIEMENS DIF500 operando a 45 kV e 30 mA (CuK<sub>α1</sub> = 1,54056 Å). Os parâmetros de rede foram refinados através do programa PŪLVER, desenvolvido no Instituto de Mineralogia da Universidade Técnica de Berlin. As medidas de estabilidade térmica foram realizadas através de análise termogravimétrica e análise termodiferencial, utilizando-se um equipamento NETZSCH comercial modelo STA 409. Nas análises de ATG/ATD, as amostras foram acondicionadas em cadinhos de alumina e submetidas a aquecimento sob atmosfera de argônio.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Ao tratar o composto K<sub>0,33</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>MS<sub>2</sub> (M = Mo, Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>) com uma solução aquosa 0,1 M de CuSO<sub>4</sub> (método de síntese "a"), os cristais preto-azulados de brilho metálico, foram imediatamente revestidos com uma camada vermelha finamente dividida. Medidas de difratometria de raios-X "*in situ*" demonstraram que nesse momento existia uma mistura da fase oxidada (MS<sub>2</sub>), da fase ternária de potássio (K<sub>0,33</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>MS<sub>2</sub>) juntamente com cobre metálico. Após cerca de 5 minutos de reação, observava-se o início da formação de uma fase de cor prateada e brilho metálico (Cu<sub>x</sub>MS<sub>2</sub>) e os picos relativos à fase oxidada começavam a diminuir de intensidade. Passados cerca de 30 minutos, a fase ternária intercalada com cobre foi estabilizada.

O mesmo efeito foi observado quando os cristallitos da fase K<sub>0,33</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>MS<sub>2</sub> (M = Mo, Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>) foram tratados com uma solução aquosa 0,1 M de AgClO<sub>4</sub>. Prata metálica e as fases oxidadas foram os compostos intermediários da reação, sendo que após cerca de 30 minutos de reação, um composto ternário do tipo Ag<sub>x</sub>MS<sub>2</sub> foi estabilizado.

## a - Análise química

As amostras preparadas pelos métodos "a" e "b" após lavagem com água destilada e secagem sob vácuo por cerca de 30 minutos, foram analisadas por espectroscopia de absorção atômica e difratometria de raios-X. Os resultados abaixo referem-se à rota de síntese "a". Considerando-se o teor de enxofre como 2,0, as estequiometrias dos compostos foram determinadas como sendo:  $\text{MoS}_2$  e  $\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{S}_2$  para as fases oxidadas,  $\text{Cu}_{0,55}\text{MoS}_2$ ,  $\text{Ag}_{0,42}\text{MoS}_2$  e  $\text{Cu}_{0,55}\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{S}_2$  para os derivados intercalados com cobre e prata, respectivamente. A ausência de cátions potássio nos compostos analisados demonstra que no processo de oxidação química das matrizes e síntese dos compostos de intercalação, o potássio foi totalmente retirado das lacunas de van der Waals<sup>9</sup>. Os teores de cobre e prata nos retículos metaestáveis estão em concordância com os teores máximos obtidos através da intercalação eletroquímica<sup>9</sup> e com derivados obtidos de outros dicalcogenetos de metais de transição<sup>10,11</sup>.

## b - Difratometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X dos compostos  $\text{Cu}_{0,55}\text{MoS}_2$  e  $\text{Ag}_{0,42}\text{MoS}_2$  podem ser observados nas figuras 1a e b, respectivamente.

Os parâmetros de rede dos compostos derivados do 1T- $\text{MoS}_2$  e os valores de expansões interplanares ( $d$  (Å)) na direção basal são listados na tabela 1.

Para a fase  $\text{Cu}_{0,55}\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{S}_2$ , devido a sua baixa cristalinidade não foi possível refinar os parâmetros de rede. O grau de interação entre os cátions metálicos e os átomos doadores das matrizes reflete-se na magnitude da expansão interplanar (tabela 1, figura 2).

