

UCH-FC  
DOC-CA  
B431  
C.L

INTERCALACIÓN DE COMPUESTOS DADORES DE ELECTRONES EN  
DISULFURO DE MOLIBDENO

Tesis  
Entregada a la  
Universidad de Chile  
en cumplimiento parcial de los requisitos  
para optar al grado de  
Doctor en Ciencias con mención en Química

Facultad de Ciencias  
por  
Eglantina Javiera Benavente Espinosa

Agosto, 1997

Director de Tesis: Dr. Guillermo González Moraga.



**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**

**INFORME DE APROBACIÓN**  
**TESIS DE DOCTORADO**

Se informa a la Comisión de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato

**EGLANTINA JAVIERA BENAVENTE ESPINOSA**

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la tesis como requisito de tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Química, en el exámen de Defensa de Tesis rendido el día 23 de Mayo de 1997.

Director de Tesis.

Dr. Guillermo González Moraga.

1-0-17-0-7

Comisión de Evaluación de Tesis.

Dr. Fernando Casteñada Maggiona

*[Handwritten signature]*

Dr. Jaime Retuert de la Torre

*[Handwritten signature]*

Dr. Juan Costamagna Martra

*[Handwritten signature]*

Dr. Alejandro Toro Labbé

*[Handwritten signature]*

Dr. Jaime Llanos Silva

Jaime Llanos S.



**Dedico esta tesis a Raúl, a mis hijos y a mis padres.**

## **AGRADECIMIENTOS.**

Deseo expresar mis sinceros agradecimientos al Dr. Guillermo González, Director de Tesis, por su constante apoyo en el desarrollo de la tesis y valiosa cooperación en la discusión de los resultados.

También agradezco a los profesores y a mis compañeros que forman parte del Laboratorio de Síntesis Inorgánica y Electroquímica, en especial a la Profesora Maria Angélica Santa Ana por la realización de los estudios de las propiedades eléctricas de los sistemas.

De manera muy especial deseo manifestar mis agradecimientos al Dr. Oscar Wittke y al Sr. Jose Ampuero del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, por su amable colaboración y las facilidades otorgadas para utilizar el equipo de Difracción de Rayos X, el cual ha sido fundamental en el desarrollo de la tesis.

Además deseo agradecer al Dr. Jose Pedro Donoso del Instituto de Físico-Química de Sao Carlos en la Universidad de Sao Paulo, Brasil, por su cooperación en los estudios realizados de Resonancia Magnética Nuclear.

También deseo agradecer a los profesores que formaron parte de la comisión de tesis, por sus acertadas sugerencias aportadas en la discusión de los resultados de este trabajo.

A Conicyt, quien financió mis estudios de Doctorado en el período 1992-1995, y a Fondecyt por el Proyecto de Tesis N° 2930012 en el período 1993-1995. También agradezco al Departamento de Postgrado y Postítulo de la Universidad de Chile a través del Proyecto N° 77 en 1993 para financiamiento de tesis de estudiantes. Al Proyecto C12510 de la Fundación Andes y al Proyecto CI1-CT93-0330 de la Unión Comunitaria Europea.

Finalmente deseo agradecer a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile por las facilidades otorgadas durante la realización de este trabajo.

## INDICE DE MATERIAS.

### RESUMEN

<b>1</b>	<b>CAPÍTULO 1 QUÍMICA DE INTERCALACIÓN DE SÓLIDOS INORGÁNICOS.</b>	
1.1	Compuestos de inclusión	1
1.2	Compuestos de intercalación	4
1.3	Síntesis de los compuestos de intercalación	6
1.4	Matrices laminares	7
1.4.1	Oxicloruros de metales de transición	8
1.4.2	Tiofosfatos metálicos	9
1.4.3	Oxidos de metales de transición	9
1.4.4	Fosfatos de metales de transición	10
1.4.5	Grafito	11
1.4.6	Arcillas	12
1.4.7	Calcogenuros de metales de transición	13
1.5	Nanocompositos orgánico-inorgánico.	16
1.6	Referencias	19

<b>2</b>	<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>INTERCALACIÓN DE AMINAS Y AMIDUROS DE LITIO EN DISULFURO DE MOLIBDENO</b>	
2.1	Introducción.		21
2.1.1	Intercalación de compuestos de nitrógeno		21
2.1.2	Amiduros de litio		25
2.2	Materiales y métodos		27
2.2.1	Síntesis de n-butillitio como agente metalante		27
2.2.2	Purificación de aminas		28
2.2.3	Síntesis de amiduros de litio		28
2.2.4	Síntesis de la matriz litiada		29
2.2.5	Síntesis de la matriz exfoliada		30
2.2.6	Síntesis de la matriz defoliada		30
2.2.7	Síntesis de los compuestos de intercalación de aminas		30
2.2.8	Síntesis de los compuestos de intercalación de amiduros de litio		31
2.3	Técnicas instrumentales empleadas		31
2.3.1	Microanálisis elemental		31
2.3.2	Difracción de rayos X		32
2.3.3	Análisis térmico diferencial y termogravimétrico		32
2.3.4	Microscopía electrónica de barrido		32
2.3.5	Espectroscopía de RMN $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ .		33
2.3.6	Espectroscopia de impedancia compleja. Medidas de conductividad		33
2.4	Caracterización de productos.		33
2.4.1	Caracterización de los amiduros de litio por espectroscopías $^1\text{H}$ -RMN y $^{13}\text{C}$ -RMN		33
2.5	Caracterización de los compuestos de intercalación de las aminas y amiduros		35
2.5.1	Estudio por difracción de rayos X		35
2.5.2	Absorción atómica y microanálisis elemental		40

2.5.3	Microscopía electrónica de barrido	41
2.5.4	Análisis termodiferencial y termogravimétrico	43
2.5.5	Medidas de conductividad	44
2.6	Discusión	46
2.7	Referencias	59

**3            CAPÍTULO 3            INTERCALACIÓN DE LOS POLÍMEROS  
POLIOXIETILENO Y POLIACRILONITRILLO  
EN DISULFURO DE MOLIBDENO.**

3.1	Introducción	61
3.2	Materiales y métodos	66
3.2.1	Síntesis de los compuestos de intercalación con polioxietileno	66
3.2.2	Síntesis de los compuestos de intercalación con poliacrilonitrilo	68
3.3	Técnicas instrumentales empleadas	69
3.3.1	Espectroscopía FT-IR	69
3.3.2	Espectroscopía de RMN de $^7\text{Li}$	70
3.3.3	Medidas de conductividad y coeficiente de difusión químicos.	70
3.4	Caracterización de los compuestos de intercalación con polioxietileno	70
3.4.1	Análisis de difracción de rayos-X	71
3.4.2	Microscopía electrónica de barrido	73
3.4.3	Estudio IR de los compuestos intercalados con polioxietileno	75
3.4.4	Análisis termodiferencial y termogravimétrico	79
3.4.5	Medidas de coeficiente de difusión	85
3.4.6	Conductividades eléctricas	91
3.4.7	Estudios de $^7\text{Li}$ -RMN	92
3.5	Caracterización de los compuestos de intercalación con poliacrilonitrilo	98
3.5.1	Estudio por difracción de rayos-X	98

3.5.2	Microscopía electrónica de barrido	100
3.5.3	Análisis termodiferencial y termogravimétrico	101
3.5.4	Estudio IR	103
3.5.5	Medidas de conductividad y coeficiente de difusión	104
3.6	Discusión	107
3.7	Referencias	113
<b>4</b>	<b>CAPÍTULO 4      INTERCALACIÓN DE LOS COMPUESTOS ESTIRENO Y FERROCENO EN DISULFURO DE MOLIBDENO.</b>	
4.1	Introducción	117
4.2	Materiales y métodos	121
4.2.1	Síntesis de los compuestos de intercalación con estireno	121
4.2.2	Síntesis de los compuestos de intercalación con ferroceno	122
4.3	Técnicas instrumentales empleadas	123
4.3.1	Voltametría cíclica	123
4.4	Caracterización de los compuestos de intercalación con estireno	123
4.4.1	Difracción de rayos X	124
4.4.2	Microscopía electrónica de barrido	125
4.4.3	Análisis termodiferencial y termogravimétrico	126
4.5	Caracterización de los compuestos de intercalación con ferroceno	127
4.5.1	Difracción de rayos X	127
4.5.2	Microscopía electrónica de barrido	129
4.5.3	Estudios de voltametría cíclica	129
4.6	Discusión	131
4.7	Referencias.	134



**5            CAPÍTULO 5            DISCUSIÓN GENERAL Y CONCLUSIONES.  
CONTRIBUCIONES A LA QUÍMICA DE  
INTERCALACIÓN DEL SULFURO DE  
MOLIBDENO.**

5.1	Síntesis y mecanismos de intercalación	135
5.1.1	Intercalación asistida por microondas	135
5.1.2	Procedimientos de síntesis. Activación de la matriz.	138
5.1.3	Mecanismos de intercalación	140
5.2	Comportamiento de las especies huésped en los espacios interlaminares	142
5.2.1	Conductividad eléctrica	143
5.2.2	Difusión de litio	145
5.2.3	Relación tamaño del huésped-distancia interlaminar	147
5.3	Conclusiones	149
5.4	Referencias	151

**ANEXOS**

1	Determinación de la cantidad de litio	152
2	Descripción del método de aplicación de microondas	153
3	Espectroscopía de impedancia compleja. Fundamentos básicos.	155
4	Método de relajación galvanostática.	157
5	Coefficiente de difusión.	158
6	Tablas.	159

## LISTA DE TABLAS.

Tabla 1.1	Ejemplos de matrices y especies huésped en diferentes tipos de compuestos de inclusión	2
Tabla 1.2	Tipos de redes	3
Tabla 1.3	Dicalcogenuros de metales de transición de estructura laminar	13
Tabla 1.4	Nanocompositos descritos en este trabajo	18
Tabla 2.1	Desplazamientos $^{13}\text{C}$ -RMN ( $\delta/\text{ppm}$ ) del carbono $\alpha$ al nitrógeno de las aminas secundarias y amiduros de litio en THF	34
Tabla 2.2	Difractogramas de muestras policristalinas de los productos de intercalación de las aminas y amiduros de litio en $\text{MoS}_2$	39
Tabla 2.3	Intercalación de aminas y amiduros de litio en $\text{MoS}_2$	40
Tabla 2.4	Conductividades eléctrica a temperatura ambiente de los productos de intercalación de aminas y amiduros de litio en $\text{MoS}_2$	45
Tabla 2.5	Parámetros geométricos y tasas de intercalaciones máximas calculadas a partir del modelo molecular de aminas y amiduros de litio para su intercalación en sulfuro de molibdeno	50
Tabla 2.6	Datos experimentales de tasas de intercalación y distancias interlaminares de aminas y amiduros de litio y las tasas de intercalación experimentales y calculadas considerando contracción del huésped.	54
Tabla 3.1	Caracterización de los compuestos de intercalación con polioxi-etileno	71
Tabla 3.2	Asignaciones de bandas de IR en compuestos con POE ( $1500\text{-}500\text{cm}^{-1}$ )	76

Tabla 3.3	Análisis térmico de compuestos de intercalación de POE en MoS <sub>2</sub>	81
Tabla 3.4	Conductividades eléctricas y distancias interlaminares de MoS <sub>2</sub> y de los nanocompositos con POE	91
Tabla 3.5	Intercalación de PAN en MoS <sub>2</sub>	98
Tabla 3.6	Conductividades eléctrica y coeficiente de difusión a temperatura ambiente del producto intercalado con PAN	105
Tabla 4.1	Análisis elemental del compuesto de intercalación de estireno en MoS <sub>2</sub>	124
Tabla 4.2	Análisis elemental del compuesto de intercalación de ferroceno en MoS <sub>2</sub>	127
Tabla 4.3	Distancias interlaminares de los productos de intercalación en Li <sub>x</sub> MoS <sub>2</sub>	131
Tabla 5.1	Procedimientos utilizados en la obtención de los productos	139

## LISTA DE FIGURAS.

Figura 1.1	Distribución de las regiones interlaminares en el proceso de intercalación.	5
Figura 1.2	Representación esquemática del cobaltoceno intercalado en FeOCl	8
Figura 1.3	Estructura de $MPS_3$ (M=Mg, V, Mn, Fe, Co, Ni, Pd y Cd)	9
Figura 1.4	Estructuras de $MoO_3$ (a) y $V_2O_5$ (b)	10
Figura 1.5	Estructura de $[\alpha-Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O]$	11
Figura 1.6	Estructura laminar del grafito	12
Figura 1.7	Esquema de la estructura de la kaolinita	12
Figura 1.8	Interacciones de orbitales metal-calcogenuro	14
Figura 1.9	Estructura laminar del $MoS_2$ (a), coordinación octaédrica (b) y trigonal plana (c)	15
Figura 2.1	Intercalación de aminas en la matriz $TaS_2$	22
Figura 2.2	Estructuras de amiduros de litio	26
Figura 2.3	Comparación de los espectros de C-RMN en THF. Dietilamina (a) y dietilamiduro (b)	35
Figura 2.4.1	Difractogramas de rayos X. Matriz (a) y matriz exfoliada (b)	36
Figura 2.4.2	Difractogramas de rayos X de compuestos de intercalación con aminas: Dietilamina (i), dibutilamina (ii), dipentilamina (iii), dicitclohexilamina (iv) y n-isopropilciclohexilamina (v)	37
Figura 2.4.3	Difractogramas de rayos X de compuestos de intercalación con amiduros de litio: Dietilamiduro de litio (i), dibutilamiduro de litio (ii), dipentilamiduro de litio (iii), dicitclohexilamiduro de litio (iv) y n-isopropilciclohexilamiduro de litio (v)	38

Figura 2.5.1	Fotomicrograffas de compuestos laminares. MoS <sub>2</sub> exfoliado .	41
Figura 2.5.2	Fotomicrograffas del compuesto de intercalación con dietilamina (a) y dipentilamiduro de litio en MoS <sub>2</sub> (b)	42
Figura 2.6	TG y DTA de los productos de intercalación en MoS <sub>2</sub> de: dipentilamina (a) y dipentilamiduro (b)	44
Figura 2.7	Relación entre el número de C del huésped y la distancia interlaminares en los productos de la intercalación de aminas y amiduros de litio en la matriz MoS <sub>2</sub>	46
Figura 2.8	Esquema de orientación de la molécula de amina entre las laminas de MoS <sub>2</sub>	47
Figura 2.9	Modelo molecular considerando radios van der Waals para la dibutilamina	48
Figura 2.10	Modelo de dibutilamiduro de litio	48
Figura 2.11	Estructura hexagonal y valores de distancias en Å para el MoS <sub>2</sub>	49
Figura 2.12	Incremento de las distancias interlaminares experimentales v/s calculadas en las aminas	51
Figura 2.13	Tasas de intercalación experimentales v/s calculadas en las aminas	53
Figura 2.14	Incremento de las distancias interlaminares experimentales v/s calculadas en los amiduros de litio	54
Figura 2.15	Tasas de intercalación experimentales v/s calculadas en los amiduros de litio	55
Figura 2.16	Fotomicrograffas TEM de los compuesto de MoS <sub>2</sub> intercalado con dietilamina (a) y dipentilamina (b).	58
Figura 3.1	Representación estructural de arcilla y los iones metálicos ubicados en los espacios interlaminares	63
Figura 3.2	Intercalación de polieteres en óxidos laminares	64
Figura 3.3	Difractogramas de Li <sub>0,1</sub> MoS <sub>2</sub> (POE) <sub>1,0</sub> (a), Li <sub>0,1</sub> MoS <sub>2</sub> (POE) <sub>0,5</sub> (b) y Li <sub>0,6</sub> MoS <sub>2</sub> (POE) <sub>1,0</sub> (c)	72
Figura 3.4	Fotomicrograffas de Li <sub>0,1</sub> MoS <sub>2</sub> (POE) <sub>1,0</sub> (a), Li <sub>0,1</sub> MoS <sub>2</sub> (POE) <sub>0,5</sub> (b)	74

Figura 3.5	Espectroscopía IR para los compuestos; POE puro (a) $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$ (b), $\text{Li}_{0.6}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$ (c) y $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$ (d)	77
Figura 3.6	TG y DTA del polímero puro.	83
Figura 3.7	TG y DTA de $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$	83
Figura 3.8	TG y DTA de $\text{Li}_{0.6}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$	84
Figura 3.9	TG y DTA de $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$	84
Figura 3.10	Influencia de la concentración de litio sobre los coeficientes de difusión (a) $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$ y (b) $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$	87
Figura 3.11	Gráfico de Arrhenius para la difusión de litio en $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$ , $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$ y $\text{Li}_x\text{MoS}_2$	88
Figura 3.12	Influencia de la concentración de litio en las entropías de activación para la difusión de litio en los nanocompositos $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$ , $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$ y $\text{Li}_x\text{MoS}_2$	89
Figura 3.13	Influencia de la concentración de litio en las entalpías de activación en la difusión de litio en los nanocompositos $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$ , $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$ y $\text{Li}_x\text{MoS}_2$ .	90
Figura 3.14	Dependencia de la temperatura con el ancho de línea de $^7\text{Li}$ en $\text{Li}_x\text{MoS}_2$ ( $x= 0,22$ y $0,66$ ) y $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$ y $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$ .	93
Figura 3.15	Desacoplamiento $^7\text{Li}$ - $^1\text{H}$ en $\text{Li}_x\text{MoS}_2$ ( $x= 0,22$ y $0,66$ ) y $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$ y $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$ .	95
Figura 3.16	Dependencia de la temperatura de $^7\text{Li}$ "spin-lattice" en $T_1$ de $\text{Li}_x\text{MoS}_2$ ( $x= 0,22$ y $0,66$ ) y $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$ y $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$ .	96
Figura 3.17	Tiempos de relajación $^1\text{H}$ espin-red de $\text{Li}_x\text{MoS}_2$ ( $x= 0,22$ y $0,66$ ) y $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$ y $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$ .	97
Figura 3.18	Difractogramas de $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{PAN})_1$ microondas (a) y $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{PAN})_1$ agitación (b).	99
Figura 3.19	Fotomicrografía del nanocomposito $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{PAN})_1$ .	100
Figura 3.20	TG y DTA de Poliacrilonitrilo puro (a) y $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{PAN})_1$ (b).	102

Figura 3.21	Espectro IR. Poliacrilonitrilo puro (a) y poliacrilonitrilo intercalado en la matriz (b)	104
Figura 3.22	Gráfico de Arrhenius para la difusión de litio en $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{PAN})_1$ con $x=0.2, 0.4, 0.6$ y $0.8$	106
Figura 3.23	Modelo molecular del oligómero $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n$	108
Figura 3.24	Representación esquemática de las tres fases de compuestos de $\text{MoS}_2$ intercalados con POE	109
Figura 3.25	Representación esquemática del compuesto de $\text{MoS}_2$ intercalado con PAN.	110
Figura 4.1	Intercalación de metallocenos en $\text{TaS}_2$	117
Figura 4.2	Representación esquemática de la organización estructural de $[\text{Co}_6\text{S}_8(\text{PR}_3)_n]_x\text{MoS}_2$	120
Figura 4.3	Difractograma del compuesto $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)_{0.17}$	124
Figura 4.4	Fotomicrografía del compuesto de $\text{MoS}_2$ intercalado con estireno	125
Figura 4.5	TG y DTA de $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)_{0.17}$	126
Figura 4.6	Difractograma del compuesto $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe})_{0.15}$	128
Figura 4.7	Fotomicrografía del compuesto de $\text{MoS}_2$ intercalado con ferroceno.	129
Figura 4.8	Voltamogramas cíclicos de ferroceno en diclorometano (a) y del compuesto $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe})_{0.15}$	130
Figura 5.1	Dependencia del grado de intercalación de litio en el tiempo de reacción para el método térmico convencional (a) y para el método de activación de microondas.	136
Figura 5.3	Efecto de la temperatura en la conductividad eléctrica de los nanocompositos $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$ , $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$ y $\text{Li}_x\text{MoS}_2$ .	144

## RESUMEN

El objetivo principal de esta tesis ha sido el desarrollo de la química de intercalación de sulfuro de molibdeno a través de la búsqueda de métodos que permitan vencer la inercia de la matriz frente a la intercalación de diferentes especies químicas.

Específicamente se estudió la intercalación de tres grupos de huéspedes: aminas secundarias y sus correspondientes amiduros de litio; las especies poliméricas poli(oxietileno) POE y poliacrilonitrilo PAN; y, finalmente, las especies orgánica y organometálica estireno y ferroceno respectivamente.

Los procedimientos utilizados en la obtención de los nanocompositos orgánico-inorgánicos mencionados se pueden clasificar, de acuerdo a la forma de activar la matriz, en dos grupos. Uno, en que la activación se logra por un proceso de exfoliación en medio acuoso y, el otro, un método nuevo desarrollado en el marco de este trabajo, en que la activación de la matriz se alcanza por una metalación reductiva de la misma en un medio anhidro.

Se estudió la intercalación de las aminas secundarias dietilamina, dibutilamina, dipentilamina, dicitclohexilamina, diisopropilamina y N-isopropil-ciclohexilamina y sus correspondientes amiduros de litio,  $\text{LiNR}_2$ . Las aminas se intercalan por exfoliación de la matriz en medio acuoso, mientras que los amiduros se obtienen en un medio anhidro utilizando la matriz previamente defoliada. Los productos –con composiciones  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{HNR}_2)_y$  ( $y=0.2-0.4$ ) y  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{LiNR}_2)_y$  ( $y=0.19-0.39$ ) respectivamente, y que fueron caracterizados por análisis elemental, difracción de rayos X, y microscopía electrónica– son todos sólidos laminares policristalinos con distancias interlaminares



características. La comparación de esas distancias, así como también de las tasas de intercalación experimentales correspondientes, con los valores teóricos calculados utilizando modelos moleculares muestra que para estos compuestos el proceso de intercalación está asociado a una contracción del huésped que para las aminas estudiadas alcanza un 38%.

En la intercalación de POE, dependiendo del procedimiento utilizado para la reacción de intercalación, se logran separar tres fases. Los productos, caracterizados entre otros por análisis elemental, difracción de rayos X y análisis térmico, son todas fases puras de sólidos laminares policristalinos con distancias interlaminares características. Utilizando el método de exfoliación y regulando adecuadamente el pH del medio, se aíslan las especies  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$  con distancia interlaminar de  $16\text{\AA}$ , similar a otras informadas previamente, y  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$ , una fase nueva que tiene una distancia interlaminar de  $11.5\text{\AA}$ . Utilizando la litiación reductiva para la activación de la matriz, un método nuevo desarrollado en el marco de estas tesis, se obtiene una tercera fase de composición  $\text{Li}_{0.6}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$  con una distancia interlaminar de  $11.09\text{\AA}$ . La cantidad de litio en los compuestos puede ser variada coulométricamente. Los productos son conductores eléctricos mixtos, iónicos y electrónicos, con conductividades eléctricas y coeficientes de difusión de litio en general mayores que la matriz original. De acuerdo a estudios  $^7\text{Li-NMR}$ , la migración de litio en los espacios interlaminares está modulada por los movimientos segmentarios de las cadenas poliméricas. Con ayuda tanto de los resultados de estudios de la termodinámica de activación del ion litio en el proceso de difusión en  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$  ( $d=11.5\text{\AA}$ ,  $x=0.1-0.5$ ) y  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$  ( $d=16\text{\AA}$ ,  $x=0.15-0.6$ ) así como del cálculo de las distancias interlaminares teóricas de las distancias interlaminares y tasas de intercalación, se proponen estructuras para los nanocompuestos POE- $\text{MoS}_2$  sintetizados.

Utilizando el método de intercalación reductiva se logró también la intercalación de poliacrilonitrilo en  $\text{MoS}_2$ . El producto,  $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{PAN})_{1.0}$ , caracterizado por análisis elemental, difracción de rayos X, análisis térmico, y microscopía electrónica, es un sólido cristalino de naturaleza laminar. Las propiedades de transporte son, análogamente a los compuestos con POE, mejores que aquellas del  $\text{MoS}_2$  original. Este es el primer compuesto de intercalación conocido del poliacrilonitrilo.

El método de intercalación vía metalación reductiva de la matriz se probó además mediante la preparación de compuestos de intercalación de estireno y ferroceno que ya habían sido obtenidos por otros autores por el método de la exfoliación en medio acuoso. Los productos resultantes,  $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{estireno})_{0.17}$  y  $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{ferroceno})_{0.15}$  son, en lo que respecta a las tasas de intercalación, mejores que los obtenidos anteriormente.

La naturaleza de los intermediarios en los métodos de activación de la matriz  $\text{MoS}_2$  permiten asignar a los dos tipos de procedimientos utilizados sendos mecanismos de intercalación. En el caso de la exfoliación primaria un proceso de intercambio de agua o de grupos hidroxilo por el anfitrión que sería en general una base dura relativamente fuerte. En el caso de la metalación reductiva, el mecanismo estaría gobernado por una transferencia de carga anfitrión-huésped.

La intercalación en sulfuro de molibdeno es en general considerablemente mas lenta que la observada para otros sulfuros de metales de transición. Con el fin de evitar tiempos de reacción muy largos o condiciones muy drásticas que afectan tanto la pureza como la cristalinidad de los productos, se desarrolló un nuevo método en que con aplicación de microondas bajo condiciones de reacción suaves se logra aumentar la velocidad de los procesos de intercalación en aproximadamente dos ordenes de magnitud.

Considerando que los resultados descritos en esta tesis ofrecen un marco conceptual y experimental relevante para la preparación de un gran número de nanocompositos basados en la química de intercalación del  $\text{MoS}_2$ , ellos constituyen una contribución para el diseño de nuevos materiales aplicables en el desarrollo de dispositivos electrónicos y electroquímicos.

## ABSTRACT

The main goal of this dissertation has been the development of the intercalation chemistry of molybdenum sulfide by searching synthetical methods able to remove the typical inertness of this matrix towards the intercalation of different kinds of chemical species.

Specifically, the intercalation of three groups of guest species has been studied: Secondary amines and their corresponding lithium amides; the polymers poly(ethylene oxide), POE, and poly(acrylonitrile), PAN; and, finally, the organic and organometallic species styrene and ferrocene respectively.

Considering the activation mode of the matrix, the procedures used for the obtention of the organic-inorganic nanocomposites may be classified in two groups: One, in which the matrix activation occurs by an exfoliation process in an aqueous medium and, the other, a new method developed within the scope of this work, in which the matrix activation is reached by a reductive metallation of the host in a non-aqueous medium.

The intercalation of the following secondary amines diethylamine, dibutylamine, dipentylamine, dicyclohexylamine, diisopropylamine y N-isopropyl-cyclohexylamine as well as of their corresponding lithium amides,  $\text{LiNR}_2$ , was studied. Amines may be intercalated by exfoliation of the matrix in an aqueous medium, while the amide derivatives are obtained in an anhydrous medium using a previously defoliated matrix. The products –with composition  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{HNR}_2)_y$  ( $y=0.2-0.4$ ) y  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{LiNR}_2)_y$  ( $y=0.19-0.39$ ) respectively being characterized by elemental analysis, X-ray diffraction analysis, and electronic microscopy– were always polycrystalline layered solids with

characteristic interlayer distances. The comparison of these distances as well as of the corresponding experimental intercalation rates with the theoretical values calculated using molecular models shows that for these compounds the intercalation process is associated to a contraction of the guest species, which for the case of the studied amines is about 38%.

In the intercalation of POE, depending on the intercalation procedure, three different phases may be obtained. The products, characterized among others by elemental analysis, x-ray diffraction analysis, and thermal analysis, are always pure phases of crystalline layered solids with characteristic interlaminar distances. By using the exfoliation method and regulating adequately the reaction pH, the species  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$ , with a interlaminar distance of  $16\text{\AA}$ , similar to other informed previously and  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$ , a new phase having an interlaminar distances of  $11.5\text{\AA}$ , were isolated.

Using the reductive metallation for activating the matrix, a new method developed within the scope of this thesis, a third pure phase with a composition  $\text{Li}_{0.6}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$  with a interlaminar distance of  $11.09\text{\AA}$  may be obtained. Lithium content in all these compounds may be varied by coulometric methods. The products are mixed, electronic and ionic, conductors with conductivities and lithium diffusion coefficients, in general, higher than those of the pristine matrix. According to  $^7\text{Li-NMR}$ , the lithium migration in the interlaminar spaces is modulated by the segmentary movements of the polymer chains. Using results from studies on the activation thermodynamics for lithium-ion migration in the diffusion process in the compounds  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$  ( $d=11.5\text{\AA}$ ,  $x=0.1-0.5$ ) y  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$  ( $d=16\text{\AA}$ ,  $x=0.15-0.6$ ), as well as the calculated interlaminar distances and intercalation rates, the structures for the synthesized PEO-MoS<sub>2</sub> nanocomposites is proposed.

By using the reductive metallation method the intercalation of poly(acrylonitrile) was also possible. The product,  $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{PAN})_{1.0}$ , characterized by elemental analysis, X-ray diffraction analysis, thermal analysis, and electron microscopy is a crystalline laminar solid. The transport properties, similarly to the PEO derivatives, are better than those for the pristine  $\text{MoS}_2$ . This product is indeed the first informed intercalation compound of polyacrylonitrile.

The intercalation method via reductive matrix metallation has proved to be also useful for the obtention of intercalation compounds of styrene and ferrocene which were still prepared previously by other authors by the exfoliation method in an aqueous medium. The products,  $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{styrene})_{0.17}$  and  $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{ferrocene})_{0.15}$  are concerning their intercalation rates better than the obtained previously.

The nature of the intermediate species in the observed  $\text{MoS}_2$  matrix activation methods permits to assign to each of them an intercalation mechanism. In the case of the exfoliation, a mechanism based on the exchange of water or hydroxy groups by the guests, which are in general relatively strong hard Lewis bases, should be preponderant. In the case of the reductive metallation, the mechanism should be mainly governed by guest-host charge transfer.

The intercalation of molybdenum sulfide is in general considerably slower than that observed for other transition metal sulfides. With the aim of avoiding both too large reaction times and very drastic reaction conditions which would affect the purity and the crystallinity of the products, a new method by application of microwave under soft conditions was developed by which an increase of about two magnitude order in the reaction rates is afforded.

Considering that the results described in this thesis constitute both a conceptual and an experimental frame for the preparation of a great number of nanocomposites

based on the intercalation chemistry of  $\text{MoS}_2$ , they are a contribution to the design of new materials potentially applicable to the development of electronic and electrochemical devices.

## **CAPÍTULO 1. QUÍMICA DE INTERCALACIÓN EN SÓLIDOS INORGÁNICOS.**

### **1.1 COMPUESTOS DE INCLUSIÓN.**

Los compuestos de inclusión constituyen una situación intermedia entre aquellas que se presentan en solución y en el estado sólido. Estos compuestos están constituidos fundamentalmente por una estructura cristalina rígida, propia del estado sólido que contiene cavidades o dominios en los que se albergan especies químicas dotadas de una relativamente alta movilidad, parecida a la del estado líquido. Estos son sistemas sólidos complejos que pueden ser descrito en términos de la inclusión de especies huésped en cavidades reticulares de un compuesto anfitrión o matriz[1]:

<b>COMPUESTO</b>	<b>+</b>	<b>ESPECIES</b>	<b>=</b>	<b>COMPUESTO DE INCLUSIÓN O</b>
<b>ANFITRIÓN O</b>		<b>HUÉSPED</b>		<b>COMPLEJO ANFITRIÓN-HUÉSPED</b>
<b>MATRIZ</b>				

Existen diversos tipos de compuestos de inclusión que se diferencian principalmente por el tipo de matriz que los conforman y los intersticios que contienen.( Tabla 1.1).

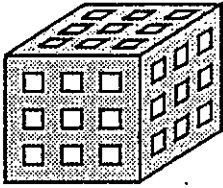
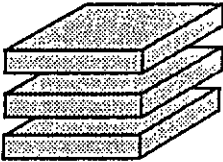
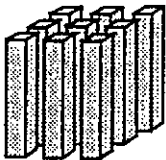


Tabla 1.1 Ejemplos de matrices y especies huésped en diferentes tipos de compuestos de inclusión.

Matriz	Fase móvil	Tipo de compuesto
Grafito	metales alcalinos, haluros, amoníaco	intercalación
Calcogenuros de metales de transición	metales alcalinos, aminas, especies organometálicas	intercalación
Zeolitas	gases, moléculas orgánicas, etc...	inclusión macromolecular
Beta-alúmina	iones metálicos	inserción
Espinelas	metales alcalinos	inserción
Ciclodextrinas	iones metálicos, sustancias orgánicas diversas.	inclusión monomolecular
Agua	gases nobles, hidrocarburos	clatratos
Tiourea	hidrocarburos, amina etc...	clatratos

Las especies huésped en esos compuestos tienen en general una movilidad diferente de aquellas imperantes en sólidos y líquidos normales. A menudo presentan también restricciones en sus grados de libertad traslacional[2,3]. Así por ejemplo, especies confinadas en canales y en espacios interlaminares constituyen fases mono y bidimensionales respectivamente. Sólidos mas estructurados pueden definir cavidades tridimensionales[4] Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Tipos de Redes.

<p>Sistemas tridimensional</p> 	<p>La red anfitriona contiene canales aislados desocupados, con restricciones en el tamaño de los huéspedes.</p>
<p>Sistemas bidimensionales</p> 	<p>La red anfitriona está formada por láminas, unidas entre si por interacciones van der Waals entre las capas, lo que permite la entrada de huéspedes en el espacio interlaminar.</p>
<p>Sistemas unidimensionales</p> 	<p>La red anfitriona presenta unidades del tipo cadena separados por espacios van der Waals, que presentan espacios de red vacíos.</p>

Especies químicas, que por su alta energía y/o gran reactividad no pueden existir en medios normales, pueden a menudo ser estabilizadas en espacios intersticiales de compuestos de inclusión. Situaciones de esa naturaleza parecen ser comunes en catálisis; por ejemplo, en sistemas catalíticos químicos o enzimáticos donde las reacciones ocurren en determinados intersticios del catalizador. La orientación molecular y la existencia de interacciones huésped-matriz específicas y

características de tales situaciones son muy favorables para la obtención de materiales con propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y electrónicas especiales[2,3].

## 1.2 COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN.

En este trabajo nos referiremos especialmente a la inclusión de diversas especies huésped en sólidos laminares, esto es a procesos de intercalación.

Las principales características de elementos que constituyen este tipo de productos son:

**Matriz.** Sólido laminar altamente anisotrópico. Láminas formadas por uniones químicas fuertes con alto grado de covalencia. Interacciones interlaminares débiles sujetas por fuerzas tipo van der Waals. Espacios interlaminares amplios aptos para la inclusión de otras especies.

**Fase móvil.** Especies moleculares, iónicas, o poliméricas alojadas en los espacios interlaminares de la matriz. Una de las características de esta fase es su dimensionalidad restringida. Ella constituye prácticamente un sistema bidimensional. La difusión de especies en el seno de esta fase es relativamente alta, una situación intermedia entre estados líquido y sólido. Magnitud y especificidad de las interacciones intermoleculares en el seno de esta fase están a menudo favorecidas por orientaciones preferenciales de las especies que la conforman.

La formación de compuestos de intercalación constituye a menudo un proceso topotáctico. Esto significa que el proceso de intercalación prácticamente no altera la estructura bidimensional de la matriz. Sólo se producen cambios en las distancias interlaminares. Tal intercambio, que a menudo es reversible, frecuentemente va acompañado de una transferencia de carga entre la matriz y el huésped[5].

Un aspecto importante en el proceso de intercalación es la forma como las especies huésped se van insertando en los espacios interlaminares. En muchos casos se ha observado la existencia de un proceso escalonado (staging) tal como el descrito por O'Hare[2] y reproducido en la Figura 1.1.

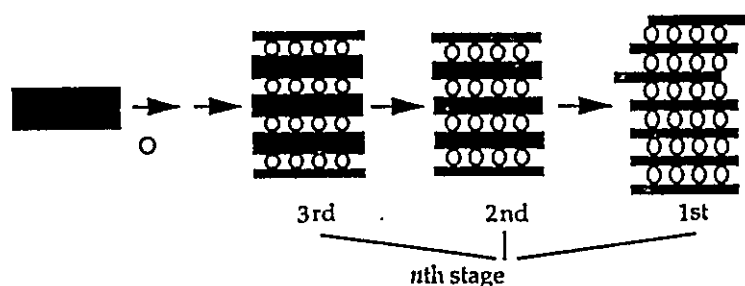


Figura 1.1 Distribución de las regiones interlaminares en el proceso de intercalación.

En el caso de la intercalación de metales alcalinos ello se observa en las curvas de carga ( potencial vs. composición ); cambios bruscos en el potencial denotan la existencia de mas de una fase. Al parecer existe una relación entre los equilibrios de fase y los cambios en el coeficiente de difusión por lo que el fenómeno de "staging" es importante desde el punto de vista de la utilización de estos materiales como electrodos. No está aún claro cuál es la relación que existe entre la naturaleza del anfitrión y huésped y la formación de diferentes fases en el proceso de

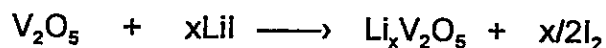
intercalación. Así por ejemplo, en la intercalación de la fase hidratada  $\{A_{x/2}^{n+}[MS_2]^{x-}(H_2O)_y\}$  ( $A^{n+}$  = ión alcalino, alcalino térreo, o de metal de transición;  $M = Ti, Nb$  o  $Ta$ ) se observan claramente 3 etapas, mientras que en la intercalación de litio en  $LiTiS_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) se observa una sola etapa[6].

El desarrollo de la química de intercalación, que en gran parte ha ocurrido en los últimos 20 años, ha estado motivado, por una parte, por su contribución al conocimiento de aspectos básicos en los campos de la física y de la química de sólidos y, por otra, por el desarrollo de materiales conductores. Gran parte del esfuerzo realizado en este campo se ha dedicado a la búsqueda de nuevos materiales; sin embargo existen aún algunos vacíos, tales como la química de intercalación del sulfuro de molibdeno, que impiden una visión lo suficientemente completa como para la aplicación de criterios claros que permitan el diseño de materiales con propiedades predeterminadas. El punto más importante a este respecto parecen ser los métodos de síntesis; así los materiales hasta ahora conocidos son solo aquellos cuya formación es relativamente fácil y directa. Para lograr una cierta capacidad de diseño de nuevos materiales hace falta disponer de nuevos métodos de preparación.

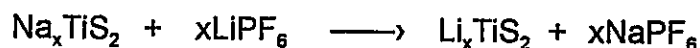
### 1.3 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN.

Los métodos de síntesis existentes para la preparación de compuestos de intercalación[7] son los siguientes:

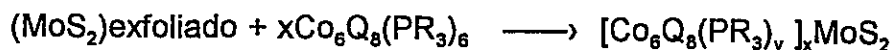
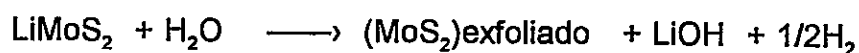
Reacción directa La especie huésped es insertada directamente en la matriz.



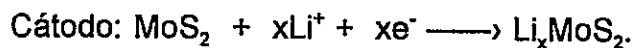
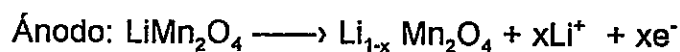
Intercambio iónico Se produce la formación de especies huéspedes iónicas vía una transferencia de carga.



Exfoliación Activación previa de la matriz por exfoliación.



Electrointercalación Se forma una celda electroquímica.



#### 1.4 MATRICES LAMINARES.

A continuación se mencionan las matrices laminares más utilizadas en los procesos de intercalación comentando sus características más relevantes.

