

Fernando Wypych, Luciana Barreto Adad, Mariely Cristina Grothe

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

Recebido em 29/4/97; aceito em 29/6/98

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF THE NANOCOMPOSITES $K_{0,1}(PEO)_xMoS_2$ ($x= 0,5; 1,2$). The reaction of an aqueous solution of poly(ethylene oxide) (PEO - mw 100.000) with a neutral aqueous suspension of single layers of MoS_2 was studied. The single layers aqueous suspension was prepared by first intercalating lithium (using n-Butyllithium in n-hexane) and reaction of these ternary compound with water under ultrasound stirring. The suspension was washed several times with water until neutral pH. The suspension was mixed with the PEO aqueous solution in the presence of KCl. Two single phase compounds were obtained with the expansion of 4,8 and 9,0Å, attributed to the solvation of the intercalated potassium cations with mono and double layers, respectively.

Keywords: molybdenum disulfide; layered compounds; nanocomposites.

1. INTRODUÇÃO

Um tema bastante estudado desde a década de 70 é a química de intercalação em dicalcogenetos de metais de transição dos grupos IV a VIB, com estruturas lamelares¹.

A grande limitação desses sistemas é que a intercalação somente é possível quando o agente intercalante consiste de um cátion solvatado ou não, entre lamelas adjacentes. O interesse desses sistemas reascendeu drasticamente quando percebeu-se que essas matrizes poderiam ser esfoliadas (separação de lamelas individuais), produzindo uma suspensão de monolamelas em um solvente qualquer e que essas monolamelas poderiam ser posteriormente reagrupadas, após um processo de adsorção de moléculas na sua superfície. A partir dessa descoberta, a técnica superou o limite da intercalação de cátions, passando ao encapsulamento de moléculas neutras² e até estruturas poliméricas³⁻⁷. Os materiais assim obtidos, consistem de uma mistura de dois compostos em nível molecular os quais passaram a ser chamados de nanocompósitos, em função das dimensões dos seus parâmetros de rede.

Atualmente o trabalho tem se concentrado na obtenção de materiais que combinam as propriedades físicas, químicas e estruturais das matrizes inorgânicas com as propriedades do material orgânico encapsulado, procurando produzir materiais para aplicações industriais. Uma das dúvidas que persiste nesses nanocompósitos é a presença ou não do cátion molibdênio no estado de oxidação +3 nas monolamelas. A presença dessa espécie reduzida induziria a existência de cátions solvatados adsorvidos na superfície das mesmas, que poderiam ser trocados por outras espécies catiônicas. O procedimento passaria a ser encarado ainda como um processo de troca iônica ou solvatação dos cátions adsorvidos e não solvatação das lamelas puras propriamente ditas.

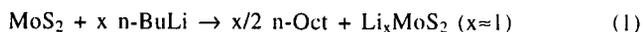
O presente trabalho reporta a preparação de nanocompósitos através do encapsulamento de poli(óxido de etileno) (PEO) utilizando-se uma matriz lamelar do grupo VIB (2H- MoS_2). Baseando-se no fato de que o PEO é um bom condutor iônico e possui a característica de substituir a camada de hidratação dos cátions intercalados, aliado a boa condutividade eletrônica da matriz, esse sistema tem um grande potencial para aplicações industriais, principalmente no que consiste a materiais para eletrodos de baterias. Devido a existência de informações conflitantes a respeito das estequiometrias dos compostos obtidos, e que estas variam grandemente de acordo com o método

de preparação⁷, o objetivo desse estudo é o desenvolvimento de uma metodologia detalhada para a preparação de compostos puros e as suas respectivas caracterizações estruturais.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparação da suspensão de monolamelas

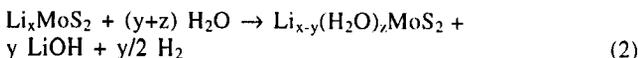
O composto Li_xMoS_2 ($x \approx 1$) foi sintetizado reagindo-se 200mg de 2H- MoS_2 (Aldrich 99,5%) com 5 ml de n-Butillítio (n-BuLi) 1,6M (Aldrich) diluído com 5 ml de n-hexano purificado por destilação. A matriz lamelar foi purgada 5 vezes com argônio super seco seguido de um tratamento a vácuo (cerca de 0,1 Torr) por 15 minutos. Este procedimento elimina uma possível presença de umidade no material de partida. Em seguida o material foi reagido por 5 dias a temperatura ambiente ($20 \pm 2^\circ C$) sob atmosfera de argônio em um frasco do tipo Schlenk de 50 ml (equação 1)⁸.



