

OXIDAÇÃO DO $K_{0,5}(H_2O)_{0,5}WS_2$, À FASE 2M- WS_2 : UMA NOVA VARIEDADE POLITÍPICA METAESTÁVEL DO DISSULFETO DE TUNGSTÊNIO

Fernando Wypich

Universidade Federal do Paraná - Departamento de Química - Caixa Postal 19081 - CEP 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 17/9/93; aceito em 16/8/94

Similarly to $K_{0,33}(H_2O)_{0,66}MoS_2$, $K_{0,5}(H_2O)_{0,5}WS_2$ can be chemically or electrochemically oxidized to 2M- WS_2 , a new polytipic modification of tungsten disulfide. This new compound has a monoclinic structure with two slabs in the direction perpendicular to the plane "a x b". 2M- WS_2 is a metastable phase that undergoes a phase transition under heating, to the thermodynamically stable 2H- WS_2 . 2M- WS_2 can be easily intercalated chemically or electrochemically yielding new stable or metastable ternary phases.

Keywords: intercalation chemistry; chemical oxidation; tungsten disulfide.

INTRODUÇÃO

Dicalcogenetos de metais de transição dos grupos IV, V e VIB do tipo MX_2 (M= metal de transição, X = S, Se) cristalizam em estruturas lamelares. Como as lamelas X-M-X formam estruturas quasi-bidimensionais no plano "a x b" e são ligadas umas às outras através de forças fracas de van der Waals, a estrutura possui notáveis propriedades anisotrópicas¹. A principal característica dessas estruturas é a possibilidade de que sítios vazios nas lacunas de van der Waals, entre lamelas adjacentes, possam ser ocupados por cátions e moléculas orgânicas e inorgânicas dando origem aos compostos de intercalação^{1,2}. Esses compostos ternários possuem grande interesse no que se refere à sua aplicação como eletrodos de baterias de alta densidade de energia, catalisadores heterogêneos de hidrotreamento, etc³⁻⁵. Compostos binários e ternários do grupo IV e VB têm sido amplamente estudados nas últimas décadas.

Apesar dos dicalcogenetos dos metais de transição do grupo VIB pertencerem à mesma classe dos compostos lamelares, devido à ocupação eletrônica em bandas de energia desfavoráveis, suas reações de intercalação só ocorrem utilizando-se agentes redutores extremamente fortes (ex. metais alcalinos dissolvidos em amônia líquida). Como exemplo, no 2H- WS_2 , um semicondutor diamagnético, os compostos de intercalação obtidos são instáveis⁶⁻⁸.

A síntese de compostos de intercalação estáveis derivados do sulfeto de tungstênio somente é possível no o- WS_2 , uma variedade politípica metaestável que possui propriedades metálicas⁹.

Recentemente reportamos a síntese de uma nova variedade politípica do dissulfeto de molibdênio, 1T- MoS_2 , que ao contrário do 2H- MoS_2 , possui características metálicas, gerando compostos de intercalação estáveis ou metaestáveis¹⁰⁻¹².

A estrutura do composto 1T- MoS_2 , apesar da metaestabilidade, tem apresentado grandes perspectivas de geração de compostos ternários do tipo Ni_xMoS_2 e Co_xMoS_2 , com interessantes aplicações em catálise heterogênea. A hidrodessulfurização do tiofeno, apresentou formação de produtos de reação semelhantes ao catalisador comercial, embora apresentando atividade bem menor¹³, provavelmente devido à baixa dispersão do material. Resultados preliminares da intercalação de 1T- MoS_2 com lítio, em eletrólito não aquoso, têm sido vistos como promissores para

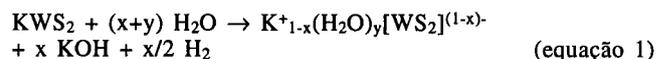
utilização desse sistema como eletrodo de baterias reversíveis de alta densidade de energia¹⁴.