### 1.4.1 OXICLORUROS DE METALES DE TRANSICIÓN.

Los oxihaluros metálicos del tipo  $\text{MOCl}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ti}, \text{V}$  y  $\text{Cr}$ ) y  $\text{InOX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  y  $\text{I}$ ), que presentan estructura ortorrómbica, como se ilustra para  $\text{FeOCl}$  en la Figura 1.2. Este tipo de compuestos permite la intercalación de metales alcalinos, compuestos orgánicos y organometálicos, entre ellos anilinas, piridinas y metalocenos[8]. Son en general sólidos paramagnéticos y semiconductores eléctricos. La intercalación de moléculas orgánicas y organometálicas en estos compuestos aumenta sustancialmente su conductividad eléctrica. Así, por ejemplo, el intercalado  $\text{FeOCl}(\text{piridina})_{0.33}$  presenta una conductividad de  $10^{-1} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , considerablemente más alta que la matriz no intercalada ( $10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )[9]

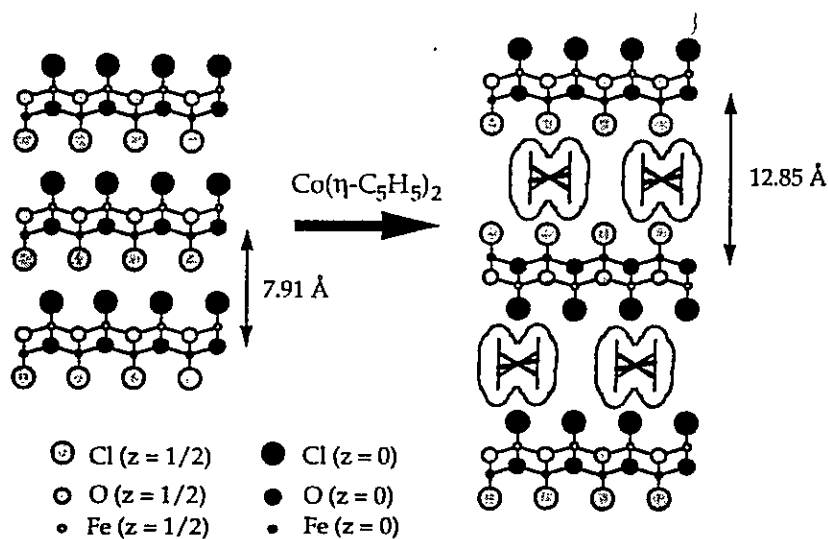


Figura 1.2 Representación esquemática del cobaltoceno intercalado en  $\text{FeOCl}$ .

### 1.4.2 TIOFOSFATOS METÁLICOS.

Compuestos del tipo  $MPS_3$  ( $M = \text{Mg, V, Mn, Fe, Co, Zn, Ni, Pd}$  y  $\text{Cd}$ ) presentan estructuras monoclinicas[10], como la que se observa en la Figura 1.3. Son en general semiconductores eléctricos con valores para el gap que varían de 1.6-3.5 eV dependiendo del ión metálico. Estos compuestos se caracterizan por presentar reacciones de intercambio iónico, donde la carga del huésped catión ( $H^+$ ) es balanceada removiendo una cantidad equivalente de iones laminares  $M^{2+}$ [11].

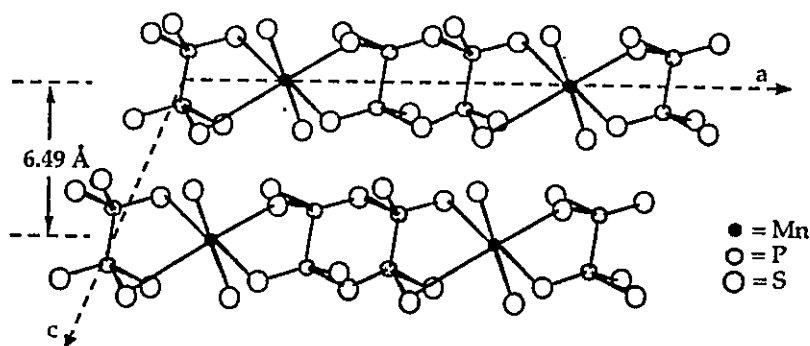


Figura 1.3 Estructura de  $MPS_3$  ( $M = \text{Mg, V, Mn, Fe, Co, Ni, Pd}$  y  $\text{Cd}$ ).

### 1.4.3 ÓXIDOS DE METALES DE TRANSICIÓN.

Los óxidos metálicos con estructura laminares simples son el  $V_2O_5$  y el  $MoO_3$ .

El trióxido de molibdeno  $MoO_3$  posee una estructura laminar única que se ilustra en la Figura 1.4. Este óxido es capaz de albergar una amplia variedad de especies huésped, entre ellas polímeros tales como polióxietileno y polietilenglicol. La intercalación de hidrógeno en esta matriz forma los óxidos de bronce, una clase de compuestos ampliamente estudiada especialmente por reacciones con bases de



Lewis tales como piridinas sola y sustituidas[12].

El pentóxido de vanadio  $V_2O_5$  presenta la estructura como la que se ilustra esquemáticamente en la Figura 1.4. Se encuentra como gel formado por policondensación, ocluyendo moléculas de agua que se pueden remover a temperatura sobre  $300^\circ C$ . En reacciones de intercalación generalmente es utilizado como gel que se puede intercalar con una gran gama de especies huésped tales como amonio, cobaltoceno, ferroceno y, recientemente, con polímeros[13].

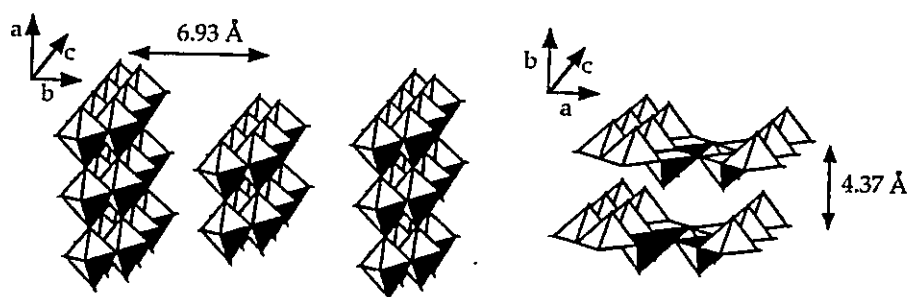


Figura 1.4 Estructuras de  $MoO_3$  (a) y  $V_2O_5$  (b).

#### 1.4.4 FOSFATOS DE METALES DE TRANSICIÓN.

De los fosfatos hidrogenados metálicos de estructura laminar del tipo  $M^IV(HPO_4)_2$  vamos a mencionar el de zirconio [ $\alpha$ - $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ ] que se ilustra en la Figura 1.5[14]. Es el compuesto más ampliamente estudiado entre los de su tipo. Puede ser utilizado como matriz para la intercalación de n-alkilaminas, donde se encuentra que existe una relación entre el aumento del espacio interlaminar y el número de átomos de carbono de las aminas[15]. Otros huéspedes intercalados en

esta matriz son, por ejemplo, una serie de moléculas orgánicas tales como urea, amida , imidazoles y metallocenos[16].

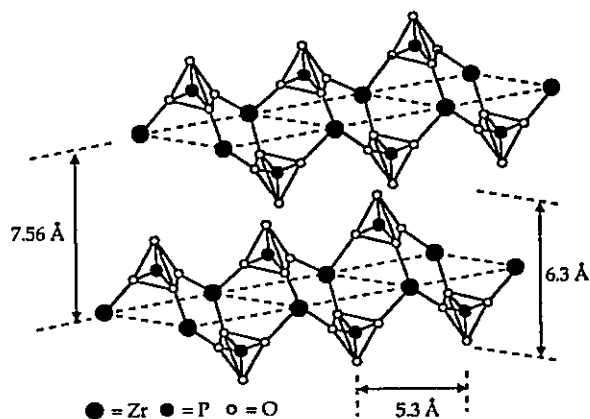


Figura 1.5 Estructura de  $[\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ .

#### 1.4.5 GRAFITO.

El grafito constituye uno de los compuestos de estructura laminar más ampliamente estudiados. Su estructura laminar se ilustra en la Figura 1.6. El grafito es termodinámicamente estable a temperatura ambiente, y posee estructura laminar en que cada lámina esta separada por 3.35 Å de las otras. Los niveles de energía de conducción eléctrica son descritos mejor como semimetálicos que como semiconductor. En esta matriz se pueden intercalar tanto electrodonadores como electroaceptores. Las propiedades de conductividad eléctrica, importantes en el grafito, se caracterizan por aumentar en varios ordenes de magnitud al intercalar metales alcalinos [17].

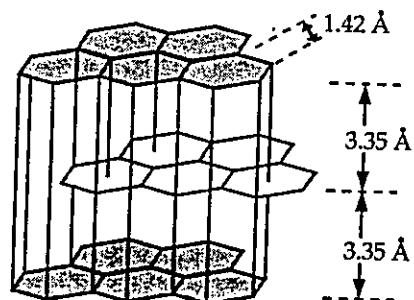


Figura 1.6 Estructura laminar del grafito.

#### 1.4.6 ARCILLAS.

Existen diversos tipos de arcillas laminares. Los materiales de arcilla son típicamente óxidos o silicatos laminares, con laminas centrales de Al y Mg, como se observa en la Figura 1.7.

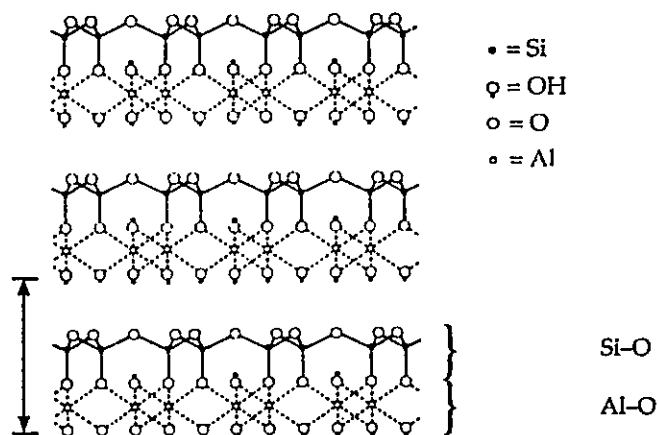


Figura 1.7 Esquema de la estructura de la kaolinita.

Los compuestos de intercalación en arcillas por intercambio de iones, es principalmente de cationes, por ejemplo la montmorillonita de fórmula  $\text{Ca}_{0.35}[\text{Mg}_{0.70}\text{Al}_{3.3}](\text{Si}_{8.0})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  es intercalada con huéspedes tipo  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$ [18] En matrices montmorillonita y hectorita se ha intercalado el polímero polioxi-etileno; el huésped mantiene su estructura helicoidal, con rangos en la conductividad de  $10^{-7}$  a  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ . [13b]



#### 1.4.7 CALCOGENUROS DE METALES DE TRANSICIÓN.

La mayoría de los dicalcogenuros de metales de transición presentan estructura laminar y sus capas están separadas por espacios van der Waals y apiladas una sobre otras en diversos arreglos denominados politipos; en la Tabla 1.3 se indican algunos de estos arreglos para diversos dicalcogenuros laminares[21].

Tabla 1.3 Dicalcogenuros de metales de transición de estructura laminar.

Politipo	Ejemplos
1T	$\text{MX}_2$ (M=Ti,Zr,Hf y V; X=S,Se y Te)
2Ha	$\text{MX}_2$ (M=Ta y Nb; X=S y Se)
2Hc	TaSe <sub>2</sub> y NbSe <sub>2</sub>
2Hc	$\text{MX}_2$ (M=Mo y W; X=S y Se), MoTe <sub>2</sub>
3R	$\text{MX}_2$ (M=Ta y Mo; X=S y Se), WS <sub>2</sub>
4Hb	TaS <sub>2</sub> y TaSe <sub>2</sub>

T= trigonal, H= hexagonal, R= rombohédrica.

En estos compuestos, el metal de transición presenta un estado de oxidación formal de +4, y su estructura electrónica está en gran parte determinada por los orbitales  $d$  del metal; así, en los sistemas  $MX_2$ , los orbitales atómicos relevantes para el calcogenuro son del tipo  $np$  del azufre y los  $ns$ ,  $sp$  y  $d$  del metal de transición. Las interacciones presentes se observan en la Figura 1.8 [22].

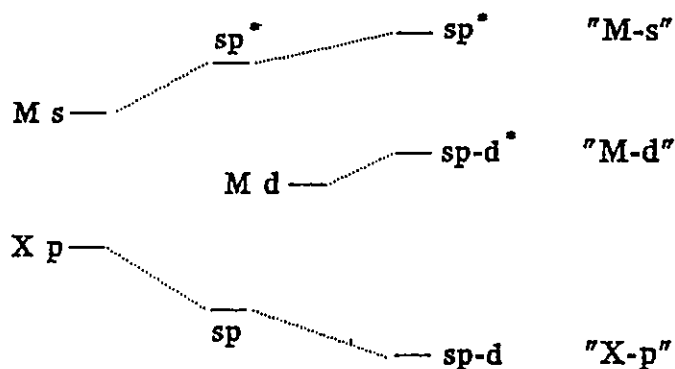


Figura 1.8 Interacciones de orbitales metal-calcogenuro.

Finalmente, nos centraremos en el  $MoS_2$ , que es la matriz laminar utilizada en esta tesis.

El disulfuro de molibdeno es un sólido semiconductor utilizado ampliamente en catálisis, como lubricante y, también, como material de electrodos[19]. Las propiedades que presenta el  $MoS_2$  son alteradas por la intercalación de huéspedes entre las capas del material debido a una transferencia de carga huésped-anfitrión que va asociada al proceso de intercalación. La naturaleza de estos productos les infiere en general propiedades anisotrópicas, entre ellas la conductividad eléctrica, que pueden ser de gran interés para el diseño de dispositivos electrónicos, especialmente por el hecho que, a menudo, puede ser modulada por el proceso de intercalación[20].

La estructura básica del disulfuro de molibdeno corresponde a un arreglo hexagonal de átomos metálicos entre átomos de azufre, donde el metal adopta coordinación octaédrica o trigonal prismática como se ilustra en la Figura 1.9.

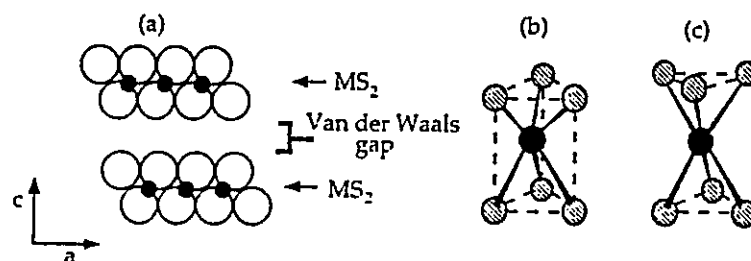
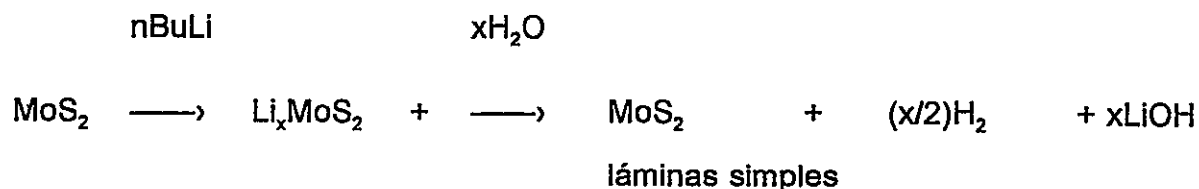


Figura 1.9 Estructura laminar del  $\text{MoS}_2$  (a) coordinación octaédrica (b) y trigonal prismática (c).

El disulfuro de molibdeno es relativamente inerte a las reacciones de inserción de especies. Divigalpitiya [23] ha propuesto un método para los procesos de intercalación, basados en una suspensión de laminas moleculares de  $\text{MoS}_2$ , según la siguiente reacción:



Este método ha permitido un gran avance en la intercalación de la matriz, permitiendo la intercalación de diversidad de especies químicas.

El  $\text{MoS}_2$  mantiene su estructura laminar en los procesos de intercalación, sin embargo modifica su estructura electrónica; ello debido posiblemente a una transferencia de carga entre el huésped y la red. Por lo anterior los productos pueden exhibir propiedades eléctricas interesantes [22, 24].

## **1.5 NANOCOMPOSITOS ORGÁNICO-INORGÁNICOS.**

La mezcla íntima de compuestos para obtener nuevos materiales llamados "compositos" con propiedades mejores que sus componentes es habitual en la química de materiales. En los compositos, los componentes de la mezcla siguen siendo, sin embargo, identificables. Los compuestos de inclusión pueden, como ya se mencionó, también considerarse como una mezcla de dos fases, el huésped y el anfitrión. Sin embargo, gracias a interacciones sutiles que surgen entre esas fases se produce una compatibilización molecular que origina nuevas especies con características intermedias entre aquellas de un compuesto tradicional y un composito; estos son los denominados nanocompositos.

Dado que en la búsqueda de productos con propiedades especiales se intenta a menudo recurrir a la mezcla de materiales orgánicos –de gran versatilidad química pero baja resistencia física– con materiales inorgánicos –por lo general, de gran estabilidad térmica y solidez– la preparación de nanocompositos orgánico-inorgánicos es de gran interés.

Así, los procesos de intercalación que permiten la inserción de especies orgánicas en materiales inorgánicos laminares son un excelente método para la

obtención de nanocompositos orgánico-inorgánicos.

Un ejemplo de ellos es la intercalación de electrólitos poliméricos entre los espacios interlaminares de sulfuros de metales de transición, como algunos que se describirán detalladamente en este trabajo, que permiten compatibilizar una alta difusión de iones en la fase móvil con la solidez y conductividad eléctrica de la matriz para generar conductores mixtos iónico-electrónicos de gran atracción para el diseño de dispositivos electrónicos y electroquímicos.

De hecho en la actualidad se presta especial atención al diseño de baterías recargables basadas en la inserción y el transporte de iones en sólidos laminares. Un gran número de compuestos de intercalación de litio en óxidos y sulfuros de metales de transición esta cada día siendo probado con esa finalidad. Considerando que entre la variables que regulan la bondad de esos materiales está el potencial químico y la difusión del ión litio en los espacios interlaminares, la cointercalación de diversas especies orgánicas ofrece una excelente posibilidad para regular esas propiedades y, así, permitir el diseño de materiales con propiedades predeterminadas.

Los estudios descritos en esta tesis consideran una serie de ejemplos de nanocompositos híbridos orgánico-MoS<sub>2</sub> que son potencialmente interesantes como materiales para electrodos en el tipo de dispositivos ya mencionado.

Interesa especialmente la preparación de los nanocompositos indicados en la tabla mediante la aplicación de procedimientos conocidos, así como también el desarrollo de nuevos métodos.



Tabla 1.4 Nanocompositos descritos en este trabajo.

Compuesto Anfitrión	Especies Huésped
MoS <sub>2</sub>	Aminas, Amiduros de Litio, Polioxietileno, Poliacrilonitrilo, Estireno y Ferroceno

Además de una detallada caracterización de los nuevos productos, se pondrá también énfasis en el establecimiento de relaciones entre la naturaleza, composición, y propiedades de los productos; especialmente de aquellos relacionados con su posible utilización como materiales para electrodos de baterías en base a litio.

El conjunto de estudios que aquí se describe se espera sea una contribución relevante a la química de intercalación del sulfuro de molibdeno que, como se mencionados antes, es una química hasta el momento sólo incipiente.

Dada las características de esta tesis, su presentación se ha dividido en 5 capítulos. El primero de ellos corresponde a esta introducción. El Capítulo 2 se ha dedicado a la descripción y discusión de experimentos relacionados con aminas y amiduros de litio. En el Capítulo 3 se describe la intercalación de las especies poliméricas polioxietileno y poliacrilonitrilo, ambas base de conocidos electrolitos poliméricos, en sulfuro de molibdeno. En el Capítulo 4 se dedica a mostrar resultados de la intercalación de un compuesto orgánico, estireno, y un compuesto organometálico, ferroceno, en la misma matriz. Finalmente en el Capítulo 5 se intenta una recapitulación de los resultados consignando las principales conclusiones de este trabajo.

## 1.6 REFERENCIAS.

1. (a) "Inclusión Compounds", Edited by J.L.Atwood, J.E.D.Davies, D.D.Macnicol, Academic Press 1984.  
(b) M.J.McKelvy and W.S.Glaunsinger, *Annu.Rev.Chem.* 41, 497 (1990).
2. D.O'Hare. *Inorganic Materials*, Edited by D.W.Bruce and D.O'Hare. John Wiley&Sons. 1992.
3. F.H.Friend and A.D.Yoffe, *Adv.Phys*, 36, 1-94 (1992).
4. R.Schöllhorn, *Angew.Chem. Int.Ed.Engl*, 19, 983 (1980).
5. R.Schöllhorn, *Solid.State.Ionics*, 39, 23 (1990).
6. C.Riekel, H.G.Reznic and R.Schöllhorn, *J.Solid State Chem*, 84, 253 (1980).
7. (a) D.W. Murphy, P.A.Christian, F.J.Di Salvo and J.V.Waszczak, *Inorg.Chem*,18, 2800 (1985).  
(b) R.Bissessur, J.Heising, W.Hirpo y M.Kanatzidis, *Chem.Mater*, 8, 318 (1996).  
(c) R.Schöllhorn, *Physics of Intercalation Compounds*, Springer Verlag, Berlin, 33 (1981).  
(d) M.A.Santa Ana y G.González M, Congreso de Electroquímica, Cordoba, Argentina 1992.
8. J.F.Bringley and B.A.Averill, *J.Chem.Soc.Chem.Commun*, 399 (1987).
9. J.F.Bringley, J.M.Fabre and B.A.Averill, *J.Am.Chem.Soc*, 112, 4577 (1990).
10. G.Ouvrard, R.Brec and J.Rouxel, *Mater.Res.Bull*, 20, 1187 (1985).
11. (a) R.Clement, *J.Chem.Soc. Chem.Commun*, 647 (1980).  
(b) R.Clement, *J.Am.Chem.Soc*,103, 6998 (1981).
12. (a) J.J.Birtill and P.J.Dickens, *Mater.Res.Bull*, 13, 311 (1978).  
(b) L.I.Nazar, H.Wu and W.P.Power, *J.Mater.Chem*, 5, 11 (1995).
13. (a) Y.J.Liu. D.C.DeGroot, J.L.Schindler, C.R.Kannewurf, M.G.Kanatzidis,

- Chem.Mater, 3, 992 (1993).
- (b) E.Ruiz-Hitzky, P.Aranda, B.Casal, J.Mater.Chem, 2, 581 (1992).
14. A.Clerrfield and G.D.Smith, Inorg.Chem, 8, 431 (1969).
15. U.Costantino, J.Chem.Soc. Dalton Trans, 402 (1979).
16. (a) J.W.Johnson, J.Chem. Soc. Chem.Commun, 263 (1980).  
(b) D.O'Hare, M.Kermoo, C.Formstone, E.FitzGerald and P.A.Cox, J.Mater.Chem, 1, 51 (1991).
17. (a) K.Sato, M.Noguchi, A.Demachi, N.Oki and M.Endo, Science, 264, 556 (1994).  
(b) M.Alamgir, Q.Zuo and M:Abraham, J.Electrochem.Soc, 141, L143 (1994).
18. H.Shi, T.Lan, and T.J.Pinnavaia, Chem.Mater, 8, 1584, (1996).
19. (a) E.Furimsky, Catal.Rev.Sci.Eng, 22, 371 (1980).  
(b) H.Tributsch, Faraday Discuss.Chem.Soc, 70, 190 (1981).  
(c) P.D.Fleishauer, Thin Solid Films, 154, 309 (1987).
20. E.Ruiz-Hitzky, Tercera Escuela Latinoamericana de Química Inorgánica, Chile 1993.
21. R.H.Friend and A.D.Yoffe, Adv.Phys, 36, 1-94 (1987).
22. F.Mendizabal E, Tesis Doctoral en Química, Univ. de Chile, Diciembre 1995.
23. R.Bissessur, J.L.Schindler, C.R.Kannewurf and M.Kanatzidis, Mol.Cryst.Liq. Cryst, 245, 249 (1994).
24. A.Ozin, Adv.Materials, 4 , 612 (1992).
25. M.A.Ratner and D.F.Shrivers, Chem.Rev, 88, 109 (1988).

## **CAPÍTULO 2. INTERCALACIÓN DE AMINAS Y AMIDUROS DE LITIO EN DISULFURO DE MOLIBDENO.**

### **2.1 INTRODUCCIÓN.**

#### **2.1.1 INTERCALACIÓN DE COMPUESTOS DE NITRÓGENO.**

La intercalación directa de aminas en dicalcogenuros de metales de transición comienza en los años 70 con los trabajos de Gamble y DiSalvo. En ellos se describe la intercalación de moléculas orgánicas e inorgánicas en matrices constituidas por disulfuros de Ta, Nb, Ti, Zr y W. Las reacciones fueron realizadas en tubos pyrex sellados, a temperaturas entre ambiente y 200° C, utilizando diferentes tiempos de reacción. Los productos se caracterizaron mediante difracción de rayos X, conductividades eléctricas y susceptibilidades magnéticas. Especialmente novedosa resultó ser la intercalación de piridinas sustituidas en TaS<sub>2</sub>, lo que origina compuestos con características de superconductores[1]. Más tarde se informan también estudios de intercalación en la matriz TaS<sub>2</sub> de diversos hidróxidos, amidas, fenilaminas, aminas heterocíclicas y así como de varias alquilaminas a temperaturas entre 25 y 150°C y con diversos tiempos de reacción. En este trabajo se puede apreciar que, en general, la intercalación de alquilaminas pequeñas < C<sub>12</sub> origina aumentos de distancias

interlaminares entre 3.1 y 4.2 Å, mientras que las aminas heterocíclicas dan lugar a aumentos interlaminares entre 5.9 y 6.8 Å. Se observó que en general las distancias interlaminares aumentan muy lentamente con el aumento de la longitud de la cadena, lo que indicaría que las cadenas se orientan en forma paralela a las laminas[2].

Schöllhorn[3,4] realiza estudios en que, además de describir la intercalación de amonio e hidracina, investiga el efecto de una serie de aminas alifáticas de diferente tamaño sobre las distancias interlaminares, intentando obtener información acerca la orientación de los huéspedes en los compuestos. Así las aminas de cadena corta como metilamina y etilamina se ubicarían en forma paralela a las láminas, las aminas de cadenas largas,  $>C_{16}$ , la ubicación de las moléculas intercaladas sería prácticamente normal a las láminas en la matriz, formándose compuestos bilaminares; mientras que con moléculas con largos de cadenas en el rango  $C_4-C_9$  se orientarían en forma intermedia, esto es, con su eje principal formando un ángulo con los planos laminares de la matriz. Figura 2.1.

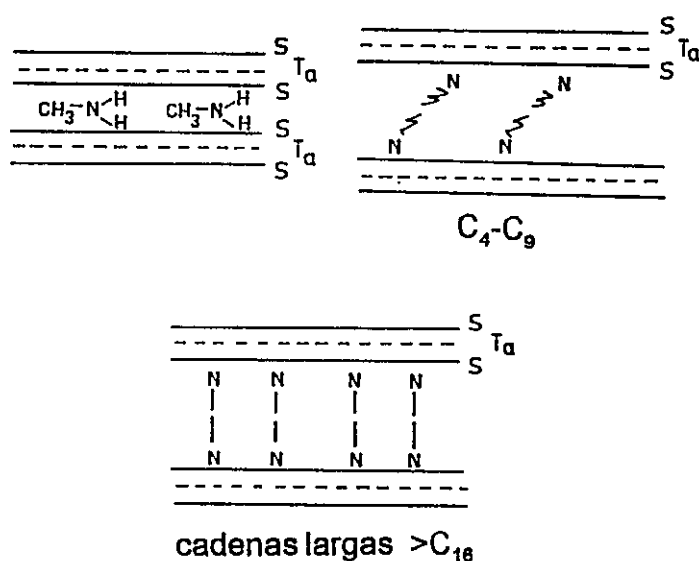


Figura 2.1 Intercalación de aminas en la matriz  $TaS_2$ [4].

F.R. Gamble y col[5] continúan con la intercalación de piridina y piridinas sustituidas en  $TaS_2$ ; de tales estudios se concluye que los anillos de los huéspedes se ubicarían paralelos a las láminas con el par de electrones desapareados del nitrógeno orientados en la misma dirección de las laminas.

Las aminas, sobre todo las N-alquilaminas son excelentes agentes de intercalación en óxidos laminares y arcillas, especialmente en lo que respecta a la formación de compuestos apilarados[6]; ese nombre proviene de la formación de uniones periódicas entre las láminas, pilares, que originan espacios vacíos o galerías que aumentan considerablemente la superficie del producto originando materiales microporosos que pueden modificar las propiedades catalíticas y de absorción de las matrices originales. Tales reacciones de intercalación corresponden en general a procesos de intercambio iónico o intercambio de ligante[7].

Otros tipos de matrices laminares también utilizadas para la intercalación de aminas lo constituyen los fosfatos de vanadio(IV) del tipo  $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ . El primer estudio sistemático con esta matriz es el realizado por V.V.Gullants y col. en 1994[8]; los huéspedes utilizados son aminas primarias en el rango  $C_3-C_{12}$ . Los estudios de difracción de rayos X realizados en estos sistemas denotan aumentos interlaminares que son consistentes con la longitud de las moléculas de aminas.

E.Rodriguez-Castellon y col.[9] informan acerca de la intercalación de aminas aromáticas en las matrices laminares de formula general  $M(IV)(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$  en que M: Ti, Zr y Sn. En estos estudios se observa que en los productos se mantiene la estructura laminar de la red pero aumentan los espacios interlaminares. Recientemente se han dado también a conocer estudios de la intercalación de aminas alifáticas[10] en matrices laminares del tipo  $HNiPO_4 \cdot H_2O$ . En estos compuestos se aprecian ordenamientos bilaminares de las aminas con respecto a las láminas

inorgánicas; la cantidad de aminas intercaladas en la matriz sería constante (0.75) , y el comportamiento magnético así como los resultados ya mencionados son discutidos en el contexto de sistemas de baja dimensionalidad.

Es importante también mencionar los estudios realizados por T.Kijima y col[11] sobre la intercalación de n-aquilaminas  $C_nH_{2n+1}NH_2$  (n=1-10) en el compuesto laminar  $ZrP_2O_7$ . Ellos obtienen compuestos de intercalación bilaminares preferentemente con heptilamina, proponiendo un tipo de intercalación matriz-huésped basados en el ordenamiento del huésped en la matriz por interacción del cation intercalado en las laminas de la matriz.

Los antecedentes descritos nos indican que en general las aminas se intercalan en forma relativamente fácil en sólidos laminares, entre ellos en dicalcogenuros laminares. Sin embargo entre éstos últimos no existen estudios en el  $MoS_2$ . Por otra parte, la intercalación de aminas alifáticas se limita a aminas primarias no existiendo por tanto conocimiento acerca de la influencia de los alrededores del átomo de nitrógeno en los procesos de intercalación.

El trabajo descrito en éste capítulo pretende contribuir en parte a la carencia de información a ese respecto analizando el efecto de la intercalación de aminas secundarias así como también de los amiduros de litio correspondientes.

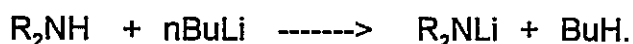
Los estudios descritos a continuación se refieren específicamente a la síntesis y caracterización de los compuestos de intercalación de las aminas secundarias –dietilamina, dibutilamina, dipentilamina, dicitclohexilamina, difenilamina y N-isopropilciclohexilamina– así como de sus correspondientes amiduros de litio en la matriz disulfuro de molibdeno.

Entre los objetivos de éste estudio se considera, además de la síntesis y caracterización mencionados, establecer relaciones entre las propiedades de los

huésped y aquellos de los compuestos de intercalación. Se pretende también contribuir, a través de estudios de las propiedades de los productos y del comportamiento de la matriz en el proceso de inserción, al conocimiento de la química de intercalación en MoS<sub>2</sub>.

### 2.1.2 AMIDUROS DE LITIO.

Los amiduros de litio son compuestos con enlace Li-N, que se obtienen a partir de las correspondientes aminas de acuerdo a la reacción:



Estudios recientes sobre amiduros de litio enfatizan la gran utilidad que presentan estos compuestos en reacciones de carbonilación en síntesis orgánica[12]. Se ha observado que las estructuras que adquieren las especies litiadas en sus diversos compuestos corresponden a menudo a especies complejas formadas por agregación de monómeros. Tal propiedad depende fundamentalmente de las posibilidades que tenga el átomo de litio para satisfacer su capacidad coordinativa[13]. Las propiedades de los amiduros de litio se espera que sean algo diferentes a los de compuestos organolítio debido a que la unión N-Li posee mayor carácter iónico que la unión C-Li debido a la mayor electronegatividad del átomo de N. Además, el par de electrones libre del átomo de nitrógeno puede intervenir en la coordinación del átomo de litio, deficiente electrónicamente lo que daría como resultado agregados con menor peso molecular que en el caso de los compuestos organolítio[14]. En la Figura 2.2 se observan estructuras de algunos amiduros de litio.



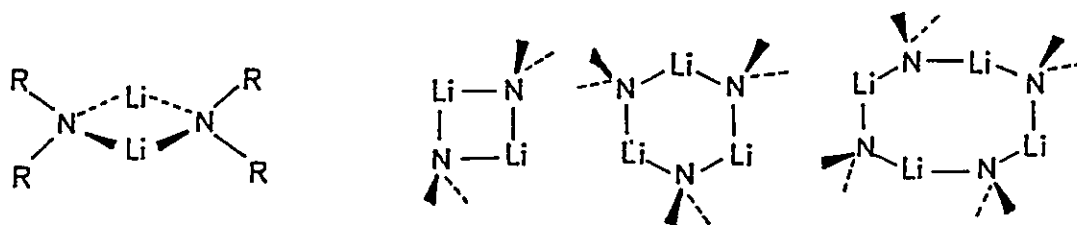


Figura 2.2 Estructuras de amiduros de litio.

Los estudios existentes acerca de los amiduros de litio se refieren especialmente a la determinación del estado de agregación de esas especies en sólidos[15], y en diferentes solventes apróticos[16]. Ésto, como también el grado de solvatación, juegan un papel importante en la reactividad de estos compuestos de litio[17]. Así, la presencia de bases dadoras puede originar estructuras diméricas o monoméricas dependiendo de la donicidad del dador y del tamaño de los grupos sustituyentes[18].

El trabajo aquí descrito considera en su primera parte tanto la síntesis de los amiduros de litio, como su caracterización por  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN del carbono  $\alpha$  al nitrógeno; en una segunda etapa, se considera el estudio de los compuestos de intercalación de estos amiduros en la matriz de disulfuro de molibdeno.

## 2.2 MATERIALES Y MÉTODOS.

### 2.2.1 SÍNTESIS DE N-BUTILLITIO COMO AGENTE METALANTE.

N-Butillitio se preparó a partir de cloruro de butilo utilizando una técnica modificada propuesta por Nudelman y Vitale [19].



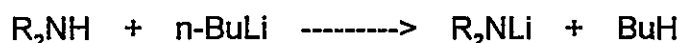
En un balón de 250ml. provisto de un agitador magnético se vierten 220ml. de n-hexano recién destilado; se cierra el balón con un globo y se calienta a ebullición. Una vez alcanzada la ebullición, se retira el globo y se agregan 4,6 gramos (0,66 moles) de litio metálico cortado en trozos. Se cierra el balón con tapón de latex y se sumerge en un baño a 50-60°C. Luego, se añaden utilizando jeringa 31,3 ml de n-BuCl en alícuotas de aproximadamente 2 ml en un lapso de 2 horas. Tras el primer agregado se espera a que la suspensión tome un color ligeramente violáceo (complejo entre BuCl y LiCl) indicando el comienzo de la reacción. Tras ello se sigue agregando n-BuCl en lapsos de aproximadamente 10 minutos. Finalizada la adición, se deja reposar el balón durante una hora a igual temperatura; luego, se espera a que tome la temperatura ambiente. El producto se guarda a baja temperatura en ambiente de argón. La concentración de butillitio se determina valorando el sobrenadante por el método de la doble titulación[20](ANEXO 1). Se compara la cantidad de litio determinado por absorción atómica.

## 2.2.2 PURIFICACIÓN DE AMINAS.

A la amina correspondiente, dietilamina, dibutilamina, dipentilamina, dicitclohexilamina o N-isopropilciclohexilamina se le agrega Na metálico en pequeños trozos; se refluxa 48 horas y luego se destila. La difenilamina fue purificada primeramente lavando con una solución etérea de la misma en NaOH al 10%. Luego, tras secar el extracto etéreo sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y lavar con n-hexano, el producto se sublimó a  $60^\circ\text{C}$ .

## 2.2.3 SÍNTESIS DE AMIDUROS DE LITIO.

Se preparan de acuerdo a la siguiente reacción:



Los amiduros de litio correspondientes a las aminas en estudio se obtienen de acuerdo al siguiente procedimiento. Se cierran tubos de ensayo con tapón latex, se evacuan mediante bomba de vacío, y se purgan con argón; este procedimiento se realiza repetidas veces. Luego se agrega  $1 \cdot 10^{-3}$  moles de n-BuLi utilizando una jeringa; se enfría en hielo y se agrega gota a gota la amina ( $1 \cdot 10^{-3}$  moles) manteniendo una fuerte agitación; la difenilamina se disuelve previamente en n-hexano. Se obtiene una suspensión que se centrifuga y lava con n-hexano repetidas veces; luego se seca a vacío.

Los productos obtenidos son sólidos blancos, amorfos, de solubilidad limitada, sensibles al oxígeno y humedad que se pueden conservar en ausencia de agua a  $20^\circ\text{C}$ .

## 2.2.4 SÍNTESIS DE LA MATRIZ LITIADA.

### i) Calentamiento convencional.

A 1g de  $\text{MoS}_2$  ( $6.25 \cdot 10^{-3}$  moles) Aldrich colocado en un balón sellado con tapón latex en ambiente de argón se le agrega con jeringa  $6.87 \cdot 10^{-3}$  moles de n-butillitio bajo agitación constante; la suspensión resultante se mantiene a  $50\text{-}55^\circ \text{C}$  durante 24 horas. El sólido se separa por centrifugación; se lava con n-hexano y se centrifuga repetidas veces; luego, se seca en tubos sellados. El producto se mantiene en ambiente de argón. La cantidad de litio intercalada se determina en el sólido por espectroscopía de absorción atómica y, en el primer sobrenadante, por técnica de doble titulación.

### ii) Activación por microondas (ANEXO 2).

A 1 g de  $\text{MoS}_2$  Aldrich colocado en un tubo se le agrega  $6.87 \cdot 10^{-3}$  moles de n-butillitio en hexano; se cierra con un globo para visualizar los cambios de presión y se mantiene en ambiente de argón. Se le somete a irradiación por microondas al 100% de potencia en un horno doméstico Samsung RE-725TC de 2450MHz, siguiendo una rutina que considera secuencias de 20-30-40-50 segundos de irradiación con intervalos de 5 minutos que se repite 3 veces. El producto se separa por centrifugación, lavando con n-hexano repetidas veces y, finalmente, se seca a vacío. El producto se mantiene en tubos sellados en ambiente de argón. Posteriormente se determina la cantidad de litio intercalada por técnicas ya señaladas.

