

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

The electrochemical synthesis of a ternary compound obtained by the intercalation of hydrated potassium in 1T-MoS₂ is reported. Cyclic voltammetric studies were also performed in order to confirm the results obtained by the galvanostatic reduction.

Keywords: intercalation compounds; electrochemistry; molybdenum disulfide.

INTRODUÇÃO

Dissulfeto de molibdênio hexagonal, 2H-MoS₂, é um material de estrutura lamelar, semicondutor, termodinamicamente estável, no qual os átomos de molibdênio estão coordenados a seis átomos de enxofre formando um prisma trigonal regular¹. O dissulfeto de molibdênio trigonal, 1T-MoS₂, tem características metálicas, é metaestável, possui estrutura lamelar onde os átomos de molibdênio estão provavelmente hexacoordenados formando octaedros distorcidos². As placas S-Mo-S no plano "a x b" não são planas como no 2H-MoS₂ mas "onduladas". Esta estrutura peculiar foi comprovada por Ressonância Magnética Nuclear de prótons (¹H-RMN) no composto K_{0,33}(H₂O)_{0,66}MoS₂³. Do ponto de vista de reatividade química, 2H-MoS₂, ao contrário do outro polítipo, só pode ser intercalado por redutores extremamente fortes e os compostos obtidos são facilmente oxidáveis, regenerando-se a matriz hospedeira 2H-MoS₂⁴⁻⁶. O composto Li_xMoS₂⁷ obtido a partir do 2H-MoS₂, após intercalação utilizando-se n-butillítio⁷ ou termicamente⁸, tem sido testado, com resultados bastante promissores, como material catódico de baixo custo para baterias de alta densidade de energia, em razão da abundância natural na forma de mineral molibdenita. O material ternário pode ser desintercalado ou reintercalado posteriormente eletroquimicamente. As vantagens do método eletroquímico são a detecção de intermediários de reação, síntese controlada de compostos com determinadas estequiometrias, além de geração de dados termodinâmicos e cinéticos, dados esses importantes para a compreensão dos mecanismos das reações envolvidas. Este método envolve a transferência de elétrons à matriz hospedeira, a qual está submetida a um processo de redução (cátodo). O método pode ser também definido como uma titulação coulométrica⁹. Com a equação de Faraday $Q = \int I dt$, determina-se a quantidade de carga (Q) transferida ao eletrodo de trabalho através de uma corrente constante (I) durante um tempo (t), necessária para a ocorrência de uma reação eletroquímica. Os requisitos básicos da titulação coulométrica são a ausência de reações paralelas e transferência quantitativa dos elétrons ao eletrodo, isto é, ao material a ser reduzido. Atendidos esses requisitos, é possível determinar a estequiometria do composto formado. Serão apresentados resultados da intercalação eletroquímica de cátions potássio hidratados em uma nova fase polítipica do dissulfeto de molibdênio, 1T-MoS₂². As informações obtidas através da titulação coulométrica serão complementadas pelos estudos ciclovoltagemétricos.

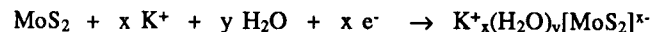
EXPERIMENTAL

O composto 1T-MoS₂ foi obtido oxidando-se quimicamente o composto ternário derivado do potássio hidratado (K_{0,33}(H₂O)_{0,66}MoS₂), com uma solução 0,1 N de K₂Cr₂O₇ em H₂SO₄ 0,1 N, à temperatura ambiente, por cerca de duas horas². O produto da reação foi lavado várias vezes com água destilada e secado sob vácuo de 10⁻³ Torr por cerca de 30 minutos, obtendo-se um composto cristalino de cor bronze e brilho metálico.

As intercalações do cátion potássio hidratado na matriz hospedeira, foram realizadas à temperatura ambiente sob atmosfera de argônio, utilizando-se uma célula eletroquímica de três compartimentos (figura 1 A,B). O eletrodo de referência consistiu de um fio de prata, recoberto por AgCl, mergulhado numa solução saturada de KCl contendo um excesso de AgCl.