Após 5 dias o frasco foi aberto sob atmosfera de argônio e o excesso de n-BuLi foi sifonado com uma seringa de vidro acoplada a uma agulha metálica de 15 cm e o material lavado com 5 porções de 5 ml de n-hexano.

Após cada etapa de lavagem, o material em suspensão foi sedimentado por 15 minutos para evitar perdas por arraste. Após a última lavagem o excesso do solvente foi eliminado sob vácuo aproximado de 0,1 Torr, por cerca de 1 hora, até que se percebesse que o pó estava totalmente solto no fundo do frasco. Imediatamente após, adicionou-se 50 ml de água destilada ao material e o frasco foi submetido a um tratamento em um banho de ultra-som por um período de 30 minutos. Transcorrido o tempo a suspensão foi agitada manualmente (parte do material se aloja nas paredes do tubo) e o procedimento repetido por mais 3 vezes.

O processo induz a uma violenta oxidação dos átomos de molibdênio das lamelas e conseqüentemente redução da água, com geração de hidrogênio molecular entre as lamelas⁹. O hidrogênio produzido aliado ao ultra-som, produz uma literal "explosão" do cristal produzindo uma suspensão de monolamelas (equação 2).



A suspensão foi centrifugada por 30 minutos a 5000 rpm e a solução sifonada. Adicionou-se então a essa massa, 50 ml de água destilada e o procedimento foi repetido até que a última solução apresentasse um pH próximo a 7.

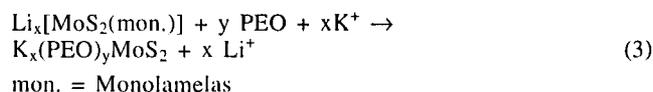
2.2. Preparação dos nanocompósitos

Seis amostras de 2 ml da suspensão contendo cerca de 4 mg/ml foram retiradas e adicionadas a seis tubos de ensaio. Aos tubos de ensaio foram adicionados 0,5, 1, 3, 5, 10 e 20 ml de uma solução aquosa de PEO 0,03 Mol/l. Os tubos contendo 0,5, 1, 3, 5, 10 e 20 ml de solução de PEO passarão a ser chamados de tubos 1 a 6, respectivamente.

O PEO utilizado consistia de um polímero comercial (Aldrich) com massa molar média de 100.000 Da, solúvel em água. Imediatamente após a adição das soluções de PEO, adicionou-se a cada um dos tubos 1 ml de uma solução de KCl 0,1 Mol/l. A adição do KCl visava substituir o cátion lítio aderido as lamelas, que possui uma maior energia de hidratação, pelo cátion potássio. Isso permitiria que a camada de solvatação mais fracamente ligada ao cátion potássio pudesse ser mais facilmente substituída pela molécula do novo solvente (PEO).

Os tubos foram vigorosamente agitados e uma floculação imediata ocorreu nos tubos 1 a 3, enquanto que a floculação nos tubos 4 a 6 foi somente possível pela adição de mais 1 ml da solução de KCl 0,1 Mol/l.

Após 24 horas de reação, as soluções sobrenadantes foram sifonadas e o material lavado 5 vezes com água destilada, seguida de agitação e centrifugação por 20 minutos a 5000 rpm (equação 3).



Apesar da informação de literatura⁷ de que ocorre uma eliminação progressiva do polímero no processo de lavagem, o composto do tubo 6 foi lavado por 5, 8 e 10 vezes. Após secagem do material sobre placas de vidro por 24 horas, o mesmo espaçamento interplanar foi observado.

2.3. Caracterizações

As caracterizações estruturais foram realizadas através de um difratômetro Rigaku, utilizando-se radiação $\text{CoK}\alpha = 1,7902 \text{ \AA}$ (40KV e 20mA) e um monocromador de grafite, colocado entre a amostra e o detector. As medidas foram realizadas pelo modo reflexão com uma velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$, tendo silício metálico como padrão de calibração interno.

Na preparação das amostras, as suspensões foram adicionadas sobre porta-amostras de vidro neutro com auxílio de uma pipeta de Pasteur e submetidas ao processo de secagem ao ar por um período de 24 horas.

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas em um espectrômetro FTIR Bomem Michelson modelo MB100. As amostras foram trituradas com KBr seco e medidas pelo modo transmissão.

As estequiometrias dos nanocompósitos foram determinadas através de dois métodos complementares ou seja: análise térmica e fluorescência de raios-X.