### 2.2.5 SÍNTESIS DE LA MATRIZ EXFOLIADA.

En un balón de 250ml conteniendo 150ml de agua destilada previamente desaireada ( 2 horas en constante flujo de argón y agitación) se agrega 1 gramo de  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  con  $x \geq 1$ . Se produce una reacción violenta con desprendimiento de  $\text{H}_2$ . Una vez que cesa el desprendimiento de  $\text{H}_2$ , se agita vigorosamente repetidas veces; se cierra el balón con un tapón de latex; se somete a ultrasonido durante 30 minutos; se lava y centrifuga repetidas veces; y se seca a vacío. El producto se guarda en ambiente de argón.

### 2.2.6 SÍNTESIS DE LA MATRIZ DEFOLIADA.

En un balón de 100 ml. con 0.5 gramos de la matriz exfoliada se le agregan 30 ml de agua destilada y desaireada con  $\text{pH} \approx 2$  ( controlado con adición de solución de  $\text{HNO}_3$  0.5M); se agita vigorosamente; se lava y centrifuga repetidas veces; y se seca a vacío. El producto se guarda en ambiente de argón.

### 2.2.7 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN DE AMINAS.

Para las reacciones de intercalación de aminas se utilizó la matriz exfoliada con estequiometría  $\text{Li}_{0.1}(\text{H}_2\text{O})\text{MoS}_2$  (P.M: 185g/mol) . En un balón de 50ml se depositan 0.3gramos ( $1.62 \cdot 10^{-3}$  moles) de matriz; se cierra con tapón de latex en ambiente de argón; se agregan con jeringa lentamente  $3.24 \cdot 10^{-3}$  moles de la amina

disuelta en n-hexano; se agita 24 horas a temperatura ambiente; se lava , centrífuga y seca a vacío. El producto se mantiene en recipiente sellado en ambiente de argón.

## **2.2.8 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN DE AMIDUROS DE LITIO.**

La matriz utilizada en estas reacciones corresponde a la matriz defoliada. En un balón de 50ml se depositan 0.3gramos ( $1.62 \cdot 10^{-3}$  moles) de matriz; se cierra con tapón de latex en ambiente de argón; se agregan con jeringa lentamente  $3.24 \cdot 10^{-3}$  moles de amiduro de litio recién preparado en n-hexano; se agita 24 horas a temperatura ambiente; se lava, centrífuga y se seca a vacío. El producto se mantiene sellado en ambiente de argón.

## **2.3 TÉCNICAS INSTRUMENTALES EMPLEADAS.**

### **2.3.1 MICROANÁLISIS ELEMENTAL.**

Análisis de litio. La determinación de litio se realizó por espectroscopía de absorción atómica, empleandose un espectrómetro Perkin Elmer 360. Las muestras sólidas (10mg) se disgregaron en agua regia, se evaporó a sequedad y se llevo a un volumen total de 50ml. La curva de calibración se construyó en el rango de 2-10 $\mu$ g/ml usando como patrón  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Merck p.a.). Sensibilidad del método : 0.0035  $\mu$ g/ml.

Análisis de carbono e hidrógeno. La determinación se realizó en una estufa Mikro-Halbmikro Henaus por el método de Liebig que consiste en una oxidación cuantitativa de la muestra con oxígeno como gas de arrastre para dar  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

### **2.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.**

Los diagramas de difracción de rayos X de muestras policristalinas se obtuvieron en un difractómetro Siemens D-500 con radiación Cu-K $\alpha$  y monocromador de grafito de 1.5418Å°. Las muestras se prepararon compactando a presión los polvos en portamuestras convencionales, en ambiente de argón ,y sellados con película de polipropileno.

### **2.3.3 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO.**

Los análisis térmicos TG y ATD de las muestras se realizaron en un analizador STA 409 NETZSCH con registro de temperatura. Las muestras se calentaron en atmósfera de argón en crisoles de alúmina. Parámetros utilizados: velocidad de calentamiento 10 °C/min; sensibilidad ATD de 500uV; rango de temperaturas ambiente - 420°C y ambiente- 600°C.

### **2.3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.**

Los sólidos fueron también examinados por microscopía electrónica de barrido en un equipo PHILIPS EM 300. Las muestras se preparan en soporte de aluminio y se metalizan con depósito de oro.

### **2.3.5 ESPECTROSCOPIA DE RMN $^1\text{H}$ Y $^{13}\text{C}$ .**

Se empleó un espectrofotómetro RMN Bruker AMX-300. Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN se obtuvieron en benceno/ tetrametilsilano ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$ ) y de  $^{13}\text{C}$ -RMN en tetrametilsilano (THF).

### **2.3.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD.**

Se empleó un equipo Analizador Electroquímico de Impedancia PAR modelo 6310, con un programa EIS modelo 398. Las medidas se efectuaron sobre pastillas cilíndricas obtenidas mediante prensado de 3 toneladas métricas; el espesor de las pastillas es de aproximadamente 0.1cm. Se obtuvieron los electrodos bloqueantes depositando Ag en las caras.

## **2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS.**

### **2.4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS AMIDUROS DE LITIO POR ESPECTROSCOPIAS $^1\text{H}$ -RMN Y $^{13}\text{C}$ -RMN.**

La comparación de espectros por  $^1\text{H}$ -RMN de las aminas precursoras y de los amiduros de litio en el solvente  $\text{C}_6\text{D}_6$ , muestra la desaparición de la señal NH esperada para la litiación de las aminas.



El espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN del carbono  $\alpha$  al nitrógeno es característico en este tipo de compuestos[21].



Según se observa en la Tabla 2.1, existen corrimientos significativos, entre 3 y 15 ppm hacia alto campo, de las señales del carbono  $\alpha$  al nitrógeno al producirse la litación de las aminas. Ello está de acuerdo con el principio de hibridación isovalente[22], donde el cambio de la polaridad al reemplazar el hidrógeno por litio en el átomo de nitrógeno produce un efecto mayor sobre aquellos sustituyentes en los que el orbital híbrido sp del carbono unido al nitrógeno tenga un mayor carácter s.

Tabla 2.1 Desplazamientos  $^{13}\text{C}$ -RMN ( $\delta$ /ppm) del carbono  $\alpha$  al nitrógeno de las aminas secundarias y amiduros de litio en THF.

	dietil	dibutil	dipentil	diciclohexil	difenil	N-isopropilciclohexil
$\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$	45.07	50.89	51.18	53.90	144.83	45.42-54.06
$\text{R}_1\text{R}_2\text{NLi}$	51.81	56.69	53.86	62.75	160.02	55.14-65.38

En la Figura 2.3 se comparan los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de dietilamina (a) y dietilamiduro de litio (b).

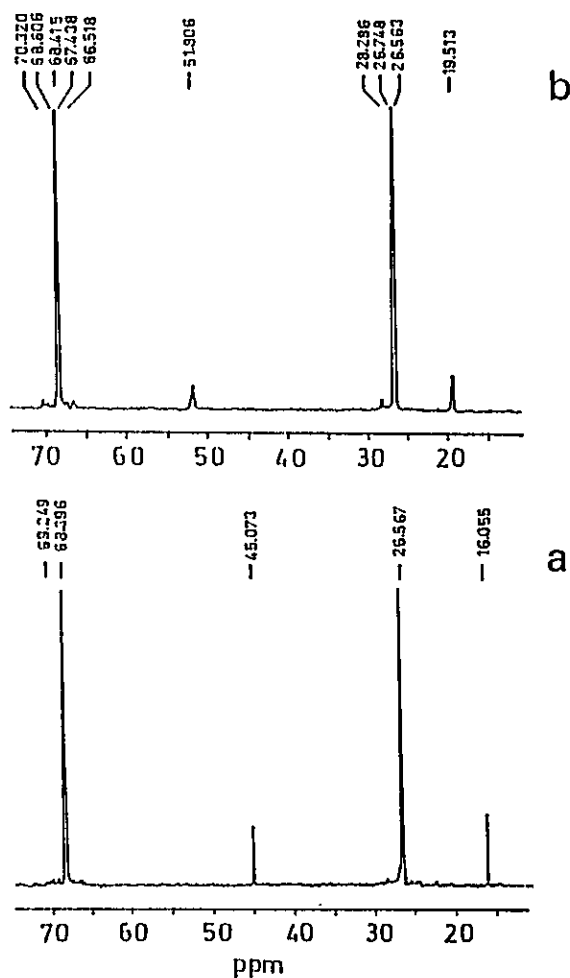


Figura 2.3. Comparación de los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN en THF. Dietilamina (a) y dietilamiduro de litio (b).

## 2.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN DE LAS AMINAS Y AMIDUROS.

### 2.5.1 ESTUDIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Resultados del estudio por difracción de rayos X de los compuestos de intercalación de las aminas y amiduros de litio se resumen en Tabla 2.2.

Considerando la naturaleza laminar de este tipo de compuestos, para el análisis de los resultados de difracción de rayos X se toma como base el diagrama de rayos X de la matriz laminar, y luego se evalúa el incremento del espacio interlaminar. En las Figuras 2.4.1 se ilustran los difractogramas para el  $\text{MoS}_2$  (a) que presenta una distancia interlaminar de  $6.15 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 14.5^\circ$ )[23] y para la misma matriz exfoliada (b) que tiene una distancia interlaminar de  $11.30 \text{ \AA}$ .

En las figuras 2.4.2 - 2.4.3 se ilustran los difractogramas de los compuestos de intercalación con aminas y con amiduros de litio sintetizados. La observación de cambios en las distancias interlaminares es el paso inicial en la caracterización de los compuestos de intercalación. Los diagramas de rayos X indican además el grado de cristalinidad de los productos el que se manifiesta en difractogramas con buena resolución y detección de las líneas correspondientes a reflexiones 001 y 002 de los productos.

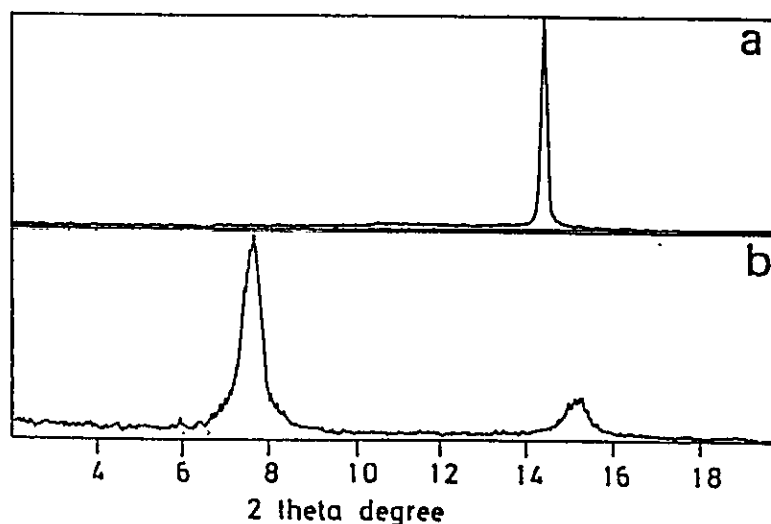


Figura 2.4.1 Difractogramas de Rayos X para el  $\text{MoS}_2$ . Matriz original (a) y matriz exfoliada (b)

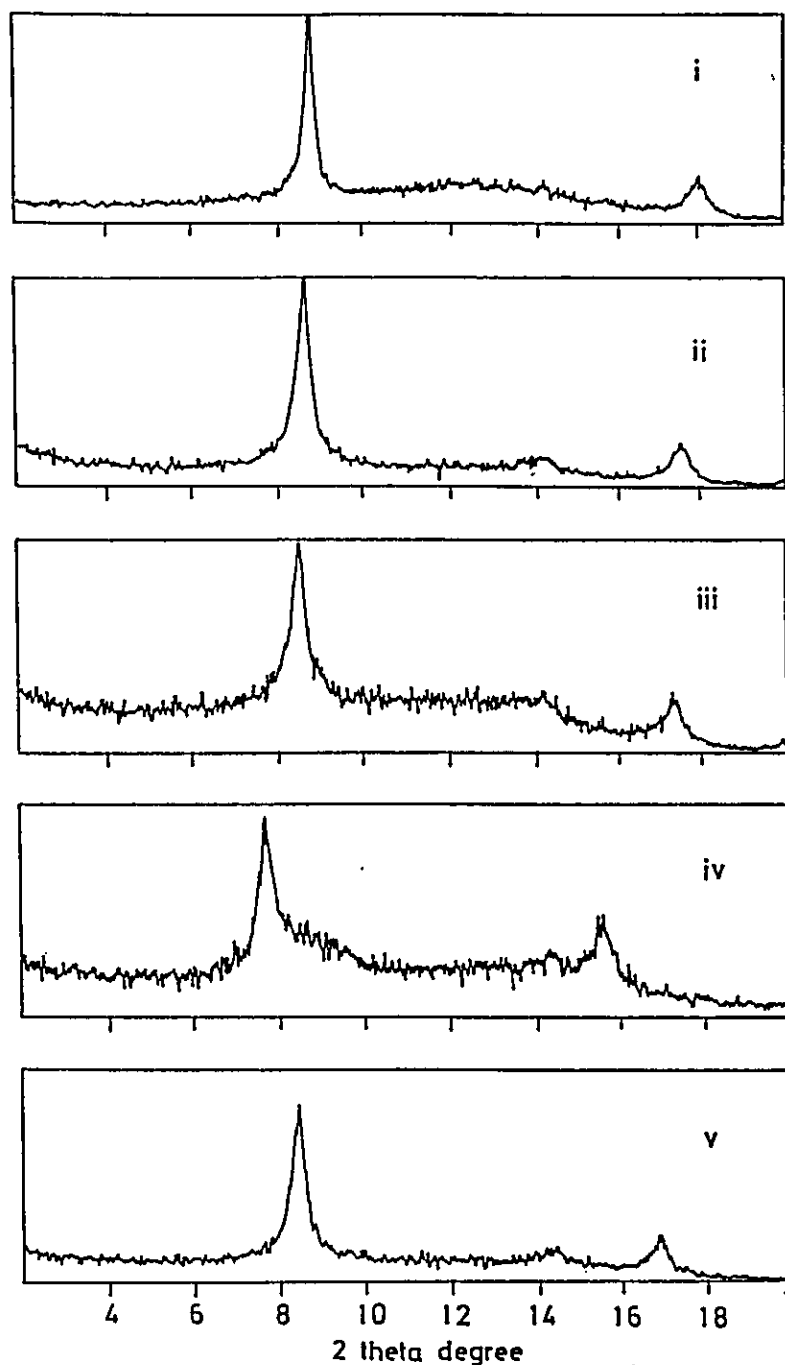


Figura 2.4.2 Difractogramas de Rayos X de compuestos de intercalación con aminas: Dietilamina (i), dibutilamina (ii), dipentilamina (iii), diciclohexilamina (iv) y n-isopropilciclohexilamina (v).

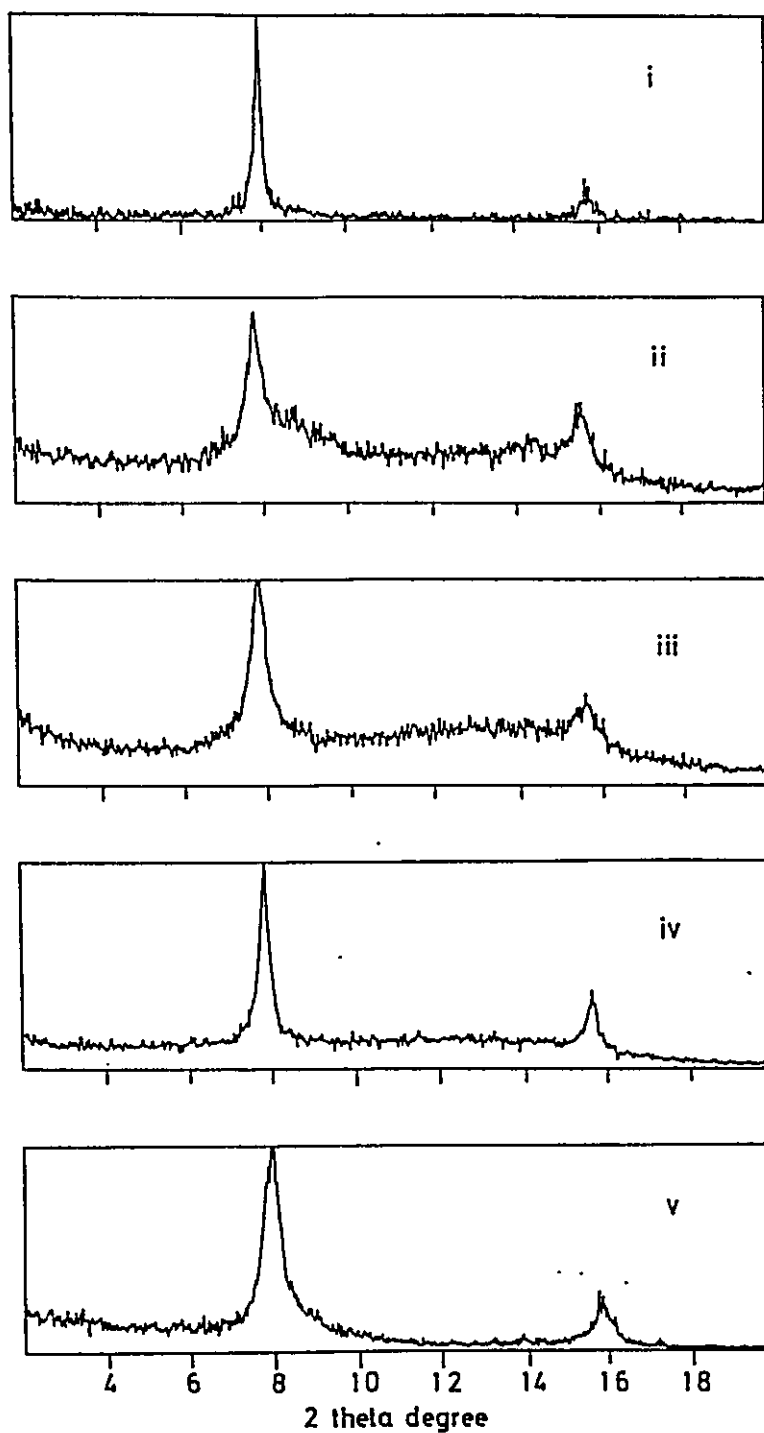


Figura 2.4.3 Difractogramas de Rayos X de compuestos de intercalación con amidos de litio: Dietilamido de litio (i), dibutilamido de litio (ii), dipentilamido de litio (iii), dicitclohexilamido de litio (iv) y n-isopropilciclohexilamido de litio (v).

Tabla 2.2 Difractogramas de muestras policristalinas de los productos de intercalación de las aminas y amidos de litio en MoS<sub>2</sub>. (valores de 2θ y de distancias interlaminares)

Amina huésped	2θeta (001y002)	d Å	Amiduro huésped	2θeta (001y002)	d Å
Diethylamina	8.935	9.889	Diethylamiduro de Litio	7.880	11.210
	17.847	4.965		15.818	5.598
Dibutilamina	8.789	10.052	Dibutilamiduro de Litio	7.770	11.368
	17.564	5.045		15.582	5.682
Dipentilamina	8.667	10.194	Dipentilamiduro de Litio	7.943	11.121
	17.396	5.093		15.830	5.593
Diciclohexilamina	8.330	10.606	Diciclohexilamiduro de Litio	7.773	11.364
	16.503	5.367		15.596	5.677
N- Isopropilciclohexilamina	8.402	10.415	N-Isopropilciclohexilamiduro de Litio	7.808	11.313
	16.809	5.270		15.641	5.660

Es importante mencionar que de las especies aminas y amidos con que se hizo este estudio, sólo la difenilamina y difenilamiduro de litio no se lograron intercalar en MoS<sub>2</sub>. Ello se debería a que los sistemas posibles de intercalar en MoS<sub>2</sub> deben poseer un carácter electrodador mínimo que no se alcanza en esa amina que presenta un marcado carácter ácido, pKa de 0.79 [24]; lo que hace poco probable su intercalación en esa matriz.

## 2.5.2 ABSORCIÓN ATÓMICA Y MICROANÁLISIS ELEMENTAL.

La cantidad de litio presente tanto en la matriz exfoliada, como en todos los productos de intercalación se determinó por absorción atómica. Se determinó en todos los productos consistentemente una cantidad de litio de aproximadamente 0.1 mol por mol de  $\text{MoS}_2$ ; además del litio correspondiente al amiduro. La cantidad de amina o de amiduro de litio intercalados en relación a 1 mol de  $\text{MoS}_2$ , que se informan en la Tabla 2.3, se determinaron por análisis elemental.

Tabla 2.3. Intercalación de aminas y amiduros de litio en  $\text{MoS}_2$ .

Molécula huésped	x en $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2$ (huésped) <sub>x</sub>
Dietilamina	0.40
Dietilamiduro de litio	0.39
Dibutilamina	0.32
Dibutilamiduro de litio	0.27
Dipentilamina	0.21
Dipentilamiduro de litio	0.20
Diciclohexilamina	0.33
Diciclohexilamiduro de litio	0.19
N-Isopropilciclohexilamina	0.20
N-Isopropilciclohexilamiduro de litio	0.22

### 2.5.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Los sólidos fueron examinados por microscopía electrónica de barrido. En las Figuras 2.5 se muestran fotomicrografías tanto de la matriz exfoliada como de los productos de intercalación. Se observa que los compuestos de intercalación sintetizados mantienen la misma estructura laminar que la matriz utilizada.



Figura 2.5.1 Fotomicrografía del compuesto laminar MoS<sub>2</sub> exfoliado.





a



b

Figura 2.5.2 Fotomicrografías de los compuestos de intercalación con dietilamina (a) y dipentilamido de litio en MoS<sub>2</sub> (b).

#### 2.5.4 ANÁLISIS TERMODIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO.

Estudios térmicos ATG y ATD se realizaron con los compuestos de intercalación de la dipentilamina y su correspondiente amiduro. La Figura 2.6 ilustra los análisis térmicos respectivos.

En el análisis del compuesto con dipentilamina (a) se observa un pico exotérmico alrededor de 120°C con una pérdida de peso de aproximadamente 5% del total de la muestra, se asigna a un aumento del movimiento térmico de la amina intercalada y a su paulatina salida desde la matriz. Curiosamente esta temperatura es cercana a la que se observa la ebullición de la amina no intercalada. Ello permite elucubrar acerca de la similitud de las interacciones en el estado intercalado y en el estado condensado de la amina. El análisis térmico del compuesto intercalado con el amiduro de litio (b), muestra un pico exotérmico a alrededor de 150°C con una pérdida de peso de aproximadamente el 10% del total de la muestra, la temperatura correspondería a la temperatura de descomposición de la dipentilamiduro de litio y la pérdida de peso indicaría ,además, la salida del huésped desde la matriz.

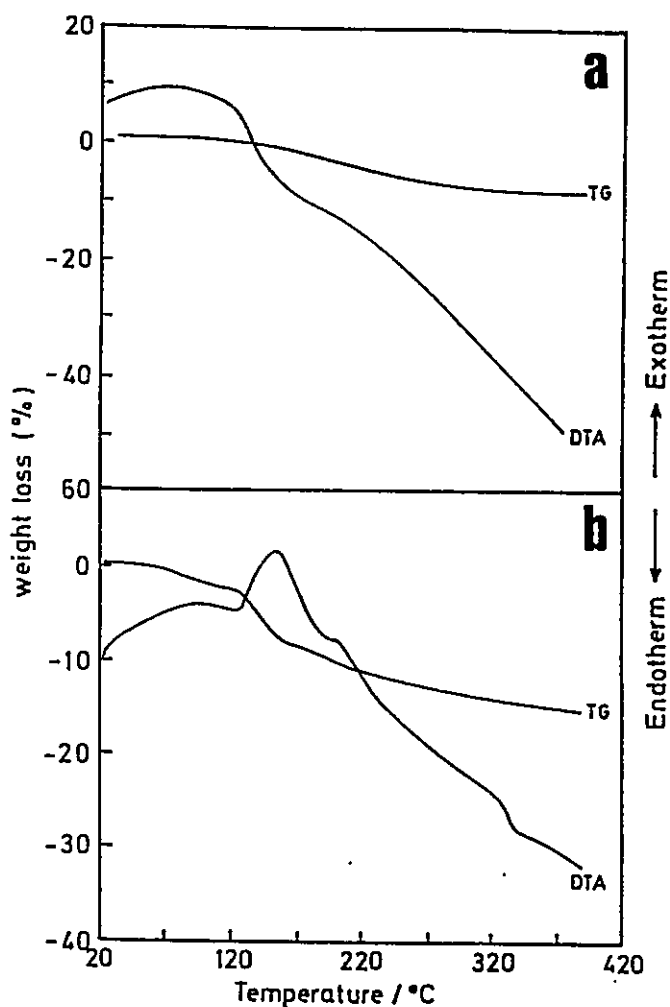


Figura 2.6 TG y DTA de los productos de intercalación de: dipentilamina (a) y dipentilamido de litio(b) en la matriz  $\text{MoS}_2$ .

### 2.5.5 MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD.

Con el fin de obtener información acerca de las propiedades de transporte que presentan estos sólidos, los productos policristalinos obtenidos se caracterizaron también por espectroscopía de impedancia compleja. (ANEXO 3)

En la Tabla 2.4 se informan los resultados de las medidas de conductividad, obtenidas a temperatura ambiente utilizando electrodos metálicos bloqueantes, para los compuestos de intercalación con aminas y amiduros de litio, así como también, el valor de la conductividad obtenido para la matriz. Como se puede apreciar en esta Tabla, los productos presentan propiedades semiconductoras en el mismo rango informado para otros compuestos de intercalación de la misma matriz[25].

Tabla 2.4 Conductividad eléctrica a temperatura ambiente de los productos de intercalación de aminas y amiduros de litio en  $\text{MoS}_2$ .

Compuestos.	Conductividad S/cm
$\text{MoS}_2$	$1 \cdot 10^{-3}$
$\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2$ (Aminas)	$1 \cdot 10^{-1} - 6 \cdot 10^{-2}$
$\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2$ (Amiduros de litio)	$5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$

## 2.6 DISCUSIÓN.

### Distancias interlaminares y tasas de intercalación.

Los productos de intercalación de aminas secundarias y de sus correspondientes amiduros en la matriz  $\text{MoS}_2$  exfoliado, presentan distancias interlaminares en el rango 9.8-10.6Å y 11.1-11.3Å respectivamente. En el gráfico de la Figura 2.7 se ilustra la relación existente entre esas distancias interlaminares y el número de átomos de carbono de las especies huésped.

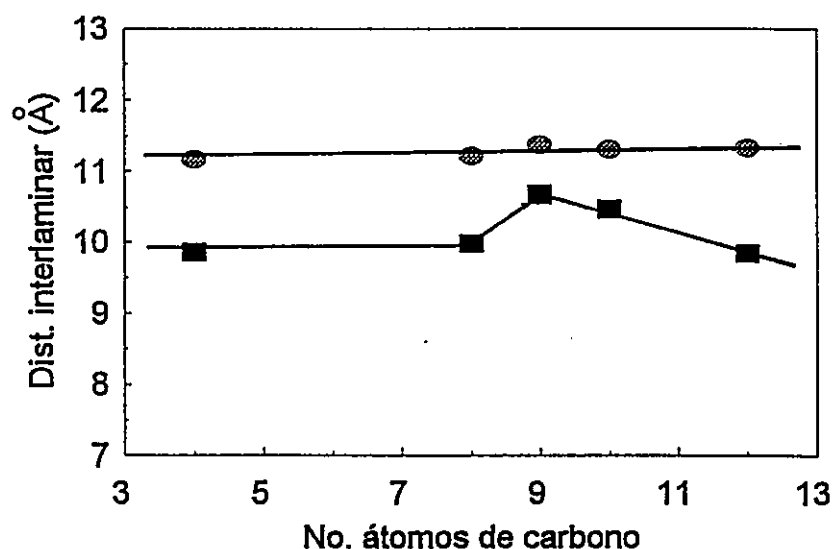


Figura 2.7 Relación entre el número de átomos de C del huésped y la distancia interlaminares en los productos de la intercalación de aminas y amiduros de litio en la matriz de  $\text{MoS}_2$ .

Aunque en la intercalación de n-alkilaminas se ha encontrado que la distancia interlaminares aumenta proporcionalmente con el número de carbonos con una tasa de aproximadamente 2Å por átomo de carbono[8,9], nosotros observamos un comportamiento lineal con pendiente casi nula. Se observa, además, que el aumento interlaminares originado por la intercalación de amiduros de litio es aproximadamente

1Å mayor que el con aminas. Aparentemente, la presencia del átomo de litio implicaría un aumento del volumen del huésped.

En la literatura relacionada con los compuestos de intercalación se utilizan a menudo argumentos geométricos para comprender los cambios estructurales asociados a ese proceso[26]. Mediante la utilización de modelos moleculares es posible estimar el espacio que ocupa el huésped y, así, deducir tanto el aumento de la distancia interlaminar como la relación huésped-matriz máxima para la ocupación del espacio entre las laminas.

En el esquema ilustrado en la Figura 2.8 se indica la orientación más probable de una molécula de amina en el espacio interlaminar, enfatizando que la orientación y espacio ocupado por el par de electrones no enlazantes del átomo de nitrógeno son importantes en la determinación de las distancias interlaminares, así como también, que el huésped adquiriría una configuración zig-zag, forma similar a la observada para compuestos de inclusión de huéspedes con cadenas alifáticas en clatratos de tiourea[27].

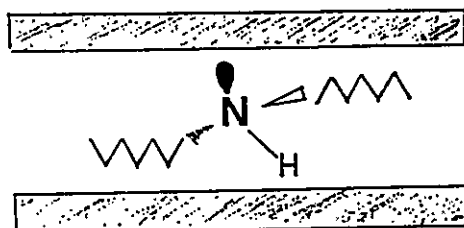


Figura 2.8 Esquema de orientación de la molécula de amina entre las laminas de  $\text{MoS}_2$ .

Así, considerando el modelo recién mencionado y con el propósito de analizar mejor los resultados de las aminas en  $\text{MoS}_2$ , se construyeron modelos moleculares

adecuados para calcular las dimensiones de las aminas intercaladas, considerando los espacios de van der Waals ocupados por los átomos, de la forma indicada en la Figura 2.9. En la Tabla 2.5 se reproduce los parámetros geométricos,  $a$ =largo,  $b$ =ancho y  $c$ =alto, de las moléculas utilizadas como huésped.

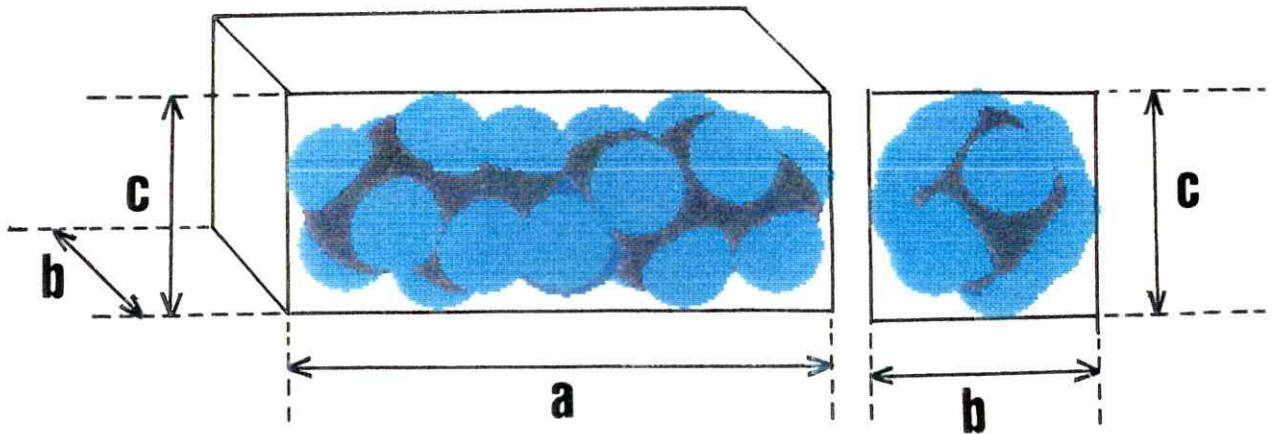


Figura 2.9 Modelo molecular considerando radios van der Waals para la dibutilamina.

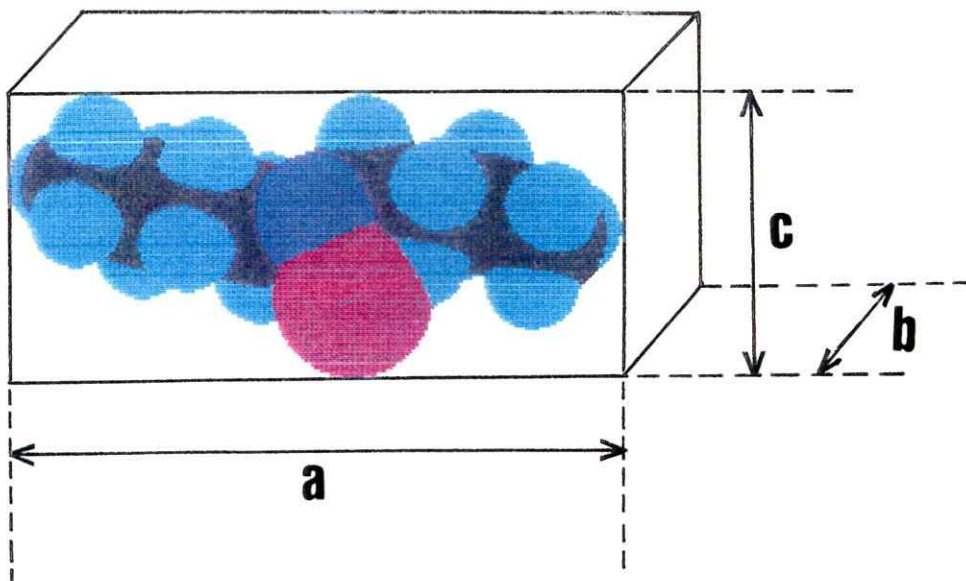


Figura 2.10 Modelo molecular propuesto para el dibutilamiduro de litio.

Si junto a lo anterior, que nos permite entre otros calcular la superficie que ocupa cada huésped ( $a \times b$ ), se considera que las paredes de los espacios interlaminares están formadas por átomos de azufre, ubicados a una distancia de  $3.16\text{\AA}$  entre ellos, como se observa en la Figura 2.11[28], es posible determinar las tasas de intercalación esperadas para cada huésped. A su vez el parámetro geométrico  $c$  correspondería a los espacios interlaminares mínimos esperados del análisis de la modelación de las especies huésped.

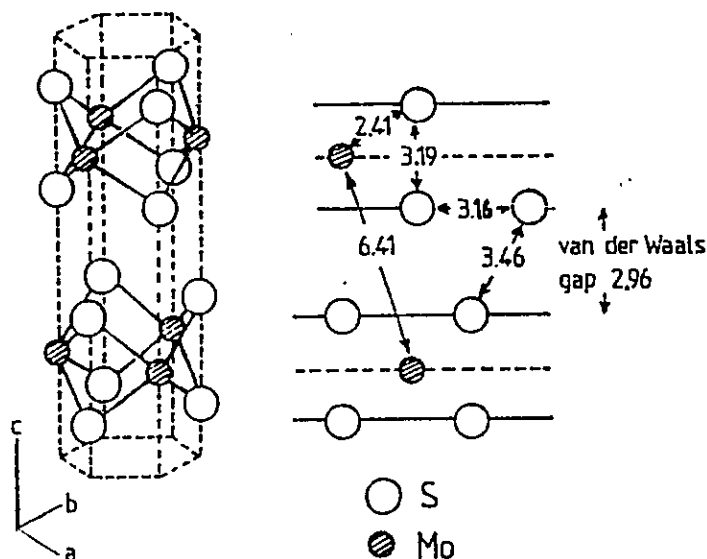


Figura 2.11 Estructura hexagonal y valores de distancias en  $\text{\AA}$  para el MoS<sub>2</sub>[28].



Tabla 2.5 Parámetros geométricos calculados a partir del modelo molecular de aminas y amiduros de litio y tasa de intercalación máxima para su intercalación en sulfuro de molibdeno.

Huésped	Parámetros moleculares			Tasas de intercalación máxima.*
	a	b	c	
dietilamina	6.9	4.0	4.5	27.6
dibutiamina	10.8	4.2	4.5	45.4
dipentilamina	12.4	4.2	4.5	52.2
diciclohexilamina	9.2	5.1	6.0	47.0
n-isoprociclohexilamina	8.5	4.2	5.5	35.8
dietilamiduro de litio	7.1	4.4	5.8	31.3
dibutilamiduro de litio	10.7	4.8	6.0	51.5
dipentilamiduro de litio	12.4	5.0	6.0	62.1
diciclohexilamiduro de litio	9.3	5.7	7.0	53.1
n-isopropilciclohexilamiduro de litio	8.5	6.0	6.8	51.1

\*Esta se calcula considerando el espacio superficial de la matriz ( $3.16 \times 3.16 \text{ \AA}$ ) por átomo de  $\text{MoS}_2$  que ocupa el huésped.

La presencia del ión litio que se aprecia en el modelo molecular para el dibutilamiduro de litio que se ilustra en la Figura 2.10 justifica el aumento de aproximadamente  $1 \text{ \AA}$  que se observa al pasar de una amina al amiduro respectivo. Sin embargo la comparación de los incrementos de las distancias interlaminares mínimas (diferencias entre el parámetro c en la Tabla 2.5 y en  $\text{MoS}_2$  original) calculadas con los obtenidos experimentalmente Tabla 2.6 que, para el caso de las

aminas, se muestra en la Figura 2.12 lleva a un resultado absurdo. Aunque existe una correlación lineal, ésta está lejos de tener una pendiente unidad. Las distancias mínimas calculadas resultan de hecho ser aproximadamente un 38% superior a las observadas experimentalmente. Dado que ello no tiene significado físico es posible suponer que el proceso de intercalación provoca una contracción del volumen del huésped. Tal contracción puede plausiblemente ser considerada como un efecto de una transferencia de carga huésped-anfitrión del tipo de las que frecuentemente se asocian al proceso de intercalación. Esto produciría principalmente una contracción de las nubes electrónicas en los alrededores del átomo de nitrógeno (ver Figura 2.8) requiriendo, así, el huésped un menor espacio interlaminar que el supuesto para la molécula no alterada.

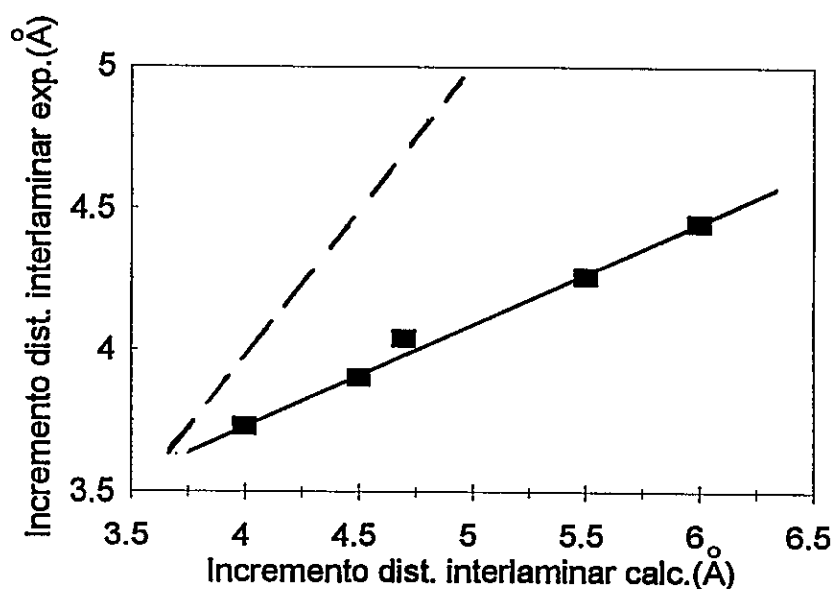


Figura 2.12 Incremento de las distancias interlaminares experimentales v/s calculadas en las aminas.