Para impedir migração da solução de KCl para o compartimento da célula eletroquímica, utilizou-se gel de agar-agar preparado com a mesma solução de KCl saturado. Esse gel foi suportado em uma placa de vidro sinterizado fino, e o conjunto conectado à célula eletroquímica através de um capilar de Luggin, contendo uma solução aquosa de K₂SO₄ 0,1 N (figura 2A). O eletrodo auxiliar consistiu de uma placa de platina. O eletrodo de trabalho foi confeccionado prensando-se o composto 1T-MoS₂ (ca. 4,9 x 10⁷ Pa.) sobre uma tela de platina fina, tendo uma área de cerca de 1 cm². A tela de platina com o material prensado foi pesada, envolta por uma tira de papel de filtro e alojada entre dois discos de vidro sinterizado fino, os quais foram fixados por um grampo de platina (figura 2B).

Os eletrodos foram conectados a um gerador de corrente constante BANK MP 87 e um registrador do tipo x/t KIPP e ZONEN BD40. Para as medidas ciclovoltagemétricas foi utilizada uma interface SCHLUMBERGER 1286 controlada por um microcomputador tipo PC. Para a preparação de maiores quantidades de material (ca. 100 mg), o eletrodo de trabalho consistiu do 1T-MoS₂ acondicionado entre placas de grafite porosas (SIGRATERM GD2), conectadas por fios de ouro. O eletrodo utilizado foi uma solução aquosa de K₂SO₄ 0,1 N. A reação de intercalação, acompanhada eletroquimicamente é mostrada na equação 1.



[equação 1]

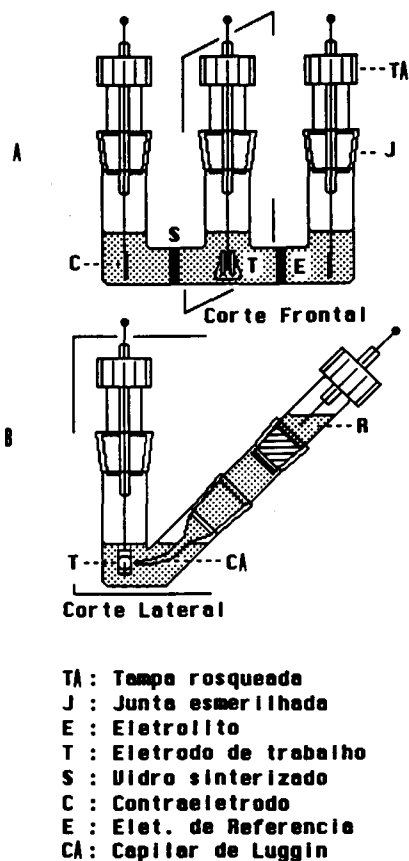


Figura 1. Corte frontal (A) e lateral (B) da célula eletrolítica de três compartimentos utilizada na reação de intercalação eletroquímica.

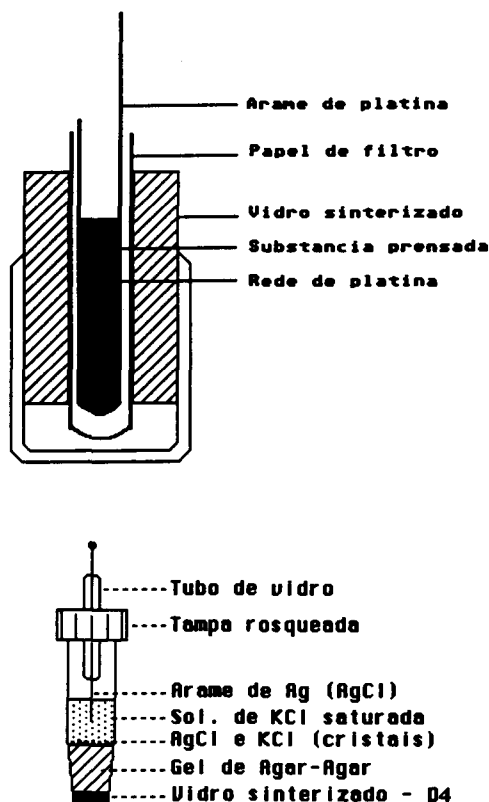


Figura 2. Construção do eletrodo de referência (A) e eletrodo de trabalho (B), para estudos de intercalação eletroquímica.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os diagramas de potencial da célula em função do número de elétrons transferidos (n) (figura 3) foram obtidos do gráfico do potencial da célula contra tempo. O cálculo do número de moles de elétrons transferidos para um mol da amostra em função do tempo é obtido através da equação 2.

$$\text{horas/e}^- = (F \times m) / (M \times I \times 3600) = A \quad [\text{equação 2}]$$

F = constante de Faraday (96487 C)

m = peso da matriz hospedeira em mg.