As caracterizações térmicas foram realizadas em um equipamento Netzsch STA 409 modelo EP, com uma velocidade de $5^\circ/\text{min}$, sob regime estático de ar, utilizando-se cadinhos de Al_2O_3 de 0,25 ml. Para efeito de correção das curvas de análise térmica, realizou-se uma medida de calibração, com os cadinhos vazios, a qual foi subtraída das curvas obtidas com as amostras. As determinações estequiométricas foram realizadas após aquecimento da amostra até 350°C , para a pirólise do polímero.

As medidas de fluorescência de raios-X foram realizadas em um microscópio Phillips modelo XL 30 operando com uma tensão de 15KV, utilizando um detector EDAX.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O procedimento de lavagem da suspensão de monolamelas elimina o LiOH gerado no processo de oxidação e permite a obtenção de um composto com uma estequiometria definida, já que a extensão da oxidação é dependente do pH da solução de lavagem.

Como descrito anteriormente¹⁰, o processo de intercalação induz a uma transição de fase estrutural do tipo $2\text{H} \rightarrow 1\text{T}$. Esta transição de fase faz com que a geometria do molibdênio seja alterada de trigonal prismática para octaédrica distorcida¹¹. A fase 1T-MoS_2 cristalina foi isolada a partir da oxidação química ou eletroquímica da fase ternária KMoS_2 ¹². O politipo 1T-MoS_2 tem propriedades condutoras ao contrário da fase 2H-MoS_2 , que é um semiconductor diamagnético.

Através de difratometria de raios-X, ao contrário do que foi observado com a suspensão de monolamelas em pH básico, não foi observada nenhuma presença de 2H-MoS_2 ou $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ após um procedimento de repouso por 12 horas.

Durante o processo de secagem do nanocompósito, o material passa por diversas fases, formando pequenas bolhas pretas e no último estágio um filme de cor cinza escuro, bastante aderente. A figura 1 (A-C) apresenta difratogramas de raios-X do composto úmido do tubo 6 (A), composto do tubo 6 seco por 24h ao ar (B) e composto do tubo 2 seco por 24 horas ao ar (C).

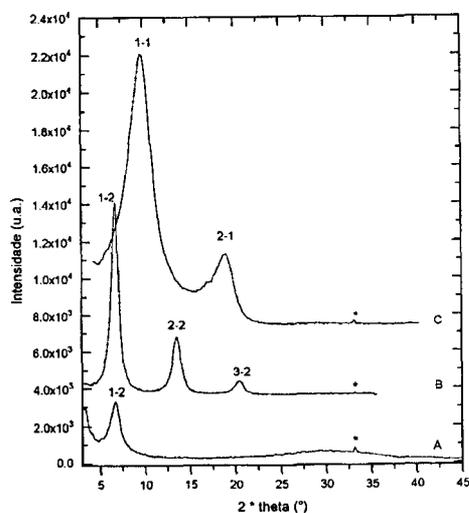


Figura 1. Difratogramas de raios-X do composto úmido do tubo 6 (A), composto do tubo 6 (B) e composto do tubo 2 (C) secos por 24 horas ao ar.

As reflexões numeradas com L-1 (L= número inteiro) representam as reflexões basais (L) da fase 1 e assim sucessivamente (Ex.: 1-2 e 2-2 representam os reflexões basais 1 (provavelmente 001) e 2 (provavelmente 002), ambos da fase 2).

As nomenclaturas são somente para efeito de estabelecimento das seqüências das reflexões e não se referem a indexação normal, já que devido a orientação preferencial dos cristalitos, somente reflexões basais são observadas o que impossibilita a observação e determinação do politipo envolvido nos nanocompósitos. A reflexão denotada com um asterisco (*) representa a reflexão do silício metálico utilizado como padrão interno.

Observa-se que as reflexões dos nanocompósitos são extremamente largas e assimétricas, mostrando que o processo conduz a formação de um material provavelmente com empilhamento de

poucas lamelas, formando no filme pequenas unidades ordenadas e também estruturas do tipo "castelo de cartas", comum para o caso de argilas pilarizadas¹³. O efeito do aumento do número de lamelas empilhadas é facilmente observado quando se compara o composto do tubo 6 (Fig. 1-B) e o composto do tubo 2 (Fig. 1-C), ambos secos por um período de 24 horas ao ar.

A figura 2 (A-C) apresenta difratogramas de raios-X do composto do tubo 6 seco ao ar por 24 horas (A), da fase inicial 2H-MoS₂¹⁴ (B) e do composto do tubo 6, após um aquecimento a 200°C, por um período de 2 horas (C).

