

PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS ATRAVÉS DO ENCAPSULAMENTO DE POLÍMEROS CONDUTORES EM 2H-MoS₂ E 1T-TiS₂

Fernando Wypych* e Natali Seefeld

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

Ireno Denicoló

Departamento de Física - Universidade Federal do Paraná

Recebido em 8/3/96; aceito em 7/1/97

PREPARATION OF NANOCOMPOSITES BASED ON THE ENCAPSULATION OF CONDUCTING POLYMERS INTO 2H-MoS₂ AND 1T-TiS₂. Nanocomposites obtained by the encapsulation of conducting polymers such as polyaniline and polydiphenylamine in 2H-MoS₂ and 1T-TiS₂ are synthesized and characterized by X-ray diffraction and infrared spectrophotometry. The synthesis consists in intercalating the layered compound with n-butyllithium and subsequent exfoliation in water and organic solvents. The nanocomposites are obtained by the adsorption of the polymers into the single-layers sulfides and posterior restacking. The X-ray diffraction measurements showed that the organic conducting polymers are encapsulated in mono and bilayers arrangement in a well-ordered fashion to produce single phase compounds.

Keywords: nanocomposites; intercalation compounds; conducting polymers.

INTRODUÇÃO

Recentemente a área de nanocompósitos do tipo polímeros orgânicos/matrizes hospedeiras misturados em nível molecular, tem atraído bastante atenção dos pesquisadores¹⁻⁴. A maior parte do interesse tem se concentrado nas matrizes lamelares bidimensionais, principalmente por suas conhecidas propriedades anisotrópicas. Um exemplo recente é a preparação de um material nanocompósito de nylon-6 e outros plásticos encapsulados em argilas, o qual conduziu a compostos com propriedades mecânicas privilegiadas em relação à simples mistura desses compostos ou de seus componentes em separado².

O efeito sinérgico das propriedades condutoras dos polímeros orgânicos e das matrizes lamelares, poderá conduzir a compostos de alto interesse industrial. No caso do encapsulamento de polímeros condutores em matrizes lamelares como é o caso do 2H-MoS₂ e 1T-TiS₂, as moléculas do polímero, quando posicionadas de maneira ordenada, poderão conduzir a compostos interessantes para eletrodos de baterias de alta densidade de energia. Outra grande vantagem desses nanocompósitos é a possibilidade de preparar filmes orientados desses materiais com relativa facilidade. Nesses filmes as lamelas e consequentemente as moléculas orgânicas encapsuladas são posicionadas paralelamente ao substrato, permitindo uma grande anisotropia de propriedades físicas. No caso da preparação de filmes do polímero isolado, um entrelaçamento desordenado das cadeias pode estar presente, fazendo com que estas propriedades sejam bastante dependentes da maneira de preparação.

Os nanocompósitos em matrizes lamelares bidimensionais são bastante semelhantes aos compostos de intercalação diferindo somente no seu método de preparação. Como nos compostos de intercalação, a velocidade de difusão é tanto menor quando maior o tamanho da molécula hóspede, não seria possível a preparação de compostos de intercalação com polímeros orgânicos pelos métodos tradicionais.

Devido a esta característica, desenvolveu-se dois procedimentos de síntese, descritos a seguir: intercalação química do monômero precursor do polímero e posterior polimerização química ou térmica^{1,3} ou encapsulamento dos polímeros através do método de esfoliação. O segundo procedimento, baseado na separação das lamelas individuais do cristal, adsorção do polímero nas

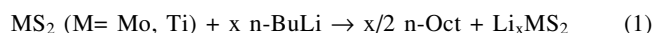
monolamelas e, posterior agregação das monolamelas até a "remontagem" do cristal⁴⁻⁷, será utilizado neste trabalho.

EXPERIMENTAL

O composto 2H-MoS₂ na forma de pó preto foi adquirido da Aldrich Chemical Company (99,5%). O dissulfeto de titânio na forma de um pó dourado foi preparado através da selagem dos materiais constituintes em ampolas de quartzo sob vácuo, aquecidas em forno tubular a uma temperatura de 640°C por 10 dias, utilizando-se iodo como agente transportante^{8,9}.