Quando este é menor que o diâmetro iônico dos cátions ( $\text{Cu}^+ = 1,92 \text{ \AA}$  e  $\text{Ag}^+ = 2,52 \text{ \AA}$ ) indica que a interação entre

estes e os átomos de enxofre das placas é uma ligação covalente forte. Nesse caso a fase intercalada transforma-se em um composto tridimensional.

Estudos eletroquímicos, demonstraram que a remoção eletroquímica de cobre e prata nos sistemas ternários derivados do  $\text{MoS}_2$ , é somente parcial, sendo o processo de oxidação irreversível<sup>9</sup>.

## c - Estudos de estabilidade térmica

A estabilidade térmica das matrizes hospedeiras e dos compostos de intercalação foi examinada por estudos de ATG/ATD.

Nessas medidas as amostras foram acondicionadas em cadinhos de alumina e aquecidas sob fluxo de argônio ( $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) à taxa variadas (figura 3). A figura 3 (a) e (b) apresenta medidas de ATG/ATD do composto 1T- $\text{MoS}_2$  (a) com velocidade de aquecimento de  $6^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  e  $\text{Cu}_{0,55}\text{MoS}_2$  (b) com velocidade de aquecimento de  $8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , respectivamente.

A perda de massa observada nos dois compostos, durante o processo térmico foi desprezível. No composto 1T- $\text{MoS}_2$ , na temperatura de  $95,7^\circ\text{C}$ , observa-se um forte pico endotérmico, atribuído à transição de fase irreversível 1T- $\text{MoS}_2 \rightarrow 2\text{H-MoS}_2(\text{dr})$ , o qual possui uma estrutura desordenada rotacionalmente (dr)<sup>12</sup>. A desordem rotacional se traduz pela observação de picos estreitos e intensos com índices 001, 100 e 110 ( $l = \text{número inteiros}$ ), enquanto que picos 101 são largos e de baixa intensidade<sup>12</sup>. No composto  $\text{Cu}_{0,55}\text{MoS}_2$  observa-se um pico endotérmico na temperatura de  $130^\circ\text{C}$  que pode ser atribuído a uma transição de fase irreversível acompanhada da expulsão dos átomos de cobre do interior do retículo hospedeiro, na forma de sulfeto [equação 1].

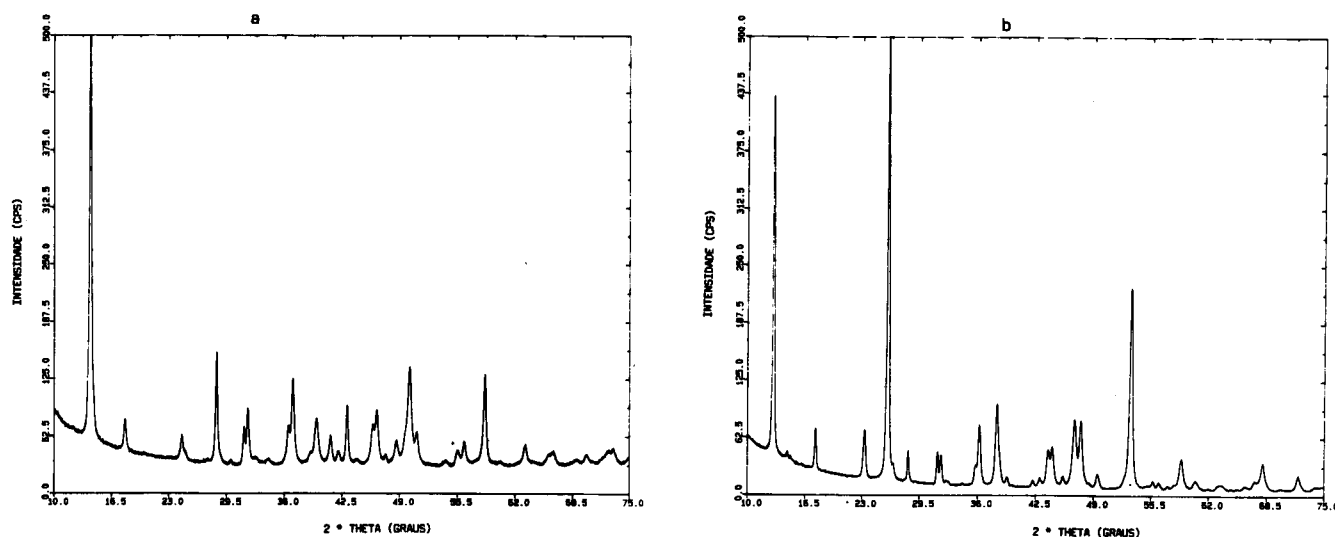
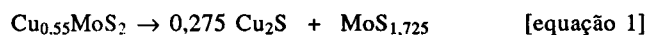