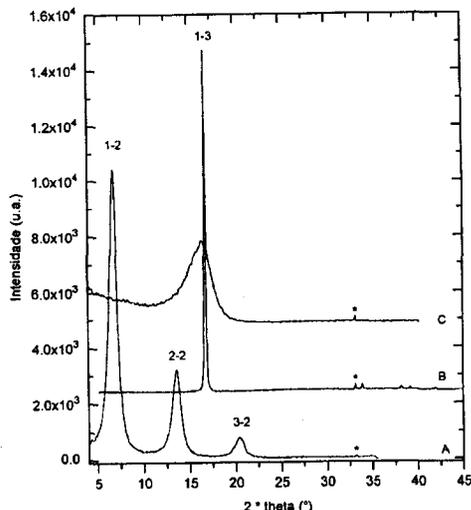


Figura 2. Difratogramas de raios-X do composto do tubo 6 seco ao ar 24 horas (A), da fase 2H-MoS₂ (B) e do composto do tubo 6, após um aquecimento a 200°C, por um período de 2 horas (C).

A tabela 1 apresenta os valores dos espaçamentos interplanares (d) e variações dos espaçamentos interplanares ($\Delta d = d_{\text{nova fase}} - d_{2\text{H-MoS}_2}$) para os nanocompósitos K_x(PEO)_yMoS₂ (tubos 1 a 6) e 2H-MoS₂. Os parâmetros de rede basais foram determinados a partir das reflexões basais ocorridas em maiores ângulos, salvo na ausência dessas. Esse procedimento aumenta a precisão na determinação dos respectivos espaçamentos interplanares quando se utilizam reflexões basais de altas ordens (limitada em 3 para o caso do composto obtido do tubo 6 e 2 para o caso do composto obtido do tubo 2).

Tabela 1. Valores dos espaçamentos interplanares "d" e variações dos espaçamentos interplanares "Δd" para os nanocompósitos K_x(PEO)_yMoS₂ (tubos 1 a 6) e 2H-MoS₂¹⁴.

Tubo	d(Å)	Δd(Å)
1	10,9±0,2	4,7
2	11,0±0,2	4,8
3	15,2±0,2	9,0
4	15,1±0,2	8,9
5	15,2±0,2	9,0
6	15,2±0,2	9,0
2H-MoS ₂ ¹⁴	12,294	-

O nanocompósito obtido quando da adição de uma pequena concentração de PEO (tubo 1 e 2) apresenta uma expansão interplanar entre 4,7 e 4,8 Å, enquanto que aquele obtido para uma grande concentração de PEO (tubos 3 a 6) apresenta uma expansão interplanar entre 8,9 e 9,0 Å.

Em nenhum dos difratogramas foram observadas reflexões relativas à fase hidratada de lítio ou 2H-MoS₂, mostrando que

os nanocompósitos são puros, dentro da precisão da difratometria de raios-X. O difratograma mostrado na figura 1A (tubo 6 úmido) deixa claro que o processo de secagem só influencia no número de lamelas empilhadas e não no espaçamento interplanar do composto obtido. O mesmo efeito não foi observado para o encapsulamento de polianilina e polidifenilamina em 2H-MoS₂¹⁵.

A figura 3 mostra as representações esquemáticas para uma molécula linear de PEO na forma de zig-zag (a), o encapsulamento do PEO no MoS₂ na forma de monocamada (b) e duplacamada (c)^{7,16-18}. Os átomos não estão representados em escala. Na realidade os átomos de potássio em pequena concentração estão provavelmente complexados por átomos de oxigênio que estão posicionados paralelamente as cadeias intercaladas, não influenciando no espaçamento interplanar do nanocompósito¹⁸.