As caracterizações estruturais foram realizadas através de um difratômetro Rigaku, utilizando radiação CuK_{α1} = 1,5406 Å (40KV e 20mA) e um monocromador de LiF, colocado entre a amostra e o detector. As medidas foram realizadas pelo modo reflexão com uma velocidade de varredura de 1°/min, tendo silício como padrão de calibração interno. As medidas de espectroscopia de infravermelho foram realizadas em um espectrômetro FTIR Bomem MB100. As amostras foram trituradas com KBr seco e medidas pelo modo transmissão.

Para a síntese dos compostos ternários, os sulfetos, na forma de pó, foram adicionados em frascos do tipo Schlenk de 50ml e submetidos a um processo de secagem a vácuo de 0,1 Torr por 2 horas, seguido de várias lavagens com argônio seco. Este procedimento elimina uma possível presença de umidade no material de partida. A cada amostra (cerca de 100mg) foram adicionados 5ml de n-butillítio (2,4M - Aldrich) e 5ml de hexano comercial purificado por destilação. Os compostos foram reagidos a uma temperatura aproximada de 20°C, por 5 dias, sob atmosfera de argônio (equação 1)^{10,11}.



Como descrito anteriormente¹¹, o processo de intercalação de lítio em 2H-MoS₂ induz a uma transição de fase estrutural do tipo 2H → 1T. Esta transição de fase faz com que a geometria do molibdênio seja alterada de trigonal prismática para octaédrica distorcida. A fase 1T-MoS₂ cristalina foi isolada a partir da oxidação química ou eletroquímica da fase ternária KMoS₂¹²⁻¹⁵. A fase 1T-MoS₂ possui propriedades condutoras ao contrário da fase 2H-MoS₂, que é semicondutora¹⁶.

Após 5 dias os frascos foram abertos sob atmosfera de argônio, o material foi lavado várias vezes com n-hexano purificado e seco sob vácuo por 2 horas. Após a introdução de argônio nos frascos, cerca de 10mg de cada material foram retirados e submetidos aos procedimentos descritos para a preparação dos nanocompósitos (item 2 e 3). A preparação dos polímeros utilizados para o encapsulamento será reportada no item 1.

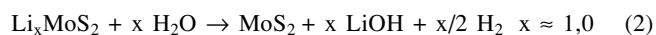
1. Preparação dos polímeros

Os polímeros utilizados para o encapsulamento, foram preparados como descrito a seguir:

- Polianilina (PANI) - sintetizada na forma de pó a partir da polimerização oxidativa da anilina (Merck p.a.- purificada por destilação) em uma solução aquosa 1M de HCl num banho de gelo, utilizando-se como agente oxidante o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Merck p.a.). Após agitação da solução por 2 horas, o polímero foi filtrado e seco sob vácuo dinâmico aproximado de 0,1Torr por 24 horas¹⁷⁻¹⁸.
- Polidifenilamina (PDFA) - numa solução alcoólica de difenilamina, adicionou-se água destilada em quantidade suficiente para que o sólido não precipitasse. A solução foi resfriada em banho de gelo e tratada com o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ sob intensa agitação por duas horas. O produto na forma de pó foi filtrado e seco sob vácuo dinâmico de 0,1Torr por 24 horas. Para os processos de encapsulamento os polímeros secos foram dissolvidos em 1-metil-2-pirrolidona (2-MP) (Merck p.a.).

2. Nanocompósitos derivados do 2H-MoS₂

O composto ternário (Li_xMoS_2 $x \approx 1,0$) foi adicionado a um erlemmeyer de 100ml, com cerca de 50ml de água destilada e submetido ao ultrassom por um período mínimo de 2 horas, em intervalos de 30 minutos. O processo induz a uma violenta oxidação dos átomos de molibdênio e consequentemente redução da água, com geração de hidrogênio molecular entre as lamelas. O hidrogênio produzido aliado ao ultra-som, produz uma literal “explosão” do cristal produzindo uma suspensão de monolamelas (equação 2).

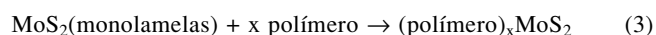


A suspensão de monolamelas foi deixada em repouso por cerca de 12 horas antes do uso, este procedimento faz com que o 2H-MoS₂ não reagido pudesse ser parcialmente separado por decantação.