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos compostos  $\text{Cu}_{0,55}\text{MoS}_2$  (a) e  $\text{Ag}_{0,42}\text{MoS}_2$  (b).

Tabela 1. Parâmetros de rede e valores de expansões interplanares ( $\Delta d$  (Å)) para os compostos ternários derivados do 1T- $\text{MoS}_2$ .

Cátion	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta$ (°)	$\Delta d$ (Å)
Cu <sup>+1</sup>	5,727±0,008	3,290±0,008	12,719±0,01	97,73±0,10	0,365
Ag <sup>+1</sup>	5,753±0,005	3,275±0,002	13,966±0,02	98,06±0,09	0,989

$$\Delta d = (d_{A_x\text{MoS}_2} / 2) - d_{1\text{T-MoS}_2} \quad (A = \text{Cu e Ag})$$

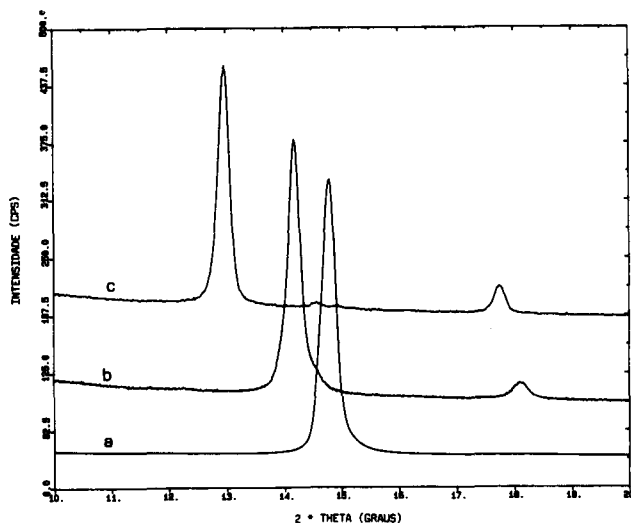


Figura 2. Expansão dos difratogramas de raios-X da matriz hospedeira vazia 1T-MoS<sub>2</sub> (a), dos compostos Cu<sub>0,55</sub>MoS<sub>2</sub> (b) e Ag<sub>0,42</sub>MoS<sub>2</sub> (c).