Al evaluar la tasa máxima de intercalación, considerando la superficie ocupada por las especies intercaladas utilizando los datos obtenidos de los modelos geométricos informados en la Tabla 2.5, se llega a una conclusión similar a la mencionada en el párrafo anterior. Así, las tasas de intercalación experimentales resultarían ser entre 10 y 40% de las teóricas, lo que no tiene sentido. Sin embargo, si para el cálculo de esas superficies se utilizan valores de diámetros moleculares corregidos, (Tabla 2.6) se obtiene una correlación aceptable. La comparación de datos experimentales y calculados ilustrada en la Figura 2.13 se puede apreciar que no solo existe una correlación sino que también las tasas de intercalación son, de acuerdo a lo esperado, iguales y en algunos casos menores que las máximas indicadas por el modelo.

Una sobretasa de intercalación podría también ser justificada por la presencia de defectos extensos en la matriz lo que permitiría que el huésped quedase sólo parcialmente intercalado. Sin embargo tal efecto no influiría en las distancias interlaminares. Por ello la correlación entre las tasas de intercalación observadas y calculadas considerando la contracción del huésped mencionados anteriormente estaría indicando que el efecto de los posibles defectos de la matriz no serían significativos.

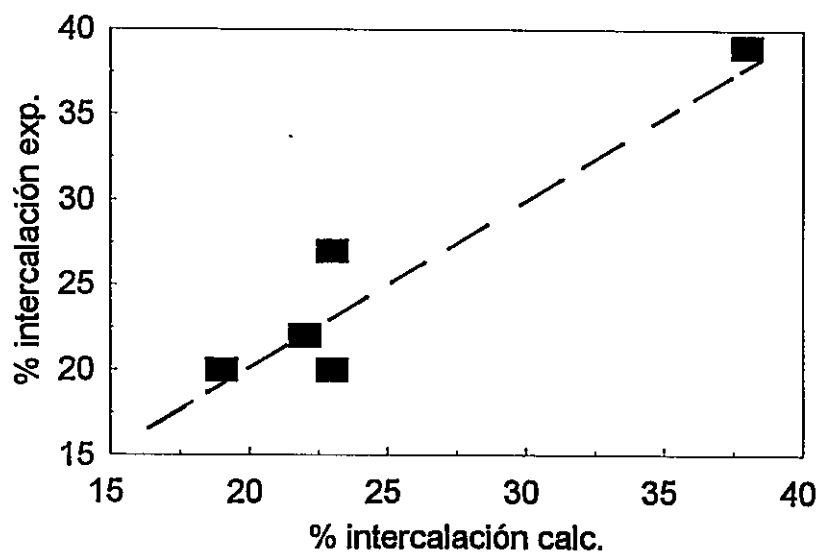


Figura 2.13 Tasas de intercalación experimentales v/s calculadas con valores corregidos para las aminas.

En el caso de los amiduros de litio, se observa un fenómeno similar pero de menor magnitud. Los incrementos de las distancias interlaminares calculados resultan ser, en promedio, alrededor de un 15% mayores que las experimentales ( ver Gráfico en Figura 2.14).

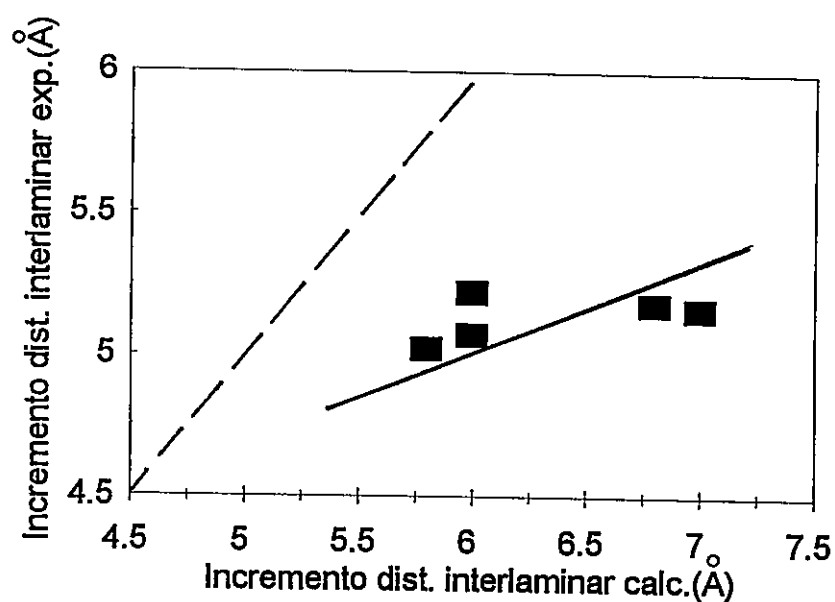


Figura 2.14 Incremento distancias interlaminares exp v/s calculadas de los amidos de litio.

Igualmente, las tasas de intercalación máxima calculadas a partir de los modelos moleculares resultan ser entre un 5 y un 30% menores que las observadas experimentalmente. Considerando una contracción del huésped, recalculando estas tasas y se llega, al igual que en el caso de las aminas, a resultados razonables (ver Figura 2.15).

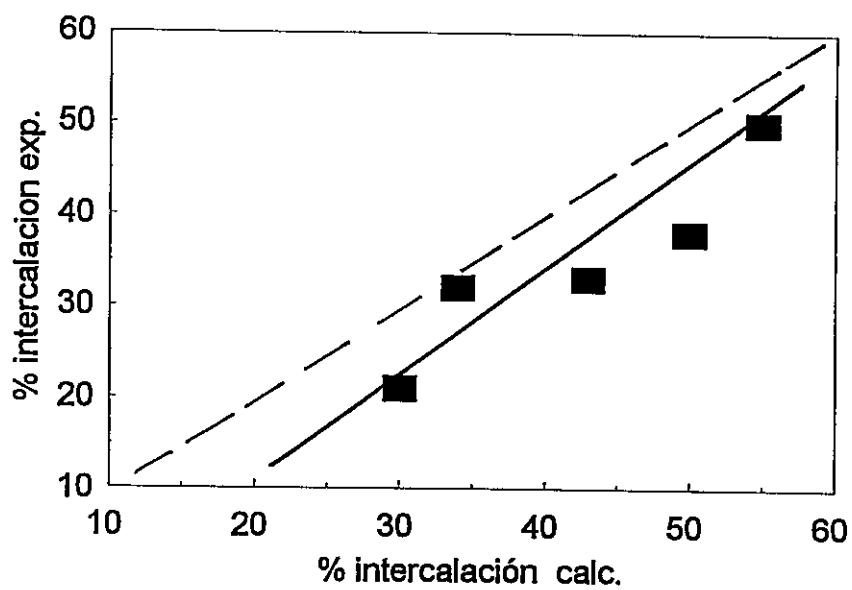


Figura 2.15 Tasas de intercalación experimentales v/s calculadas de los amiduros de litio.

Tabla 2.6 Datos experimentales de tasas de intercalación y incrementos en las distancias interlaminares experimentales de aminas y amiduros de litio y tasas de intercalación experimentales y calculadas considerando contracción del huésped.

Huésped	Incremento de dist. interlaminares	Tasas de intercalación	
		experimentales	calculadas*
dietilamina	3.73	40	24.8
dibutilamina	3.90	32	19.8
dipentilamina	4.04	21	13.0
diciclohexilamina	4.45	33	20.5
n-isopropilciclohexilamina	4.26	20	12.4
dietilamiduro de litio	5.06	39	33.2
dibutilamiduro de litio	5.29	27	22.9
dipentilamiduro de litio	4.97	20	17.0
diciclohexilamiduro de litio	5.21	19	16.2
n-isopropilciclohexilmiduro de litio	5.16	22	18.7

\*Valores determinados con factor de corrección: 0.38 para aminas y 0.15 para amiduros de litio.

### Mecanismos de Intercalación.

Los resultados obtenidos indican que la intercalación tanto de aminas secundarias de relativamente bajo peso molecular como de sus correspondientes amiduros de litio en  $\text{MoS}_2$  es posible sólo cuando media la activación de la matriz mediante el proceso de exfoliación. En tal estado el  $\text{MoS}_2$  está solvatado con moléculas de agua y muy posiblemente también rodeado de iones hidróxilo. En éste

estado la matriz está en alguna medida reducida. La intercalación de aminas correspondería así al menos en parte, a una reacción de intercambio de iones  $\text{OH}^-$  o moles de agua. En el caso de los amiduros igualmente media la activación por exfoliación pero posteriormente se elimina el agua o iones  $\text{OH}^-$  por adición de ácido para obtener la matriz defoliada en forma anhidra. Considerando el contenido de litio y naturaleza del enlace N-Li de los amiduros, el tipo de activación para la intercalación de estos últimos es de alguna manera análogo a la activación de la matriz por reducción con butillitio; además, es interesante destacar que en el caso de los amiduros las distancias interlaminares observadas están en un estrecho rango, 11.1-11.3 Å, que es similar al observado en productos sintetizados en condiciones similares, solventes no acuosos y ambiente anhidro. Este fenómeno se discutirá mas adelante ( Sección 5).

Las fotomicrografías SEM de los compuestos de intercalación con las aminas y amiduros de litio muestran que se mantiene la estructura laminar de la matriz. En el caso de los productos de intercalación de dietilamina y dipentilamina en la matriz se realizó también un estudio por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). La microestructura laminar de la muestra se puede apreciar claramente en la Figura 2.16. La excelente resolución obtenida para esta muestras permite estimar directamente de ella la distancia interlaminar promedio del compuesto. El valor obtenido por éste método es de alrededor de 10Å, lo que es concordante con el determinado por difracción de rayos X.

La amina intercalada abandona el compuesto de intercalación a una temperatura considerablemente inferior al punto de ebullición de la misma, indicando de acuerdo a lo esperado, que las interacciones intermoleculares en la amina original no son totalmente reemplazadas por las interacciones anfitrión-huésped existente en



el compuesto intercalado. Para el caso de los amiduros de litio se observa un cambio de peso a una temperatura algo mayor lo que probablemente corresponde a la temperatura de descomposición del huésped.

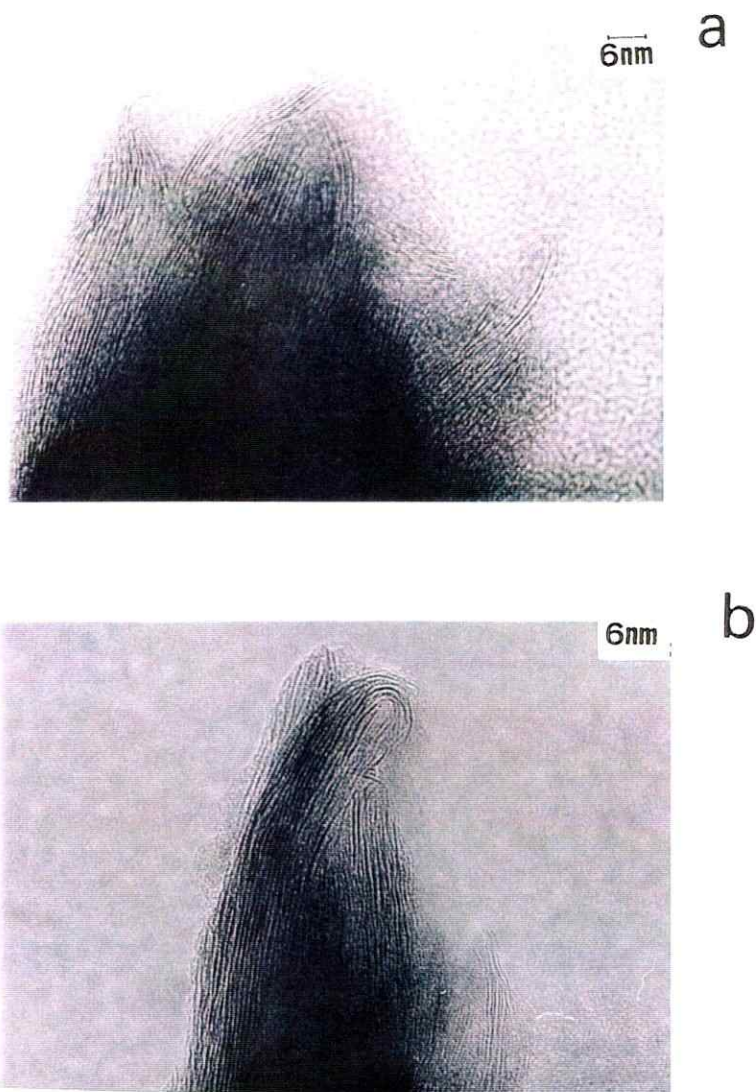


Figura 2.16 Micrografía TEM del compuesto intercalado con dietilamina (a) y dipentilamina (b).

## 2.7 REFERENCIAS.

1. F.R.Gamble, F.J.DiSalvo, R.A.Klemm, T.H.Geballe, *Science*, 168, 568 (1970).
2. F.R.Gamble, J.H.Osiecki, M.Cais, R.Pisharody, F.J.DiSalvo, T.H.Geballe, *Science*, 174, 493 (1971).
3. R. Schöllhorn, E.Sick and A.Weiss, *Z.Natur*, 28, 168 (1973).
4. R. Schöllhorn, *Physica*, 99B, 89 (1980).
5. F.R.Gamble, J.H.Osiecki, F.J.DiSalvo, *J.of.Chem. Phys*, 55, 3525 (1971).
6. P.Sylvester, R.Cahill, A.Clearfield, *Chem.Mater*, 6, 1890 (1994).
7. M.S.Whittingham, A.J.Jacobson, *Intercalation Chemistry Academic, Press*, New York, 1982.
8. V.V.Guliants, J.B.Banziger and S.Sundaresan, *Chem.Mater*, 6, 353 (1994).
9. E.Rodríguez-Castellon, P.Oliviera-Pastor, A.Jimenez-López, P.Maireles-Torres, M.J.Hudson and P.Sylvester, *Can.J.Chem*, 67, 2095 (1989).
10. A.Gofii, J.Rius, M.Insausti, L.M.Lezana, J.L.Pizarro, M.I.Arriourtua and T.Rojo, *J.Mater.Chem*, 4, 539 (1996).
11. T.Kijima, S.Watanabe, K.Ohe and M.Machida, *J.Chem.Soc.,Chem.Commun*, 75 (1995).
12. N.S.Nudelman, G.G.Linares and H.Schulz, *Main Group Met.Chem*, 147 (1995)
13. H.Dietrich, *J.Organomet.Chem*, 205, 291 (1981).
14. (a) J.F.Mc.Garrity, C.A.Ogle, *J.Am.Chem.Soc*, 107, 1805 (1985).  
(b) D.R.Amstrong, D.Barr, W.Clegg, S.Hodgson, R.Mulvey, D.Reed, R.Snaith, D.Wright, *J.Am.Chem.Soc*, 111, 4719 (1989).
15. (a) S.Harder, J.Boersma, L.Brandsma, J.A.Kanters, *J.Organomet.Chem*, 339, 7 (1988).

- (b) D.Seebach, Crystal Structures and Stereoselective Reactions of Organolithium Derivates, proceedings of R.A.Welch, Fundation Conference, Houston,TX, Nov.
- (c) M.A.Nichols and P.G.Williard, J.Am.Chem.Soc, 115, 1569 (1993).
16. (a) L.M.Jackman, L.M.Scarmoutzos, J.Am.Chem, 109, 5349 (1987).  
(b) W.Bauer, W.R.Winchester, P.Schleyer, Organomet, 6, 2371 (1987).
17. N.S.Nudelman, Carbonylation of Main-Group Organometallic Compounds, The Chemistry of Double-bonded. Funtional Group. S.Patai. ed. Sup. A2. Wiley 1989.
18. D.Barr, W.Clegg, R.E.Mulvey, R.Snaith, D.S.Wright, J.Chem.Soc, Chem. Commun, 716 (1987).
19. N.S.Nudelman, A.A.Vitale, Org.Prep.Proced, 13, 44 (1981).
20. G.M.Whitesides, C.Casey, J.K.Krieger, J.Am.Chem.Soc, 93, 1379 (1971).
21. J.J.Furlong, E.S.Lewkowics and N.S.Nudelman, J.Chem.Soc, Perkin Trans 2, 1461 (1990).
22. H.A.Bent, Chem.Rev., 61, 275 (1961).  
C.A.Coulson, "Valence", Oxford, University Press, New York, pp198-201 (1952).
23. H. McMurdie et al, Powder Diffraction, 1, 269 (1986).
24. Handbook of Chemistry and Physics, Edition 73<sup>RD</sup> 1992-1993.
25. R.Bissessur, J.Heising, W.Hirpo and M.Kanatzidis, Chem.Mater, 8, 318 (1996).
26. M.B.Dines, Science 188, 1210 (1975).
27. K.D.M.Harris and J.M.Thomas, J.Chem.Soc.Faraday Trans, 86, 2985 (1990).
28. C.Julien, T.Sekine and M.Balkanski, Solid State Ionics, 48, 225 (1991).

## **CAPÍTULO 3. INTERCALACIÓN DE LOS POLÍMEROS POLIOXIETILENO POLIACROLNITRILO EN DISULFURO DE MOLIBDENO.**

### **3.1 INTRODUCCIÓN.**

La inclusión de materiales poliméricos con propiedades electroactivas en matrices sólidas representa una nueva posibilidad para preparar materiales sólidos con propiedades especiales de transporte (aislante, semiconductor o conductor)[1]. Por ello la incorporación de polímeros entre matrices inorgánicas laminares puede originar compuestos que presenten gran potencialidad en cuanto a sus propiedades mecánicas, estructurales y eléctricas[2].

La adición de materiales de naturaleza inorgánica a polímeros inorgánicos se utiliza a menudo para obtener materiales compuestos o compositos con propiedades mejores que el polímero original. En algunos casos especiales tal adición va mas allá que la mezcla física de los componentes alcanzando un tipo de asociación o compatibilización molecular. La naturaleza de las interacciones huésped-anfitrión en tales compuestos –que siendo más débiles que las uniones químicas convencionales son lo suficientemente fuertes como para dar al producto una identidad– que permite clasificarlos como nanocompositos orgánicos /inorgánicos[3].

A los polímeros polioxietileno (POE) y poliacrilonitrilo (PAN) se les considera como polímeros electroactivos de carácter iónico que al formar compositos con sales

inorgánicas transportan la señal eléctrica por movimiento de iones[4].

En las últimas dos décadas, el desarrollo del área de los polímeros electroactivos se ha convertido en un desafío importante en la ciencia de los polímeros. Aspectos relevantes de la problemática actual en el campo de las especies poliméricas electroactivas es la obtención de polímeros que sean conductores iónicos rápidos o, como se les denominó en algún momento, superconductores iónicos[5]. En éste campo interesa entre otros la influencia sobre las propiedades de transporte que tienen factores tales como la temperatura, los movimientos de la matriz polimérica o movimientos segmentarios, así como también, los cambios de fase.

El desarrollo del área de los polímeros electroactivos se ha centrado principalmente en la química del polioxietileno. Los pioneros en este campo son Wright[6] y Armand [7,8] con sus trabajos en materiales en base a complejos de POE con metales alcalinos en los años 70. En el campo de la intercalación de polímeros en sólidos inorgánicos el mayor desarrollo también se refiere al polioxietileno. Los primeros trabajos en el tema son aquellos de Ruiz-Hitzky [4] en que se describe la intercalación de POE en silicatos tipo mortmollonita originando compuestos 2D; los productos resultantes son interesantes especialmente desde el punto de vista de su movilidad iónica y de su estabilidad térmica; en ese trabajo se determina, además, que el polímero se asocia a los cationes en el espacio interlaminar adoptando la misma conformación helicoidal que caracteriza a un gran número de complejos POE-sales de metales alcalinos[1,2].

Posteriormente han sido también descritas las intercalaciones de polioxietileno y polipropilenglicol en arcillas[9]. En general, se observan aumentos claros de las distancias interlaminares de las matrices indicando la incorporación de los polímeros en las galerías. En éstos, el polímero se encontraría en general asociado a la estructura de la arcilla; así, el proceso de intercalación correspondería en estos casos

a una reacción de intercambio de ligantes alrededor de los iones metálicos ubicados en los espacios interlaminares. Figura 3.1.

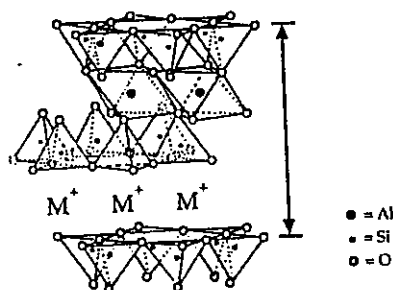


Figura 3.1 Representación estructural de arcilla y los iones metálicos ubicados en los espacios interlaminares.

Algunos estudios realizados recientemente sobre intercalación de polímeros en arcillas han mostrado que los nanocompositos polímero-cerámico, productos de esa reacción muestran un alto grado de ordenamiento bidimensional con un alto grado de organización, infiriéndoles a los materiales propiedades físicas y mecánicas excepcionales. Tal es el caso de los sistemas estudiados por Giannelis en que por reacciones de polimerización oxidativa se ha intercalado PANI en silicatos laminares tipo mica, así por ejemplo el dopar con vapores de HCl el PANI intercalado le confiere un comportamiento entre metálico y aislante. Los valores de las medidas de conductividades eléctricas de los productos se encuentran en el rango de  $\sigma_{\parallel} = 0.05$  S/cm y  $\sigma_{\perp} = 10^{-7}$  S/cm[10].

La intercalación de POE en pentóxido de vanadio es también descrita tempranamente por Kanatzidis, quien informa la caracterización estructural y

fisicoquímica de los productos. Sus resultados indicarían que las cadenas de polímeros se ordenan entre las láminas formando mono-o-bilaminas, con distancias interlaminares compatibles con una estructura de zig-zag del polímero en la matriz[11].

La intercalación de polieteres en arcillas, óxidos, y calcogenuros de metales de transición[12], así como también, en compuestos del tipo  $MPS_3$  (M: Mn, Cd ) es conocida[13]. En estos casos la inserción se manifiesta también en aumentos de las distancias interlaminares. Sin embargo, a veces se aprecian también cambios en las propiedades espectroscópicas y de transporte respecto de la matriz original que hacen pensar en reacciones de transferencia de carga huésped-anfitrión. Estas últimas serían las encargadas de proporcionar la fuerza necesaria para un proceso de intercalación espontáneo. Éste sería un proceso topotáctico donde la estructura esencial de la matriz permanecería inalterada, Figura 3.2.

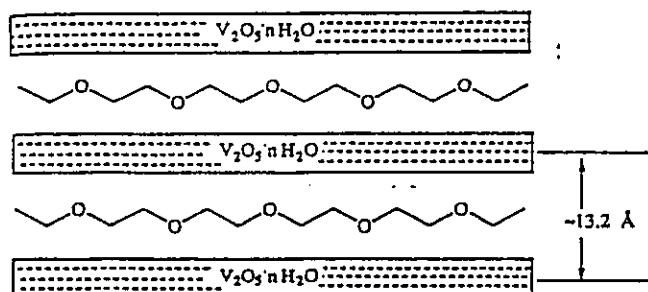


Figura 3.2. Intercalación de polieteres en óxidos laminares.

La conductividad eléctrica de la matriz, propia o inducida por la intercalación, junto a la conductividad iónica originada por el desplazamiento de iones en la fase polimérica interlaminares infieren a éste tipo de compuestos las características propias de conductores mixtos iónico-electrónico.

Como se puede apreciar, la mayor parte de los estudios de intercalación de

polímeros electroactivos tendientes a la obtención de conductores iónicos rápidos sólidos y semisólidos ha estado basada en el POE[14]. Sin embargo, durante los últimos años se observa un interés creciente en la incorporación a este tipo de estudios del polímero poliacrilonitrilo (PAN).

Hasta el momento, los trabajos realizados con PAN se han limitado a estudios de conductividades iónicas en mezclas con etilén carbonato y perclorato de litio obteniendo, los mejores, resultados de conductividad de  $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  a temperatura ambiente[4,15].

Al igual que en el caso del POE se ha intentado encontrar materiales basados en PAN aptos como electrolitos sólidos o semisólidos para baterías en base a litio. Así, se han informado estudios electroquímicos de intercalación de litio en electrodos de grafito[16] donde las celdas contienen como electrólito soporte mezclas homogéneas del polímero poliacrilonitrilo, etilén carbonato y sales de litio. También se ha informado la formulación de electrolitos poliméricos basados en PAN para baterías de litio y supercapacitores[17].

Los estudios descritos en este capítulo se refieren a la preparación y caracterización de nanocompositos híbridos orgánico-inorgánico obtenidos de la intercalación de los polímeros POE y PAN en la matriz de disulfuro de molibdeno.

El objetivo de éste trabajo es la obtención de nuevos compuestos que por sus características como conductores mixtos iónico-electrónico sean potencialmente útiles como materiales para electrodos en baterías de litio, valorando así el  $\text{MoS}_2$ . La inserción de un sistema polímero-ión litio, conductor iónico rápido, entre los espacios interlaminares del semiconductores  $\text{MoS}_2$  formaría un conductor mixto en que la conductividad electrónica es originada por la matriz y la iónica por el electrólito polimérico que constituye la fase móvil.



## 3.2 MATERIALES Y MÉTODOS.

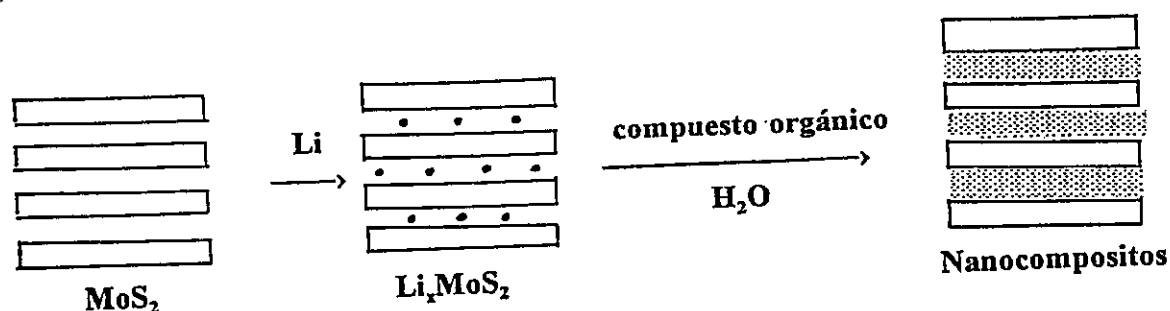
### 3.2.1 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN CON POLIOXIETILENO.

Siguiendo tres procedimientos diferentes para la reacción de intercalación se logra la separación de tres fases distintas.

**SÍNTESIS A:** En un balón de 100ml se deposita 1g ( $5.9 \cdot 10^{-3}$  moles) de  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  con  $x \approx 1$ ; se cierra con tapón de latex y se mantiene bajo argón. Se agregan con jeringa 0.526g ( $1.9 \cdot 10^{-2}$  moles) de POE (p.m.100.000 Aldrich) disueltos en 40 ml de agua destilada y desairada; se agita durante 24 horas a temperatura ambiente; se lava, centrifuga y seca a vacío. El producto se guarda sellado en ambiente de argón.

Esquema de Síntesis A.

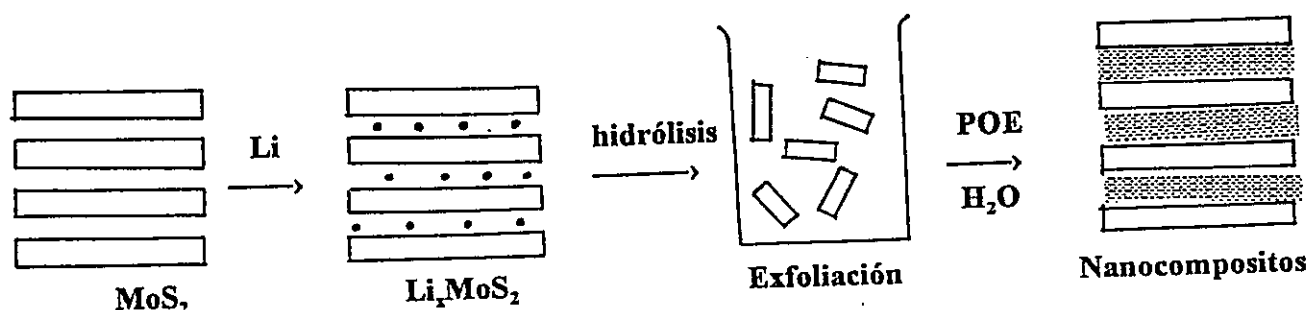
El producto obtenido es un sólido policristalino negro de estequiometría  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$ .



Esquema de Síntesis A.

**SÍNTESIS B:** En un balón de 100 ml se deposita 1g ( $5.4 \cdot 10^{-3}$  moles) de  $\text{MoS}_2$  exfoliado; se cierra con tapón de latex y se agregan con jeringa 0.470 g ( $1.08 \cdot 10^{-2}$  moles) de POE (m.w.100.000 Aldrich) disueltos en 40 ml de agua destilada y desaireada; se agita 24 horas a temperatura ambiente; se lava, centrifuga y seca a vacío. El producto se guarda sellado en ambiente de argón. Esquema de Síntesis B.

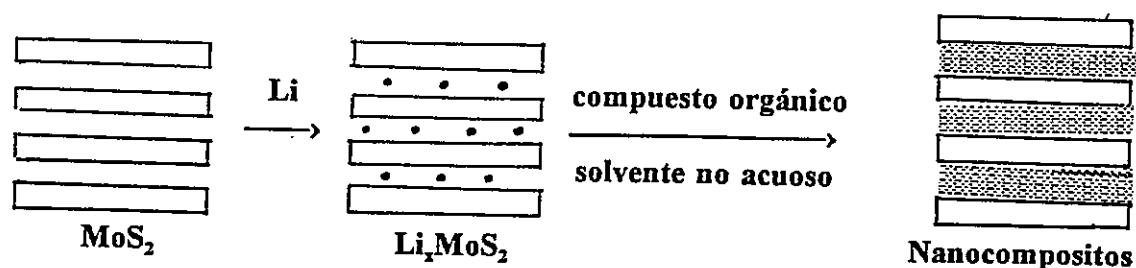
El producto obtenido es un sólido policristalino negro de estequiometría  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$



Esquema de Síntesis B.

**SÍNTESIS C:** En un balón de 100ml se deposita 1 g ( $5.9 \cdot 10^{-3}$  moles) de  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  con  $x \approx 1$ , se cierra con tapón de latex y se mantiene bajo argón. Se agregan con jeringa 0,526 g ( $1.9 \cdot 10^{-2}$  moles) de POE (m.w.100.000 Aldrich), disueltos en 25 ml de benceno seco; se agita durante 24 horas a temperatura ambiente; se lava, centrifuga y seca a vacío. El producto se guarda en ambiente de argón.

El producto obtenido es un sólido policristalino negro de estequiometría:  $\text{Li}_{0.6}\text{MoS}_2(\text{POE})_1$ .



Esquema de Síntesis C.

### 3.2.2 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN DE POLIACRILONITRILO.

#### MÉTODO A. AGITACIÓN.

En un balón de 100ml. se depositan 0.5 gr ( $2.99 \cdot 10^{-3}$  moles) de  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  con  $x \approx 1$ , en ambiente de argón; se cierra con un tapón de latex y se agregan con jeringa 0.182g ( $3.20 \cdot 10^{-3}$  moles) de PAN (Aldrich), de peso molecular medio de 143.000 estimado viscosimétricamente[18], suspendidos en 12 ml de benceno (Merck.p.a); se agita 24 horas a temperatura ambiente; se lava, centrifuga y seca a vacío. El producto se guarda en ambiente de argón.

Se obtiene un sólido policristalino de color gris de estequiometría  $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{PAN})_1$

## MÉTODO B. MICROONDAS.

En un tubo con doble salida se depositan 0.5 g ( $2.99 \cdot 10^{-3}$  moles) de  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  con  $x \approx 1$ , en ambiente de argón; se cierra con un globo ( para visualizar los cambios de presión); se agregan 0.182 g ( $3.2 \cdot 10^{-3}$  moles) de PAN suspendidos en 12 ml de benceno; se irradia con microondas (ANEXO) al 50% de potencia en 2 secuencias de 20-30-35-40-45 s cada una; se lava, centrifuga y seca a vacío. El producto se guarda en ambiente de argón .

El producto obtenido es un sólido policristalino de color gris de estequiometría  $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{PAN})_1$

### 3.3 TÉCNICAS INSTRUMENTALES EMPLEADAS.

A las técnicas mencionadas en el capítulo anterior se suman las siguientes:

#### 3.3.1 ESPECTROSCOPIA FT-IR.

Se emplea un espectrofotómetro FT-IR Perkin Elmer 2000. Las muestras sólidas se prepararon en KBr al 1% y se midieron en el rango de 1500 a  $450 \text{ cm}^{-1}$  y 4000 a  $450 \text{ cm}^{-1}$  para los compuestos intercalados con POE y PAN respectivamente.

### **3.3.2 ESPECTROSCOPIA DE RMN DE $^7\text{Li}$ .**

Las medidas se realizaron con muestras sólidas en un espectrómetro de RMN pulsado cuyos componentes son: un generador de radiofrecuencias, un generador de pulsos, un transmisor o amplificador de RF, el receptor y el sistema de adquisición. Para el protón (núcleo de  $^1\text{H}$ ) se utiliza una frecuencia de resonancia de 42.5759 MHz, para el Li, isótopo  $^7\text{Li}$  una frecuencia de 16.547 MHz.

### **3.3.3 MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD Y COEFICIENTE DE DIFUSIÓN QUÍMICOS.**

La intercalación de litio fue realizada por el método de reducción galvanostática a  $150\mu\text{A cm}^{-1}$  usando Potentiostato-Galvanostato PARC modelo 175.

La cantidad de litio intercalado fue determinada coulometricamente usando un coulometro digital PARC modelo 179.

Los coeficientes de difusión de litio fueron determinados por el método de relajación galvanostática[19](ANEXO 4).

### **3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN CON POLIOXIETILENO.**

Los compuestos de intercalación con polioxietileno presentan de acuerdo a sus análisis elementales estequiometrías bien definidas. Tabla 3.1

Tabla 3.1 Compuestos de intercalación con POE en MoS<sub>2</sub>.

Compuesto	Análisis elemental (%)
Li <sub>0,1</sub> MoS <sub>2</sub> (POE) <sub>0,5</sub>	C 5.75, H 1.02, Li 0.63 (exp)
	C 5.64, H 0.94, Li 0.66 (teórico)
Li <sub>0,1</sub> MoS <sub>2</sub> (POE) <sub>1,0</sub>	C 13.20, H 2.22, Li 0.73 (exp )
	C 12.40, H 2.06, Li 0.74 (teórico)
Li <sub>0,6</sub> MoS <sub>2</sub> (POE) <sub>1,0</sub>	C 16.30, H 2.92, Li 1.75 (exp)
	C 14.64, H 2.44, Li 1.96 (teórico)

### 3.4.1 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Los productos son sólidos policristalinos que presentan un color negro brillante.

En la Figura 3.3 se muestran los difractogramas correspondientes:

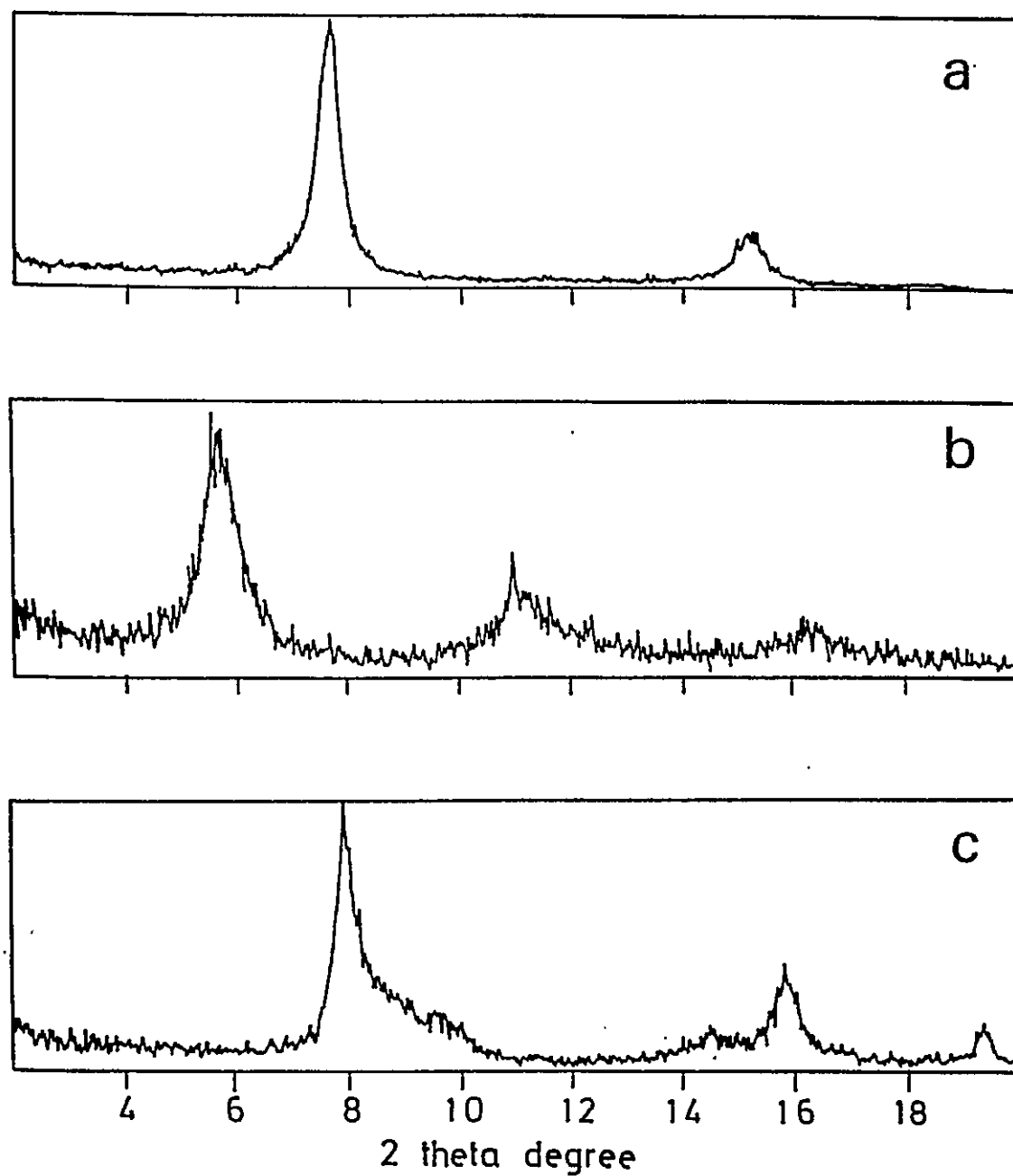


Figura 3.3. Difractogramas de  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$ (a) ,  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$ (b), y  $\text{Li}_{0.6}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$ (c).