Às duas porções de 25ml da suspensão de monolamelas (cerca de 5mg de MoS₂) foram adicionados respectivamente, quantidade suficiente de solução de PANI em 2-MP (4ml de 2-MP contendo cerca de 5mg de PANI) e solução contendo 5mg de PDFA dissolvidos em 4ml de 2-MP. Observou-se que, imediatamente após a adição das soluções de polímeros orgânicos nas suspensões das monolamelas e correção do respectivo pH com H₂SO₄ (entre 5 e 6), houve uma floculação (equação 3).

A estas soluções foram adicionados pequenos excessos de soluções dos polímeros até que uma cor azulada característica fosse observada.

As estequiometrias dos derivados do 2H-MoS₂ foram determinadas através da análise termogravimétrica. Para tal as amostras foram lavadas com 2-MP, para retirada do excesso de polímero adsorvido na superfície dos cristais, secas em estufa por 48 horas a 60°C e aquecidas ao ar até 450°C. Nesta temperatura o dissulfeto de molibdênio inicia um processo de sublimação.



Na preparação das amostras para difratometria de raios-X, as suspensões (sem lavagem do material) foram adicionadas sobre

porta-amostras de vidro neutro e submetidas a processos de secagem ao ar.

3. Nanocompósitos derivados do 1T-TiS₂

Ao contrário do 2H-MoS₂, o 1T-TiS₂ é bastante sensível ao processo de hidrólise ácida, produzindo-se os respectivos titanatos e óxidos. Em pH básico o sulfeto é mais estável. Este fenômeno é bastante visível, pela produção de uma solução azulada quando da adição de HCl 0,1Mol/l à suspensão de monolamelas. Para superar este problema, um outro procedimento foi adotado, ou seja, preparação de monolamelas em um solvente orgânico⁴. Para isso adicionou-se uma solução dos respectivos polímeros em excesso (cerca de 5mg em 5ml de 2-MP) com uma mistura do composto ternário Li_xTiS_2 $x \approx 1,0$ (cerca de 5mg, preparado pelo método do n-BuLi como descrito para o Li_xMoS_2) em N-N-dimetilformamida⁴. A cada amostra foram adicionados cerca de 2ml de uma solução de NaOH 0,1Mol/l. A mistura foi submetida ao ultra-som por um período aproximado de três horas em intervalos de 30 minutos. Os materiais floculados foram retirados dos tubos de ensaio, adicionados sobre porta-amostras de vidro plano, secos por 24 horas ao ar e submetidos à análise por difratometria de raios-X.

Para o caso dos derivados do 1T-TiS₂, as determinações estequiométricas dos compostos não foram possíveis devido a dificuldade de separação do excesso de polímero da fase encapsulada e provável obtenção de materiais mistos com composições complexas semelhantes a aquelas observadas para o encapsulamento do poli (óxido de etileno) em 1T-TiS₂⁴, utilizando N-metilformamida como solvente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nanocompósitos derivados do 2H-MoS₂

A partir da análise da massa molar média do polímero utilizada, determinada por cromatografia de permeação de gel, a composição aproximada a partir da variação da massa no processo de aquecimento foi determinada como sendo $x=0,3\pm 0,05$ ($(\text{Polim})_x\text{MoS}_2$ onde Polim = PANI, PDFA). Observe-se que nesta análise foram descartadas as contaminações da fases com a fase hidratada de lítio (não observada por difratometria de raios-X) e estimadas as proporções da fase 2H-MoS₂ inicial como sendo em torno de 5%.

Durante a preparação dos nanocompósitos observou-se que quando o pH da solução é mantido básico, pela presença de LiOH, a formação do nanocompósito é dificultada. Esta constatação foi feita através da observação de reflexões de baixa intensidade nos difratogramas de raios-X e presença da espécie $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoS}_2$ em filmes orientados. As reflexões relativas ao nanocompósito são mais intensas quando a solução é mantida em pH levemente ácido (entre 5 e 6).

Durante a secagem do material para análise por difratometria de raios-X, o material passa por diversas fases, formando pequenas bolhas pretas e no último estágio um filme de cor preta, bastante aderente. Observações através da difratometria de raios-X do processo de secagem mostraram que existe um rearranjo do polímero dentro das lacunas de van der Waals, conduzindo a um material mais cristalino e de menor espaçamento interplanar. A figura 1 apresenta três etapas de secagem do nanocompósito $(\text{PANI})_x\text{MoS}_2$.