Prosseguindo com a linha de síntese e caracterização de novas variedades politípicas dos dissulfetos de metais de transição do grupo VIB, neste trabalho apresentamos a síntese e caracterização do composto ternário KWS_2 e seu derivado hidratado, $K_{0,5}(H_2O)_{0,5}WS_2$. Este último foi preparado através da oxidação parcial do composto KWS_2 , em solução aquosa. O composto binário 2M- WS_2 , uma nova variedade politípica metaestável do dissulfeto de tungstênio, foi obtido através da oxidação total do derivado hidratado em solução aquosa pela ação de diferentes agentes oxidantes.

EXPERIMENTAL

O composto K_2WO_4 foi sintetizado através da reação de WO_3 anidro (Merck 99%) com K_2CO_3 (Merck PA), os quais foram moídos, intimamente misturados e submetidos a um tratamento térmico a 825°C por 6 horas em um forno tipo mufla. O composto K_2WO_4 anidro, finamente pulverizado, foi tratado com H_2S seco de alta pureza, a 320°C por 24 horas, seguindo-se um tratamento a 400°C por 12 horas, em forno tubular. O material resultante, K_2WS_4 , foi reduzido com uma mistura de 20% $H_2/80\% N_2$ a 550°C por 60 horas e 12 horas a 750°C. O produto dessa síntese, KWS_2 , se apresenta na forma de placas normalmente retangulares, de cor prateada e brilho metálico.

O material foi lavado várias vezes com água destilada até que a última solução de lavagem tivesse um pH ligeiramente básico (~8,0). O processo de lavagem leva à uma parcial oxidação dos átomos de tungstênio, com desprendimento de hidrogênio molecular e hidratação dos íons de potássio como demonstrado pela equação 1.



O derivado ternário de potássio hidratado ($K_x(H_2O)_yWS_2$) obtido, foi caracterizado por análise química, análise termogravimétrica e por difratometria de raios-X. As caracterizações estruturais foram realizadas por difratometria de raios-X (modo transmissão e reflexão). No modo transmissão, os cristallitos suspensos em água, foram selados em capilares de Lindemann de 0,3 mm de diâmetro, os quais posicionados verticalmente,

foram submetidos a movimentos de rotação durante as medi-
das. Este procedimento visa minimizar o efeito da orientação
preferencial dos cristalitos. No modo reflexão os cristalitos fo-
ram colocados em um porta-amostra plano de silício e as medi-
das tomadas com uma velocidade de varredura de $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ (2θ).
Dados estruturais foram coletados através de um difratômetro
ENRAF NONIUS ($\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), equipado com um
detector curvo de 120° (BRAUN), sensível a posição. Através
dos dados obtidos pelo modo reflexão, tendo silício como pa-
drão de calibração, os parâmetros de rede foram refinados.
Utilizou-se para esse fim, um programa de refinamento de
constantes de cela, PULVER¹⁵, desenvolvido no Departamen-
to de Mineralogia da Universidade Técnica de Berlim. No modo
reflexão, utilizou-se um difratômetro SIEMENS DIF500 equi-
pado com um monocromador primário de grafite e um detector
rápido BRAUN, sensível a posição, tendo $\alpha\text{-SiO}_2$ como padrão
de calibração ($\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$).

As medidas obtidas pelo modo reflexão, ao contrário da-
quelas obtidas pelo modo transmissão, mostram basicamente
os picos relativos aos planos basais 00l ($l = \text{número inteiro}$),
devido à orientação preferencial das placas no porta-amostra
de silício.

O composto 2M- WS_2 foi obtido oxidando-se quimicamente o
derivado ternário de potássio hidratado ($\text{K}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}\text{WS}_2$), com
uma solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1N em H_2SO_4 0,1N, à temperatura
ambiente, por cerca de duas horas. O produto da reação foi
lavado várias vezes com água destilada e seco sob vácuo apro-
ximado de 10^{-3} Torr por cerca de 30 minutos, obtendo-se um
composto cristalino de cor bronze e brilho metálico.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como o processo de oxidação do composto KWS_2 ocorre
durante a lavagem e um dos produtos desta oxidação é o KOH,
a solução de lavagem foi substituída por várias vezes. Perce-
beu-se que, quando a última solução de lavagem tinha um pH
situado entre 14 e 9, os compostos obtidos eram ligeiramente
diferentes daqueles obtidos em pH levemente básico (~ 8), no
que consiste ao parâmetro de rede basal "c". Esse efeito pode
ser interpretado como consequência da lenta reação de oxida-
ção, que é incompleta em pH fortemente básico (vide equação
1). Assim, em cada pH, surge uma nova fase, que possui uma
estequiometria diferente daquela obtida a um pH próximo do
neutro (~ 8). Compostos com maiores concentrações de potás-
sio podem ser então obtidos, pela parcial oxidação do compos-
to KWS_2 , em pH básico.