El compuesto con 0.5 moles de polímero intercalado por mol de  $\text{MoS}_2$ (a) , presenta una distancia interlaminar de  $11.5\text{\AA}$  lo que equivale a un aumento de  $5.35\text{\AA}$  respecto a aquella en el sulfuro original ( $6.15\text{\AA}$ ,  $2\theta:14.5^\circ$ )[20]. El diagrama del compuesto con 1.0 mol de polímero intercalado por mol de  $\text{MoS}_2$  (b) presenta una distancia interlaminar de  $16.0\text{\AA}$ , esto es; un aumento de  $9.75\text{\AA}$  respecto al  $\text{MoS}_2$ . Y, el diagrama del compuesto con 1.0 mol de polímero por mol de  $\text{MoS}_2$  (c), intercalado en solvente no acuoso, muestra una distancia interlaminar de  $11.09\text{\AA}$ , esto es, un aumento de  $4.94\text{\AA}$  respecto a la matriz original.

Los difractogramas presentan buena resolución y en ellos se pueden normalmente observar las reflexiones 001, 002 y 003, aún en muestras simples no orientadas artificialmente.

### 3.4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Los productos sólidos fueron examinados por microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 3.4 se reproducen las fotomicrografías de los productos de intercalación con polioxietileno en  $\text{MoS}_2$ , del compuesto de intercalación con 0.5 moles de POE (a) y del compuesto de intercalación con 1.0 mol de POE (b). Ambos sólidos presentan una estructura laminar compacta con características, en general, semejantes a la matriz original.



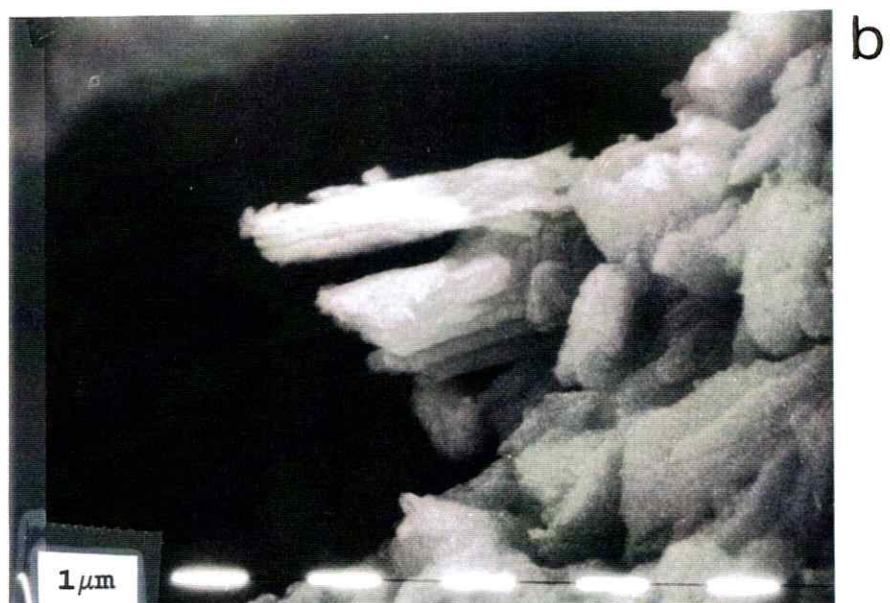


Figura 3.4 Fotomicrografías de  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$  (a) y  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$  (b).

### 3.4.3 ESTUDIO IR DE LOS COMPUESTOS INTERCALADOS CON POLIOXIETILENO.

Con el fin de dilucidar la naturaleza de los diferentes productos de intercalación de POE en  $\text{MoS}_2$  se realizó un estudio IR. Ello con la esperanza de averiguar la conformación de las especies poliméricas intercaladas en cada caso y así comprender tanto las distancias interlaminares como la estequiometría de los productos obtenidos.

En la Figura 3.5. se comparan los espectros IR de polímero solo (a), con 0.5 moles de polímero y una distancia interlaminar de  $11.5\text{Å}$  (b), con 1 mol de polímero y una distancia interlaminar de  $11\text{Å}$  (c) y con 1.0 mol de polímero y una distancia interlaminar de  $16\text{Å}$  (d).

El rango de  $1550$  a  $450\text{ cm}^{-1}$  se eligió considerando, tanto lo observado para el polímero puro y otros compuestos con POE [21], así como lo observado para la matriz. No obstante, la matriz  $\text{MoS}_2$  es un sólido que absorbe en todo el rango de IR; por ello, para obtener los espectros de los productos de intercalación fue necesario restar siempre la absorción de la matriz.

En la Tabla 3.2 se indican las asignaciones de las bandas observadas en los espectros de los compuestos en estudio y los de otros compuestos del mismo polímero.



Tabla 3.2 Asignaciones de bandas de IR en compuestos con POE (1500-500cm<sup>-1</sup>).

POE- LiMoO <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	POE . CuFeS <sub>2</sub> <sup>(b)</sup>	POE puro <sup>(c)</sup>	POE <sub>0.5</sub> LiMoS <sub>2</sub>	POE <sub>1.0</sub> LiMoS <sub>2</sub>	POE <sub>1.0</sub> bzLi MoS <sub>2</sub>	Asignac.
1465(w)		1468(s)			1461(w)	δCH <sub>2</sub>
1450(w)				1446(m)		δCH <sub>2</sub>
1344(m)	1353(m)	1349(m)		1345(w)	1347(w)	δCH <sub>2</sub>
1305(m)						CH <sub>2</sub> trans/gauche.
		1284(m)		1294(w)	1286(w)	νCO
1243(m)	1220(s)	1243(m)		1243(m)	1248(w)	t <sub>CH2</sub>
1155(m)		1150(sh)	1176(m)	1186(w)	1117(sh)	νCCνCO
	1086(s,b)	1103(s)	1112(s)	1103(s)	1111(s)	νCOC
		1063(sh)				CH <sub>2</sub> trans
	1013(s)		1019(w)	1019(m)	1030(sh)	CH <sub>2</sub> trans
951(s)		958(s)			950(s)	CH <sub>2</sub>
	880(m)		882(w)	881(sh)	890(sh)	CH <sub>2</sub>
835(m)		839(s)	839(sh)	839(sh)	841(w)	CH <sub>2</sub>
	793(sh)				795(m)	CH <sub>2</sub>

(a)L.I.Nazar et al.J.Mater.Chem.5, 11(1995).

(b)C.Mujica et al. Mater.Reserch.Bull. 31,5,483 (1996) (c) POE puro Aldrich WM100.000.

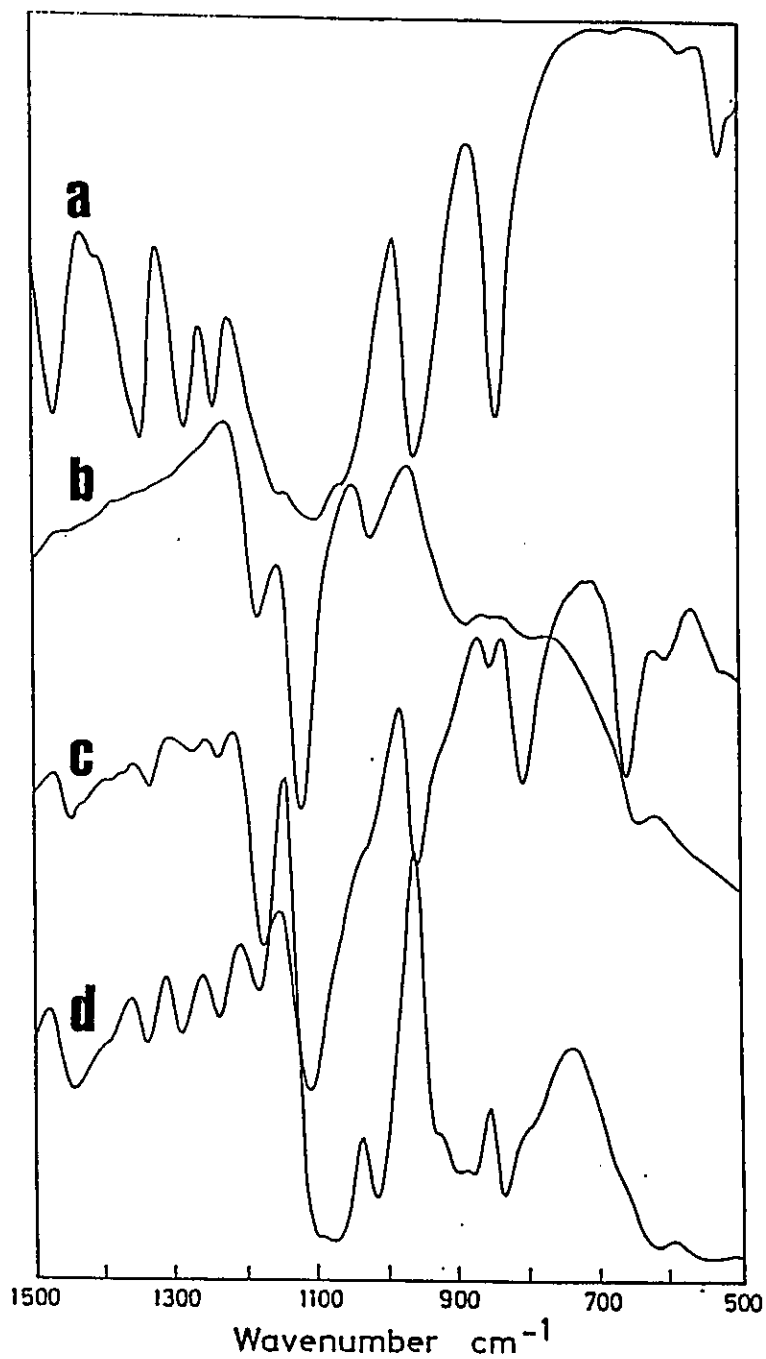


Figura 3.5 Espectros IR para los compuestos; POE puro (a),  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$  (b),  $\text{Li}_{0.6}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$  (c) y  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$  (d).

Del análisis de los datos obtenidos de la literatura y de nuestras propias mediciones se pueden inferir algunas conclusiones respecto a las posibles conformaciones del polímero POE intercalado entre las laminas de la matriz  $\text{MoS}_2$ .

En los estudios realizados por Nazar y col.[22] acerca de la intercalación de POE en  $\text{MoO}_3$  correlacionan una banda débil a  $1305\text{cm}^{-1}$  para el polímero con conformación no helicoidal. Esta banda no ha sido observada en nuestros productos debido probablemente a la influencia de los cationes intercalados que harían menos favorables las configuración trans y gauche de O-C-C-O. En los estudios realizados por Mujica y col.[21] acerca de la intercalación de POE en  $\text{CuFeS}_2$  se relaciona la ausencia de la banda a  $1467\text{cm}^{-1}$ , asignada a las deformaciones  $\text{CH}_2$ , con la pérdida de flexibilidad causada por la intercalación. Esta banda aparece, pero muy débil, en el compuesto con distancia de  $11\text{\AA}$  y 1.0 mol de polímero y podría deberse a un pequeño exceso de polímero libre.

Los compuestos de intercalación con distancias interlaminares de  $11\text{\AA}$  con 0.5 y 1.0 mol de POE intercalado presentan bandas fuertes a  $1112$  y  $1111\text{cm}^{-1}$  respectivamente siendo ambas asignadas a deformaciones C-O-C. En cambio, en el compuesto que presenta una distancia interlaminar de  $16\text{\AA}$  con 1.0 mol de polímero ésta aparece como una banda ancha centrada en  $1103\text{cm}^{-1}$  con un hombro a  $1074\text{cm}^{-1}$  que corresponderían a las asignadas a las combinaciones simétricas y asimétricas de C-O-C en el polímero puro.

El análisis del espectro IR nos lleva a relacionar a los compuestos de  $11\text{\AA}$  con una conformación zig-zag del polímero ocluido en las galerías de la matriz. El compuesto con 0.5 moles de polímero presenta un espectro con menos bandas; sin embargo, ello podría deberse, al menos en parte, a la menor concentración del polímero. En el espectro del producto con 1.0 mol se observan presenta un mayor

número de bandas que en general, resulta similar a aquellos en que se ha estimado que el polímero se encuentra intercalado con conformación zig-zag[11].

El compuesto con una distancia interlaminar de  $16\text{\AA}$  y 1 mol de POE presenta un espectro relativamente complejo en cuanto tiene bandas asignadas a las vibraciones características de la configuración zig-zag ( $1345, 1013, 880\text{ cm}^{-1}$ ) y otras que son propias del polímero puro que se sabe que se encuentra en forma helicoidal.

Esto nos hace pensar que el polímero estaría formado en bicapas. En ésta bicapa las dos cadenas de polímero tendrían cada una conformación zig-zag, que al unirse generarían interacciones semejantes a las de una situación helicoidal[23].

#### **3.4.4 ANÁLISIS TERMODIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO.**

En las Figuras 3.6-3.9 se observan los análisis termogravimétricos (TG) y termodiferencial (DTA), y en la Tabla 3.3 se informan las temperaturas de fusión y descomposición del polímero puro y de los compuestos de intercalación con POE. El DTA del polímero puro presenta un pico endotérmico a  $80^{\circ}\text{C}$  asociado a la fusión del polímero y un pico exotérmico a  $377^{\circ}\text{C}$  correspondiente a la degradación del polímero[14]. Como se aprecia en el TG correspondiente, ese último proceso estaría asociado a una pérdida de masa cercana al 96%. La temperatura de descomposición del polímero observado en nuestros experimentos está en un rango de  $350\text{-}420^{\circ}\text{C}$ .

El análisis térmico del compuesto que contiene intercalado 1 mol de POE y que origina una distancia interlaminar de  $16\text{\AA}$  muestra un comportamiento cualitativamente similar al del polímero puro. Un proceso endotérmico, que correspondería a la fusión del polímero, a los  $120^{\circ}\text{C}$ , así como una descomposición alrededor de los  $366^{\circ}\text{C}$  que, de acuerdo al TG, ocurre en el rango  $310\text{-}370^{\circ}\text{C}$ , y con una pérdida en peso del 25% que es equivalente al total del polímero intercalado en la matriz.

El comportamiento térmico del compuesto intercalado con 1 mol de POE que tiene una distancia interlaminar de 11Å presenta también un proceso de fusión a 150°C y un pico exotérmico a 372°C, una descomposición en el rango de 290-380°C, con una pérdida de masa que concuerda con la cantidad de polímero intercalado.

El comportamiento térmico de los nanocompositos que tienen una distancia interlaminar de aproximadamente 11Å presentan sin embargo diferencias mas notorias respecto al del polímero puro. Lo más importante es un rango de descomposición considerablemente más alto, 290-380°C para el compuesto con 1.0 mol de POE y 290-360°C para el compuesto con 0.5 moles de POE. La temperatura de descomposición que arrojan los correspondientes DTA son, para el primero, semejante a la del compuesto con un mol de POE 372°C mientras que para el segundo es considerablemente más baja, 355°C. Los puntos de fusión de estos mismos nanocompositos son 150 y 130 °C respectivamente.

Las perdidas de peso detectadas en las correspondientes termogravimetrías corresponden en todos los casos a prácticamente la totalidad del polímero presente en los nanocompositos.

Los datos extraídos de los análisis térmicos mencionados se resumen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Análisis térmico de compuestos de intercalación de POE en  $\text{MoS}_2$ .

Compuesto	temperatura de fusión	temperatura descomposición	
		TG	DTA
POE	80	350-420	377
$\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$	120	310-370	366
$\text{Li}_{0.6}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$	150	290-380	372
$\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$	130	290-360	355

De estos experimentos podemos concluir que la estabilidad térmica del nanocomposito, al igual que los demás casos expuestos en esta tesis, está determinada por la estabilidad térmica de la fase móvil, en este caso, del POE. La matriz misma es de hecho estable hasta  $1185^\circ\text{C}$ , el punto de fusión del  $\text{MoS}_2$ .

Por otra parte, estos experimentos ratifican los datos de análisis elemental y rayos X, pues muestran que el POE existente en los productos está intercalado. Los análisis térmicos de éstos son cualitativamente similares a los del polímero puro, tanto en el número como en la naturaleza de los cambios de fase. Pero, a la vez, presentan desplazamientos significativos de las temperaturas a las que ocurren esos cambios. En ningún caso se observan hechos que permitan suponer mezclas con polímero no intercalado.

El efecto de la intercalación se aprecia claramente al comparar los análisis térmicos de los productos con el del polímero puro. En general es válido que la intercalación produce una desestabilización térmica del polímero ya que todos los



nanocompositos muestran rangos y temperaturas de descomposición menores. Tal efecto no es, además, igual para todos los productos. El compuesto con el mayor contenido de polímero y el mayor espacio interlaminar es, en lo que se refiere, el más parecido al polímero libre a rangos y temperaturas de descomposición. Por otro lado, la situación en que el polímero intercalado resulta más afectado es en el compuesto con alto contenido de polímero y un espacio interlaminar de 11 Å.

Es interesante también considerar que los puntos de fusión del polímero intercalado es consistentemente mayor que aquel del polímero puro. Al comparar este cambio de fase en los distintos nanocompositos se puede arribar a conclusiones en parte semejantes a las comentadas a propósito de las temperaturas de descomposición. El polímero en el compuesto  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_1$  es el que funde a la temperatura más cercana a la del polímero puro. La mayor estabilización se observa para el  $\text{Li}_{0.6}\text{MoS}_2(\text{POE})_1$  en que el punto de fusión alcanza los 150 °C. El nanocomposito con medio mol de polímero presenta un grado de estabilización intermedio.

Todo esto está sin duda relacionado con la conformación del polímero en los espacios interlaminares y es un antecedente de gran interés que, junto a otras evidencias experimentales, discutiremos al final de este capítulo.

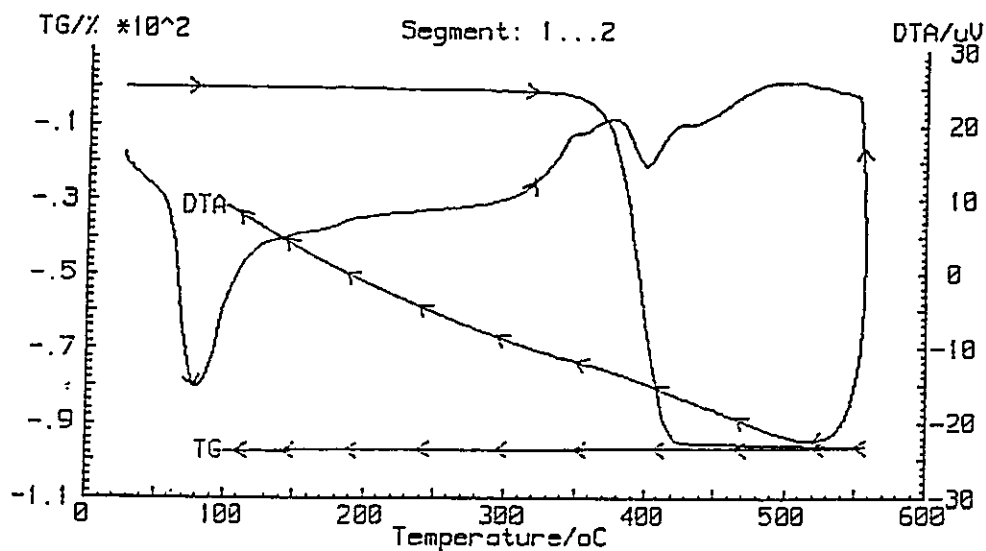


Figura 3.6 TG y DTA del polímero puro.

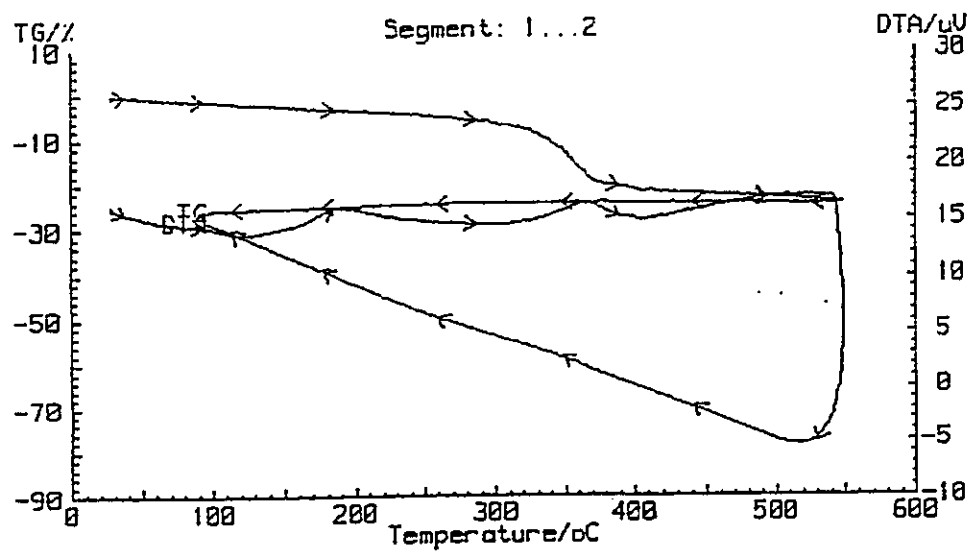


Figura 3.7 TG y DTA de  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$ .

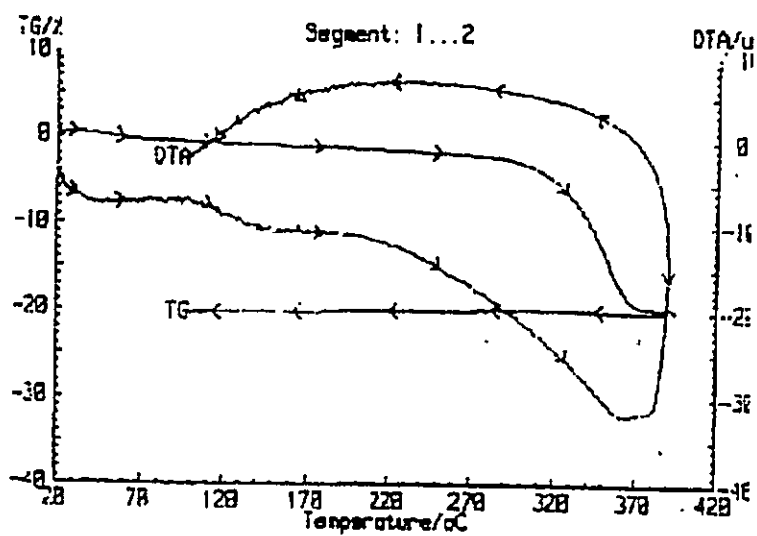


Figura 3.8 TG y DTA de  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$ .

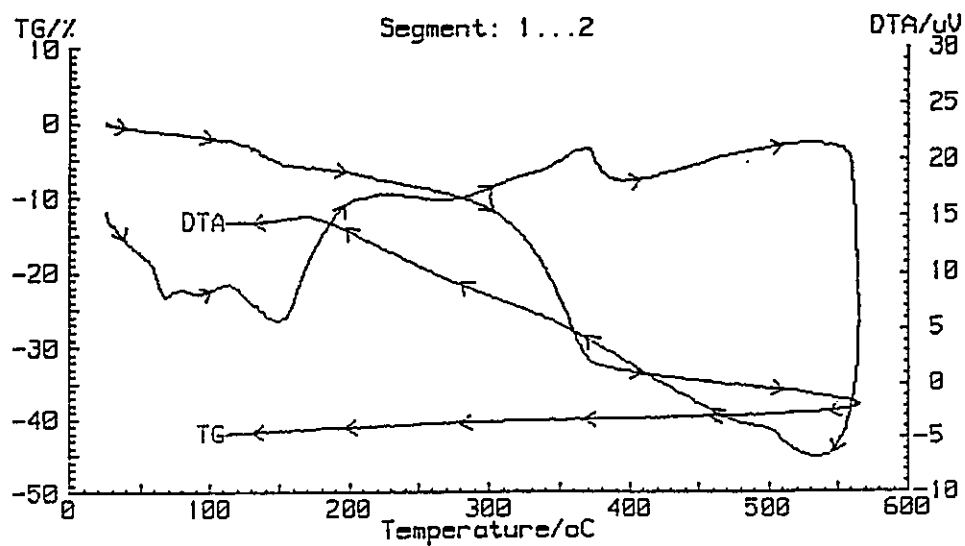


Figura 3.9 TG y DTA de  $\text{Li}_{0.6}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$ .

### 3.4.5 MEDIDAS DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN.

Los estudios de coeficiente de difusión químico de litio en los nanocompositos  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$  y  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$  se realizaron por el método de relajación galvanostática[19] a diferentes temperaturas en el rango de 5 - 40°C. El grado de intercalación de litio en las muestras logrado por deposición electroquímica en el rango  $0.1 < x < 0.6$  se determinó coulometricamente.

La intercalación de litio fue realizada por reducción galvanostática de los productos a una densidad de corriente de  $150 \mu\text{Acm}^{-1}$  en la celda [  $\text{Li}/\text{LiClO}_4$ , PC (propilen carbonato)/  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_y$  ] utilizando como electrodo de referencia el mismo ánodo de litio. Los compuestos en estudio se utilizan como cátodos compactados en una pastilla de 10-20mg. Los electrodos se mantienen separados por lámina de fibra de vidrio humedecida en una solución 0.5M de  $\text{LiClO}_4$  en PC. Todas las operaciones de preparación y manipulación de la celda electroquímica se realizan en una caja de guantes bajo atmósfera de argón.

Aunque en la determinación del coeficiente de difusión de muestras policristalinas se deben considerar también otros factores como área efectiva, tamaño de partículas, orientación, etc., las variaciones del coeficiente de difusión químico de litio determinado en este trabajo se interpreta como originadas esencialmente de la variación de la movilidad del litio en los espacios interlaminares[24].

La determinación experimental de los coeficientes de difusión conlleva en general un gran número de factores de error, de hecho la solución de las ecuaciones fundamentales de difusión ( 1<sup>ra</sup> y 2<sup>da</sup> Ley de Fick ) implican el cumplimiento de condiciones de borde tales como, la difusión unidimensional, la difusión plana y la

permeabilidad selectiva de los electrodos que no siempre se emplean en la medida supuesta dependiendo ello de los materiales y geometría de los electrodos. Por otra parte la forma de monitoriar el cambio de concentración de especie electroactiva en el tiempo y el espacio se hace a menudo sólo observando el cambio de potencial en la interfase electrodo-electrolito, siendo por tanto un método indirecto.

En la determinación de la difusión o medidas de conductividad aparecen factores como el volumen molar y las imperfecciones e impurezas de la superficie de la interfase electrodo-electrolito que hacen por lo general que estos parámetros sean difíciles de evaluar.

Por último la estimación de algunos parámetros como por ejemplo eventuales cambios de entropía comprenderían la aplicación de modelos geométricos en que además de la superficie y el volumen se conozca exactamente la distancia entre los centros en que se producirían los saltos de la especie electroactiva.

Algunos de los factores de error mencionados anteriormente cuando los experimentos se realizan en forma estrictamente comparable se obtienen resultados que aunque siguen siendo relativos son útiles para establecer tendencias y comportamientos. En tal sentido se utilizan y comparan las mediciones de coeficientes de difusión realizados en éste trabajo ( Anexo 5 ).

En la Figura 3.10 se observan algunas gráficas ( Tablas Anexo 6 ) que muestran la influencia de la cantidad de litio intercalada sobre los coeficientes de difusión, tanto para el compuesto  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_1$  (a), con  $x$ : 0.15, 0.3, 0.4, 0.5, y 0.6, como para el compuesto  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$  (b), con  $x$ : 0.1, 0.2, 0.3, y 0.5.

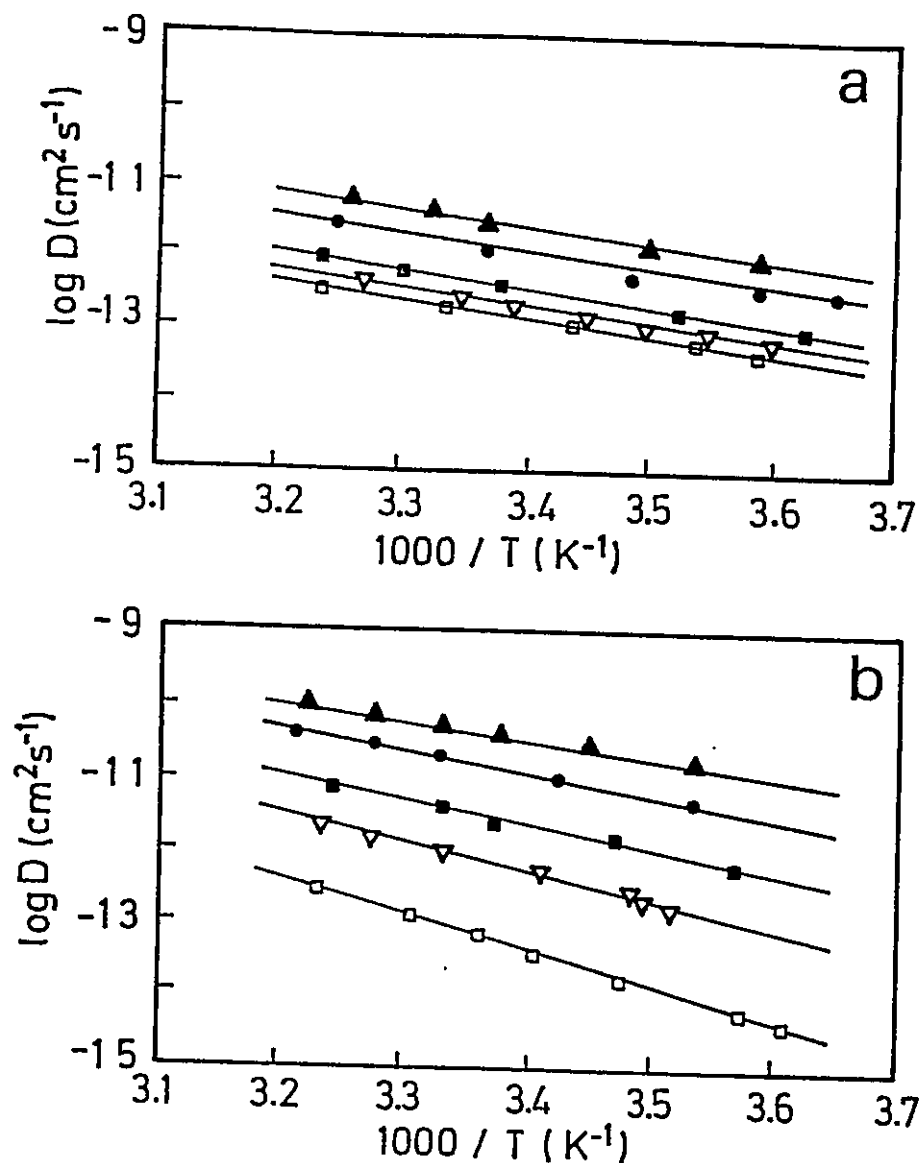


Figura 3.10 Influencia de la concentración de litio sobre los coeficientes de difusión.

(a)  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$  a  $x=0.15$ (▲), 0.3(●), 0.4(■), 0.5(▼) y 0.6(□).

(b)  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$  a  $x=0.1$ (▲), 0.2(●), 0.3(■), 0.4(▼) y 0.5(□).

Como se observa claramente en esas figuras, el coeficiente de difusión de litio en ambos nanocompuestos aumenta con el aumento de la temperatura y decrece con el aumento de la concentración de litio en la muestra. Este comportamiento resulta ser especialmente marcado para el compuesto  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$ .

En la Figura 3.11 se comparan los gráficos de Arrhenius para la difusión de litio en ambos compuestos con aquella en  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  para contenidos de litio correspondientes a  $x=0.1$  y  $0.5$ . Se observan en general para todos los casos las mismas tendencias. Solamente el compuesto con  $0.5$  moles de POE presenta un comportamiento algo diferente, especialmente por la fuerte influencia que tiene el contenido de litio sobre el proceso de difusión.

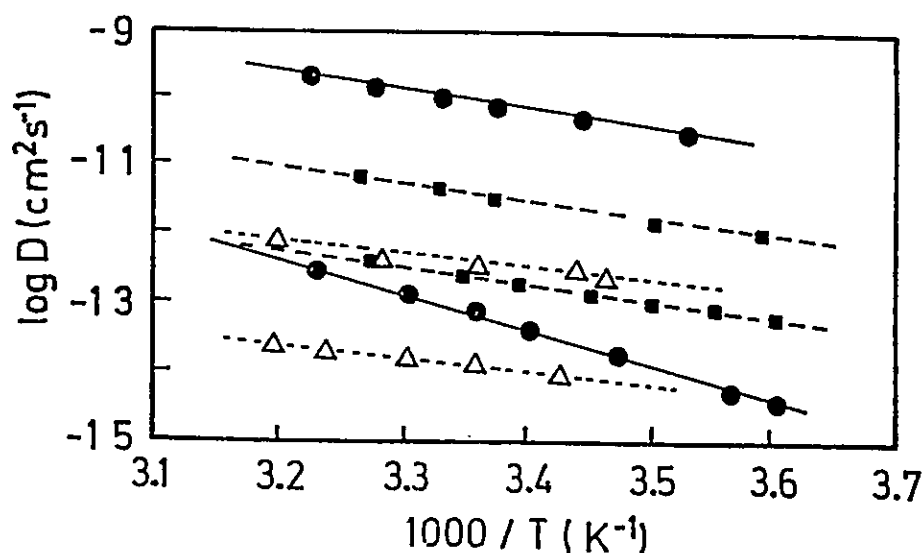


Figura 3.11 Gráfico de Arrhenius para la difusión de litio en  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$  (●),  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$  (■),  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  (▲) con  $x=0.1$  y  $0.5$ .

Los valores de entropía para la difusión, estimados de los valores del exponente en la relación de Arrhenius evaluados del intercepto en el gráfico  $\log D$  vs  $1/T$  a  $T = \infty$  [25], varían con el contenido de litio en la forma que se ilustra en la Figura 3.12.

El compuesto con alto contenido de POE tiene un comportamiento similar al del  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$ ; ambos muestran una disminución de la entropía de activación para la

difusión de litio con el aumento de la cantidad de litio; ello puede racionalizarse considerando la disminución de lugares disponible que provoca el aumento de la concentración de litio. En los compuestos  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$  el comportamiento es el inverso; la entropía de activación para la difusión de litio aumenta al aumentar la cantidad de litio intercalado. Esto implicaría un cambio de configuración del polímero que al ir aumentando la concentración de litio va produciendo una disminución del grado de orden en el sistema además del efecto de disminución de lugares disponibles producen un efecto neto en la entropía.

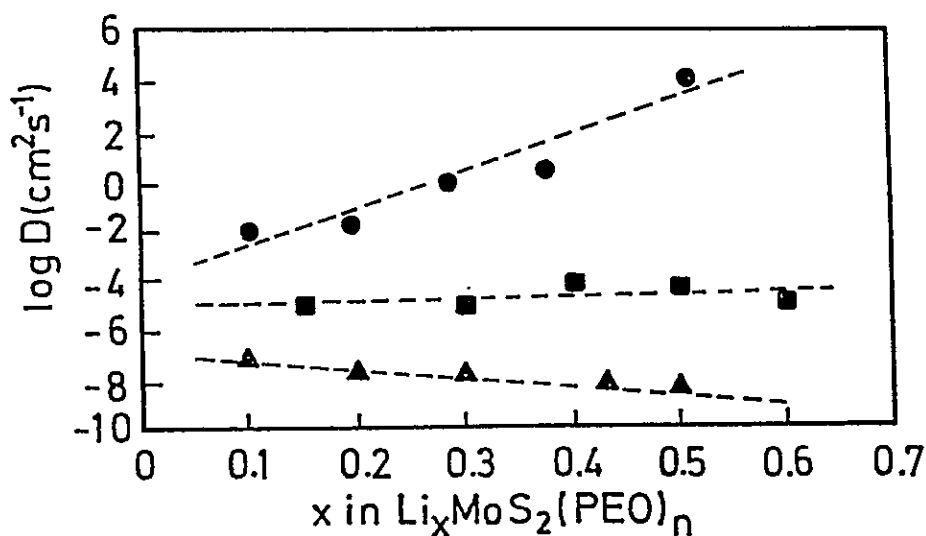


Figura 3.12 Influencia de la concentración de litio en las entropías de activación para la difusión de litio en los nanocompositos  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$  (●),  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$  (■) y  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  (▲).

En la Figura 3.13 se compara el efecto del contenido de litio sobre las entalpías de activación para la difusión de litio en los nanocompositos y en aquellas  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$ . Se observa que la energía de activación en los nanocompositos es siempre más alta



que en el  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  puro. Esto es especialmente notorio en el compuesto con 0.5 moles de polímero que muestra los valores más altos de las energías de activación y, también, una fuerte dependencia del contenido de litio que hace que esas energías se desplieguen en un rango considerablemente más alto que en los otros dos casos. Esto estaría confirmando una reorganización del polímero en el espacio interlamilar inducida por la intercalación de litio propuesta más arriba.

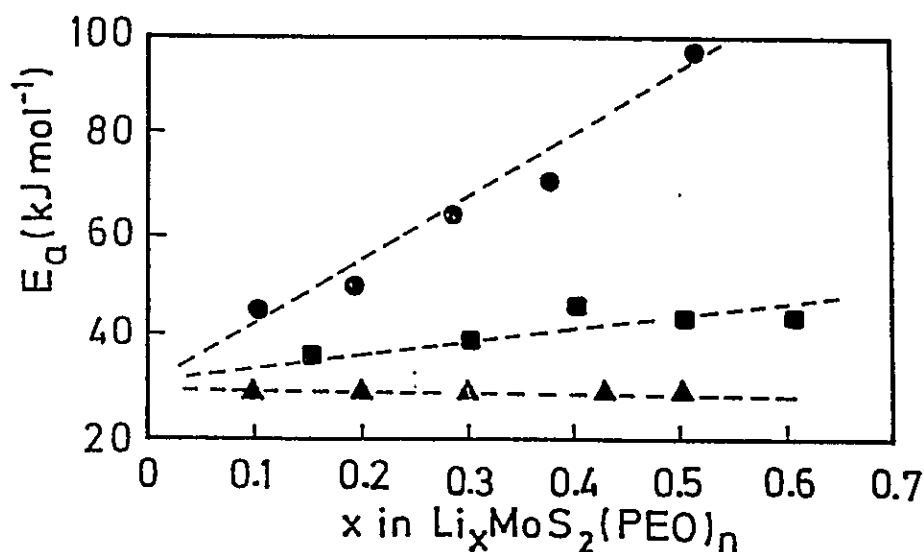


Figura 3.13 Influencia de la concentración de litio en las entalpías de activación para la difusión de litio en los nanocompuestos  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{PEO})_{0.5}$  ( $\bullet$ ),  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{PEO})_{1.0}$  ( $\blacksquare$ ) y en  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  ( $\blacktriangle$ ).

### 3.4.6 CONDUCTIVIDADES ELÉCTRICAS.

En la Tabla 3.4 se comparan las conductividades eléctricas observadas para los nanocompositos aquí descritas con aquella del  $\text{MoS}_2$  puro.

Tabla 3.4 Conductividades eléctricas y distancias interlaminares de  $\text{MoS}_2$  y de los nanocompositos con POE.

Compuesto	$\sigma(298^\circ\text{K})$ S/cm	distancia interlaminar A°
$\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$	$6.6 \cdot 10^{-3}$	16.0
$\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$	11.5
$\text{MoS}_2$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	6.15

Como se puede apreciar en la Tabla 3.4, las conductividades eléctricas dependen del contenido de polímero, aumentando con el grado de intercalación del polímero. Así, el que presenta mejor conductividad eléctrica es el compuesto con 1 mol de POE por mol de  $\text{MoS}_2$ .