A figura 1(a) apresenta a suspensão com grande excesso de água, a suspensão úmida 1(b) e filme seco por 24 horas 1(c). Utilizando-se o filme seco por 24 horas, o difratograma de raios-X não sofreu nenhuma alteração após secagem do material à 65°C por 6 horas.

Observa-se que as reflexões são extremamente largas e assimétricas mostrando que o processo conduz a formação de um nanocompósito provavelmente com empilhamento de poucas

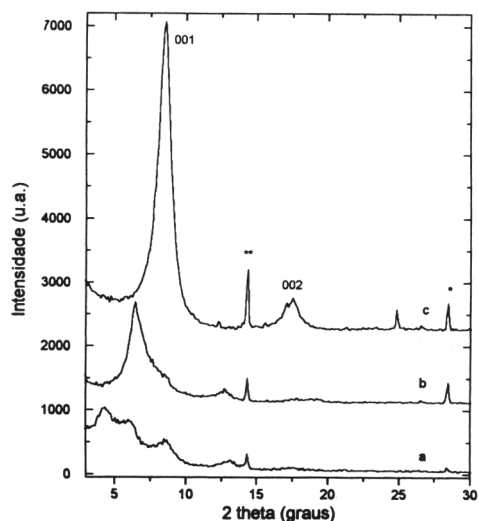


Figura 1. Processo de secagem do filme $(PANI)_xMoS_2$ acompanhado por difratometria de raios-X (a= filme molhado, b= filme úmido, c= filme seco). Reflexões identificadas com um e dois asteriscos representam reflexões relativas ao silício e 2H-MoS₂, respectivamente.

placas, formando uma estrutura do tipo “casa de cartas”, comum para o caso de argilas expandidas. As reflexões basais 001 e 002 do nanocompósito seco, estão identificadas na figura 1.

A figura 2(a) apresenta os difratogramas de raios-X dos compostos $Li_x(H_2O)_yMoS_2$ (obtido a partir da hidratação do composto Li_xMoS_2 ao ar) e do nanocompósito $(PDFA)_xMoS_2$ seco ao ar por 24 horas (b). No processo de secagem do composto $(PDFA)_xMoS_2$ também foram observados intermediários, idênticos ao derivado da PANI.

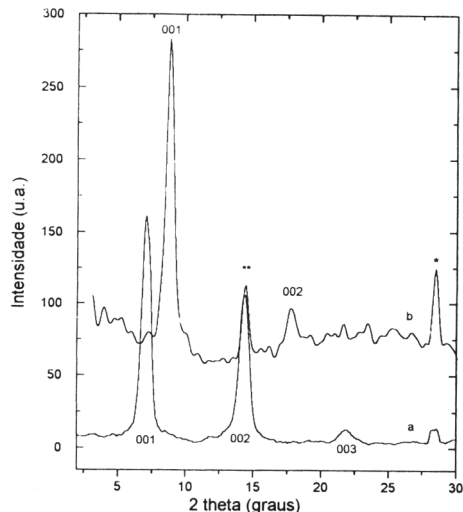


Figura 2. Difratogramas de raios-X dos compostos $Li_x(H_2O)_yMoS_2$ (a) e $(PDFA)_xMoS_2$ seco ao ar por 24 horas (b). Reflexões identificadas com um e dois asteriscos representam reflexões relativas ao silício e 2H-MoS₂, respectivamente.

A reflexão em $2\theta = 14,4^\circ$, relativa à matriz hospedeira é provavelmente devida a reação incompleta com o n-butillítio ou regeneração desta no processo de oxidação¹⁹. A tabela 1 apresenta os valores dos espaçamentos interplanares “d” e variações dos espaçamentos interplanares ($\Delta d = “d”$ material intercalado ou encapsulado - “d” matriz hospedeira vazia), obtidos para os nanocompósitos $(PANI)_xMoS_2$ molhado, úmido e seco, $(PDFA)_xMoS_2$ seco, $Li_x(H_2O)_yMoS_2$ e 2H-MoS₂¹⁹.

O composto final conduz a uma variação do espaçamento

interplanar basal em torno de 4Å. Em nenhum dos difratogramas foram observadas reflexões relativas à fase hidratada de lítio, mostrando que os compostos após secagem são praticamente puros, contaminados somente com 2H-MoS₂.