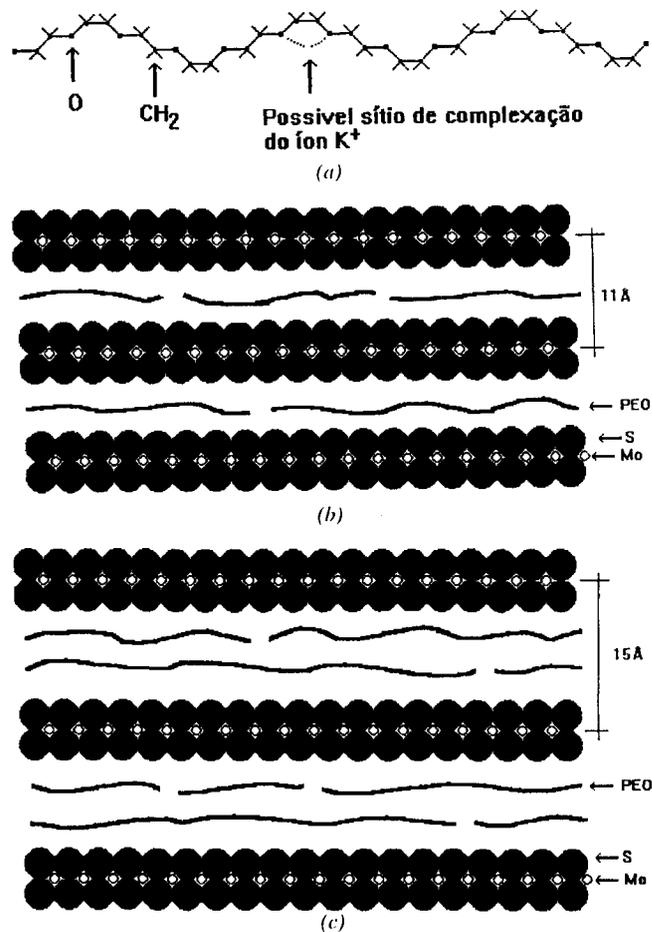


Figura 3. Representações esquemáticas para uma molécula linear de PEO na forma de zig-zag (a), o encapsulamento do PEO no MoS₂ na forma de monocamada (b) e duplacamada (c).

A figura 3(a) mostra uma molécula isolada de PEO na forma de zig-zag, comum em polímeros estirados. Observe-se que a visão é superior e nas figuras 3(b) e 3(c) a visão é lateral o que dificulta a representação e visualização. O importante entretanto é que os espaçamentos interplanares determinados são compatíveis com uma camada (Fig. 3(b)) ou duplacamada (Fig. 3(c)), medidos na menor distância da molécula, ou seja, perpendicular ao desenho da figura 3(a).

Como a largura das reflexões está inversamente relacionada com o tamanho do cristalito através da equação de Scherrer (Eq. 4)¹⁹, os tamanhos relativos dos cristalitos na direção basal foram calculados (tabela 2).

$$t = 0,9 \lambda/B \cos \theta \quad (4)$$

t = tamanho dos cristalitos na direção basal em Å.
 λ = comprimento da radiação utilizada = 1,7902 Å
 B = largura da reflexão a meia altura (em 2θ em radianos)
 θ = posição do reflexão em radianos

A figura 4 apresenta os resultados dos tamanhos dos cristalitos (na direção basal (001)) calculados a partir da equação 4, em função do volume de solução de PEO adicionada a 2 ml da suspensão de monolamelas (tabela 2).

Tabela 2. Tamanhos dos cristalitos na direção basal (001)(Å) calculados através da equação 4.

Tubo	Tamanho (Å)
1	30,8
2	31,7
3	71,1
4	87,2
5	96,3
6	98,7

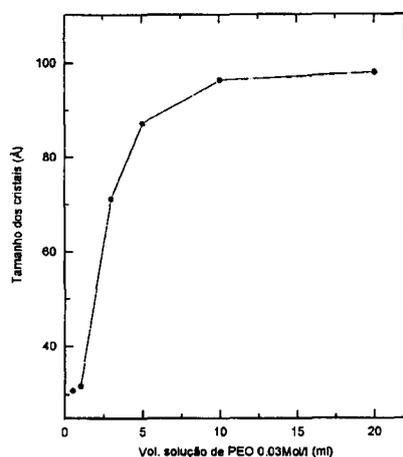


Figura 4. Tamanho dos cristalitos na direção [001] em função do volume de solução de PEO adicionada a 2 ml da suspensão de monolamelas.

A figura 5 (A-C) apresenta as curvas de análise térmica (termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)) do PEO puro (A), nanocompósito obtido do tubo 6 seco ao ar (B) e nanocompósito obtido do tubo 2 (C), ambos secos ao ar por 24 horas. A figura 5(A) apresenta um pico endotérmico centrado em 66°C da fusão do PEO e um pico largo centrado em 233°C, atribuído a pirólise e combustão do PEO. A perda de massa total representa 92,2% da massa inicial, mostrando que a temperatura de medida, o processo de queima não foi completado. A figura 5-B (nanocompósito obtido do tubo 6 seco ao ar por 24 horas) apresenta um ombro em 168°C e um pico largo em 248°C, ambos atribuídos à queima do PEO. Considerando uma perda de massa de 3,48% atribuída a água de hidratação (até 125°C), a perda de massa de 23,85% (entre 125 e 350°C) corresponde a uma estequiometria de PEO (mol do monômero)/mol de MoS₂ de aproximadamente 1,2/1. Nessa determinação considerou-se a presença de 0,1 mol de potássio na fase inicial e após o tratamento térmico a 350°C e queima total do polímero. A figura 5-C (nanocompósito obtido do tubo 2 seco ao ar por 24 horas) apresenta um pico largo com um máximo em 240°C, atribuído à queima do PEO.