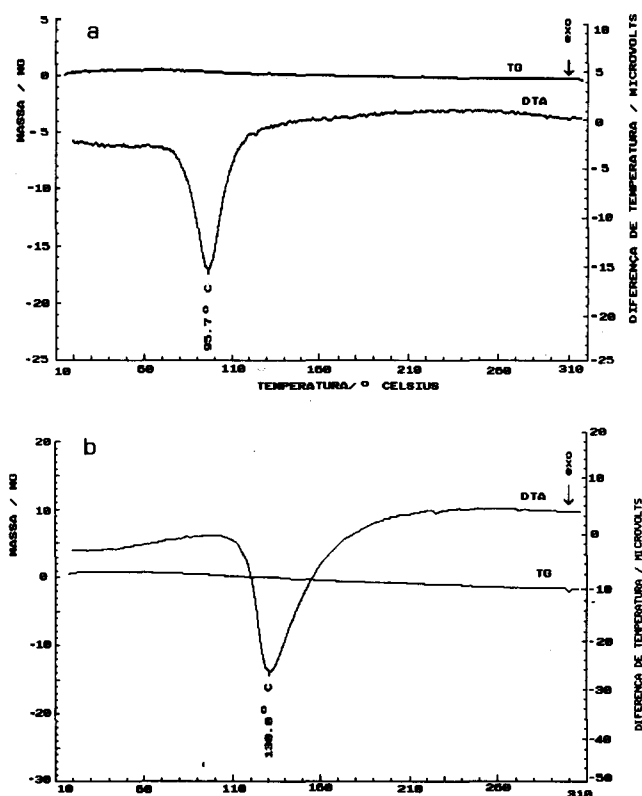


Figura 3. Medidas de ATG/ATD dos compostos 1T-MoS<sub>2</sub> (a) com velocidade de aquecimento de 6°C.min<sup>-1</sup> e Cu<sub>0,55</sub>MoS<sub>2</sub> (b) com velocidade de aquecimento de 8°C.min<sup>-1</sup>.

No composto Ag<sub>0,42</sub>MoS<sub>2</sub>, o mesmo efeito é observado, entretanto a transição de fase ocorre a 101°C<sup>9</sup> (velocidade de aquecimento de 3°C.min<sup>-1</sup>). Esse deslocamento da temperatura de transição pode ser em parte atribuído à diferença de velocidade de aquecimento empregada nos dois casos<sup>13</sup>.

Como no caso dos derivados do 1T-MoS<sub>2</sub>, o composto Cu<sub>0,55</sub>Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>S<sub>2</sub> foi também sintetizado. Foram observadas a formação de cobre metálico e de sistemas oxidados intermediários no processo de síntese, à semelhança da intercalação

de cobre e prata em derivados do 1T-MoS<sub>2</sub><sup>9</sup>. Como esperado, o composto pseudobinário 1T-Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>S<sub>2</sub> e seu derivado ternário intercalado com cobre Cu<sub>0,55</sub>Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>S<sub>2</sub> são metaestáveis. A curva termogravimétrica do composto 1T-Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>S<sub>2</sub> mostra uma perda de massa desprezível e uma transição de fase irreversível à 101,5°C (velocidade de aquecimento de 6°C.min<sup>-1</sup>) (figura 4a). O composto Cu<sub>0,55</sub>Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>S<sub>2</sub> sofre uma transição de fase irreversível a 117°C (velocidade de aquecimento de 8°C.min<sup>-1</sup>) (figura 4b). O produto da decomposição térmica do 1T-Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>S<sub>2</sub> é o 2H-Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>S<sub>2</sub>(dr), o qual possui uma estrutura desordenada rotacionalmente (dr), semelhante ao 2H-MoS<sub>2</sub>(dr). Os produtos de decomposição do Cu<sub>0,55</sub>Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>S<sub>2</sub> são similares àqueles obtidos para a decomposição da fase Cu<sub>0,55</sub>MoS<sub>2</sub>.