Os dados de espectroscopia de absorção atômica e termo-
gravimetria, fornecem uma estequiometria definida para o pro-
duto como $\text{K}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}\text{WS}_2$, onde 50% dos sítios vazios entre
as lamelas são ocupados por cátions potássio e os demais são
ocupados por moléculas de água de hidratação.

A diferença de estequiometria obtida, em comparação com
o derivado ternário de potássio hidratado em 1T- MoS_2 ,
 $\text{K}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_{0,66}\text{MoS}_2$, não é clara. Deve provavelmente ser cau-
sada pela maior densidade de carga crítica que a lamela do
derivado de tungstênio suporta em comparação ao derivado do
molibdênio¹⁰. Essa diferença pode ser interpretada em função
da diferença de estrutura dos dois compostos. Resultados da
intercalação eletroquímica comprovaram estas diferenças¹⁰.
Comportamentos semelhantes têm sido observados em dissulfetos
de metais de transição do grupo VB intercalados com
metais alcalinos hidratados¹⁶.

A figura 1 apresenta o difratograma de raios-X do compos-
to $\text{K}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}\text{WS}_2$ obtido através da oxidação parcial do KWS_2
(vide equação 1).

Os picos numerados de 1 a 7 são picos basais com índices
00l ($l = \text{número inteiro}$).

O derivado ternário de potássio hidratado foi indexado atra-
vés de uma estrutura monoclinica com uma lamela por cela

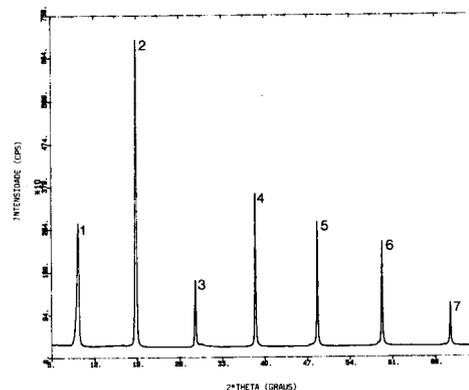


Figura 1. Difratograma de raios-X do composto $\text{K}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}\text{WS}_2$ (modo reflexão).

unitária na direção basal, como no caso dos derivados ternários
do 1T- MoS_2 , sendo os derivados desses dois sistemas, isoestru-
turais. A tabela 1 apresenta os parâmetros de rede do compo-
suto $\text{K}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}\text{WS}_2$.

Tabela 1. Parâmetros de rede do derivado ternário de potássio
hidratado, 2M- WS_2 e 2H- WS_2 ¹⁷.

Composto	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
$\text{K}_x(\text{H}_2\text{O})_x\text{WS}_2$	$5,690 \pm 0,002$	$3,240 \pm 0,001$	$9,543 \pm 0,002$	$99,99 \pm 0,02$
2M- WS_2	$5,699 \pm 0,001$	$3,221 \pm 0,001$	$11,844 \pm 0,003$	$93,41 \pm 0,02$
2H- WS_2 ¹⁷	3,155		12,390	

$$x = 0,5$$

Após a caracterização estrutural do derivado ternário de
potássio hidratado, alguns experimentos foram realizados de
forma a oxidar completamente tal material. Este procedimento
foi adotado no intuito de se obter uma nova variedade politípica
do dissulfeto de tungstênio.