Tabela 1. Valores dos espaçamentos interplanares “d” e variações dos espaçamentos interplanares “ Δd ” para os nanocompósitos $((PANI)_xMoS_2, (PDFA)_xMoS_2), Li_x(H_2O)_yMoS_2$ e 2H-MoS₂¹⁹.

Composto	Δ (Å)	Δd (Å)
$(PANI)_xMoS_2$ molhado	20,25±0,05	14,1
$(PANI)_xMoS_2$ úmido	13,86±0,05	7,7
$(PANI)_xMoS_2$ seco	10,12±0,05	3,97
$(PDFA)_xMoS_2$ seco	10,06±0,05	3,91
$Li_x(H_2O)_yMoS_2$	12,20±0,05	6,05
2H-MoS ₂	12,294	-

A figura 3 mostra as representações esquemáticas para o encapsulamento da PANI protonada em 2H-MoS₂ na forma de monocamada (a) e duplacamada (b). Os átomos não estão representados em escala.

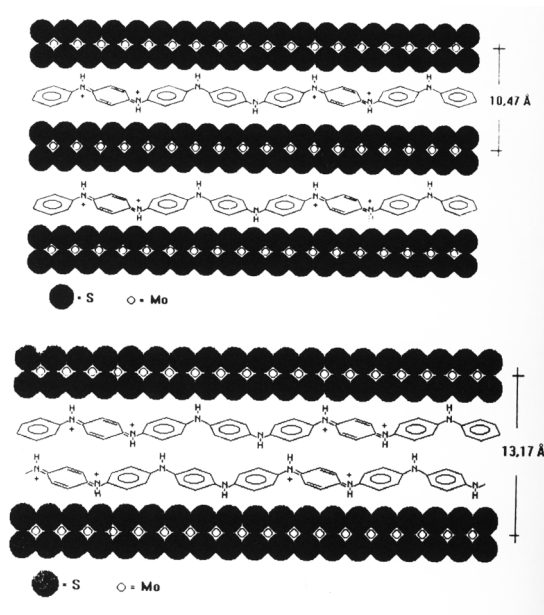


Figura 3. Representações esquemáticas para o encapsulamento da PANI em 2H-MoS₂ na forma de monocamada (a) e duplacamada (b).

A figura 4 apresenta os resultados das medidas de espectroscopia na região do infravermelho das fases: PANI protonada (a), $(PANI)_xMoS_2$ (b) e 2H-MoS₂ (c).

Verifica-se na figura 4 que picos característicos da PANI (a) são visíveis no nanocompósito $(PANI)_xMoS_2$ (b), além dos picos característicos da fase 2H-MoS₂ em 1634 e 1381 cm^{-1} . Os principais picos observados para a PANI antes do processo de encapsulamento são: 1580, 1497, 1380, 1304, 1245, 1170, 1114, 1142 e 827 cm^{-1} em boa concordância com os valores de 1572, 1500, 1374, 1305, 1255, 1180, 1140 e 802 cm^{-1} obtidos para a PANI sintetizada em $pH >$ que 3²⁰. Picos na PANI no nanocompósito se apresentam bastante reduzidos principalmente pelo fato da baixa diluição da PANI na matriz hospedeira. Outra observação importante é que alguns picos da PANI diminuem de intensidade e são parcialmente deslocados enquanto outros aumentam de intensidade. Isto se deve provavelmente pela orientação das moléculas nas lacunas de van der Waals e pela liberdade limitada de movimentação de grupos funcionais do polímero encapsulado. Os picos da PANI observados após o

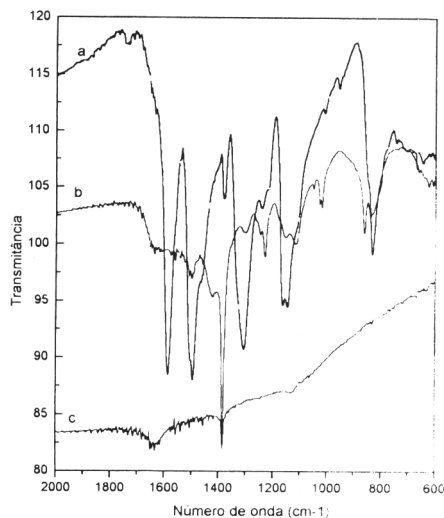


Figura 4. Medidas de espectrometria no infravermelho das fases: PANI (a), $(\text{PANI})_x\text{MoS}_2$ (b) e 2H-MoS_2 (c).

processo de encapsulamento são: 1499, 1420, 1387, 1300, 1241, 1226, 1148, 1114, 1047, 861 e 830 cm^{-1} , respectivamente^{21,22}.