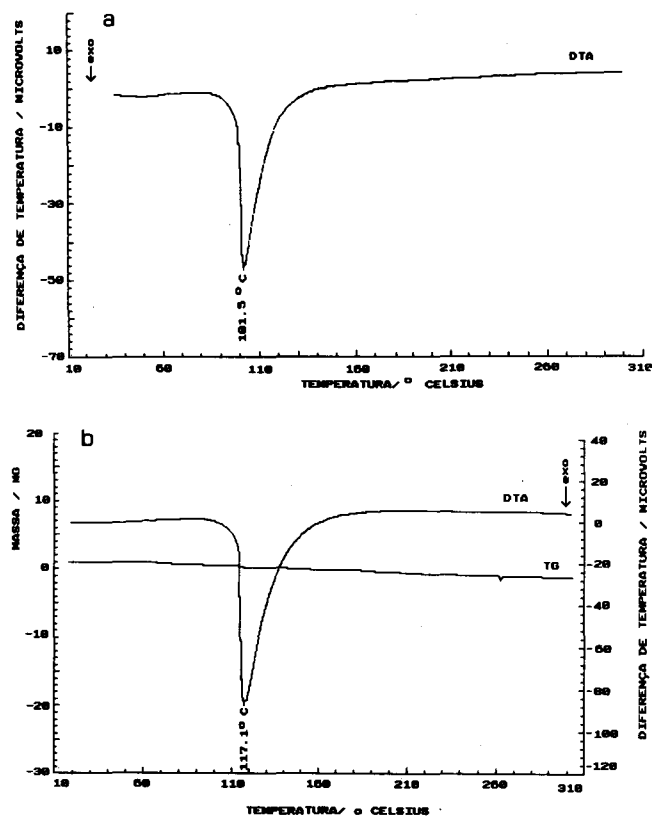


Figura 4. Medida de ATG/ATD dos compostos 1T-Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>S<sub>2</sub> (a) e Cu<sub>0,55</sub>Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>S<sub>2</sub> (b).

#### d - Difratomia de raios-X após os estudos de estabilidade térmica.

Os tratamentos térmicos das fases derivadas de cobre resultam na formação de Cu<sub>2</sub>S, 2H-MoS<sub>2-x</sub>(dr) e 2H-Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>S<sub>2-x</sub>(dr) desordenados rotacionalmente<sup>12</sup>, como confirmado através de difratometria de raios-X. Os produtos da decomposição térmica do composto Ag<sub>0,42</sub>MoS<sub>2</sub> foram identificados como sendo Ag<sub>2</sub>S (indicados pela letra "S"), alguns picos que coincidem com Ag<sup>0</sup> (indicados pela letra "A") e 2H-MoS<sub>2-x</sub>(dr) (figura 5).

Após o tratamento térmico dos compostos 1T-MoS<sub>2</sub> (figura 6a) e 1T-Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>S<sub>2</sub> são obtidas fases com desordem rotacional, 2H-MoS<sub>2</sub>(dr)(figura 6b) e 1T-Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>S<sub>2</sub>(dr). 2H-MoS<sub>2</sub>(dr) produz uma fase perfeitamente cristalina após tratamento térmico à 900°C por 24 horas em ampola de quartzo selada sob vácuo (figura 6c). Picos indicados pela letra "P" se referem ao porta-amostras de silício.

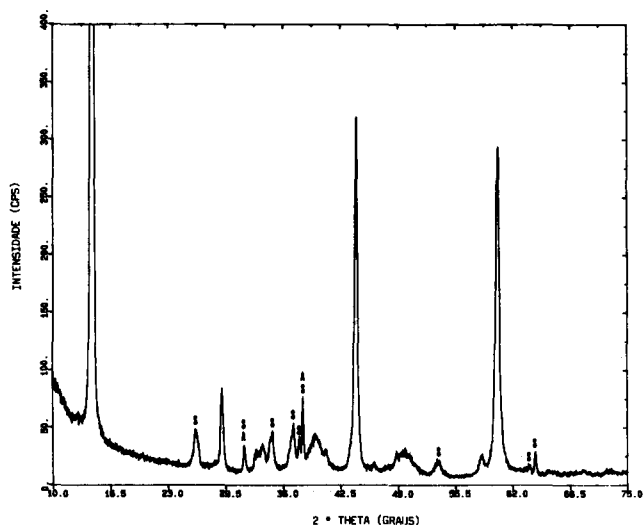
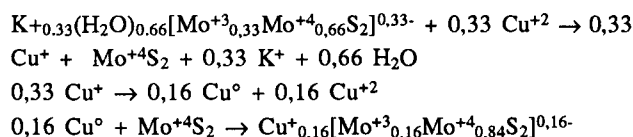


Figura 5. Difratoograma de raios-X dos produtos de decomposição da fase  $Ag_{0.42}MoS_2$ .