A figura 2 apresenta uma série de difratogramas de raios-X
obtidos pelo modo reflexão do composto $\text{K}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}\text{WS}_2$ ex-
posto à ação de diferentes agentes oxidantes. Os difratogramas
de raios-X observados na figura 2 (A e B) referem-se à exposi-
ção do derivado ternário de potássio hidratado à ação do ar
ambiente (umidade relativa aproximada de 60%) durante 15 e
30 minutos, respectivamente. Os difratogramas de raios-X indi-
cados pelas letras "C e D", foram obtidos tratando-se o composto

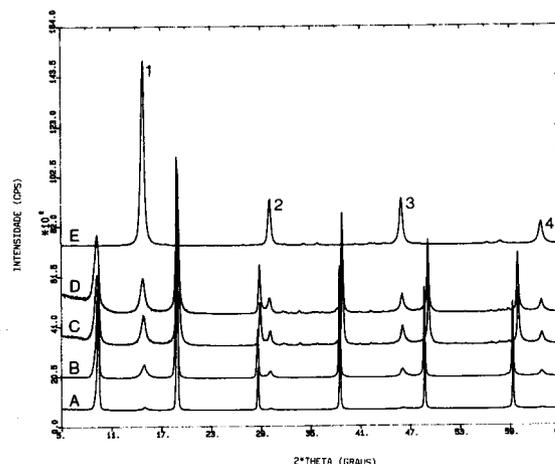


Figura 2. Difratogramas de raios-X da oxidação da fase
 $\text{K}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}\text{WS}_2$ (vide texto).

$K_{0.5}(H_2O)_{0.5}WS_2$ com uma solução de H_2SO_4 0,1N por 10 e 15 minutos também ao ar. Através da ação de uma solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,1N em H_2SO_4 0,1N, por cerca de 30 minutos, ocorre a oxidação completa do material, à 2M- WS_2 (E).

Os picos indicados pelos números 1 a 4 são relativos à série basal 00l ($l = 2n$ sendo "n" um número inteiro) da fase 2M- WS_2 .

Observa-se através dessa seqüência de difratogramas de raios-X que existe um desaparecimento progressivo dos picos relativos ao derivado ternário de potássio hidratado e o surgimento gradual de uma nova, 2M- WS_2 . Este composto apresenta parâmetros de rede próximos aos da fase 2H- WS_2 ¹⁷ (tabela 1).

Nesta seqüência de oxidação, observa-se que os picos basais do derivado ternário de potássio hidratado, sofrem um deslocamento para um maior ângulo de Bragg. Esta observação mais visível a altos ângulos, mostra que a retirada gradual dos cátions potássio das lacunas de van der Waals, leva a compostos com estequiometrias intermediárias, que possuem parâmetros de rede menores do que da fase estabilizada a pH ~ 8,0.

A figura 3 apresenta o difratograma de raios-X do composto obtido após a oxidação total do derivado ternário de potássio hidratado (2M- WS_2), obtido pelo modo transmissão.

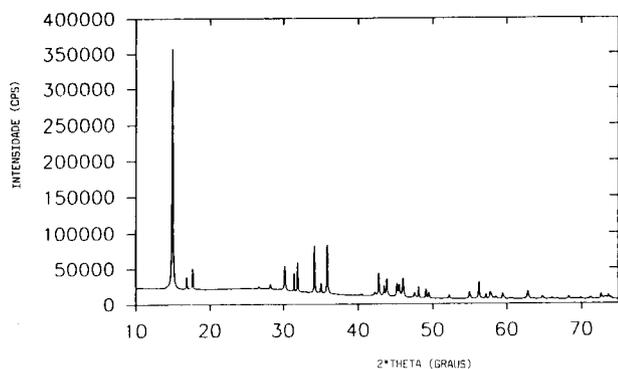


Figura 3. Difratograma de raios-X do composto 2H- WS_2 .

O composto 2M- WS_2 foi indexado no sistema monoclinico com duas lamelas por cela unitária. Os parâmetros de rede desse composto podem ser observados na tabela 1.

Após a caracterização estrutural do 2M- WS_2 , verificou-se que se tratava de um composto extremamente ativo quando à geração de derivados ternários hidratados, ou não, através da redução eletroquímica ou química^{10,18}.