M = peso molecular da matriz hospedeira em g.

I = corrente aplicada em mA.

Dos diagramas de transferência de carga contra potencial da célula (figura 3) é possível determinar a estequiometria das fases obtidas, inclusive dos compostos intermediários da reação⁹. Observa-se na figura 3 que existem 4 regiões de potencial praticamente constante (platôs) indicados pelas números I a IV e 4 regiões de declividade dos potenciais indicados pelas letras A a D.

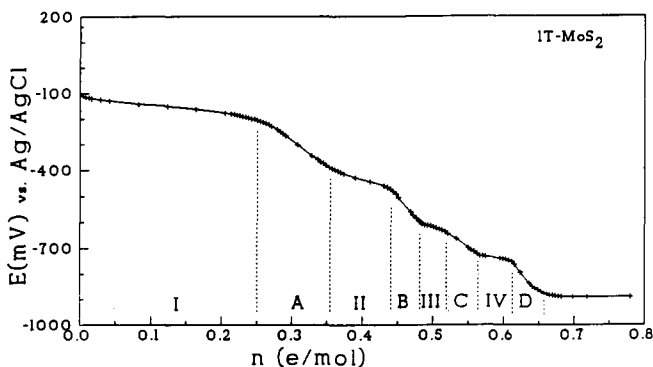


Figura 3. Diagrama de transferência de carga (n) contra potencial da célula (mV) para a redução galvanostática do $1T-MoS_2$, em solução aquosa 0,1 N de K_2SO_4 .

Uma medida ciclovoltamétrica (figura 4) foi efetuada nas mesmas condições de análise da titulação coulométrica (figura 3).

A velocidade de varredura de potenciais de $5 \times 10^{-5} \text{ V.s}^{-1}$ foi determinada sendo ideal para a observação de todas as fases formadas. O método ciclovoltamétrico é mais sensível à transições de fase nas reações de intercalação, principalmente

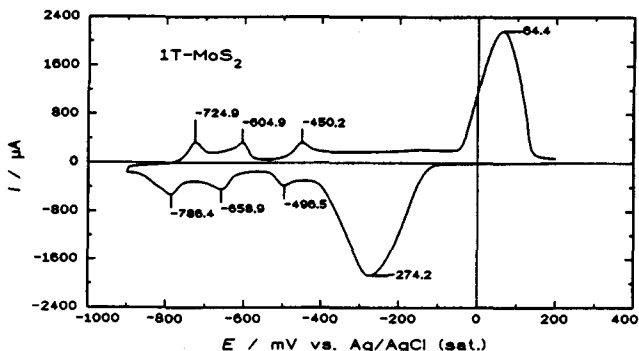


Figura 4. Ciclovoltamograma da fase $1T-MoS_2$ obtido em solução aquosa 0,1 N de K_2SO_4 , com velocidade de varredura de $5 \times 10^{-5} \text{ V.s}^{-1}$

aqueles que envolvem pequenas variações da energia livre de reação⁹.

De acordo com a equação 4, a qual é válida com baixas densidades de corrente e alta velocidade de difusão dos cátions no retículo hospedeiro sólido¹⁰, conclui-se que existe uma relação direta entre o potencial de célula e o grau de equilíbrio entre as fases presentes.