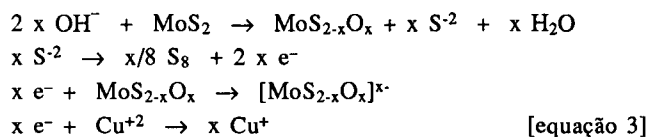
### CONCLUSÕES

A reação espontânea dos compostos  $K_{0.33}(H_2O)_yMoS_2$  e  $K_{0.33}(H_2O)_yMo_{1/2}W_{1/2}S_2$  com uma solução aquosa de  $CuSO_4$  [equação 2] é uma reação totalmente inesperada e ocorre com todos os dicalcogenetos de metais de transição analisados, inclusive  $2H-NbS_2$ ,  $2H-TaS_2$  e  $1T-TiS_2$ <sup>9</sup>. A oxidação da matriz pelo  $Cu^{+2}$ , o desproporcionamento do  $Cu^+$  à  $Cu^{+2}$  e  $Cu^0$  e a redução posterior da matriz pelo cobre metálico não é o único mecanismo no processo, visto que somente a estequiometria  $x = 0,16$  é atingida [equação 2].



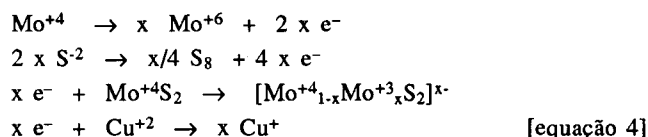
[equação 2]

Este valor é muito diferente da estequiometria verificada experimentalmente que é de  $x = 0,55$ . Um segundo fator que poderia contribuir para a redução da matriz hospedeira e de íons  $Cu^{+2}$  a  $Cu^+$  é a hidrólise parcial da matriz hospedeira, de acordo com a equação 3<sup>14</sup>.



[equação 3]

Um terceiro fator poderia ser a hidrólise das laterais dos cristais e o processo de óxido-redução dos íons formados [equação 4].



[equação 4]

A estequiometria  $Cu_{0,55}MoS_2$  seria atingida quando 1,1 moles de elétrons fossem produzidos, sendo que metade desses elétrons seriam consumidos na redução dos íons  $Cu^{+2}$  e a

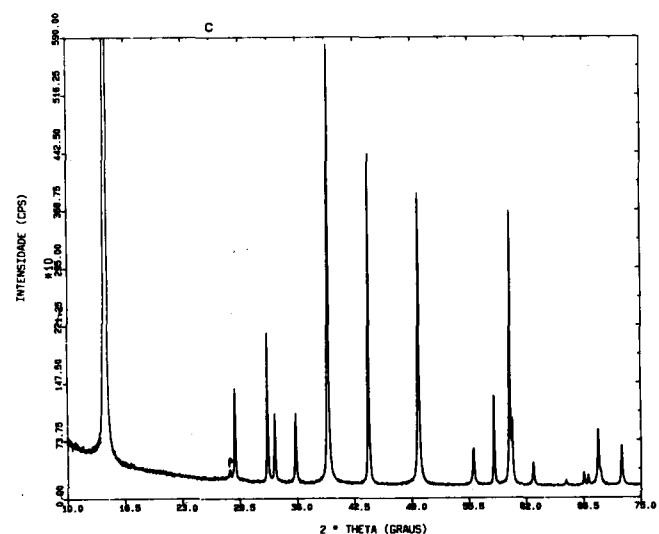
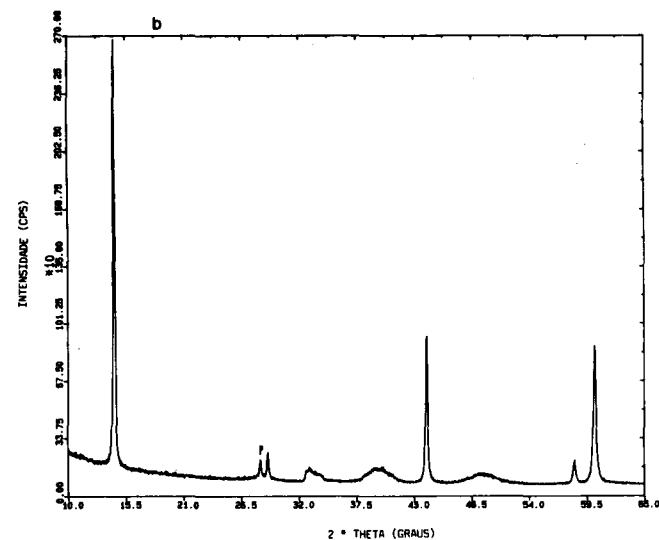
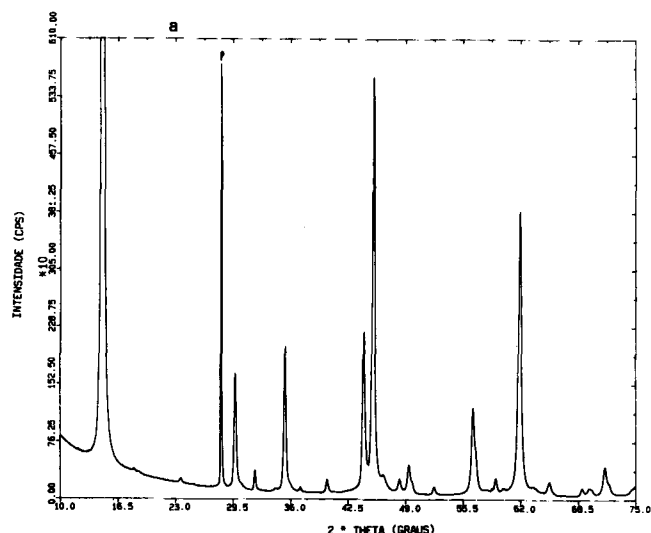