O composto 2M- WS_2 foi submetido à análise termogravimétrica/termodiferencial, apresentando uma transição de fase estrutural a uma temperatura de 130°C (velocidade de aquecimento de 8°.min⁻¹), sem perda de massa. A transição de fase ocorre produzindo o composto desordenado rotacionalmente 2H- WS_2 (dr)^{12,17}.

As figuras 4A, B e C, apresentam os difratogramas de raios-X (obtidos pelo modo reflexão) dos compostos 2M- WS_2 , após lavagem e secagem sob vácuo, do composto 2M- WS_2 após tratamento térmico a 150°C por 1 hora e do composto 2H- WS_2 desordenado rotacionalmente (2H- WS_2 (dr))¹⁷, obtido após tratamento térmico da fase 2M- WS_2 a 220°C por 30 minutos, respectivamente.

Submetendo-se o composto 2M- WS_2 a um tratamento térmico a 150°C, há um equilíbrio entre a fase 2H- WS_2 (dr)(C) e a fase metaestável (A), porém a temperatura não é suficiente para que a transição estrutural se efetue de uma maneira satisfatória. A temperatura de 130°C, determinada através de análise termogravimétrica/termodiferencial, difere da temperatura de transição obtida pelo modo estático. Isto ocorre principalmente porque na termogravimetria o processo é acompanhado de uma forma dinâmica, sendo a temperatura determinada na

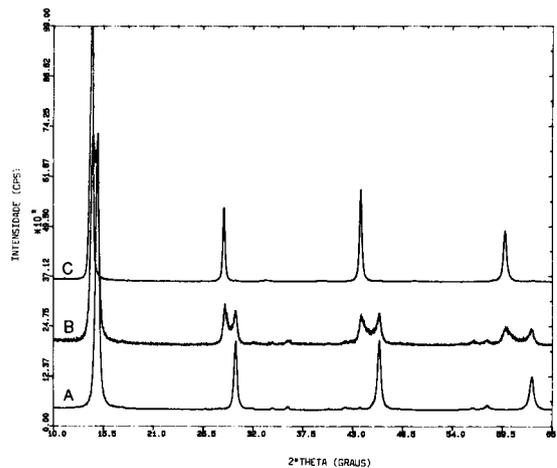


Figura 4. Difratogramas de raios-X do composto 2M- WS_2 (A), 2H- WS_2 (dr) (B) e 2H- WS_2 (C) (vide texto).

inflexão do pico exotérmico, onde devido à inércia, a transição de fase estrutural 2M → 2H(dr), ainda não se completou.

Observa-se, a partir da superposição dos difratogramas de raios-X, que o composto 2H- WS_2 (dr) possui um parâmetro de rede basal maior do que o composto 2M- WS_2 (tabela 1). Essa constatação pode ser um indício de que no composto 2M- WS_2 , os átomos de tungstênio ocupam sítios octaédricos, portanto de maior capacidade de empacotamento, do que em sítios trigonais prismáticos, como no 2H- WS_2 . Essa diferença estrutural deve ser a responsável pela alteração das propriedades do 2M- WS_2 .

A figura 5 apresenta o difratograma de raios-X (modo reflexão) da fase termodinamicamente estável 2H- WS_2 . Esta fase foi obtida selando-se o composto 2H- WS_2 (dr) em uma ampola de quartzo, a qual foi submetida a um tratamento térmico a 900°C por 24 horas.

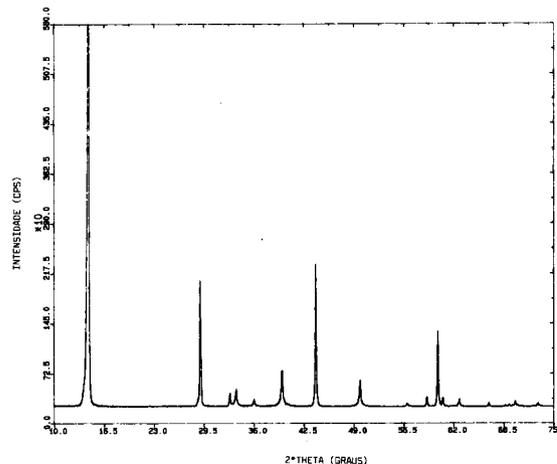


Figura 5. Difratograma de raios-X do composto 2H- WS_2 obtido após selagem do 2H- WS_2 (dr) em uma ampola de quartzo a qual foi submetida a um tratamento térmico a 900°C por 24 horas (modo reflexão).