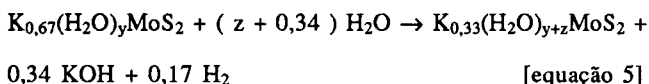
$$\Delta G_r = - n F \Delta E \quad \text{[equação 4]}$$

ΔG_r = Variação da energia livre da reação

n = Número de moles de elétrons transferidos por mol do retículo hospedeiro

ΔE = Variação do potencial da célula

Uma curva sem alteração do potencial ou leve alteração (platô) será então esperada quando duas fases hipotéticas (X_1 e X_2) estão em equilíbrio e a reação hipotética $X_1 \rightarrow X_2$ está se processando ($G_r = 0$). A variação do potencial mostra o final da reação hipotética $X_1 \rightarrow X_2$ e o início da reação hipotética $X_2 \rightarrow X_3$, a qual possui uma diferente energia livre de reação. Na realidade a variação do potencial apresenta o aspecto de um degrau com declividade menor que 90°, mostrando que a reação $X_1 \rightarrow X_2$ ainda não terminou e que a reação $X_2 \rightarrow X_3$ já se iniciou, o que provoca uma sobreposição dos potenciais. As regiões demarcadas na figura 3 (I a IV) representam sistemas de duas fases em equilíbrio e as quedas grandes de potencial (A a D) representam regiões monofásicas ou com fases não estequiométricas. Nas regiões de fases não estequiométricas (fase D, por exemplo) a fase é transformada continuamente, na fase seguinte, sendo que cada elétron transferido corresponde a um cátion de potássio hidratado intercalado na matriz hospedeira formando uma nova fase não estequiométrica, com energia livre de reação característica. O composto em solução aquosa obtido com a maior estequiometria possível pela redução galvanostática foi $K_{0,67}(H_2O)_yMoS_2$ ¹¹, entretanto somente a fase $K_{0,33}(H_2O)_yMoS_2$ é estável a temperatura ambiente. Interrompendo-se a corrente quando a estequiometria de cátions potássio atinge 0,67, o potencial retorna lentamente (cerca de 24 horas) ao potencial correspondente à estequiometria 0,33. Este fato confirma a hipótese formulada sobre a ocorrência de uma oxidação parcial do composto $KMoS_2$ em água destilada até a estabilização do derivado com a fórmula molecular $K_{0,33}(H_2O)_yMoS_2$ ¹¹ (equação 5).



As quatro transições de fase mostradas na figura 4 são confirmadas pela presença dos quatro picos de corrente na ciclovoltagem (figura 4). Os picos no ciclovoltagem (região catódica) situados em potenciais a -274,2, -496,5, -658,9 e -786,4 mV (figura 4) correspondem aos platôs indicados pelos números I a IV (figura 3), respectivamente. A reversibilidade da reação é indicada pela presença dos quatro picos observados na região anódica do ciclovoltagem. A estabilidade preferencial da fase com a fórmula molecular $K_{0,33}(H_2O)_{0,66}MoS_2$, como já observada para outros compostos de intercalação derivados dos dicalcogenetos dos metais de transição dos grupos IVB e VB¹², pode ser atribuída, à hidratação do cátion alcalino por seis moléculas de água como mostrado na figura 5¹⁰.

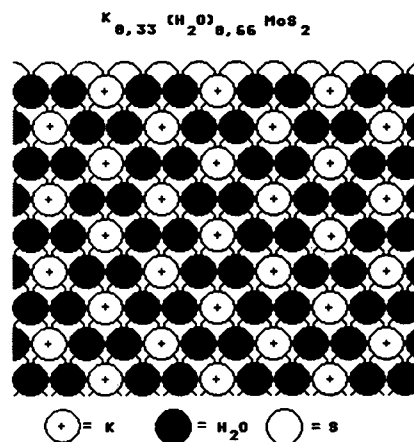


Figura 5. Representação esquemática do ordenamento dos cátions potássio e moléculas de água na lacuna de van der Waals do composto $K_{0,33}(H_2O)_{0,66}MoS_2$.