### 3.4.7 ESTUDIOS DE $^7\text{Li}$ -RMN.

Los estudios de resonancia magnética nuclear, especialmente la técnicas de relajación magnética de  $^7\text{Li}$ -RMN, han sido ampliamente utilizados para estudios de la movilidad del litio intercalado en matrices en óxidos y sulfuros de metales de transición[26]. Las energías de activación para la migración de litio en las matrices se pueden, en general, obtener por los cambios en las formas de las líneas y de los tiempos de relajación con la temperatura. En este trabajo se describen estudios de ancho de línea y tiempo de relajación espín-red para  $^7\text{Li}$  en los compuestos de intercalación  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$ , así como para  $^1\text{H}$  y  $^7\text{Li}$  en los nanocompositos laminares con 1 mol de polímero por mol de  $\text{MoS}_2$ , específicamente la variación del ancho de línea y de  $T_1$  con la temperatura. La finalidad de esto ha sido investigar la naturaleza de las interacciones ión-polímero y ión-matriz laminar, así como también, las energías de activación y los coeficientes de difusión asociados con la migración de los iones litio en esos compuestos[27].

La dependencia de la temperatura de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^7\text{Li}$  se realizó en un espectrómetro RMN de alta resolución operando a un campo magnético de 2T. Los espectros fueron obtenidos por transformaciones de Fourier y la temperatura fue controlada entre 170-400°K en ambiente de nitrógeno. Para estimar las contribuciones  $^1\text{H}$  en el ancho de línea de  $^7\text{Li}$  se utilizó una técnica de desacoplamiento. En general, el efecto cuadrupolar eléctrico de segundo orden puede contribuir al ancho de línea del  $^7\text{Li}$ , aún a campos magnéticos relativamente bajos. Sin embargo, en todas las medidas realizadas en el rango de temperaturas indicado, se observó solamente una línea simple como señal de resonancia. Los resultados obtenidos de los espectros  $^7\text{Li}$  de las muestras de  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  con  $x$ : 0.22 y 0.66 y

$\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})$  registrados a diferentes temperaturas se compararon con los del complejo  $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$  previamente descrito[28].

En la Figura 3.14 se observa la dependencia de la temperatura del ancho de línea  $^7\text{Li}$  en los compuestos  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  ( $x=0.22, 0.66$ ),  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})$ , y el complejo  $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$ .

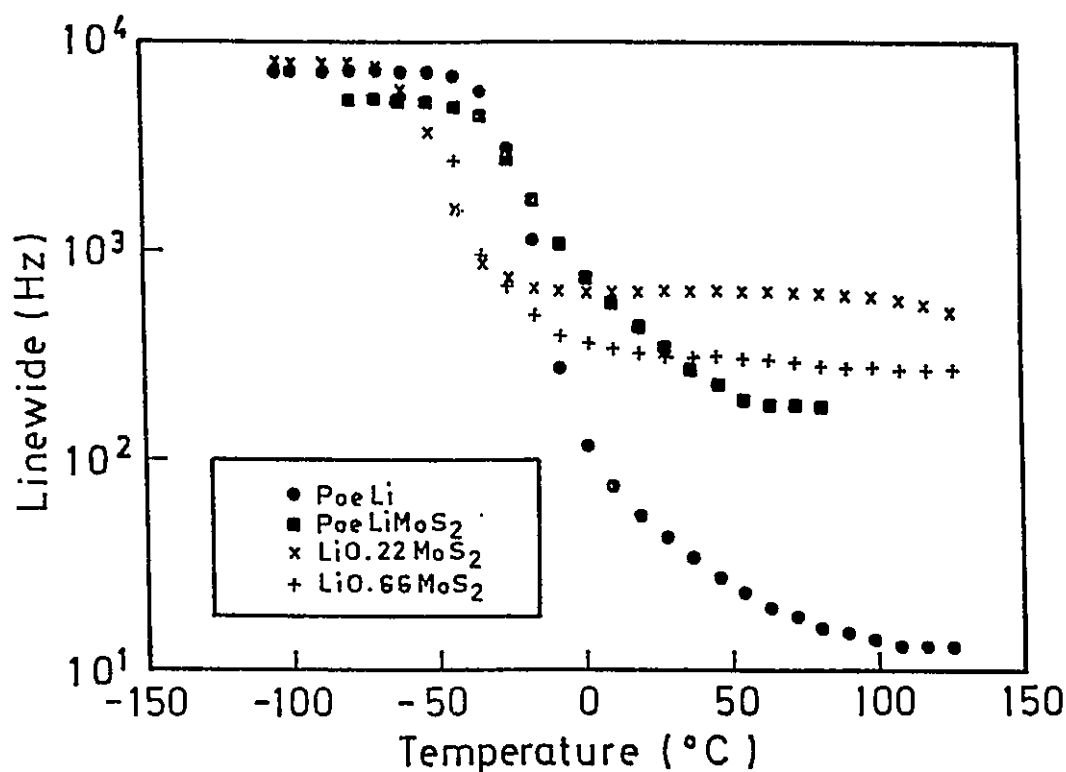


Figura 3.14 Dependencia de la temperatura con el ancho de línea de  $^7\text{Li}$  en  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  ( $x=0.22, 0.66$ ),  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})$ , y el complejo  $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$ .

Las variaciones del ancho de línea con la temperatura observadas muestran curvas características para los compuestos de  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$ . Se observa un cambio abrupto en las curvas alrededor de 223K. Para los compuestos con polímero, sin embargo esta transición ocurre a 248K. En este último caso el cambio ocurre a una

temperatura cercana a la observada para la transición vítrea del polímero en complejos de POE con iones de metales alcalinos (255K para  $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$ ) [29]. Esto puede ser interpretado como cambios en la movilidad del litio con la temperatura en los diferentes compuestos. Así, la transición desde la fase rígida a la móvil es observada a más baja temperatura para el litio intercalado en  $\text{MoS}_2$  puro que en los compuestos con POE. Ello apunta a una fuerte interacción del litio con la matriz causada aparentemente por la co-intercalación del polímero. La coincidencia de las temperaturas de transición observada para los compuestos  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})$  y  $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$  a 248K sugiere una restricción adicional a la movilidad de los iones litio generada de la interacción con las cadenas rígidas del polímero, la que desaparece después de la temperatura de transición del polímero.

En la Figura 3.15 se observan los resultados obtenidos de desacoplamiento  $^7\text{Li}$ - $^1\text{H}$  RMN de los espectros de los compuestos con POE. El ancho de líneas de las señales de desacoplamiento  $^7\text{Li}$ - $^1\text{H}$  a temperatura baja, esto es, en el límite, del estado rígido (0.5 KHz), se debe atribuir principalmente al efecto de las interacciones cuadrupolares y a interacciones dipolares magnéticas de  $^7\text{Li}$ - $^7\text{Li}$ . El valor observado es aproximadamente el mismo para ambos tipos de compuestos con polímero. Ello sería una manifestación del efecto de la matriz sobre las interacciones dipolares Li-Li en el compuesto intercalado  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$ .

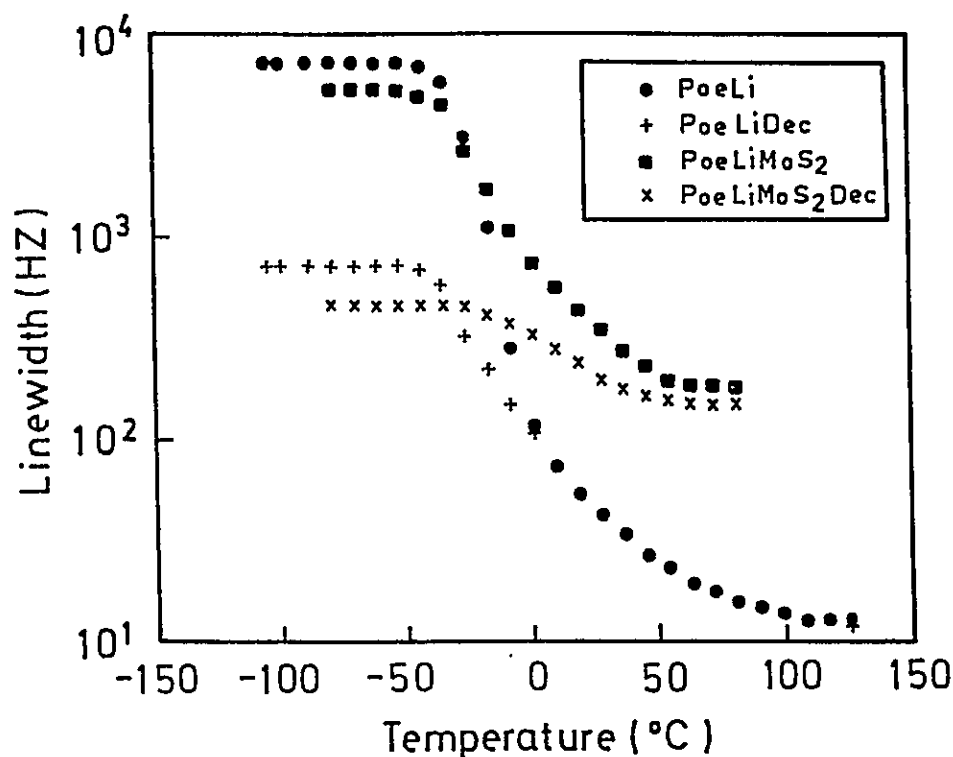


Figura 3.15 Desacoplamientos  ${}^7\text{Li}$ - ${}^1\text{H}$  en  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})$  y el complejo  $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$ .

En la Figura 3.16 se muestra la influencia de la temperatura sobre los tiempos de relajación de  ${}^7\text{Li}$  espín-red,  $T_1$ , en los compuestos  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  con  $x=0.22$  y  $0.66$ ,  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_1$ ,  $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$ . En estos experimentos se observa también el efecto de la intercalación de POE sobre la movilidad del ión litio en  $\text{MoS}_2$ . Así, la presencia del polímero en las especies laminares baja notoriamente la temperatura de transición. Sin embargo, al comparar el comportamiento de  $T_1$  para el  ${}^7\text{Li}$  en el complejo Li-POE y en el compuesto de intercalación se observa un máximo a una temperatura más alta para este último lo que estaría denotando la restricción impuesta por la matriz  $\text{MoS}_2$  en los nanocompositos.

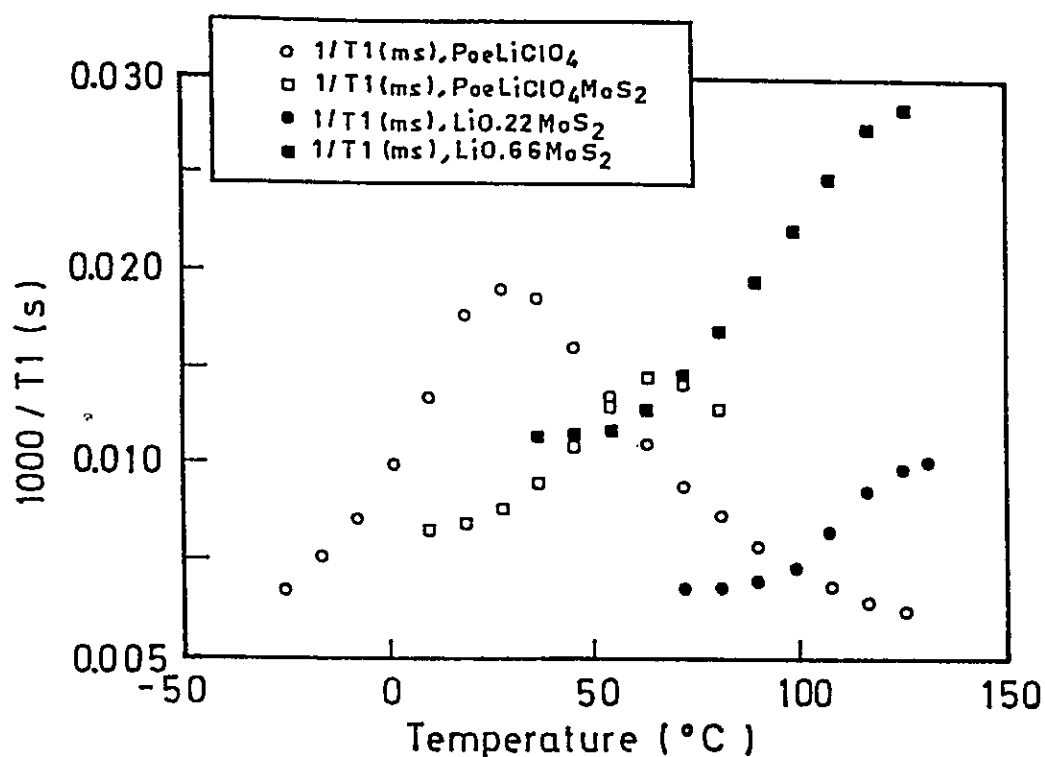


Figura 3.16 Dependencia de la temperatura de  ${}^7\text{Li}$  spin-lattice en  $T_1$  de  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  ( $x=0.22, 0.66$ ),  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})$ , y el complejo  $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$ .

Es interesante también comentar que si se monitorea ahora no directamente el comportamiento del litio sino que el del polímero observando los tiempos de relajación  $T_1$  para el protón, se aprecia que tal comportamiento resulta similar al del litio. Así, los experimentos ilustrados en la Figura 3.17 apuntarían hacia la conclusión que el movimiento del ión litio en presencia de POE, intercalado o no, está determinado por el movimiento segmentario de las cadenas de polímero.

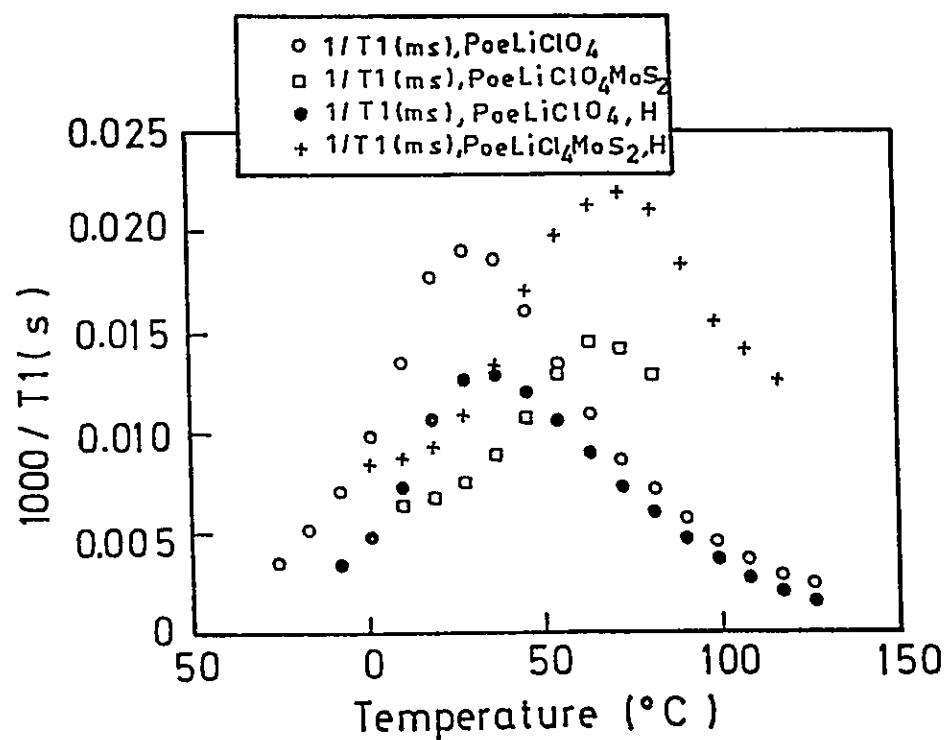


Figura 3.17 Tiempos de relajación  $^1\text{H}$  espin-red de  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})$ , y el complejo  $(\text{POE})_8\text{LiClO}_4$ .



### 3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN CON POLIACRILONITRILO.

El análisis elemental del producto de la intercalación de poliacrilonitrilo en  $\text{MoS}_2$  que se presenta en la Tabla 3.5 corresponde a un compuesto con estequiometría:  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{PAN})_1$ .

Tabla 3.5 Intercalación de PAN en  $\text{MoS}_2$ .

Compuesto	Análisis elemental (%)
$\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{PAN})_1$	C 18.43, H 2.20, N 7.01, Li 2.1 (exp)
	C 18.00, H 1.50, N 7.0, Li 2.5(teórico)

#### 3.5.1 ESTUDIO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Los productos de la intercalación de poliacrilonitrilo (PAN) en  $\text{MoS}_2$  que obtenidos por ambos métodos de síntesis, agitación y microondas, son similares y tienen el aspecto de un polvo de color plomo opaco. En la Figura 3.18 se ilustran los difractogramas típicos para los compuestos obtenidos. Para el compuesto  $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{PAN})_1$  sintetizado por activación de microondas (a), las reflexiones 001, 002 y 003 con  $2\theta = 7.27, 15.54$  y  $23.47^\circ$ , indican espaciamientos de 11.43, 5.69 y  $3.70\text{\AA}$  respectivamente. Para el compuesto  $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{PAN})_1$  sintetizado con agitación (b) las

líneas 001, 002 y 003 con  $2\theta = 7.78$ ,  $15.59$  y  $23.26^\circ$  indican espaciamientos de  $11.34$ ,  $5.67$  y  $3.81\text{\AA}$  respectivamente.

Así, los incrementos en las distancias interlaminares en relación al  $\text{MoS}_2$  ( $6.15\text{\AA}$  en  $\theta = 14.5^\circ$ ) alcanzan a  $5.28$  y  $5.19\text{\AA}$  para los nanocompositos preparados por microondas y agitación respectivamente. Las diferencias observadas en los productos obtenidos por ambos métodos no son representativas.

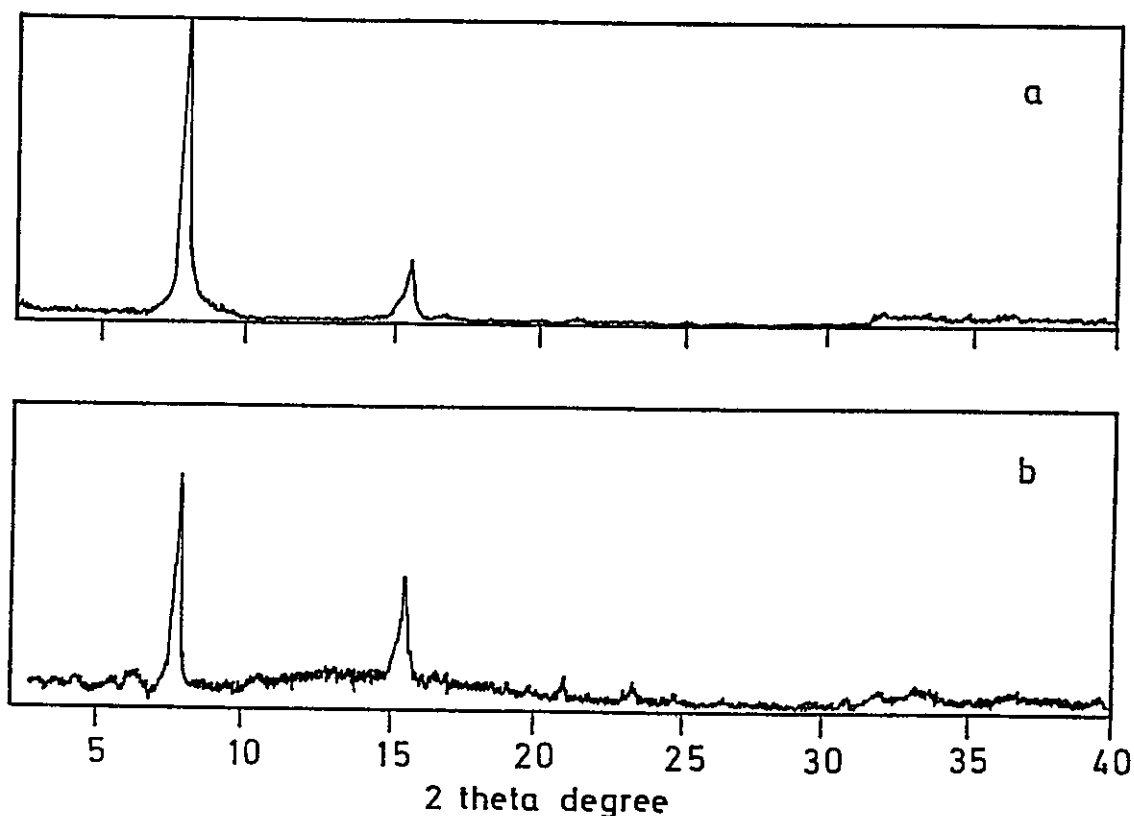


Figura 3.18 Difractogramas de:  $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{PAN})_1$  agitación (a) y  $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{PAN})_1$  microondas (b).

### 3.5.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Los sólidos fueron también examinados por microscopía electrónica de barrido. Como se observa en la Figura 3.19 las fotomicrográficas de los productos de intercalación de poliacrilonitrilo en  $\text{MoS}_2$  indican estructuras laminares semejantes a las obtenidas para otros compuestos informados en la tesis.

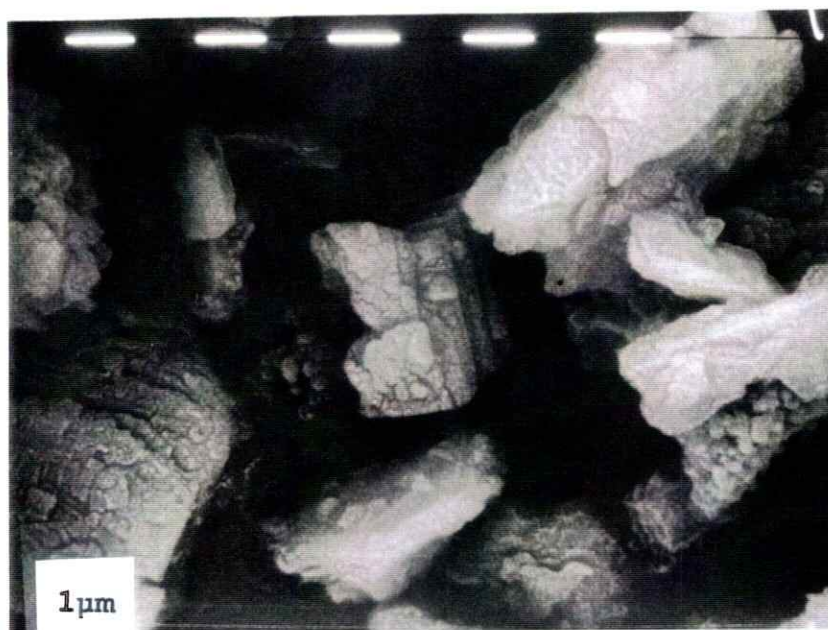


Figura 3.19 Fotomicrografías del nanocomposito  $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{PAN})_1$ .

### 3.5.3 ANÁLISIS TÉRMODIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO.

En la Figura 3.20 se muestran los análisis térmicos característicos del compuesto  $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{PAN})_1$  y del polímero PAN puro.

El análisis térmico diferencial (DTA) del poliacrilonitrilo puro (a) muestra un pico exotérmico agudo a  $294^\circ\text{C}$  que corresponde a la descomposición del polímero. El análisis termogravimétrico (TG) correspondiente muestra una pérdida de masa de aproximadamente el 50% de la muestra que correspondería al proceso de descomposición térmica[30].

En b) el análisis térmico diferencial del compuesto de intercalación muestra un pico endotérmico pequeño que comienza a los  $80^\circ\text{C}$ , que podría corresponder al inicio de la descomposición del polímero con una pérdida del 5% de la muestra; y a  $250^\circ\text{C}$  un pico exotérmico más agudo que para el polímero puro que correspondería a la descomposición del polímero intercalado. El análisis termogravimétrico indica para este último proceso una pérdida del 10% del total de la muestra. La pérdida total del peso corresponde así a un 15% de la muestra, lo que equivale al 50% del peso del polímero originalmente intercalado en la matriz.

Estos resultados indican que la intercalación origina una cierta desestabilización del polímero a que podría estar incluso acompañada por un cierto grado de degradación de la macromolécula.

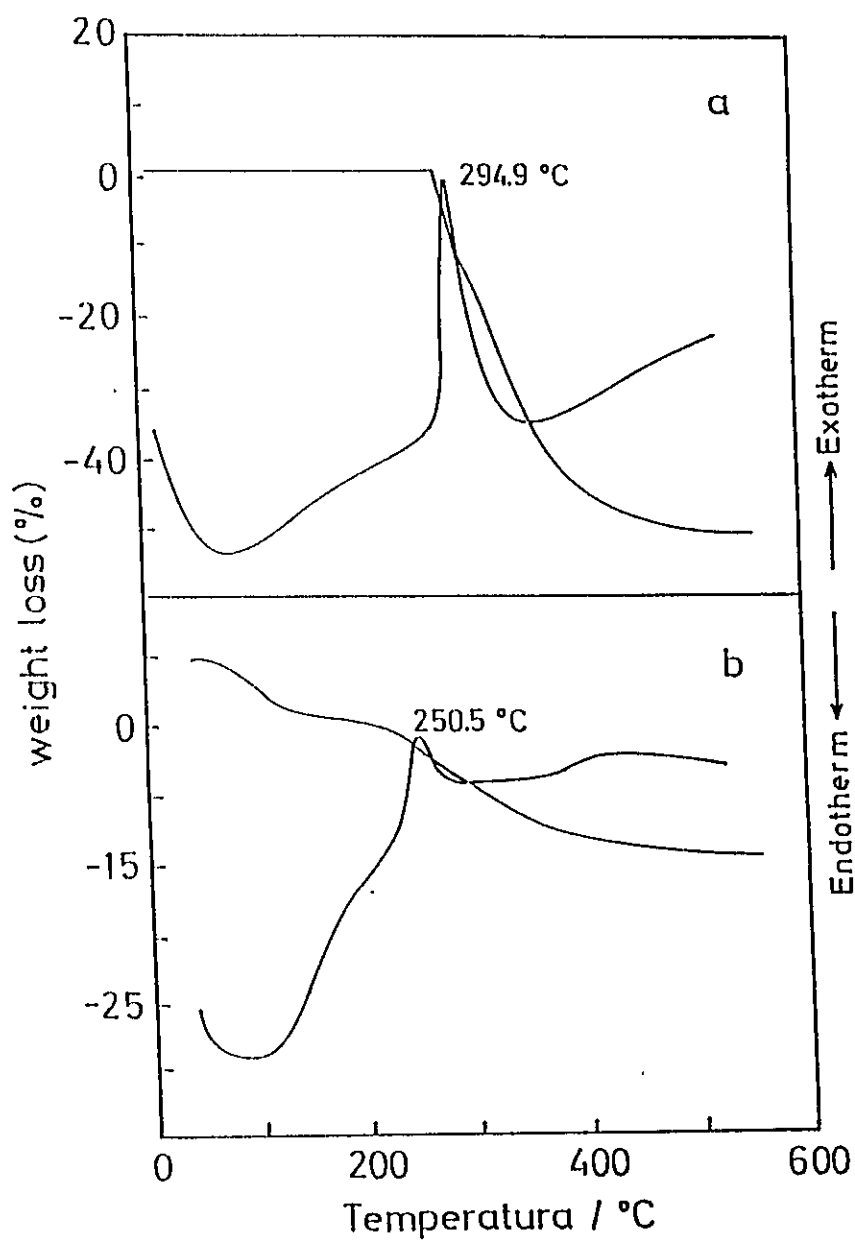


Figura 3.20 TG y DTA de: Poliacrilonitrilo puro (a) y  $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{PAN})_1$  (b).

### 3.5.4 ESTUDIO IR.

Se realizó el estudio IR del poliacrilonitrilo puro y del compuesto intercalado con poliacrilonitrilo. En la Figura 3.21 se muestran ambos espectros. Analizando las bandas características observamos que en el producto con PAN intercalado tiene esencialmente las mismas bandas del polímero pero con menor intensidad. Entre ellos las bandas de absorción característica de los grupos  $C\equiv N$  a  $2243\text{cm}^{-1}$ , las bandas correspondientes a las vibraciones  $\text{CH}_2$  en la región de  $2940\text{cm}^{-1}$  y  $1455\text{cm}^{-1}$  y en la región de  $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  observamos una banda ancha intensa con un hombro correspondiente a las vibraciones  $\text{CH}_2$  presentes en el polímero. En la parte baja del espectro IR se observa una banda de mediana intensidad a  $660\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones CH. Los cambios que se observan son en las frecuencias bajas a nivel de las bandas  $\text{CH}_2$  y CH, para éstos casos contrariamente al resto del espectro las bandas aparecen más intensas en el polímero intercalado, que el polímero original, aunque la información existente no es suficiente este hecho parece indicar que las vibraciones rocking, twisting y wagging notoriamente más favorecidas en el polímero intercalado lo cual se podría interpretar como una pérdida de estructura del polímero[31]. Vibraciones similares se han observado en fibras de PAN modificadas química y termicamente, así como también en estudios sobre compatibilización de PAN con  $\text{SiO}_2$ [32].

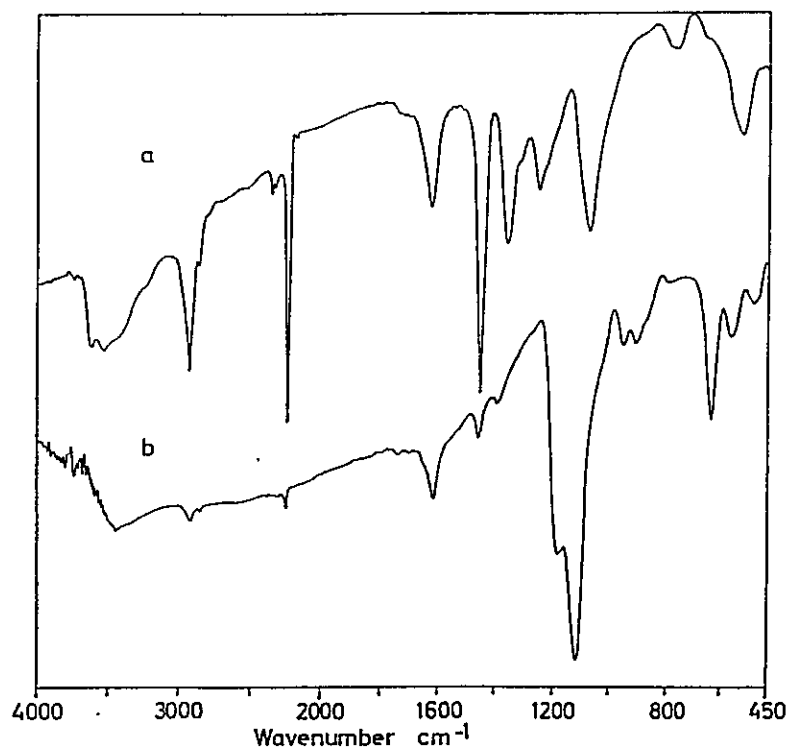


Figura 3.21 Espectro IR : poliacrilonitrilo puro (a) y poliacrilonitrilo intercalado en la matriz (b).

### 3.5.5 MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD Y COEFICIENTE DE DIFUSIÓN QUÍMICO.

En la Tabla 3.6 se indican valores de la conductividad eléctrica y del coeficiente de difusión a temperatura ambiente para el producto de la intercalación de PAN en  $\text{MoS}_2$ .

Tabla 3.6 Conductividad eléctrica y coeficiente de difusión a temperatura ambiente del producto intercalado con PAN.

Compuesto	$\sigma(298^\circ\text{K}) \text{ S cm}^{-1} (x)$	$D(298^\circ\text{K}) \text{ S cm}^{-1} (x)$
$\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{PAN})_1$	$3.3 \cdot 10^{-4} (0.8)$	$5.9 \cdot 10^{-12} (0.4)$

Los valores observados indican que el compuesto intercalado con PAN es un conductor eléctrico mejor que el  $\text{MoS}_2$  original. Sin embargo, si comparamos estos resultados con los obtenidos para el compuesto intercalado con el otro polímero en estudio, el polioxietileno, se puede apreciar que los valores obtenidos para este último son mejores.

El estudio de los coeficientes de difusión químico de litio en los compuestos  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{PAN})_1$  se realizó por el método de Relajación Galvanostática (Anexo 4). Los estudios se realizaron en un rango de temperaturas de 13-45°C utilizando compuestos con un contenido de litio en el rango  $x=0.2$  a 0.8. Las condiciones empleadas para los experimentos fueron análogas a las utilizadas para los compuestos con POE ya descritas en la sección 3.4.5 de este mismo capítulo. Los resultados obtenidos se informan en el gráfico ilustrado en la figura 3.22.



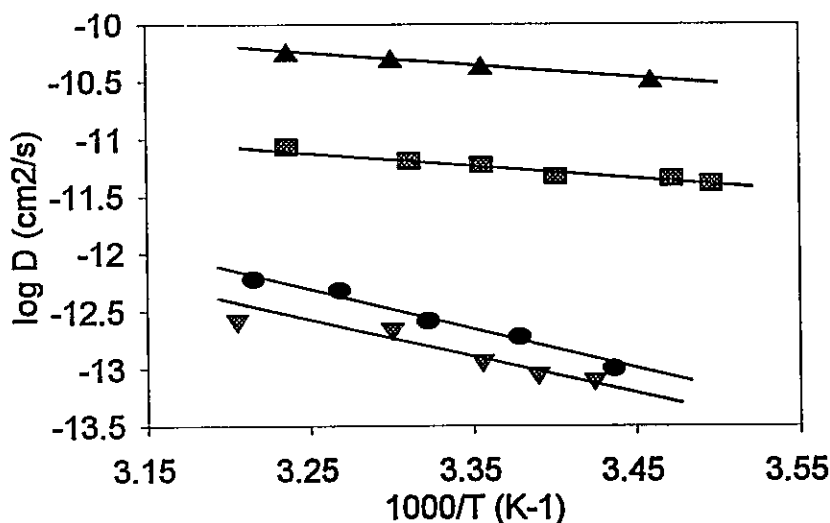


Figura 3.22 Gráfico de Arrhenius para la difusión de litio en  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{PAN})_1$  con  $x=0.2$  ( $\nabla$ ),  $0.4$  ( $\bullet$ ),  $0.6$  ( $\blacksquare$ ), y  $0.8$  ( $\blacktriangle$ ).

En los nanocompositos  $\text{MoS}_2$ -PAN la influencia de la concentración de litio sobre los coeficientes de difusión sigue, en general, un patrón análogo al observado para los derivados con POE que ya comentáramos antes. La energía de activación para la difusión de litio en los compuestos de PAN va aumentando con la concentración de litio, pero no en forma lineal sino asintótica. Esto se parece a lo observado para el  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$ . Se produciría un rearrreglo de la conformación del polímero en los espacios interlaminares inducido por la presencia de litio. Debido a que para el PAN, contrariamente a los estudios con POE, hemos hasta el momento encontrado una sola fase, estimamos que no es todavía necesario hacer un estudio más detallado de la termodinámica de difusión de litio en estos compositos.

### 3.6 DISCUSIÓN.

Se obtienen los compuestos de intercalación a través de tres métodos de síntesis, que corresponden a la matriz litiada, matriz exfoliada, y matriz litiada en solventes no acuoso.

Los productos obtenidos de intercalación de los polímeros son los siguientes:  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$ ,  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$ ,  $\text{Li}_{0.6}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$  y  $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{PAN})_{1.0}$ .

Los productos son sólidos policristalinos con espectros bien resueltos de difracción de rayos X, donde se observan las reflexiones (001), (002) y (003). Las fotomicrografías de los compuestos intercalados muestra la existencia de una estructura laminar, semejante a la observada en la matriz original.

La capacidad de intercalación de polioxietileno en la matriz  $\text{MoS}_2$  puede determinarse en una primera aproximación utilizando modelos moleculares que consideren las conformaciones más probables que tendría el polímero en el espacio interlaminar. En el caso del POE en presencia de ion litio se espera que éste asuma una conformación como ilustrada en la Figura 3.23 que permite una buena estabilización del ion metálico por coordinación. Como una forma de aproximarnos al tamaño que más probablemente ocupa una unidad de repetición en ese espacio hemos considerado una cadena de varias unidades. En esas condiciones la superficie ocupada por el polímero correspondería aproximadamente  $10.26 \text{ \AA}^2$  por unidad monomérica. Considerando las distancias S-S en las paredes de los espacios interlaminares se concluye que la estequiometría máxima de intercalación sería de 1.02 unidades de repetición por mol de  $\text{MoS}_2$ , lo que es totalmente concordante con los resultados obtenidos hasta el momento.

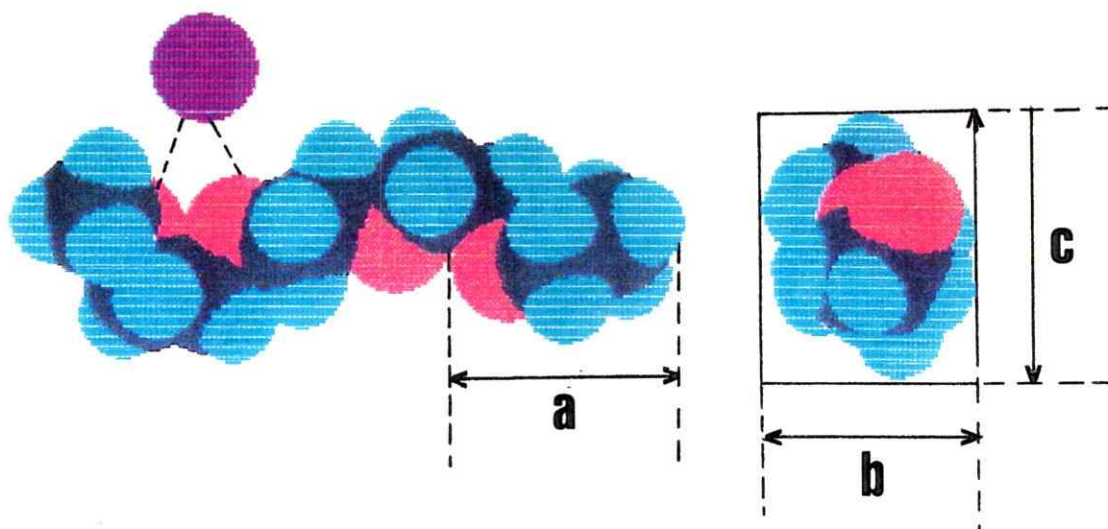


Figura 3.23 Modelo molecular de oligómero  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$

En este modelo, considerando los radios de van der Waals de los átomos de la cadena polimérica es posible estimar que esta se comportaría como un cilindro de  $4.8\text{\AA}$  de diámetro lo cual está en el rango de los aumentos de las distancias interlaminares de aproximadamente  $5\text{\AA}$  observadas en los compuestos  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$  y  $\text{Li}_{0.6}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$  y aproximadamente la mitad de lo obtenido para el compuesto  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$ . Esto concuerda con los modelos que en base al resto de los resultados experimentales se proponen mas adelante para los tres productos obtenidos.

Los estudios IR de los compuestos de intercalación con POE indican que las cadenas del polímero entre las laminas de la matriz presentarían conformación de zig-

zag. Relacionando ésto con los valores de las distancias interlaminares de los productos de intercalación, podemos asignar a las distancias de 5 Å aproximadamente a monocapas formadas por cadenas de polímero, y a las distancias de 10 Å aproximadamente a cadenas formando bicapas[21,22]. Las estructuras de los productos de intercalación con POE se representan esquemáticamente en la Figura 3.24.