Figura 6. Difratoogramas de raios-X dos produtos obtidos após a transição de fase irreversível  $1T-MoS_2$  (a)  $\rightarrow$   $2H-MoS_2(dr)$  (b) e após o tratamento térmico a  $900^\circ C$  por 12 horas em ampola de quartzo selada sob vácuo (c).

outra metade na redução da matriz hospedeira 1T-MoS<sub>2</sub>. O balanceamento de cargas seria atingido quando:

- 0,33 moles de elétrons fossem gerados no processo da oxidação do cobre metálico (processo 1).
- 0,52 moles de elétrons fossem gerados no processo da hidrólise de 0,26 moles de íons sulfeto à S<sub>8</sub> (processo 3).
- 0,26 moles de elétrons fossem gerados no processo da hidrólise de 0,13 moles de íons Mo<sup>+4</sup> à Mo<sup>+6</sup> (processo 3).

Esses efeitos poderiam ser fenômenos de superfície restritos às laterais dos cristais onde ligações insaturadas estão presentes, tornando a comprovação bastante difícil. Surpreendentemente este efeito foi constatado com outras matrizes como 2H-TaS<sub>2</sub>, 2H-NbS<sub>2</sub> e 1T-TiS<sub>2</sub><sup>9</sup>, cujos cristais das fases binárias foram tratados com solução 0,1 M de CuSO<sub>4</sub>. Essas fases reagem espontaneamente até a estabilização de uma fase ternária do tipo Cu<sub>x</sub>MS<sub>2</sub> (M = Nb, Ta e Ti).