CONCLUSÕES

O método eletroquímico de intercalação tem a vantagem de evidenciar as estequiometrias das fases geradas "in situ", sendo elas estáveis ou não, através dos diagramas de potencial da célula em função do número de elétrons transferidos a matriz hospedeira. Sendo a fase estável, a reação pode ser interrompida, o material retirado e caracterizado por métodos adequados. A elevada velocidade de difusão dos cátions no retículo hospedeiro¹³ e a grande área superficial dos cristallitos permitem o equilíbrio das fases em tempos relativamente curtos, de forma que os compostos isolados constituem fases puras. Na intercalação eletroquímica de cátions potássio hidratados em 1T-MoS₂, os diagramas de potencial em função do número de elétrons transferidos a matriz hospedeira são caracterizados por quatro platôs (I a IV) e quedas de potencial largas (A a D), os quais são atribuídos a regiões bifásicas e regiões monofásicas ou não estequiométricas, respectivamente. A ciclovoltagem confirma a existência das quatro fases durante o processo de redução, até a evolução de hidrogênio, através de quatro picos de corrente na região catódica. Ficou, desta forma, evidenciado que o processo de intercalação eletroquímica de cátions potássio na matriz lamelar 1T-MoS₂ é um processo reversível e que a estequiometria máxima alcançada é $K_{0,67}(H_2O)_yMoS_2$. O isolamento dessa fase não foi possível em razão da instabilidade da mesma. Através de um processo de oxidação espontâneo contínuo num período de aproximadamente 24 horas, transforma-se na fase $K_{0,33}(H_2O)_yMoS_2$ que é estável. Esta fase é idêntica àquela obtida através da oxidação parcial da fase $KMoS_2$, com água destilada (equação 4). A caracterização através de difração de raios-X da fase 1T-MoS₂ após o processo de redução e oxidação eletroquímica, demonstrou que o composto 1T-MoS₂, apesar de conter picos alargados, é idêntico àquela obtida pela oxidação química total da fase $KMoS_2$ ². A estabilidade especial da fase $K_{0,33}(H_2O)_yMoS_2$ pode ser explicada pela distribuição dos cátions potássio em sítios octaédricos nas lacunas de van der Waals rodeados por seis moléculas de água. Como o composto $K_{0,33}(H_2O)_yMoS_2$ é monoclinico e a fase 1T-MoS₂ é trigonal², pode-se atribuir o pico de corrente no ciclovoltagem à -274 mV (redução) à este rearranjo estrutural. A diferença de potencial observada entre o pico anódico (64 mV) e o pico catódico (-274 mV) reforça a idéia da transição de fase estrutural. Os picos menores no ciclovoltagem podem ser interpretados como sendo alterações estruturais parciais.

ais, em direção à simetria triclinica, já que o composto ReS_2 isoeletrônico com o (MoS_2) , ou seja KMoS_2 , é triclinico. Uma outra interpretação desses picos secundários é a ocorrência de um ordenamento dos cátions potássio e moléculas de água nas lacunas de van der Waals.

AGRADECIMENTOS

CNPq, FINEP e BMFT (Alemanha) pelo suporte financeiro, ao Departamento de Química da PUC/RJ pelo apoio material e ao Prof. Dr. Robert Schöllhorn (Technische Universität Berlin) pelos dois anos de permanência em seu grupo de pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. Jellinek, F.; *Inorganic Sulphur Chemistry* (Ed. Nickless, G.), Elsevier, Amsterdam, (1968).
2. Wypych, F.; Schöllhorn, R.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*,

- (1992), **19**, 1386; Wypych, F.; Schöllhorn, R., a ser submetido a *J. Solid State Chem.*
3. Lobert, M.; Tese de doutoramento, Universität Münster, (1991).
4. Somoano, R. B.; et al., *J. Chem. Phys.*, (1974), **62**, 1068.
5. Rüdorff, W.; Sick, H.; *Angew. Chem.*, (1959), **71**, 127.
6. Dines, M. B.; *Mat. Res. Bull.*, (1975), **10**, 287.
7. Py, M. A.; Haering, R. R.; *Can. J. Phys.*, (1983), **61**, 76.
8. Mulhern, P. J.; *Can. J. Phys.*, (1989), **67**, 1049.
9. Payer, A.; Tese de doutoramento, Tech. Universität Berlin, (1991).
10. Paulus, W., Tese de doutoramento, Tech. Universität Berlin, (1990).
11. Wypych, F.; Sollmann, K.; Schöllhorn, R.; *Mat. Res. Bull.*, (1992), **27**, 545.
12. Schöllhorn, R.; *Intercalation Chemistry*, (Ed. Whittingham, S.), Academic Press, New York, (1982).
13. Wypych, F.; Sollmann, K.; Schöllhorn, R., em preparação.