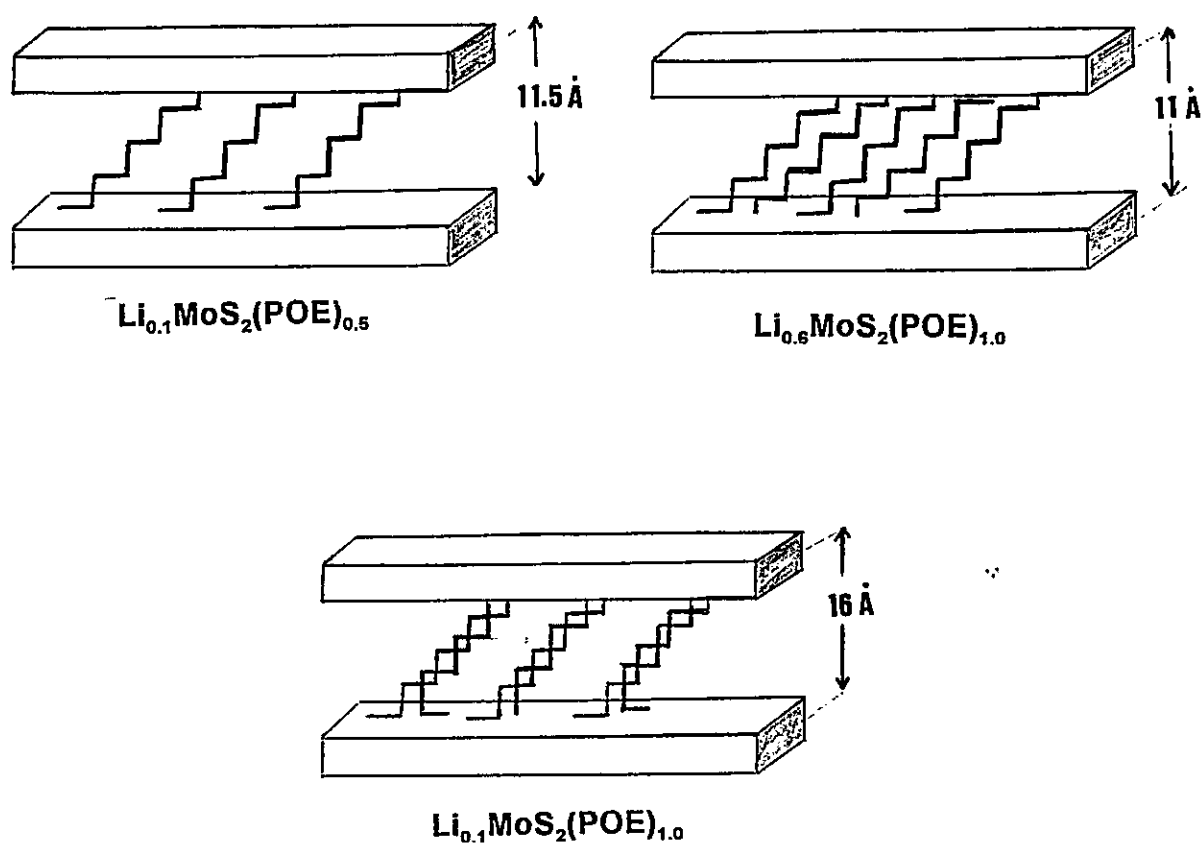


Figura 3.24 Representación esquemática de las tres fases de compuestos de  $\text{MoS}_2$  intercalados con POE.

Los análisis térmicos diferencial de los nanocompositos con POE sintetizados ratifican el modelo propuesto. Así, como se discutió en la sección 3.4.4 el polímero en el nanocomposito  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_1$  tiene el comportamiento más parecido al del polímero puro. Por otra parte, la mayor estructuración y ordenamiento necesarios para la formación de la fase  $\text{Li}_{0.6}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.1}$ , se manifiesta claramente en el punto de fusión del POE en ella, el que alcanza un valor de  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Por otro lado, el polímero en el nanocomposito  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$ — que, como se ha discutido a propósito de los estudios de difusión de litio, tendría un alto grado de libertad— resulta tener un punto de fusión inferior al anterior y , también, la temperatura de descomposición mas baja de todos los compuestos estudiados.

A su vez, los compuestos intercalados con PAN presentan una distancia interlaminar de  $5\text{ \AA}$ . Esta distancia es compatible con la estructura que se ha observado en el polímero puro que presenta cadenas helicoidales enrolladas formando tubos de diámetro de aproximadamente  $6\text{ \AA}$ . Los tubos, a su vez, forman un sólido que adquiere un empaquetamiento hexagonal. Estos mismos tubos cuando están intercalados tendrían un diámetro algo menor que en el polímero puro. Ello puede atribuirse a una especie de estiramiento de la cadena equivalente al observado al someter el polímero a una tensión longitudinal[33a]. En la figura 3.25 se muestra esquemáticamente la forma propuesta para la intercalación del PAN en  $\text{MoS}_2$ .

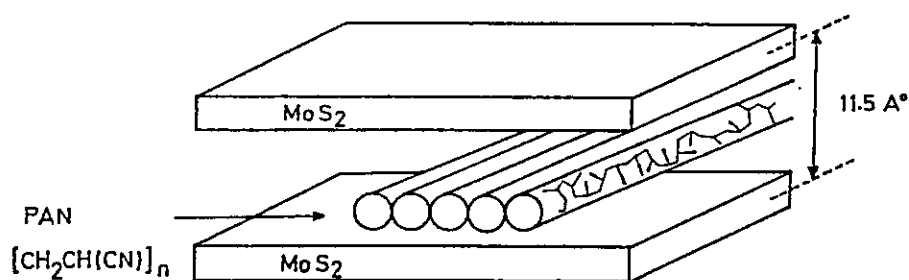


Figura 3.25 Representación esquemática del compuesto intercalado con PAN.

Los resultados de los análisis termodiferencial y termogravimétricos de los polímeros POE y PAN y de sus compuestos de intercalación ya descritos nos brindan información sobre la temperatura de descomposición del polímero que se manifiesta tanto en la aparición de picos exotérmicos como en una determinada pérdida de masa por formación de especies volátiles. En los compuestos de intercalación estudiados se observan los picos exotérmicos de la descomposición del polímero en los rangos de temperaturas esperados, con sus correspondientes pérdidas de masa. Al comparar estos resultados con los obtenidos para los polímeros puros se aprecia que esos cambios de fase pueden atribuirse a la descomposición del polímero originando los mismos productos que para los polímeros puros, pero a temperaturas levemente más bajas que en estos últimos. Ello se debe, posiblemente, a un efecto desestabilizador provocado por una pérdida de estructura al pasar el polímero de su estado libre al estado intercalado.

De los resultados de las medidas de conductividad eléctrica así como de las determinaciones de los coeficientes de difusión de litio se puede apreciar que los compuestos intercalados con POE, en general, presentan mejores valores que los observados para la matriz sola y también que los complejos de PAN. Ello es especialmente cierto para el compuesto con un mol de POE que es el que presenta la mejor conductividad eléctrica[35].

Los estudios de  $^7\text{Li}$ -NMR realizados con los compuestos de intercalación de Li en la matriz muestran una sola línea simétrica de la señal de  $^7\text{Li}$ , lo que sugiere una distribución de carga simétrica localizada alrededor del átomo alcalino. Así, los átomos de litio intercalados en el gap van der Waals de la matriz  $\text{MoS}_2$  estarían en el centro de un octaédro formado por los átomos de S del  $\text{MoS}_2$ [36].

Los resultados más interesantes de los estudios de  $^7\text{Li}$ -NMR en los compuestos

de litio cointercalado con polímero son los relacionados con las temperaturas de transición observadas para el ancho de línea y el tiempo de relajación  $T_1$ , las que pueden ser interpretados en términos de cambio de la movilidad del litio con la temperatura. Así, el hecho que la transición desde la fase rígida a la móvil sea observada a una temperatura más baja en los compuestos intercalados con Li en  $\text{MoS}_2$  que en los compuesto con polímero apunta a una interacción más fuerte del litio con la matriz de éstos últimos causada seguramente por la cointercalación del polímero a través de la estabilización de los iones litio por coordinación[37].

### 3.7 REFERENCIAS.

1. E.Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater*, 5, 334 (1993).
2. E.Ruiz-Hitzky, R.Jimenez, B.Casal, V.Manriquez, M.A.Santa Ana, G.González, *Adv.Mater*, 5, 738 (1993).
3. G.A.Oziñ, *Adv.Mater*, 4, 612 (1992).
4. (a) E.Ruiz-Hitzky, P.Aranda, *Adv.Mater*, 2, 545 (1990).  
(b) B.Huang, Z.Wang, G.Li, H.HUang, R.Xu, L.Chen, F.Wang, *Solid State Ionics*, 85, 79 (1996)
5. M.A.Ratner and D.F.Shriver, *Chem.Rev*, 88, 109 (1988).
6. (a) P.V.Wright, *Br.Polym. J*, 7, 319 (1975).  
(b) P.V.Wright, *J.Polym.Sci, Polym.Phys.Ed*, 14, 955 (1976).  
(c) D.E.Fenton, J.M.Parker, P.V.Wright. *Polymer*, 14, 589 (1973).
7. M.B.Armand, J.M.Chabagno, M.Duclot, *Extend Abstracts Second International Conference on Solid Electrolytes*, St.Andrews, Scotland, 1978.
8. M.B.Armand, J.M.Chabagno, M.J.Duclot, *Fast Ion Transport in Solids*, M.j.Duclot, P.Vashishta, J.N.Mundy, G.K.Shenoy. Eds, North Holland, Amsterdam, 1979.
9. (a) P.Aranda, E.Ruiz-Hitzky, *Chem.Mater*, 4, 1395 (1992).  
(b) J.Wu, M.Lerner, *Chem.Mater*, 5, 835 (1993).
10. E.P.Giannelis, *Adv.Mater*, 8, 29 (1996).
11. Y.J.Liu, J.L.Scindler, D.C.DeGroot, C.R. Kannewurf, W.Hirpo and M.G Kanatzidis, *Chem.Mater*, (1995).
12. (a) Y.J.Liu, D.C.DeGroot, J.L.Schindler, C.R.Kannewurf and M.G.Kanatzidis, *Chem.Mater*, 3, 992 (1991).



- (b) J.P. Lemmon, S.E.Sloop, M.Lerner, Proc.Am.Chem.Soc, Inorg. Chem.Soc, Inorg.Chem, 335 (1993).
13. L.Legadic, A.Leaustic, R.Clement, J.Chem.Soc., Chem.Commun, 1396 (1992).
14. (a) J.P.Lemmon, M.M.Lerner, Chem.Mater, 6, 207 (1994).  
(b) J.P.Lemmon, J.Wu, C.Oriakhi, M.M.Lerner, Electrochim.Acta, 40, 2245 (1995).  
(c) R.A.Vaia, S.Vasudevan, W.Krawiec, L.G.Scanlon, E.P.Giannelis, Adv. Mater, 7, 154 (1995).
15. (a) S.Hyodo and K.Okabayashi, Electrochim. Acta, 34, 1551 (1989).  
(b) S.Reich and I.Michaeli, J.Polym.Sci, B-Polym.Phys, 13, 9 (1975).
16. M.Alamgir, Q.Zuo and K.M.Abraham, J.Electrochem. Soc, 141, L143 (1994).
17. S.Kakuda, T.Monma, T.Osaka, G.B.Appetecchi and B.Scrosati, J.Electrochem. Soc, 142, L1 (1995).
18. (a) O.F.Solomon, B.S.Gotesman, Makromol.Chem, 104, 177 (1967).  
(b) R.L.Cleland, W.H.Stockmayer, J.Polym.Sci, 17, 473 (1955)
19. (a) S.Basu and W.L.Worrel in: Fast Ion Transport in Solids, Eds, P.Vashita, J.N.Mundy and G.K.Shenoy, North Holland Pub. Co. Amsterdam, 1979.  
(b) D.Zehnder, C.Deshpandey, B.Dunn, R.F.Bunshar, Solid. State Ionics, 18-19, 813 (1986).  
(c) M.A.Santa Ana and G.González, Bol.Soc.Chil.Quim, 37, 157 (1992).
20. H.Mc.Murdie et al, Power.Diffraction, 1, 269 (1986).
21. C.Mujica, R.Durán, J.Llanos and R.Clavijo, Mater. Res.Bull, 5, 483 (1996).
22. L.I.Nazar, H.Wu and W.P.Power, J.Mater.Chem, 5, 11 (1995).
23. (a) A.A.Blumberg, S.S.Pollack, C.A.J.Hoene, J.of Polym.Sci, Part A. 2, 2499, (1961).

- (b) R.Iwamoto, Y.Saito, H.Ishihada and H.Tadokoro, *J.of Polym.Sci, Part A-2*, 6, 1509 (1968).
24. J.O.Besenhand, J.Heydecke, E.Wudy, H.P.Fritz and W.Foag, *Solid.State.Ionics*, 8, 61 (1983).
25. (a) M.A.Santa Ana, V.Sanchez, G.González, *Electrochim.Acta*, 40, 1773 (1995).  
(b) G.González, M.A.Santa Ana, E.Benavente, J.P.Donoso, T.J.Bonagamba, N.C.Mello, H.Panepucci, *Solid.State.Ionics*, 85, 225 (1996).
26. (a) C.Prigge, W.Müller-Warmuth, R.Schöllhorn, *Solid.State.Ionics*, 62, 143 (1993).  
(b) A.Hardwick, P.G.Dickens, R.C.T.Slade, *Solid.State.Commun*, 50, 705 (1984).  
(c) T.Asai, S.Sugimoto, S.Kawai, S.Okada, J.Yamaki, *Mater.Res.Bull*, 24, 75 (1989).  
(d) J.M.Cocciantelli, K.S.Such, J.Senegas, J.P.Dounnerc, J.Soubeyroux, M.Pouchard, P.Hagenmuller, *J.Phys.Chem.Solids*, 53, 51 (1992).  
(e) G.Wang, J.Roos, D. Brinckmann, M.Pasquali, G.Pistoia, *J.Phys.Chem. Solids*, 54, 851 (1993).
27. (a) A.Abragam, *Principles of Nuclear Magnetic* (Oxford UNiversity Press 1961).  
(b) E.Fukushima, S.Roeder, *Experimental Pulse NMR*, Addison&Wesley (1981).  
(c) Ch.Poole, *Electron Spin Resonance*, 2nd ed.Chap 12, Wiley, New York, 1983.
28. J.P.Donoso. T.Bonagamba, H.Panepucci, L:N.Oliveira, W.Gorecki, C.Berthier, M.Armand, *J.Chem.Phys*, 98, 10026 (1993).
29. W.Gorecki, R.Andreani, C.Berthier, M.Armand, M.Mali, J.Roos, D.Brinckmann, *Solid. State Ionics*, 18-19, 295 (1986).

30. P.Ghosh and P.K.Ganguly, J.of.Applied Polym.Science, 52, 77 (1994).
31. Fred W.Billmeyer, Jr. "Ciencia de los Polímeros" Capítulo 4. Editorial Reverté, S.A. 1975.
32. Y.Weí, W.Wang, D.Yang and L.Tang, Chem.Mater, 6, 1737 (1994).  
J.Simitzis, E.Terlemesian, I.Mladenov, Eur.Polym.J, 31, 1261 (1995).
33. (a) Z.Bashir, A.R.Tipping&S.P.Church, Polym.International, 33, 9 (1994).  
(b) R.A.Allen and I.M.Ward and Z.Bashir, Polymer, 35, 4035 (1994).
34. G.González, E.Benavente, M.A.Santa Ana, Adv.Mater. (enviado).
35. G.González, M.A.Santa Ana, E.Benavente, Electrochim.Acat. (enviado).
36. C.Julien, T.Sekine and M.Balkanski, Solid.State.Ionics, 48, 225 (1991).
37. T.J.Bonagamba, N.C.Mello, H.Panapucci, J.P.Donosó, G.González, M.A.Santa Ana, E.Benavente. (manuscrito en preparación).

## CAPITULO 4. INTERCALACIÓN DE LOS COMPUESTOS ESTIRENO Y FERROCENO EN DISULFURO DE MOLIBDENO.

### 4.1 INTRODUCCIÓN.

Los estudios sobre la intercalación de diversos átomos o molécula de carácter electrodonador en matrices laminares son cada vez más frecuentes en el último tiempo. En particular, todo aquello relacionado con compositos orgánico-inorgánicos provenientes de la intercalación de moléculas orgánicas y organometálicas en matrices laminares inorgánicas ha despertado gran interés[1].

En estudios realizados por Dines[2] se describe la intercalación directa de cobaltoceno y cromoceno en matrices laminares de dicalcogenuros metálicos para dar compuestos tales como  $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]_{0.25}\text{TaS}_2$ . La importancia de la síntesis de estos compuestos radicaría especialmente en su potencial aplicación como modelos para catálisis heterogénea. Figura 4.1.

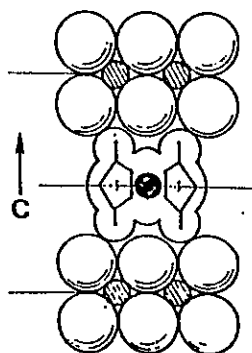


Figura 4.1. Intercalación de metalocenos en TaS<sub>2</sub> [2].

El mismo tema es posteriormente también abordado por Clement y Jacobson[3] quienes realizan reacciones de intercalación directa y, también, por intercambio iónico de compuestos organometálicos como cobaltoceno y cromoceno en las matrices laminares  $TaS_2$ ,  $ZrS_2$ ,  $VSe_2$  y  $ZrSe_2$ . En las reacciones de intercambio iónico, las matrices fueron intercaladas primero por cationes pequeños como  $Na^+$  con el fin de separar las láminas dejándolas así aptas para una reacción posterior. El mayor problema en tales procesos es la estabilidad frente a la hidrólisis, tanto de las matrices como de las soluciones de los compuestos organometálicos.

Los resultados de reacciones de la intercalación de especies organometálicas del tipo cubanos  $[M_4(\eta-C_5H_4R)_4(\mu^3-E)_4]$  (M: Fe, Cr, Mo; E: S, Se; R: H, Me, Pr) en matrices laminares de  $MoO_3$ ,  $[Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O]$  y  $FeOCl$  son especialmente interesantes. Estos estudios han permitido de hecho establecer que una gran variedad de especies huésped organometálicas con centros básicos que pueden ser intercalados en estas matrices laminares[4].

También los compuestos laminares del tipo  $MPS_3$  ( M: Mn, Zn, Fe o Ni ) reaccionan con cobaltocenos y cromocenos catiónicos y neutros para dar compuestos de intercalación. Los compuestos de Fe o Ni se caracterizan, además, por ser sólidos negros con propiedades de semiconductores[5].

También se han obtenido compuestos de intercalación por la inserción ferroceno en matrices laminares de  $FeOCl$ . Sin embargo, el mismo tipo de reacciones con matrices laminares como  $1T-TaS_2$  o  $MoO_3$ , no resulta. Ello se puede atribuir a la gran capacidad oxidativa del  $FeOCl$ [6].

Como ya se ha comentado, la matriz en estudio  $MoS_2$  presenta por lo general bastante inercia a la intercalación. Las reacciones de intercalación térmica de litio

necesitan tiempos de reacción de unas 24 horas. En cambio otras matrices como  $\text{TiS}_2$  intercalan litio en aproximadamente 2 horas a temperatura ambiente. Un avance importante en la química de intercalación del  $\text{MoS}_2$  es el método desarrollado por Divigalpitiya y col[7], en el cual la matriz es activada por un proceso de exfoliación producido por una hidrólisis rápida de la matriz litiada. Con este procedimiento se pueden obtener compuestos de intercalación en  $\text{MoS}_2$  con una diversidad de especies huéspedes. La reacción de intercalación se realiza con el  $\text{MoS}_2$  en forma de una suspensión en agua, consistente en láminas prácticamente moleculares de la matriz, y la especie huésped disuelta en un solvente inmiscible en agua. De la reacción de inserción o adsorción que ocurriría en la interfase de los dos líquidos pueden obtenerse películas delgadas de los productos. Entre las especies huésped intercaladas por éste método se encuentran estireno, poliestireno, ferroceno y steramida[8].

El mismo autor informa que películas de un nanocomposito preparados por intercalación de estireno en  $\text{MoS}_2$  exfoliado son sensibles a la humedad; observando que el cambio de la resistencia eléctrica con la humedad es reversible[9].

Recientemente R.Bissessury y col.[10] han realizado reacciones de intercalación de cluster de  $\text{Co}_6\text{X}_8(\text{PR}_3)_6$ ,  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$  y  $\text{Te}$ ,  $\text{R} = \text{Et}, \text{Bu}$  y fenil en  $\text{MoS}_2$  previamente exfoliado, formando una nueva familia de materiales basados en dicalcogenuros laminares, que pueden ser considerados como compuestos apilarados Figura 4.2.

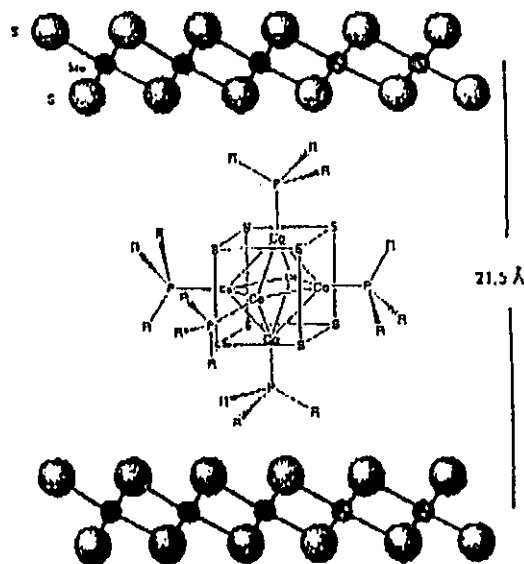
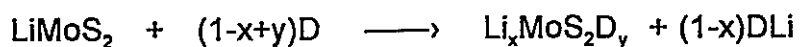
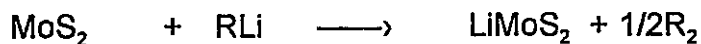


Figura 4.2 Representación esquemática de la organización estructural de  $[\text{Co}_6\text{S}_8(\text{PR}_3)_n]_x\text{MoS}_2$ .

En este capítulo se informan reacciones de intercalación de la especie orgánica estireno y de la organometálica ferroceno en  $\text{MoS}_2$  utilizando un nuevo método de intercalación basado en la activación de la matriz a través de una reducción previa de la misma con litio[11]. La reacción que se realiza en un medio no acuoso, puede describirse en forma general por las ecuaciones:



Las reacciones de inserción se realizaron con agitación a temperatura ambiente y también mediante la aplicación de radiación de microondas[12].

## 4.2 MATERIALES Y MÉTODOS.

### 4.2.1 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN CON ESTIRENO.

#### SÍNTESIS A. AGITACIÓN.

En un balón con 20 ml de n-hexano seco se disuelven agregando gota a gota para evitar la polimerización, 1,5 ml (0.013 moles) de estireno. Se agregan a la solución 0.72 g ( $4.3 \cdot 10^{-3}$  moles) de  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  con  $x \approx 1$ . (relación molar huésped:matriz, 3:1) ; se cierra el balón bajo ambiente de argón y se agita durante 24 horas. Se lava, centrifuga, y seca a vacío.

#### SÍNTESIS B. MICROONDAS.

En un tubo de doble salida con 25ml. de n-hexano seco se disuelven gota a gota 1,5 ml (0.013 moles) de estireno. Se agregan a la solución 0.72 g ( $4.3 \cdot 10^{-3}$  moles) de  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  con  $x \approx 1$ . Se deja en ambiente de argón; se cierra con un globo para mantener el ambiente inerte y controlar los cambios de presión. Se le somete a 3 secuencias de irradiación con microondas de 20-30-35-40-45 segundos cada uno con lapsos de reposo de 5 minutos entre cada secuencia. Se trabaja siempre a un 50% de potencia del equipo. Se lava, centrifuga y seca a vacío.



## 4.2.2 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN CON FERROCENO.

### SÍNTESIS A. AGITACIÓN.

En un balón de 50ml se depositan 3.48 g (0.018 moles) de ferroceno; se cierra con septum bajo ambiente de argón. Se agrega con jeringa una suspensión de 1 g ( $6 \cdot 10^{-3}$  moles) de  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  con  $x \approx 1$  en 20ml de n-hexano. Se deja agitando durante 24 horas a temperatura ambiente, se lava, centrifuga, y seca a vacío.

### SÍNTESIS B. MICROONDAS.

En un tubo de doble salida se depositan 3.48 g (0.018 moles) de ferroceno en ambiente de argón, se agrega con jeringa una suspensión de 1 g ( $6 \cdot 10^{-3}$  moles) de  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  con  $x \approx 1$  en n-hexano. Se le adapta un globo para mantener el ambiente de argón y controlar los cambios de presión. Se le irradia microondas aplicando 2 secuencias de 20-30-35-40-45 segundos cada una, con lapsos de reposo de 5 minutos entre cada secuencia. Se trabaja siempre a un 50 % de potencia del equipo. Se lava, centrifuga, y seca a vacío.

### 4.3 TÉCNICAS INSTRUMENTALES EMPLEADAS.

A las técnicas mencionadas en los capítulos anteriores se agrega la aplicación de Voltametría Cíclica.

#### 4.3.1 VOLTAMETRÍA CÍCLICA.

Las medidas se realizaron en un equipo PARK M277 y PARK M 370 Se utilizaron electrodos de Ag y carbono vítreo cubierto con el material en estudio como referencia y trabajo respectivamente. Como electrólito soporte se usó una solución 0.5M de perclorato de tetraetilamonio en propilen carbonato. Las muestras suspendidas en diclorometano se depositan sobre el electrodo de carbono vítreo sobre el que, tras evaporación del solvente, se forma una película delgada.

### 4.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN CON ESTIRENO.

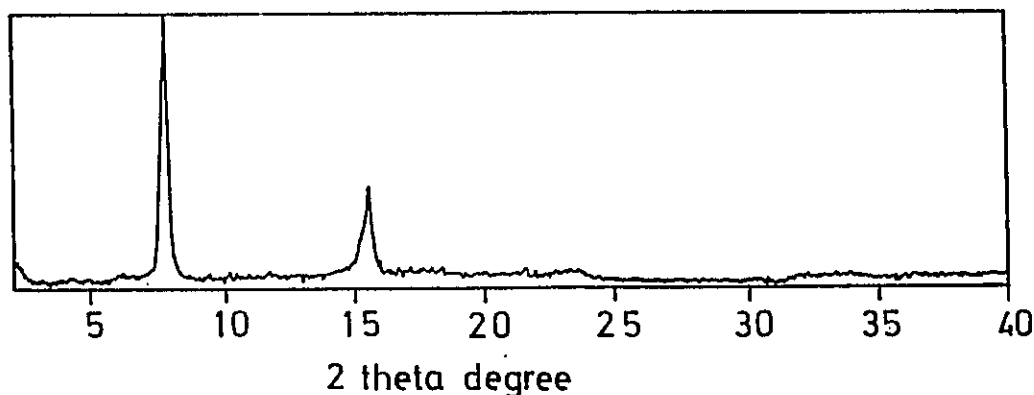
De acuerdo al análisis elemental el producto de la intercalación de estireno en  $\text{MoS}_2$  presenta la estequiometría  $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)_{0.17}$

Tabla 4.1 Análisis elemental del compuesto de intercalación de estireno en MoS<sub>2</sub>.

Compuesto	Análisis elemental (%)
Li <sub>0.8</sub> MoS <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>0.17</sub>	C 5.82, H 0.48, Li 2.55 (exp)
	C 5.90, H 0.49, Li 2.02 (teórico)

#### 4.4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Los productos son sólidos policristalinos que presentan difractogramas típicos de especies laminares y en los que se distinguen bien reflexiones 00 $\ell$  hasta de tercer orden. En la figura 4.3 se ilustra un difractograma para este producto.

Figura 4.3 Difractograma del compuesto Li<sub>0.8</sub>MoS<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>0.17</sub>.

Los difractogramas denotan un aumento en las distancias interlaminares de 6.15 Å en el MoS<sub>2</sub> original a 11.31 Å en el producto. Este aumento de 5.16 Å estaría asociado a la intercalación del estireno en los espacios interlaminares del MoS<sub>2</sub>.

#### 4.4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Los sólidos fueron examinados por microscopía electrónica de barrido. En la figura 4.4 se muestra una fotomicrografía del producto de intercalación de estireno en  $\text{MoS}_2$ . Dado que los productos tienen un alto contenido de litio, 0.8 moles por mol de compuesto, las mediciones deben realizarse en tiempos de exposición cortos. La fotomicrografía del compuesto intercalado con estireno indica que el producto mantiene una estructura laminar semejante a la de la matriz.



Figura. 4.4 Fotomicrografía del compuesto de  $\text{MoS}_2$  intercalado con estireno.

#### 4.4.3 ANÁLISIS TERMODIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO.

En la figura 4.5 se ilustran los resultados del análisis térmico del producto de intercalación de estireno en  $\text{MoS}_2$ .

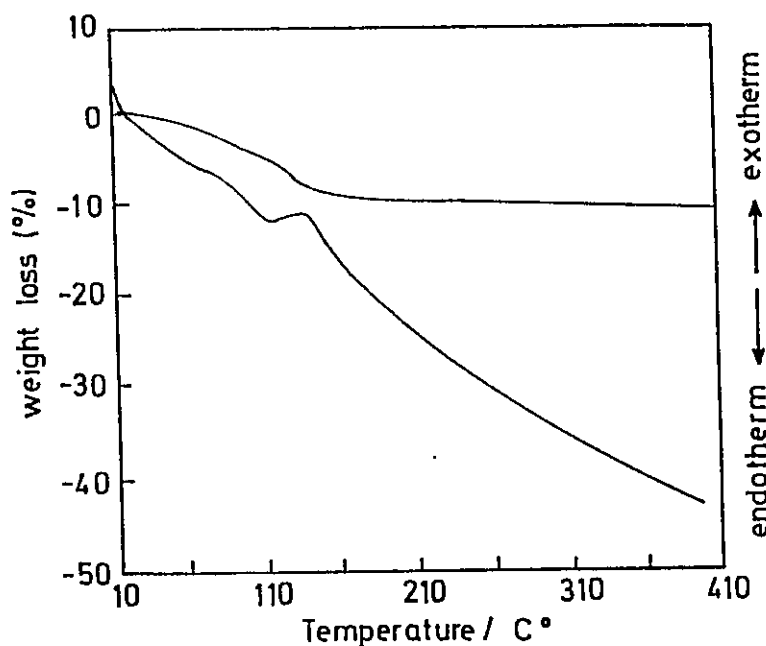


Figura 4.5. TG y DTA de  $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)_{0.17}$

El análisis térmico diferencial presenta una transición exotérmica a los  $138^\circ\text{C}$  que resulta ser cercana al punto de ebullición del estireno que es  $142^\circ\text{C}$ . Aparentemente con el análisis termogravimétrico que acusa una pérdida total aproximada del 10% del peso de la muestra, el estireno o sus productos de descomposición salen de la matriz.

## 4.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN CON FERROCENO.

De acuerdo al análisis elemental el producto de la intercalación de ferroceno en  $\text{MoS}_2$  presenta la estequiometría  $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe})_{0.15}$

Tabla 4.2 Análisis elemental del compuesto de intercalación de ferroceno en  $\text{MoS}_2$ .

Compuesto	Análisis elemental (%)
$\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe})_{0.15}$	C 5.33, H 0.44, Li 1.96 (exp)
	C 5.07, H 0.42, Li 1.57 (teórico)

### 4.5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

En la figura 4.6 se ilustra un difractograma típico del producto de la intercalación de ferroceno en  $\text{MoS}_2$ . Las reflexiones  $00\ell$  ( $\ell = 1$  a 3) denotan que el valor para el eje c, perpendicular a las láminas de  $\text{MoS}_2$ , es de 11.38 Å. Ello representa un incremento respecto al  $\text{MoS}_2$  de 5.23 Å, lo que sería causado por la intercalación del ferroceno. Otros estudios de intercalación de metallocenos en varias matrices laminares informan incrementos de 5.3 y 5.6 Å en las distancias interlaminares provocados por la intercalación. En estos compuestos, los anillos ciclopentadienilo estarían ubicados en forma perpendicular a las láminas de la matriz.

La relación molar alcanzada en éstos compuestos es alrededor de 0.25 moles de huésped por mol de  $MS_2$ , lo que correspondería, de acuerdo al volumen de la especie huésped, al 100% de la superficie interlaminar disponible[2]. El diámetro de los metalocenos es semejante al del ferroceno. De acuerdo a lo anterior, la distancia interlaminar observada en nuestros productos correspondería a la intercalación de ferroceno en los espacios interlaminar del  $MoS_2$ .

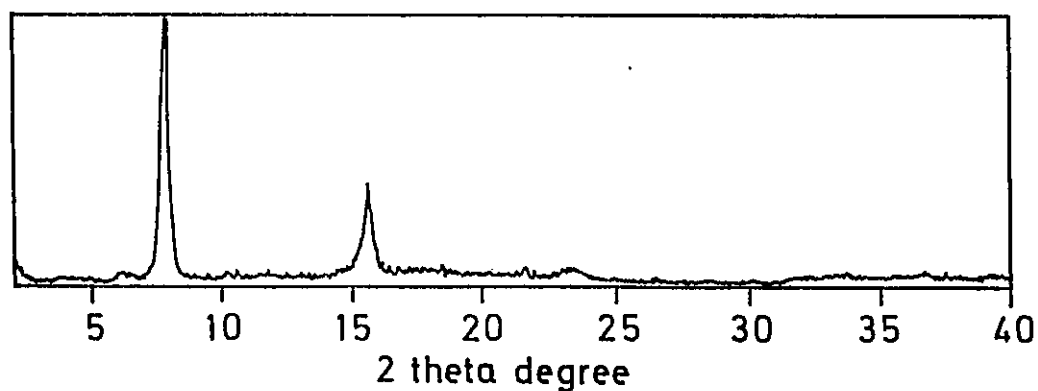


Figura 4.6 Difractograma del compuesto intercalado con  $Li_{0.8}MoS_2(C_{10}H_{10}Fe)_{0.15}$ .

#### 4.5.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Los sólidos intercalados con ferroceno fueron examinados por microscopía electrónica de barrido. Dado que estos sólidos presentan 0.8 moles de litio por mol de compuesto, estos experimentos presentan algunas dificultades relacionadas con el tiempo de exposición. Ello se manifiesta en las fotomicrografías donde la estructura laminar se puede observar sólo débilmente.

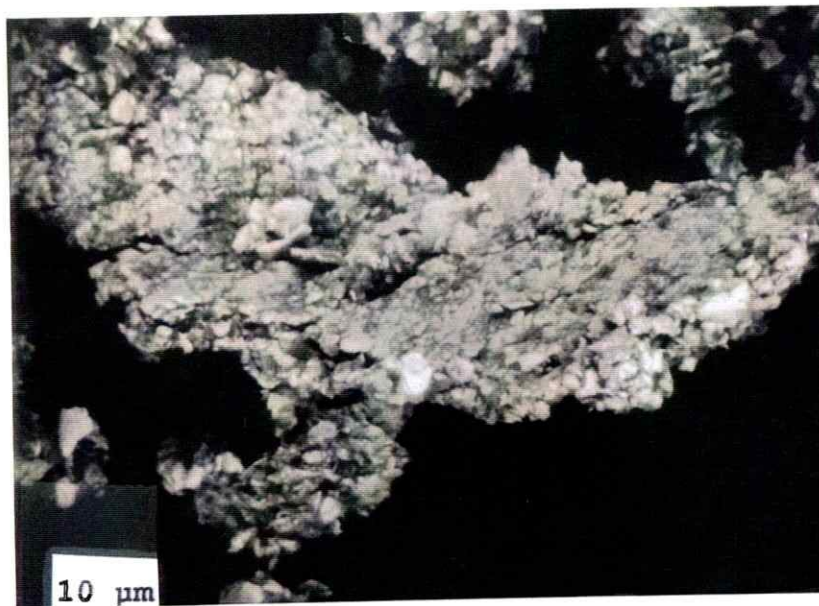


Figura 4.7 Fotomicrografía del compuesto de MoS<sub>2</sub> intercalado con ferroceno.

#### 4.5.3 ESTUDIOS DE VOLTAMETRÍA CÍCLICA.

Con el fin de verificar la presencia del ferroceno en el compuesto de intercalación se realizaron estudios complementarios de voltametría cíclica comparando el comportamiento del ferroceno libre (en solución) con el de aquel intercalado en MoS<sub>2</sub>. Como se observa en la figura 4.8 de los voltamogramas obtenidos para el ferroceno puro y compuesto de intercalación que presenta la señal



correspondiente al ferroceno intercalado en la matriz. Aunque la intensidad de los picos de oxidación y reducción de la especie intercalada es débil se puede apreciar la concordancia tanto del potencial de la onda así como la reversibilidad del mismo. ( La baja intensidad es propia del fenómeno de difusión de la especie activa en el sólido que es sin duda mucho menor que aquella en solución ).

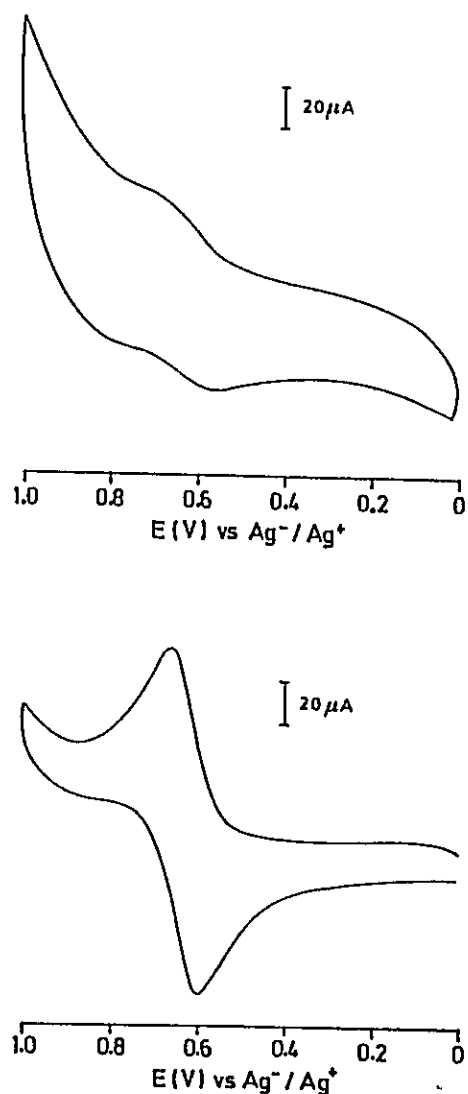


Figura 4.8 Voltamogramas cíclicos de ferroceno en diclorometano (a) y del compuesto  $\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe})_{0.15}$  (b).

#### 4.6 DISCUSIÓN.

El nuevo método de síntesis aquí propuesto, que parte con una matriz litiada ( $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  con  $x \approx 1$ ) y que trabaja en medio anhidro, permite también obtener los productos de intercalación de especies orgánicas y organometálicas en  $\text{MoS}_2$ , mostrando así su eficiencia y versatilidad[11].

Así la intercalación de estireno y ferroceno en  $\text{MoS}_2$  es posible en condiciones suaves y con una buena tasa de intercalación.

La intercalación de estos compuestos provoca un aumento en las distancias interlaminares de la matriz de 5.16 y 5.23 Å respectivamente, Tabla 3.3.

Tabla 4.3 Distancias Interlaminares de los Productos de Intercalación en  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$ .