CONCLUSÕES

Através da oxidação parcial da fase KWS_2 em solução aquosa (pH ~ 8,0), obtém-se o derivado ternário de potássio hidratado $K_{0.5}(H_2O)_{0.5}WS_2$. A oxidação pode ser realizada em pH controlado gerando compostos com estequiometrias distintas.

O composto $K_{0.5}(H_2O)_{0.5}WS_2$ pode ser oxidado quimicamente dando origem a uma nova variedade polifásica do dissulfeto de tungstênio, intitulada 2M- WS_2 . Essa nova fase possui estrutura monoclinica e duas lamelas por cela unitária na direção

basal, semelhante ao 2H-WS₂. O 2M-WS₂ é metaestável, transformando-se na fase termodinamicamente estável 2H-WS₂, sob aquecimento. O composto obtido dessa transição de fase, à uma temperatura relativamente baixa (ca. 130°C) é um composto com desordem rotacional (2H-WS₂(dr)), que dá origem ao composto 2H-WS₂ após um tratamento térmico a 900°C em ampolas de quartzo seladas sob vácuo. O composto 2M-WS₂, ao contrário do 2H-WS₂, pode ser facilmente intercalado, gerando compostos de intercalação estáveis ou metaestáveis.

Compostos intercalados com níquel, cobalto, entre outros, além de lítio em eletrólito não aquoso, são muito interessantes do ponto de vista de suas aplicações industriais e serão objeto de publicação futura¹⁴.

AGRADECIMENTOS

CNPq, FINEP e BMFT (Alemanha) pelo suporte financeiro; Departamento de Química da PUC/RJ pelo apoio material; Prof. Dr. Robert Schöllhorn (Technische Universität Berlin) pelos dois anos de permanência onde este trabalho foi realizado e Prof. Dr. Mitsukimi Tsunoda (DQ-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), 315.
3. Py, M. A.; Haering, R. R.; *Can J. Phys.*, (1983), **61**, 76.
4. Haering, R. R.; Stiles, J. A.; Brandt, K.; U.S. Patent, (1980), **4**, **224**, 390.
5. Chianelli, R. R.; *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, (1984), **26**, 361.
6. Rüdorff, W.; Sick, H.; *Angew. Chem.*, (1959), **71**, 127.
7. Rüdorff, W.; *Chimia*, (1965), **19**, 489.
8. Somoano, R. B.; Hadek, V.; Rembaum, A.; Samson, S.; Woollam, J. A.; *J. Chem. Phys.*, (1975), **62**, 1068.
9. Schöllhorn, R.; Bethel, U.; Paulus, W.; *Rev. Chim. Miner.*, (1984), **21**, 545.
10. Wypych, F.; Sollmann, K.; Schöllhorn, R., *Mat. Res. Bull.*, (1992), **27**, 545.
11. Wypych, F.; Schöllhorn, R.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1992), **19**, 1386.
12. Wypych, F.; Tsunoda, M.; *Quím. Nova*, (1993), **16**, 543.
13. Dados não publicados.
14. Wypych, F.; Sollmann, K.; Schöllhorn, R.; em preparação.
15. O referido programa foi desenvolvido no Departamento de Mineralogia da Universidade Técnica de Berlin e até o momento não publicado.
16. Lerf, A.; Schöllhorn, R.; *Inorg. Chem.*, (1977), **16**, 2950.
17. Wildervanck, J. C.; Jellinek, F.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (1964), **328**, 309.
18. Wypych, F.; Tese de Doutorado, PUC/RJ, (1992).