Considerando-se da mesma forma uma perda de massa de 8,16% atribuída a hidratação do material (até 125°C), a perda de massa de 11,65% (entre 125 e 350°C), corresponde a uma

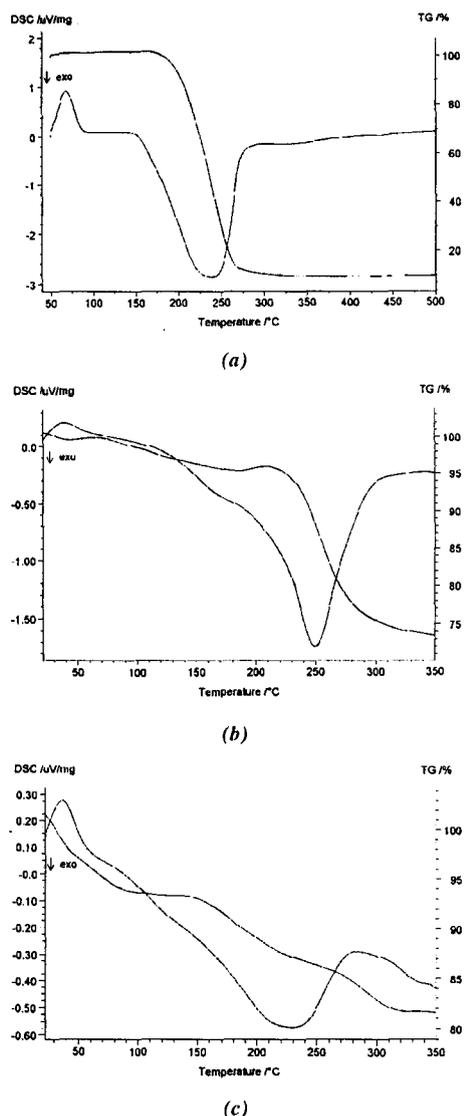


Figura 5. Curvas de análise térmica (termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)) do PEO puro (A), nanocompósito obtido do tubo 6 (B) e nanocompósito obtido do tubo 2 (C), ambos secos ao ar por 24 horas.

estequiometria de PEO (mol de monômero)/(mol de MoS₂) de aproximadamente 0,5/1. Os valores determinados com uma flutuação de cerca de 10%, principalmente baseado no fato de que o processo de combustão do material não tenha sido completado, como demonstrado para o PEO puro.

A figura 6 apresenta os resultados das medidas de espectroscopia na região do infravermelho do nanocompósito obtido no tubo 6, seco ao ar por 24 horas (A) e PEO puro (B). As medidas (10 medidas acumuladas) foram realizadas em pastilhas de KBr prensadas a 10 ton/cm², por 30 minutos. Várias proporções de material analisado/KBr foram testados porém as pastilhas tendem a ser foscas, o que dificultou a obtenção de dados mais conclusivos.

Verifica-se na figura 6-B que na região de 700 a 1600 cm⁻¹, picos característicos do PEO (842, 955, 1106, 1240, 1281, 1344 e 1464) são observados no nanocompósito (802, 844, 908, 951, 1104, 1245, 1295, 1355, 1403, 1459). Alguns picos observados no nanocompósito são deslocados em relação ao PEO puro e outros são picos extras. Essas divergências são provavelmente devidas as vibrações limitadas de alguns grupamentos do polímero que se encontram encapsulados, além de picos relativos à própria

matriz hospedeira ou à pastilha de KBr. Os valores observados para o PEO concordam perfeitamente com dados reportados na literatura¹⁸. Devido a pequena intensidade dos picos e transmitância limitada da pastilha contendo o nanocompósito, maiores conclusões são meramente especulativas.

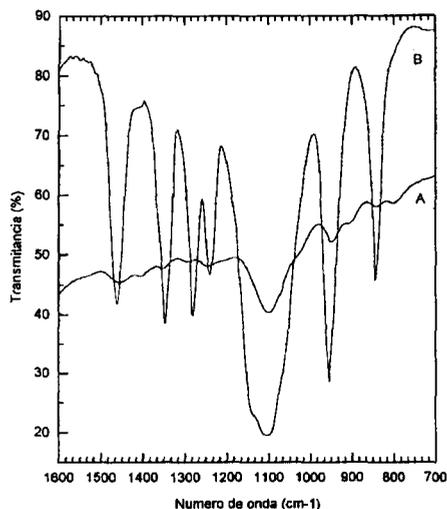


Figura 6. Medidas de espectrometria no infravermelho do nanocompósito obtido no tubo 6, seco ao ar por 24 horas (A) e PEO puro (B).