As medidas de ATG/ATD indicaram a metaestabilidade das matrizes 1T-MoS<sub>2</sub> e 1T-Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>S<sub>2</sub>, onde os átomos do metal de transição ocupam provavelmente sítios octaédricos distorcidos. Os resultados das medidas de ATG/ATD em matrizes com átomos de molibdênio substituídos por átomos de tungstênio indicam uma maior estabilidade sugerido pelo deslocamento da transição de fase de 95,7°C para 101,5°C. A intercalação de cátions Cu<sup>+</sup> nas matrizes metaestáveis estabiliza o sistema ainda mais, provando que a coordenação octaédrica distorcida tende a ser estabilizada nos compostos ternários. As transições de fases no composto 1T-MoS<sub>2</sub>, Cu<sub>0,55</sub>MoS<sub>2</sub> e Ag<sub>0,42</sub>MoS<sub>2</sub> foram deslocados de 95,7°C para 130°C e 101°C, respectivamente, apesar da fase intercalada com prata ter sido medida com uma velocidade de 3°C.min<sup>-1</sup>, o que tenderia a deslocar a transição à temperaturas mais baixas do que àquelas medidas com velocidades de aquecimentos maiores<sup>13</sup>. No composto Cu<sub>0,55</sub>Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>S<sub>2</sub> a temperatura da transição de fase passa de 101,5°C no composto binário para 117,1°C no composto ternário. Fica evidente que a intercalação de cátions Cu<sup>+</sup> tem um efeito de estabilização maior sobre a fase 1T-MoS<sub>2</sub> do que sobre a fase 1T-Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>S<sub>2</sub>. A hipótese da estabilização das fases binárias com a intercalação de cátions pode ser confirmada pela estabilidade de até 900°C da fase KMoS<sub>2</sub> (sob atmosfera de uma mistura de H<sub>2</sub> 20% / N<sub>2</sub> 80%). Baseado nos estudos de estabilidade térmica podemos concluir de uma maneira geral que: antes da intercalação, a estrutura eletrônica associada ao 2H-MoS<sub>2</sub> é mais estável do que a estrutura do 1T-MoS<sub>2</sub>. Após a intercalação, o que leva a uma configuração eletrônica d<sup>3</sup>, a fase 1T-MoS<sub>2</sub> pode ser estabilizada. Como os catalisadores de hidrotratamento e hidroconversão utilizam sistemas do tipo MS<sub>2</sub> (M = Mo, W) dopados com níquel e/ou cobalto ancorados em suportes iner-

tes<sup>15-16</sup>, os quais operam em atmosferas redutoras e temperaturas entre 400 e 500°C, o interesse dos estudos estruturais e de estabilidade térmica nesses sistema de intercalação ternário verdadeiros são evidentes.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o CNPq, FINEP e DAAD pelo suporte financeiro, ao departamento de Química - PUC/RJ pelo apoio material e ao Prof. Dr. Robert Schöllhorn (Technische Universität Berlin) pelos dois anos de permanência em seu grupo de trabalho.

## REFERÊNCIAS E NOTAS

1. Subba Rao, G. V.; Shafer, M. W.; *Intercalated Layered Materials*, vol. 6 (Ed. Lévy, F.); *D. Reidel Publishing Company, Dordrecht*, (1979).
2. Schöllhorn, R.; *Intercalation Chemistry* (Ed. Whittingham, M. S.; Jacobson, A.J.); *Academic Press, New York*, (1982).
3. Balchin, A.A.; *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, (Ed. Lévy, F.); *D. Reidel Publishing Company, Dordrecht*, vol. 2, (1979).
4. West, A. R.; *Solid State Chemistry and its Applications*, *John Wiley e Sons Ltd., Essex*, (1990).
5. Schöllhorn, R.; Payer, A.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1985), **24**, 67.
6. Murphy, D.W.; Di Salvo, F. J.; Carides, J. N.; *J. Solid State Chem.*, (1979), **29**, 339.
7. Wypych, F.; Schöllhorn, R.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1992), **19**, 1386.
8. Wypych, F.; Schöllhorn, R.; submetido ao *J. Solid State Chem.*, 1993.
9. Wypych, F.; *Tese de doutoramento, PUC/RJ*, (1992).
10. Sollmann, K., comunicação pessoal.
11. Gerards, A. G.; Roede, H.; Haange, R. J.; Bonkamps, B. A.; Wiegers, G. A.; *Synt. Metals*, (1984/85), **10**, 51.
12. Wildervanck, J. C.; Jellinek, F.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (1964), **328**, 309.
13. Como as medidas foram realizadas em várias etapas e os resultados foram utilizados para a comparação com outras séries de medidas, as velocidade de aquecimento não foram mantidas constantes.
14. Schöllhorn, R.; Sick, E.; Lerf, A.; *Mat. Res. Bull.*, (1975), **10**, 1005.
15. Chianelli, R. R.; *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, (1984), **26**, 361