Nanocompósitos derivados do 1T-TiS₂

Para o caso dos derivados do 1T-TiS₂, as determinações estequiométricas dos compostos não foram possíveis devido a dificuldade de separação do excesso de polímero da fase encapsulada e provável obtenção de materiais mistos com composições complexas semelhantes a aquelas observadas para o encapsulamento do poli (óxido de etileno) em 1T-TiS₂⁴, utilizando N-metilformamida como solvente.

A figura 5 apresenta os difratogramas de raios-X do composto $(\text{PDFA})_x\text{TiS}_2$ submetidos ao ultra-som por 1 hora (a), $(\text{PDFA})_x\text{TiS}_2$, 3 horas (b) e seco à 65°C por 5 horas (c).

Observou-se a presença de um intermediário no processo de encapsulamento da PDFA em 1T-TiS₂ em função do tempo de exposição ao ultra-som. Efeito idêntico foi observado no processo de secagem em estufa a 65°C por 5 horas da fase submetida ao ultra-som por 3 horas.

A figura 6 apresenta os difratogramas de raios-X dos

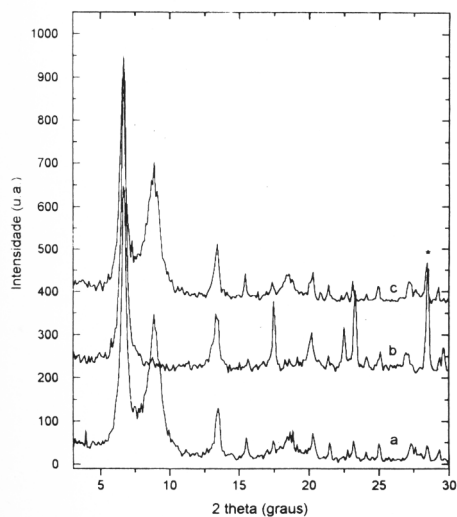


Figura 5. Difratogramas de raios-X dos compostos $(\text{PDFA})_x\text{TiS}_2$ submetido ao ultra-som por 1 hora (a), $(\text{PDFA})_x\text{TiS}_2$, por 3 horas (b) e seco à 65°C por 5 horas (c). A reflexão anotada com um asterisco representa a reflexão do silício utilizado como padrão de calibração interno.

compostos 1T-TiS₂ (a) e $\text{Li}_x(\text{DMF})_y\text{TiS}_2$ (b), possíveis contaminantes das fases apresentadas na figura 5.

O nível de contaminação é bastante pequeno, sendo observados porém pequenos picos no difratograma de raios-X em $2\theta=10,1$ e $26,7$, não indexáveis na fase 1T-TiS₂. Apesar da pequena contaminação, os parâmetros de rede do 1T-TiS₂ são coincidentes com a literatura. Outro fato observado é a liberação de gás sulfídrico durante a exposição do material por longos períodos ao ar. Apesar da exposição prolongada não foram observadas alterações nos difratogramas de raios-X.

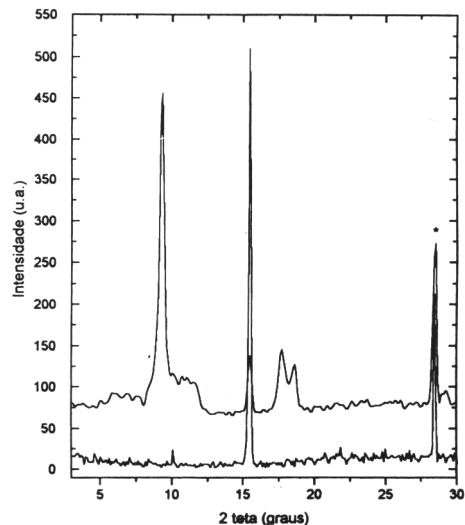


Figura 6. Difratogramas de raios-X dos compostos 1T-TiS₂ (a) e $\text{Li}_x(\text{DMF})_y\text{TiS}_2$ (b), possíveis contaminantes das fases apresentadas na figura 5.