Não foi possível determinar a proporção de molibdênio em relação ao enxofre nas medidas de fluorescência de raios-X, devido a proximidade das energias de excitação do Mo (MoL_{α}) em relação ao do S (SK_{α}), sendo que o mesmo não aconteceu para o potássio. Como a presença de lítio não pode ser determinada por fluorescência de raios-X, foram realizados experimentos qualitativos por fotometria de chama. Nesses experimentos as amostras foram atacadas com uma solução de HNO_3 e HCl concentrados (água régia) à quente. Nas soluções não foi detectada a presença de lítio, demonstrando que o processo de lavagem e de troca iônica foram eficientes. Nos experimentos de fluorescência de raios-X foram determinadas as proporções de $0,1 \pm 0,02$ átomos de potássio em relação ao molibdênio, estando em boa concordância com a concentração de lítio no composto obtido através da oxidação da fase LiMoS_2 ²⁰ e no nanocompósito $\text{Li}_{0,12}(\text{PEO})_y\text{MoS}_2$ ^{16,17,20,21}.

CONCLUSÕES

Estudou-se o processo de encapsulamento do PEO (massa molar 100.000) utilizando-se a matriz precursora 2H-MoS_2 , após a intercalação de n-butillítio e subsequente esfoliação. Partindo-se de uma suspensão neutra de monolamelas, observou-se que dois compostos distintos podem ser obtidos, variando-se a relação molar do monômero de PEO em relação ao MoS_2 (monolamelas). Nos tubos (1 e 2) contendo uma relação molar 0,3 e 0,6, compostos com parâmetro de rede basal de 10,9 e 11,1 Å foram obtidos. A análise do material contido no tubo 2 apresentava uma estequiometria de aproximadamente 0,5 unidades do monômero de PEO em relação ao MoS_2 . Nos tubos (3 a 6), contendo uma relação molar de 1,8, 3, 6 e 12, estabilizou-se um composto com parâmetro de rede basal entre 15,1 e 15,2 Å sendo que o composto do tubo 6 apresentou uma estequiometria de 1,2 unidades do monômero de PEO em relação ao MoS_2 .

O número de lamelas empilhadas na direção basal (calculadas dividindo-se o tamanho dos cristalitos na direção basal pelo parâmetro de rede basal da fase correspondente) cresce com o aumento da relação molar PEO/ MoS_2 sendo este de aproximadamente 3 lamelas no material seco derivado do tubo 2 e 7 lamelas no material derivado do tubo 6.

O processo de pirólise e combustão do PEO nos nanocompósitos é dificultado havendo um deslocamento da temperatura de 233°C no PEO puro para 248°C no material derivado do tubo 6 e cerca de 240°C no material derivado do tubo 2. Em nenhum dos casos foram observados picos da fusão do PEO a 66°C, o que indica a inexistência de PEO cristalino adsorvido na superfície dos cristalitos do nanocompósito.

A presença do PEO no nanocompósito foi também confirmada pela observação de picos característicos de PEO na região do infra-vermelho, comparados com o espectro do PEO puro.

Nos dois compostos foram determinadas as estequiometrias de aproximadamente 0,1 mol de cátions potássio em relação ao átomo de molibdênio (erro aproximado de 20%), sendo as estequiometrias propostas para os compostos: $\text{K}_{0,1}(\text{PEO})_{0,5}\text{MoS}_2$ e $\text{K}_{0,1}(\text{PEO})_{1,2}\text{MoS}_2$.

Os dois compostos sintetizados se apresentam com os cátions potássio intercalados e provavelmente complexados com os átomos de oxigênio da cadeia do polímero¹⁸. Quando o arranjo linear das cadeias é simulado através do programa Hyperchem²², haverá uma expansão interplanar de 4,6 Å. Evidentemente as interações mais favoráveis se dariam através dos dipolos dos átomos de hidrogênio o que nos leva a adotar essa hipótese. No primeiro o polímero está intercalado na forma de uma monocamada (calculado = 4,6 Å (PEO) + 6,2 Å (2H-MoS_2)¹⁴) = 10,8 Å e observado entre 10,9 a 11 Å). No segundo caso o polímero está intercalado na forma de uma dupla-monocamada posicionado provavelmente na conformação zig-zag, (calculado = 4,6 x 2 = 9,2 Å (PEO) + 6,2 Å (2H-MoS_2)¹⁴) = 15,4 Å e observado entre 15,1 a 15,2 Å). Observe-se que se considerarmos a transição de fase estrutural $2\text{H} \rightarrow 1\text{T}$ após o processo de intercalação e a conservação desse polítipo no nanocompósito (6,0 Å¹²), as expansões interplanares (tabela 1) seriam acrescidas de 0,2 Å e os valores calculados seriam reduzidos de 0,2 Å (diferença do parâmetro de rede basal da fase $2\text{H} = 6,2$ Å e $1\text{T} = 6,0$ Å). Para o caso da expansão interplanar de 9,0 Å, uma conformação na forma helicoidal poderá ser possível^{23,24}. Embora esta conformação seja a mais estável no polímero isolado, é bastante provável que no caso dos nanocompósitos, a orientação seja realmente linear, conformação observada para o polímero estirado²⁵.