A tabela 2 apresenta os valores dos espaçamentos interplanares “d” e variações dos espaçamentos interplanares “ Δd ”, obtidos para os nanocompósitos $(\text{PANI})_x\text{TiS}_2$, $(\text{PDFA})_x\text{TiS}_2$ e compostos $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TiS}_2$, $\text{Li}_x(\text{DMF})_y\text{TiS}_2$ e 1T-TiS₂ (US = tratamento com ultra-som).

Tabela 2. Valores dos espaçamentos interplanares “d” e variações dos espaçamentos interplanares “ Δd ” para os nanocompósitos $(\text{PANI})_x\text{TiS}_2$, $(\text{PDFA})_x\text{TiS}_2$ e compostos $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TiS}_2$, $\text{Li}_x(\text{DMF})_y\text{TiS}_2$ e 1T-TiS₂.

Composto	d(Å)	Δd (Å)
$(\text{PDFA})_x\text{TiS}_2$ - US 3h.	$13,22\pm 0,05$	7,51
$(\text{PDFA})_x\text{TiS}_2$ - US 1h.	$10,52\pm 0,05$	4,82
$(\text{PANI})_x\text{TiS}_2$ - US 3h.	$13,17\pm 0,05$	7,46
$(\text{PANI})_x\text{TiS}_2$ - US 1h.	$10,47\pm 0,05$	4,76
$\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{TiS}_2$	$11,53\pm 0,05$	5,82
1T-TiS ₂	5,71	-
$\text{Li}_x(\text{DMF})_y\text{TiS}_2$	$9,52\pm 0,05$	3,82

US = Ultra-som

CONCLUSÕES

Medidas de difratometria de raios-X e espectroscopia na região do infra-vermelho demonstram claramente que novos compostos foram obtidos a partir do processo de encapsulamento de polímeros condutores em dissulfetos de molibdênio e titânio.

Durante o processo de secagem dos nanocompósitos derivados do 2H-MoS₂ foram observados intermediários, através de difratometria de raios-X. Na amostra com excesso de água, a fase com espaçamento interplanar de $20,2\text{Å}$ pode ser atribuída

ao polímero encapsulado na forma de dupla camada com respectiva dupla camada de água de hidratação ($5,9 + 6 + 8 = 19,9\text{Å}$). Na amostra úmida, a fase com espaçamento interplanar de $13,9\text{Å}$ pode ser atribuída ao polímero encapsulado na forma de duplacamada e desidratado ($5,9 + 8 = 13,9\text{Å}$). Ambas as fases com os anéis aromáticos paralelamente às lamelas. No material seco o encapsulamento das moléculas do polímero ocorre na forma de monocamada com os anéis aromáticos posicionados paralelamente às lamelas (variação do parâmetro de rede basal próximo a 4Å).

Há ainda a possibilidade de que o polímero seja encapsulado na forma de monocamada com vários graus de hidratação. A secagem eliminaria as águas de hidratação fazendo com que no final do processo o polímero se encontrasse completamente desidratado na forma de monocamada, paralelamente as lamelas.

Apesar de vários tipos de polianilinas (protonadas, deprotonadas, dopadas com íons sulfato ou com ácido benzóico) terem sido encapsuladas, todas produziram materiais com o mesmo espaçamento interplanar. Este efeito demonstra que a dopagem produz alterações estruturais não detectáveis por difratometria de raios-X.

Resultados preliminares de condutividade em filmes preparados sobre placas de vidro neutro demonstraram que os materiais possuem condutividades da ordem de 10 S/cm , portanto da ordem de grandeza encontrada em filmes de polímeros puros.

Para o caso do 1T-TiS_2 foram observados dois compostos com expansões interplanares de aproximadamente $4,8\text{Å}$ e $7,5\text{Å}$, independente do polímero encapsulado. Apesar do valor de $4,8\text{Å}$ ser um pouco maior que o valor esperado para o encapsulamento em monocamada (4Å) este parece ser o caso. Para o valor da expansão interplanar de $7,5\text{Å}$ existem duas explicações possíveis: primeira no encapsulamento em dupla camada e segundo, na solvatação do polímero intercalado em monocamada com N-N-dimetilformamida ($4,0 + 3,8$ (solvatação) = $7,8\text{Å}$). Baseado na observação de que o material submetido ao ultra-som por 1 hora contém os dois compostos e por 3 horas contém somente a fase de $7,5\text{Å}$, a segunda hipótese parece ser a mais provável. A segunda hipótese é também reforçada baseado no fato de que a fase com $7,5\text{Å}$ tende a desaparecer quando o material é secado em estufa a 65°C por 5 horas, gerando a fase com $4,8\text{Å}$ (figura 5 (c)).

Para o caso dos compostos derivados do 2H-MoS_2 , o pH da solução deverá ser corrigido para valores de acidez baixa (próximo a 6) enquanto o processo de encapsulamento dos polímeros em TiS_2 , o pH deve ser mantido fortemente básico.

Com a exposição dos compostos encapsulados derivados do 2H-MoS_2 , ao ar ou cerca de 10 dias em contacto com a solução do polímero/suspensão de monolamelas, não houve qualquer tipo de decomposição, comprovado por difratometria de raios-X. O mesmo não acontece com os derivados do 1T-TiS_2 , os quais sofrem um processo de decomposição e respectivo desaparecimento das reflexões basais, observado por difratometria de raios-X. O mesmo processo de decomposição foi observado nas suspensões aquosas das monolamelas, mesmo em solução básica.

Estudos termogravimétricos estão em curso de forma a observar o efeito da estabilização das matrizes hospedeiras (meta-estável como é o caso do 1T-MoS_2) e temperatura de decomposição do nanocompósito em diferentes atmosferas, após o processo de encapsulamento. Estudos eletroquímicos preliminares demonstraram que filmes dos nanocompósitos preparados sobre chapas de platina, apresentaram processos de redução e oxidação semelhantes aos polímeros isolados.

REFERÊNCIAS

1. Divigalpitiya, W. M. R.; Frindt, R. F.; Morrison, S. R.; *J. Mat. Res.* **1991**, *6*, 1103.
2. Bissessur, R.; Kanatzidis, M. G.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1584.
3. Bissessur, R.; DeGroot, D. C.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R.; Kanatzidis, M. G.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 687.
4. Lemmon, J. P.; Lerner, M. M.; *Solid. Stat. Commun.* **1995**, *7*, 533.
5. Divigalpitiya, W. M. R.; Frindt, R. F.; Morrison, S. R.; *Science* **1989**, *246*, 369.
6. Yang, D.; Frindt, R. F.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *244*, 355.
7. Gee, M. A.; Frindt, R. F.; Joensen, P.; Morrison, S. R.; *Mat. Res. Bull.* **1986**, *21*, 543.
8. Gentilmente cedido pelo Dr. Karsten Sollmann do Departamento de Química da Universidade Técnica de Berlim - Alemanha.
9. McKelvy, M. J.; Glausinger, W. S.; *Mat. Res. Bull.* **1986**, *21*, 835.
10. Dines, M. B.; *Mat. Res. Bull.* **1975**, *10*, 287.
11. Yang, D.; Sandoval, S. J.; Divigalpitiya, W. M. R.; Irwin, J. C.; Frindt, R. F.; *Phys. Rev. B.* **1991**, *43*, 12053.
12. Wypych, F.; Schöllhorn, R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, *19*, 1386.
13. Wypych, F.; Sollmann, K.; Schöllhorn, R.; *Mat. Res. Bull.* **1992**, *27*, 545.
14. Wypych, F.; Tsunoda, M.; *Quím. Nova* **1993**, *16*, 543.
15. Wypych, F.; Tsunoda, M.; *Quím. Nova* **1994**, *17*, 9.
16. Kanatzidis, M. G.; Bissessur, R.; DeGroot, D. C.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R.; *Chem. Mat.* **1993**, *5*, 595.
17. Chiang, J. C.; MacDiarmid, A. G.; *Synt. Met.* **1986**, *13*, 193.
18. MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F.; Epstein, A. J.; *Synt. Met.* **1987**, *18*, 285.
19. Jellinek, F.; *Inorganic Sulphur Chemistry* (Ed. Nickless, G.), Elsevier, Amsterdam, 1968.
20. Ping, Z.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 3063.
21. Furukawa, Y.; Ueda, F.; Hyodo, Y.; Harada, I.; Nakajima, T.; Kawagoe, T.; *Macromol.* **1988**, *21*, 1297.