Estudos a baixos ângulos de filmes orientados estão em progresso no sentido de dar informações a respeito da conformação linear ou helicoidal das cadeias de PEO. O procedimento descrito para a preparação de nanocompósitos a partir de suspensões neutras de monolamelas, adotando-se o método da substituição do cátion lítio pelo cátion potássio, produz compostos com parâmetros de rede praticamente constantes, ao contrário dos procedimentos adotados anteriormente, os quais conduziam a compostos com parâmetros de rede basais variáveis⁷. A obtenção de dois compostos como monocamada e dupla camada do polímero é regulada pela razão molar do PEO adicionado em relação ao MoS_2 .

REFERÊNCIAS

- Subba Rao, G.V.; Shafer, M.W.; *Intercalated Layered Materials*, vol. 6 (Ed. Levy, F.), D. Reidel Publishing, Dordrecht, 1979.
- Divigalptiya, W. M. R.; Frindt, R. F.; Morrison, S. R.; *Science* **1989**, *246*, 369.
- Bissessur, R.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R.; Kanatzidis, M.; *Mol. Cryst., Liq. Cryst.* **1994**, *245*, 249.
- Divigalptiya, W. M. R.; Frindt, R. F.; Morrison, S. R.; *J. Mat. Res.* **1991**, *6*, 1103.
- Lemmon, J. P.; Lerner, M. M.; *Solid. Stat. Commun.* **1995**, *7*, 533.
- Kanatzidis, M. G.; Bissessur, R.; DeGroot, D. C.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R.; *Chem. Mat.* **1993**, *5*, 595.
- Lara, N.; Ruiz-Hitzky, E.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, *7*, 193.
- Dines, M. B.; *Mat. Res. Bull.* **1975**, *10*, 287.

9. Joensen, P.; Frindt, R. F.; Morrison, S. R.; *Mat. Res. Bull.* **1986**, *21*, 457.
10. Py, M. A.; Haering, R. R.; *Can. J. Phys.* **1983**, *61*, 76.
11. Wypych, F.; Weber, Th.; Prins, R.; *Surf. Science* **1997**, *380*, L474.
12. Wypych, F.; Schöllhorn, R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, *19*, 1386.
13. Figueras, F.; *Cat. Rev. - Sci. Eng.* **1988**, *30*, 457.
14. Bronsema, K. D.; De Boer, J. L.; Jellinek, F.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *540/541*, 15.
15. Wypych, F., Denicoló, I., Seefeld, N.; *Quím. Nova* **1997**, *20*, 356.
16. Lemmon, J. P.; Lerner, M. M., *Chem. Mat.* **1994**, *6*, 207.
17. Ruiz-Hitzky, E.; Jimenez, R.; Casal, B.; Manriquez, V.; Santa Ana, A.; Gonzales, G.; *Adv. Mat.* **1993**, *5*, 738.
18. Nazar, L.F.; Wu, H.; Power, W. P.; *J. Mat. Chem.* **1995**, *5*, 1985.
19. Cullity, B. D.; *X-Ray Diffraction* 2nd Ed., Addison-Wesley Publishing. Co. Inc. 1978, 102.
20. Lemmon, J. P.; Wu, J.; Oriakhi, C.; Lerner, M. M.; *Elect. Acta* **1995**, *40*, 2245.
21. González, G.; Santa Ana, M. A.; Benavente, E.; Donoso, J. P.; Bonagamba, T. J.; Mello, N. C.; Panepucci, H.; *Solid State Ionics* **1996**, *85*, 225.
22. Hyperchem - Os dados foram obtidos através de otimização da geometria molecular utilizando-se a mecânica molecular.
23. Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E.; *Chem. Mat.* **1992**, *4*, 1395.
23. Ruiz-Hitzky, E.; Aranda, P.; Casal, B.; Galván, J. C.; *Adv. Mat.* **1995**, *7*, 180.
25. Takahashi, Y.; Sumita, I.; Tadokoro, H.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1973**, *11*, 2113.