Compuesto	Distancia interlaminar A°.
$\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)_{0.17}$	11.31
$\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]_{0.15}$	11.38

La cantidad de moles de huésped intercalados está de acuerdo, e incluso es un poco más alto con lo informado en literatura[3]. La relación entre el diámetro de las especies intercaladas y las distancias interlaminares es concordante con lo ya conocido. El compuesto intercalado con ferroceno con un total de 0.17 moles de ferroceno en la superficie interlaminar se insertaría con los anillos ciclopentadienilo en forma perpendicular al eje c de la matriz. De acuerdo al modelo geométrico aplicado en los capítulos anteriores que indica una capacidad máxima de intercalación

de 0.25 moles de metaloceno por mol de  $\text{MoS}_2$ , el producto correspondería a una especie apilada con un 68% de intercalación. El diámetro del estireno considerando su estructura con radios de van der Waals presenta valores de a y b de 5.7 y 6.0 Å respectivamente, lo que justifica la distancia interlaminar observada en el producto de intercalación que contiene un total de 0.15 moles de estireno en la cavidad interlaminar[2,13]. Esto corresponde aproximadamente a un 60% de la capacidad de intercalación.

Con el fin de conocer mejor la naturaleza de los compuestos de intercalación sintetizados, a los estudios de caracterización primarios de estos compuestos se han agregado los análisis de microscopías electrónicas de barrido, análisis térmicos del compuesto intercalado con estireno y la voltametría cíclica del compuesto de intercalación con ferroceno.

Ello no obstante, otra serie de experimentos, principalmente de carácter electroquímico, están en curso para con ello corroborar las propiedades estructurales de los productos de intercalación.

Sin embargo, todos los antecedentes recopilados hasta el momento indican que en ambos casos se produciría la intercalación del  $\text{MoS}_2$  sin alteración notoria de las propiedades de la especie huésped.

En el caso de estireno no se produciría una polimerización, lo que indica que el grado de ionización del mismo permanece relativamente bajo.

Por otra parte, el ferroceno —contrariamente a lo observado en la intercalación de otros metalocenos que llevan a la formación de cationes metalocenium[7]— mantiene su estado de oxidación mostrando un potencial prácticamente inalterado respecto al mismo compuesto organometálico. Esto último está por cierto de acuerdo con la conocida pasividad del ferroceno frente al medio, que ha sido utilizado como

referencia en la medición de propiedades redox en solventes no acuosos. Lo anterior, junto al hecho fundamental que la vía de la litación en un medio no acuoso es la única forma de intercalar el  $\text{MoS}_2$ , permite valorar mejor el método de intercalación propuesto.

De acuerdo a nuestros resultados, la activación se produciría por reducción de la matriz con la intercalación de litio. El huesped entraría en la matriz reducida sin oxidarse, con una pérdida de litio entre 20-40% lo cual no ha sido estudiado en detalle, sin embargo puede asumirse a que ello se debe a una reacción con exceso de ligante, más detalles se discutirán en el capítulo 5.

#### 4.7 REFERENCIAS.

1. (a) S.J.Price, J.S.O. Evans, R.J.Francis, D.O'Hare, *Adv. Materials*, 8, 582 (1996).  
(b) J.S.O.Evans and D.O'Hare, *J.Mater.Chem*, 2807 (1995).  
(c) W.B.Davies, M.L.H.Green, A.J.Jacobson, *J.Chem.Soc.Chem.Commun*, 781 (1976).
2. M.B.Dines, *Science* 188, 1210 (1975).
3. R.P.Clement, W.B.Davies, K.A.Ford, M.L.H.Green and A.J.Jacobson, *Inorganic Chemistry*, 17, 2754 (1978).
4. (a) K.Chatakondur, M.L.H.Green, J.Qin, M.E.Thompson and P.J.Wiseman, *J.Chem.Soc. Chem. Commun*, 223 (1988).  
(b) M.L.H.Green, J.Qin, D.O'Hare, H.Bunting, M.E.Thompson, S.R.Marder, K.Chatakondur, *Pure&App.Chem*, 61, 817 (1989).
5. R.P.Clement, M.L.H.Green, *J.Chem.Soc.Dalton*, 1566 (1975).
6. H.Schafer-Stahl and R.Abele, *Mater.Res.Bull*, 15, 1157 (1980).
7. W.M.R.Divigalpitiya, S.R.Morrison and R.F.Frindt, *Thin Solid Films*, 186, 176 (1990).
8. W.M.R.Divigalpitiya, R.F.Frindt, S.R.Morrison, *Science*, 246 (1989).
9. W.M.R.Divigalpitiya, R.F.Frindt and S.R.Morrison, *J.Mater. Res*, 6, 1103 (1991).
10. R.Bissesur, J.Heising, W.Hirpo and M.Kanatzidis, *Chem.Mater*, 8, 318 (1996).
11. E.Benavente and G.González, *J.Chem.Mater.* (enviado).
12. G.González and E.Benavente, *Mater.Res.Bull*, 32, 6, 709 (1997).
13. C.Julien, T.Sekine and M.Baljanski, *Solid.State.Ionics*, 48, 225 (1991).

## **CAPITULO 5. DISCUSIÓN GENERAL Y CONCLUSIONES. CONTRIBUCIONES A LA QUÍMICA DE INTERCALACIÓN DEL SULFURO DE MOLIBDENO.**

### **5.1 SÍNTESIS Y MECANISMOS DE INTERCALACIÓN.**

En el capítulo introductorio de esta tesis ya se comentó que el desarrollo de la química de intercalación ha estado estrechamente condicionado a la existencia de métodos que permitan vencer la inerticidad de esa matriz a la inserción de diferentes especies químicas. Por ello es interesante discutir ahora los resultados de este trabajo desde tal perspectiva.

#### **5.1.1 INTERCALACIÓN ASISTIDA POR MICROONDAS.**

La intercalación directa de sulfuro de molibdeno es posible sólo en el caso de la intercalación de litio. Incluso ésta es relativamente difícil. Así por ejemplo, la intercalación térmica –agitación a temperaturas entre ambiente y 70°C– es considerablemente mas difícil que en matrices análogas, 24 horas para el  $\text{MoS}_2$  frente a una hora para el  $\text{TiS}_2$  [1]. Por ello, el método alternativo de activación por microondas desarrollado en el marco de esta tesis descrito en el Anexo 2 que reduce el tiempo de reacción a la escala de minutos es un aporte significativo para el desarrollo de esta química. Aunque aún no están disponibles los estudios necesarios para establecer el mecanismo de reacción en este tipo de activación, los gráficos de

la Figura 5.1 permiten apreciar no solo el aumento de la velocidad de intercalación con la aplicación de microondas sino que también intuir la existencia de un mecanismo diferente al de la intercalación térmica. Contrariamente a otros casos descritos en la literatura, como la intercalación de piridina y piridinas sustituidas en  $\alpha\text{-VO}(\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a temperatura  $200^\circ\text{C}$  y presión de 50 atmósferas[2], en el nuestro las reacciones transcurren a temperaturas por debajo del punto de ebullición del solvente y a presión atmosférica. El aumento de la velocidad de reacción puede por tanto atribuirse a un efecto de calentamiento dieléctrico, o bien, a la influencia directa de la radiación microondas en la difusión de especies en la matriz. Las condiciones suaves en que se realiza el experimento nos hacen, por el momento, inclinarnos por esta última interpretación.

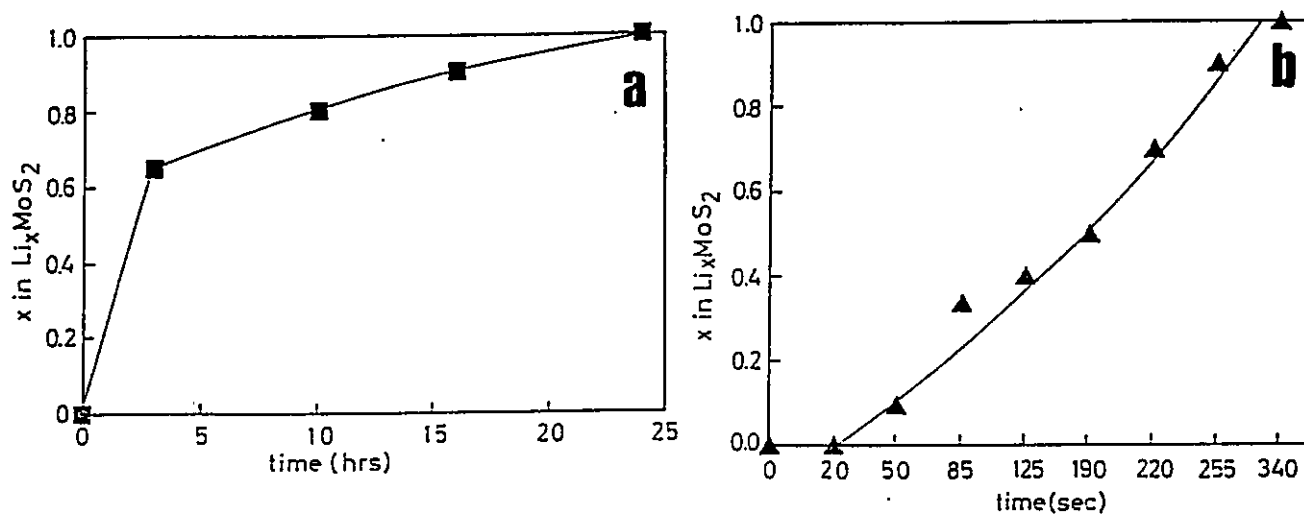


Figura 5.1 Dependencia del grado de intercalación de litio con el tiempo de reacción. Método térmico convencional (a). Método de activación de microondas (b).

Como se informó en el Capítulo 4 el método de activación de la matriz por microondas resulta efectivo también en las reacciones de intercalación de especies orgánicas y organometálicas. Puesto que estas reacciones son a partir de la matriz ya intercalada con litio, la hipótesis, que fuese la migración de litio el factor determinante en el mecanismo de reacción, resulta en este caso también plausible. De hecho llama la atención que en todos los casos, independientemente de la naturaleza y tamaño de las especies huéspedes que se estén insertando, la activación resulta igualmente efectiva. De ello se puede al menos inferir que el proceso no depende de la migración de la especie en cuestión pues ésta sería en cada caso ciertamente diferente.

Por otra parte, el considerar un mecanismo de calentamiento dieléctrico que produce una especie de exfoliación puntual similar a la que se estima sucede en la aplicación de ultrasonido[3] resulta poco sustentable al considerar que la cristalinidad de los productos es buena, muchas veces mejor que la que se obtiene al utilizar un método térmico convencional.

Por lo anterior consideramos que los estudios de activación por microondas descritos pueden ser trascendentes no sólo desde el punto de vista práctico sino que también, especialmente cuando se complementan con estudios cinéticos más detallados, desde la perspectiva del conocimiento íntimo de los mecanismos de intercalación.

Contrariamente a lo logrado en compuestos análogos  $TiS_2$ ,  $ZrS_2$ ,  $HfS_2$ ,  $NbSe_2$  y  $TaS_2$  [4] la intercalación de especies orgánicas y organometálicas en sulfuro de molibdeno no ha sido posible de realizar directamente. Incluso en el caso de la intercalación de aminas es necesario seguir un método que active la matriz.



### 5.1.2 PROCEDIMIENTOS DE SÍNTESIS. ACTIVACIÓN DE LA MATRIZ.

En estudios realizados en el marco de ésta tesis hemos en general utilizado dos procedimientos.

Uno de estos procedimientos es la activación de la matriz por exfoliación de acuerdo a lo propuesto por Divigalpitiya [5] y que fueron descrito y analizado en los capítulos anteriores. En los múltiples experimentos realizados en el marco de esta tesis se han utilizado dos variantes de este procedimiento: Una es la utilización de  $\text{MoS}_2$  exfoliado, que corresponde una especie obtenida en ambiente básico, que contiene agua e iones hidróxilo, y que es la que probablemente existe cuando se trabaja en ambiente acuoso. La otra, la utilización de  $\text{MoS}_2$  desfoliado que corresponde al intermediario obtenido en ambiente ácido, y que puede ser utilizado posteriormente en reacciones anhidras.

El otro procedimiento es un método nuevo desarrollado en el marco de este trabajo que consiste en la activación de la matriz mediante la metalación reductiva con litio descrita en el capítulo 2. Este último, contrariamente al anterior, no considera en ninguna de sus pasos la presencia de agua, más bien se debe realizar en un medio totalmente anhidro.

En la tabla 5.1 se resumen los procedimientos utilizados para la obtención de los productos.

Tabla 5.1 Procedimientos utilizados en la obtención de los productos.

Huésped	Activación de la matriz	Mecanismo	Producto
Aminas	exfoliación	intercambio	$\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{aminas})_x$
Amiduros de litio	defoliación	reducción por amiduro	$\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{amiduros de litio})_x$
Polioxi-etileno	metalación	reducción por butillitio	$\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$
	exfoliación	intercambio de $\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$
	metalación	intercambio de $\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$	$\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$
Poliacrilonitrilo	metalación	reducción por butillitio	$\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{PAN})_{1.0}$
Estireno	metalación	reducción por butillitio	$\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{estireno})_{0.17}$
Ferroceno	metalación	reducción por butillitio	$\text{Li}_{0.8}\text{MoS}_2(\text{ferroceno})_{0.15}$

### 5.1.3 MECANISMOS DE INTERCALACIÓN.

El análisis rápido de la naturaleza de los compuestos intermediarios en cada uno de los métodos de síntesis nos permite asociar a cada uno de esos procedimientos uno de los mecanismos de intercalación.

Así, cuando en la matriz activada existen ya ligandos dadores como son el agua, o los grupos OH<sup>-</sup>, la reacción de intercalación del huésped orgánico correspondería a un proceso de intercambio. Este tipo de reacciones será posible en la medida que el reactivo intercalante tenga una fuerza como dador lo suficientemente alta como para producir el desplazamiento. Los resultados obtenidos ratifican plenamente tal análisis; así ocurre por ejemplo en las reacciones para la inserción de aminas y de polioxietileno. En ambos casos, el grupo dador es una base de Lewis dura [6], bastante fuerte (DN de las aminas es sobre 40 y el de los poliéteres se puede considerar alrededor de 20[7]); por ello éste puede competir bien con el agua y grupos OH<sup>-</sup> que se estiman tienen una basicidad intermedia (DN del H<sub>2</sub>O es 18). Sin embargo, en el caso de poliacrilonitrilo, estireno y ferroceno —que, no sólo son débiles como dadores (DN nitrilo 14) sino que además son bases blandas— la intercalación en medio acuoso es más difícil.

Por otra parte, la mera activación por defoliación, en procedimientos basados fundamentalmente en reacciones de adsorción del huésped sobre la matriz, parece no ser suficiente. Así por ejemplo, los intentos de intercalar aminas utilizando el MoS<sub>2</sub> defoliado en medio anhidro fueron siempre infructuosas. Sólo cuando esa reacción se realiza en medio acuoso y, sobre todo en la interfase de un solvente inmiscible en agua, se logra una intercalación eficiente. En esos casos sin duda se refuerzan ambos procesos, el de intercalación y el de adsorción, lográndose así la inserción de

un gran número de especies, incluso de moléculas con una capacidad dadora muy baja, entre ellos ferroceno y estireno.

El procedimiento basado en la activación de la matriz por reducción con litio desarrollado en esta tesis nos ha permitido obtener excelentes resultados. Ejemplo de ellos son la intercalación del PAN que ha sido posible de realizar sólo utilizando este procedimiento; la obtención de la fase  $\text{Li}_{0.6}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$  en que se logró una densidad de intercalación de POE máxima, y los resultados obtenidos con estireno y ferroceno que son comparativamente mejores que los obtenidos en la literatura[8] utilizando medio acuoso.

En este último caso la activación se produciría por una transferencia de carga litio- $\text{MoS}_2$ , la que generaría una situación metaestable que se estabilizaría mediante la inserción del huésped. El estado reducido de la matriz se detecta en la retención de litio en los productos, lo que está siempre en el rango 60-80%. Esta es una característica que se observa en todos los productos sintetizados mediante ese procedimiento lo que, interesantemente, conduce por lo general a distancias interlaminares en el rango de 11-11.5Å.

La inserción de amiduros de litio que se realizó utilizando  $\text{MoS}_2$  defoliado en medio anhidro obedecería al mismo tipo de mecanismo, en el caso del amiduro éste actuaría simultáneamente como agente tanto litiante como intercalante. Aunque la capacidad metalante de los compuestos N-Li es más baja que la de los compuestos C-Li esto estaría compensado con el uso de la matriz defoliada que sin duda ayuda al proceso de intercalación[9].

La pérdida de litio observada en las reacciones de activación por litiación, que como se mencionó es del 40-20%, no ha sido estudiada en detalle; sin embargo, puede asumirse que ella se produce por reacción con el exceso de ligante. Esto

resulta especialmente plausible cuando se considera que, además de la capacidad metalante del litio –que en el  $\text{MoS}_2$ , según a estudios XPS, estaría en un estado de oxidación cercano al del litio metálico[10]– se toma en cuenta la conocida capacidad catalítica del  $\text{MoS}_2$  mismo[11].

Experimentos que se alejan de los canones aquí descritos –tales como la intercalación directa de aminas o de otros dadores utilizando  $\text{MoS}_2$  defoliado, y la intercalación de PAN en medio acuoso– fueron infructuosos.

De la discusión podemos finalmente concluir que los dos tipos de mecanismos de intercalación; intercambio y de reducción permiten racionalizar la totalidad de los resultados, tanto exitosos como frustrados en el desarrollo de ésta tesis. Con ello se logra formular una parte importante de la química de intercalación del sulfuro de molibdeno, especialmente en lo referente a la parte preparativa. Los resultados tienen sin embargo, implicancias que para una mejor comprensión hacen aconsejable su complementación con una aproximación teórica al problema de manera de establecer relaciones claras entre configuración de electrones y diagramas de energía del anfitrión y de los huéspedes con los mecanismos de intercalación para, así, poder extrapolar esta química a la de otras matrices análogas.

## **5.2 COMPORTAMIENTO DE LAS ESPECIES HUÉSPED EN LOS ESPACIOS INTERLAMINARES.**

Además de los aspectos de síntesis y mecanismos discutidos en las secciones anteriores, es interesante también debatir algunas características de los compuestos de intercalación desde la perspectiva del comportamiento de las especies interlaminares.

### 5.2.1 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.

Desde el punto de vista de la utilización de los productos como materiales para dispositivos electrónicos y electroquímicos, las propiedades más interesantes son la conductividad eléctrica y el transporte de especies iónicas. Como se comentara en el Capítulo 1 la intercalación de sulfuro de molibdeno modifica la estructura electrónica del mismo por dos vías, el cambio de configuración de átomos de S en torno al Molibdeno, generalmente de prismática a octaédrica[12] y transferencia de carga huésped-anfitrión.

El resultado de ello es, por lo general, un aumento de la conductividad electrónica de la matriz. Teóricamente se debería pasar de un compuesto semiconductor como lo es el  $\text{MoS}_2$  a compuestos con características metálicas.

Aunque en general todos los compuestos sintetizados muestran una conductividad mejor que la de la matriz pura, no se observa un comportamiento típicamente metálico. Como se observa en la Figura 5.2 que muestra la dependencia de la conductividad de los nanocompositos con la temperatura, tal comportamiento es típico de un semiconductor.

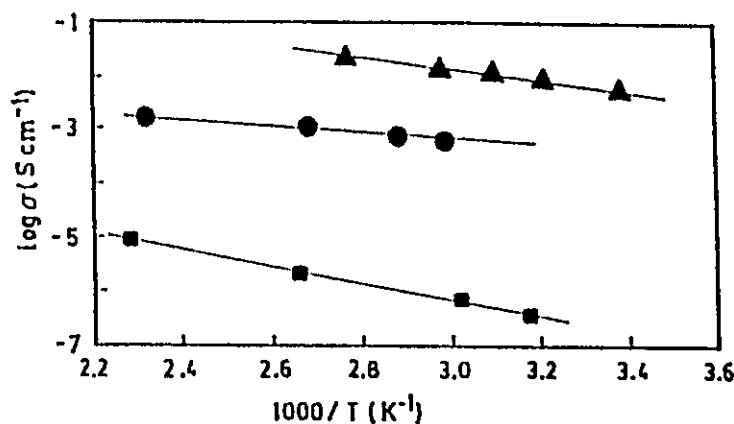


Figura 5.2 Efecto de la temperatura en la conductividad eléctrica de  $\text{MoS}_2$  (■),  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$  (●) y  $\text{Li}_{0.1}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$  (▲).

La explicación de estos resultados, aparentemente no concordantes con lo esperado, se puede buscar en el tipo de muestras utilizadas para hacer las mediciones. Primero se debe considerar que el comportamiento metálico arriba mencionado está predicho para un monocristal cuando se observa la conductividad eléctrica en dirección paralela a las láminas. Al trabajar con sólidos policristalinos, como es el caso de los experimentos aquí descritos se debe tomar en cuenta entre otros la conductividad intergrano. Esta ha sido de hecho la explicación para el aumento de la conductividad con la temperatura [13] pero además de ello se debe considerar que los sólidos laminares pueden cambiar su orientación con el método de preparación de las muestras. En la formación de una película es posible que las láminas se orienten en forma paralela al soporte o que al conformar una pastilla por compresión de las láminas éstas se orienten en forma perpendicular a la aplicación

de la fuerza. Esta característica de los sólidos laminares se aprecia en los experimentos de difracción de rayos X, ya comentados en capítulos anteriores (entre otros orientaciones preferenciales  $00l$ ). Esto implica que la anisotropía característica de éstos compuestos se manifestará en las mediciones de conductividad en diversas formas, dependiendo de la historia de la muestra, especialmente del método por el cual ésta ha sido preparada.

Las medidas de conductividad entre las caras de una pastilla, que es la forma en que habitualmente hemos medido la resistencia eléctrica de los productos descritos corresponde en el caso de la preparación de las pastillas por compresión en gran medida a la conductividad en la dirección perpendicular a la superficie de las láminas. Si ello es así, se debe entonces esperar un comportamiento semiconductor de los productos. Desafortunadamente, el grado de orientación que se alcanzan en los diferentes productos depende no sólo de la modalidad de la preparación (superficie de la muestra, presión aplicada, tiempo de relajación, temperatura, etc) sino que también de la facilidad con que los diferentes productos tiendan a ordenarse. Ello hace que sea prácticamente imposible contar con datos comparables. Por lo anterior, en este momento no resulta aconsejable discutir más detalladamente los resultados de conductividad.

### **5.2.2 DIFUSIÓN DE LITIO.**

Como se describió detalladamente en el Capítulo 3 las mediciones de coeficientes de difusión del litio en los nanocompositos de  $\text{MoS}_2$  muestran que la cointercalación de especies orgánicas y litio modifican la difusividad de este último.



En general los coeficientes de difusión aumentan significativamente alrededor de dos ordenes de magnitud al intercalar POE y PAN en  $\text{MoS}_2$ . En ambos casos la velocidad de difusión depende tanto de la temperatura como de la concentración de litio en la matriz. De esas relaciones se pueden extraer algunas conclusiones que pueden ser útiles para el diseño de nuevos materiales. Lo que primero llama la atención es que la presencia de polímero, si bien significa aumentar el valor absoluto de la difusión, conlleva también un aumento de la entalpía de activación debido a la coordinación del litio en el compuesto de intercalación. Este efecto es, en general, mayor para el POE que para el PAN.

El cambio de la energía de activación con la concentración de litio observada en las especies  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$  y  $\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$  indica que la energía de solvatación del ión litio va variando con la concentración de éste. Ello está necesariamente relacionado con un cambio en la conformación del polímero que se iría acomodando a medida que aumenta la cantidad de litio. Comparando tal influencia en esos dos compuestos se puede ver que ello es más importante cuando el polímero tiene una mayor movilidad; esto es, en el compuesto con una menor densidad de POE intercalado.

En el caso que el movimiento de la cadena sea mas difícil, como ocurre en el polímero con una doble cadena de POE no habrá cambio de conformación. Aunque aún no se han completado los estudios de difusión, se espera que para el compuesto  $\text{Li}_{0.6}\text{MoS}_2(\text{POE})_{1.0}$  con distancia interlaminar de  $11\text{\AA}$  la influencia de la concentración de litio sobre el coeficiente de difusión sea relativamente pequeña.

### 5.2.3 RELACIÓN TAMAÑO DE HUÉSPED- DISTANCIA INTERLAMINAR.

Finalmente consideramos conveniente discutir también la relación tamaño del huésped-distancia interlaminar observadas para los diferentes compuestos.

Uno de los hechos fundamentales entre los observados es la contracción del huésped-inducida por la intercalación. El caso más notorio es el de las aminas en que se aprecia una contracción promedio de aproximadamente 38%. Ello no obstante, lo mismo es observado para los amiduros de litio, polímeros, ferroceno y estireno. En todos los casos se originaría una contracción causada por una transferencia de carga huésped-anfitrión. Este efecto parece ser menor en el caso donde la inserción ha sido precedida por una reducción de la matriz por reacción de los amiduros de litio o butil litio según sea el caso. Con nuestros resultados, la hipótesis de tal transferencia de carga (de la que mucho se ha hablado[14] pero de la cual casi no existen evidencias experimentales) quedaría sino demostrada (debido a lo indirecto del método) pero sí fortalecida. En los experimentos con aminas es donde este efecto queda más claro; pues, de no mediar la transferencia de carga los resultados en lo que respecta a la relación entre tamaño del huésped con las distancias interlaminares y con la tasa de intercalación serían totalmente absurdas.

Las transferencias de carga huésped-anfitrión en el tipo de los nanocompositos aquí estudiados debe necesariamente alterar las densidades electrónicas en la matriz, afectando la carga concentrada en los átomos de azufre[14], la que aumentaría considerablemente. Una consecuencia importante de ello es sin duda la alteración del equilibrio entre las fuerzas interlaminares cohesivas, que son las que permiten la existencia de los sólidos laminares, y las fuerzas de repulsión entre las capas de S cargadas negativamente. En presencia de un huésped aparecen

otras variables importantes, tales como el tamaño de la especie intercalada y las eventuales interacciones del huésped con las paredes laminares. La distancia interlaminar del producto es una resultante del equilibrio entre todas las fuerzas involucradas. Curiosamente, en el caso del  $\text{MoS}_2$  un gran número de compuestos presenta distancias interlaminares en el rango de 11-11.5Å, especialmente en los casos en que la intercalación se realizó mediante la reducción previa de la matriz. Considerando la diversidad de las especies que llevan a este tipo de productos se podría concluir que el factor común en todas esas situaciones –la capacidad de aceptar carga y las interacciones interlaminares de la matriz– sería el que estaría determinando el equilibrio resultante. El tamaño del huésped es importante sólo cuando, ya en su condición oxidada, tiene un diámetro mayor que el correspondiente a la distancia de equilibrio.

Finalmente es conveniente consignar que la utilización sistemática de modelos moleculares en el análisis de los resultados del trabajo realizado ha permitido valorar debidamente la importancia de ese método aparentemente trivial para la comprensión de fenómenos de intercalación. Así aunque éste se ha utilizado desde hace tiempo y las argumentaciones le están continuamente mencionando[15], su aplicación ha sido más bien cualitativa. Nuestros resultados revelan que la aplicación sistemática de modelos moleculares, aunque cuando no sean de gran sofisticación, sigue siendo relevante, lo cual en si constituye una contribución al conocimiento de los compuestos de intercalación. A este respecto como en muchos tratados en ésta tesis la complementación con estudios teóricos será de gran relevancia.

### 5.3 CONCLUSIONES.

Finalmente creemos conveniente enfatizar algunos resultados generales de especial relevancia para la química de intercalación del  $\text{MoS}_2$ .

En el campo de la síntesis de los compuestos de intercalación en disulfuro de molibdeno, además de revisar métodos existentes hemos contribuido a desarrollar otros métodos nuevos, lo que ha aumentado la eficiencia y las posibilidades para la preparación de nanocompositos orgánico-inorgánicos. Especial mención a este respecto merecen la utilización de microondas –por disminuir significativamente los tiempos de reacción y la intercalación en medios totalmente anhidros– que permiten la formación de nuevas fases imposibles de obtener hasta el momento por los métodos tradicionales.

La utilización de muchos métodos de síntesis diferentes, que han llevado a la preparación de un número apreciable de compuestos nuevos y al mejoramiento de otros ya conocidos, han permitido visualizar que los procesos de intercalación en  $\text{MoS}_2$  se pueden racionalizar considerando dos mecanismos límites: el intercambio de especies en la fase interlaminaar y la reducción de la matriz.

La correlación entre las distancias interlaminaares y tamaño de las especies huésped, evaluado para cada uno de los compuestos estudiados utilizando modelos moleculares, permiten comprender los cambios asociados al proceso de intercalación siempre y cuando se consideren también los cambios de volumen de las especies intercaladas provocados por transferencias de carga huésped-anfitrión.

El estudio de las propiedades de transporte en los nanocompositos sintetizados en este trabajo muestran que éstos son conductores mixtos, mejores que la matriz original, y que tales propiedades pueden ser en alguna medida reguladas mediante la elección de los constituyentes de la fase interlaminar. Esto último se puede considerar una base para la proyección de este tipo de compuestos en el diseño de materiales con propiedades predeterminadas aplicables en dispositivos electrónicos y electroquímicos.

#### 5.4 REFERENCIAS.

1. M.Stanley Whittingham and Russel R. Chianelli, *J.Chem. Educ*, 57, 569 (1980).
2. K.Chatakonda, M.L.H.Green, M.E.Thompson and K.S.Suslick, *J.Chem.Soc, Chem. Commun*, 900 (1987).
3. H.Tagaya, K.Takeshi, K.Ara, J.Kadokawa, M.Karusu and K.Chiba, *Mater.Res. Bull*, 30, 1161 (1995).
4. F.R.Gamble, J.H.Osiecki, M.Cais, R.Pisharody, F.J.DiSalvo, T.H.Geballe, *Science*, 174, 493 (1971).
5. W.M.R. Divigalpitiya, R.F.Frindt, S.R.Morrison, *Science* 246, 369 (1989).
6. *Química Inorgánica*, James E.Huheey, Harper & Row, New York, 1978.
7. *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, V.Gutmann, Plenum Press, New York, 1978.
8. R.Clement, W.B. Davies, K.A.Ford, M.L.H.Green and A.J.Jacobson, *Inorg. Chem*, 17, 2754 (1978).
9. H.Dietrich, *J.Organomet.Chem*, 205, 291 (1981).
10. G.González, H.Binder, *Bol.Soc.Chil.Quím*, 41, 121 (1996).
11. E.Furimsky, *Catal.Rev.Sci.Eng*, 22, 371 (1980).
12. M.A.Santa Ana and G.González M, *Bol.Soc.Chil.Quím*, 37, 157 (1992).
13. G.González, M.A.Santa Ana and E.Benavente, *Electroq. Acta*, 1996 (enviado).
14. Tesis Doctoral. Fernando Mendizabal E. Facultad de Ciencias. U. de Chile. (1995)
15. (a) M.B. Dines, *Science*, 188, 1210 (1975).  
(b) R.Bissesur, J.Heising, W.Hirpo and M.Kanatzidis, *Chem.Mater*, 8, 319 (1996).

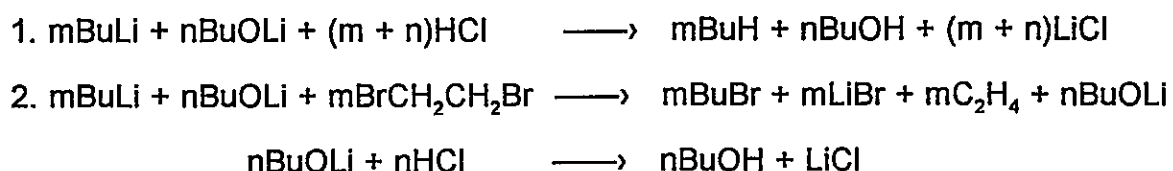
## ANEXO 1 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE LITIO.

### TÉCNICA DE DOBLE TITULACIÓN.

Se realiza la determinación de la cantidad de litio intercalada a soluciones por la técnica de doble titulación, que ha sido desarrollada por Gilman en 1964. En especial se determina la cantidad de litio en n- butillitio.

Inicialmente se prepara una solución de HCl estandarizada 0.1 N, y se toman alícuotas de la solución a determinar de 1 ml.

En un matraz erlenmeyer se adiciona agua destilada, una alícuota de la solución RLi y fenolftaleína. En otro matraz erlenmeyer se adicionan n-hexano, 1 ml. de dibromoetano, 1 ml de n-butillitio, agua destilada y fenolftaleína. Se titulan ambas soluciones con HCl 0.1 N, lo que corresponde a las siguientes reacciones:



Luego la concentración de Li corresponde a : ( m + n ) -n.

### Referencias.

G.M.Whitesides, C.Casey and J.K.Krieger. J.Am.Chem.Soc. 93,1379 (1971)

## ANEXO 2 DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE APLICACIÓN DE MICROONDAS.

La intercalación de litio en dicalcogenuros metálicos de transición ha surgido en los últimos años, lo más importante de estos estudios es lo relacionado con el uso de sulfuros de metales de transición de estructura laminar como electrodos negativos en baterías recargables basadas en litio. Los electrodos basados en disulfuros de molibdeno han sido usados comercialmente. Una de las ventajas que presentan éstos electrodos de dicalcogenuros de metales de transición es su relativamente alta conductividad electrónica en sus intercalados. El disulfuro de molibdeno es intrínsecamente semiconductor, sin embargo presenta un comportamiento semimetálico cuando está intercalado.

A continuación se describe el método de intercalación de litio en disulfuro de molibdeno y la intercalación de especies orgánicas y organometálicas en disulfuro de molibdeno activados por microondas utilizados en esta tesis. El equipo de microondas corresponde a un horno domestico Samsung RE 725-TC de 2450 MHz y 325 W. El rango de temperatura fue mantenido a 60°C y a presión controlada, con secuencias de 30, 35, 40, 45 y 50 segundos al 50% de potencia.

En las figuras 5.1 se ilustran la variación del grado de intercalación de litio en  $\text{MoS}_2$  con el tiempo de reacción, para el tratamiento de calentamiento convencional y usando la activación de microondas respectivamente. Así para el disulfuro de molibdeno observamos que los tiempos de reacción para la intercalación asistida por microondas es muy superior a la del método térmico aunque la cantidad estequiométrica de intercalación de litio sea el doble a la del método térmico para obtener  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  con  $x$   $0 < x < 1$ .



Desde el punto de vista de la calidad de los productos la cristanilidad de los compuestos preparados por la aplicación del método de microondas es tan buena como los preparados por el método convencional.

Se realizaron las intercalaciones de ferroceno, estireno y poliacrilonitrilo activados por microondas en la matriz de  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  con  $x \approx 1$ , con secuencias similares al proceso de intercalación de litio. Las reacciones de intercalación son muy rápidas, con velocidades de reacción alrededor de 100 veces más rápidas que las observadas en métodos convencionales. Los productos obtenidos presentan buena cristanilidad, y los análisis nos indican la obtención de los productos.

Una explicación para la aplicación del método de microondas utilizado en la intercalación de especies puede ser la naturaleza dieléctrica del calentamiento de microondas que se produciría directamente en los sitios de pérdida dieléctrica. Así el calentamiento dieléctrico permitiría una reacción simultanea en un gran número de sitios, mayores que los presentes en las interacciones soluto-solvente, lo que permitiría aumentos en las velocidades de difusión de las especies intercaladas. Los estudios cinéticos que son necesarios para obtener información relacionadas con los mecanismos estan en progreso.

### Referencias.

"Microwave activated lithium intercalation in transition metal sulfides"

E.Benavente and G.González. Material Reserch Bulletin, 32, 6, 709-717 (1997).

### ANEXO 3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA. FUNDAMENTOS BÁSICOS.

La espectroscopía de impedancia compleja es una técnica nueva establecida para investigar sistemas electroquímicos y de corrosión, consiste en la respuesta de un sistema a la aplicación de una señal eléctrica sinusoidal [  $u = u_0 \text{ sen } (\omega t)$  ] de pequeña amplitud ,  $u_0$  , en un amplio rango de frecuencias  $10^3$  a  $10^6$  Hz. Esta respuesta consiste en otra señal sinusoidal de igual período, pero de distinta amplitud y ángulo de fase  $i = i_0 \text{ sen } (\omega t - \varphi)$  .

La relación entre ambas señales define totalmente la impedancia ( $Z$ ) del sistema a una frecuencia dada, pudiéndose evaluar el de la misma ( $Z$ ) mediante la relación  $u_0 / i_0$  , siendo  $\varphi$  el ángulo de fase. Cada par de valores ( $Z$ ) y  $\varphi$  determinan en coordenadas polares, el vector impedancia  $Z$ ; la representación cartesiana de ese vector impedancia será :  $Z = Z' + Z''j$ , donde  $j$  es la unidad imaginaria,  $(-1)^{1/2}$  ,  $Z' = [Z] \cos \varphi$  y  $Z'' = [Z] \text{ sen } \varphi$ .

Una de las formas de estudiar la variación de la impedancia compleja en función de la frecuencia aplicada se efectúa con ayuda de los diagramas de Nyquist, que consisten en la representación gráfica de la parte imaginaria  $Z''$  en el eje de las ordenadas de la impedancia y la parte real  $Z'$  en el eje de las abscisas, para las diferentes frecuencias. Así el diagrama de Nyquist se define como el lugar geométrico de la sucesión de puntos recorrido por el extremo de los vectores obtenidos al barrer el sistema a diferentes frecuencias. A partir de los datos de éstos diagramas se pueden obtener los parámetros electroquímicos de la muestra en estudio.

Concepto de circuito equivalente.

Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia en una celda electroquímica, conviene representar el sistema en estudio mediante un modelo de circuito equivalente, de tal manera que a cada modelo propuesto le corresponde un diagrama de Nyquist diferente. Generalmente en el caso de los sólidos dicho circuito está constituido por una resistencia ( $R_i$ ) y un condensador ( $C_g$ ) en paralelo, que es el circuito tipo Randles que se observa en la figura 1.

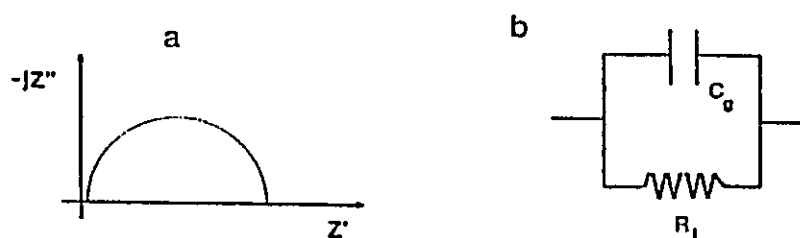


Figura 1 Circuito equivalente tipo Randles (a); diagrama de Nysquist asociado al mismo (b).

La información deducida de los diagramas de impedancia compleja es la siguiente:

Resistencia  $Z' = R$  ;  $Z'' = 0$       R en Ohmios  
 Capacidad  $Z' = 0$  ;  $Z'' = (-1/j\omega C)$     C en Faradios  
 Inducción  $Z' = 0$  ;  $Z'' = j\omega L$       L en Henrios

donde:  $\omega$  es la frecuencia

R es la resistencia óhmica del material

C es la capacidad del mismo

j es el número imaginario  $(-1)^{1/2}$  .

### Referencias.

"Síntesis y caracterización de óxidos mixtos del grupo V: Bronces de litio".

José M. Amarilla A. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 1991.

J.T.S. Irvine et col . Adv.Materials 2,3, 132 (1990).

#### ANEXO 4 MÉTODO DE RELAJACIÓN GALVANOSTÁTICA.

Las determinaciones de los coeficientes de difusión en los diferentes compuestos en estudio se realizó por la técnica de relajación galvanostática, en ésta técnica un pulso de corriente constante es aplicado por un corto tiempo ( 150 $\mu$ A de 15 a 30 segundos) de este modo se produce un exceso de concentración de litio en el electrodo en estudio. La disminución de la concentración de litio en la superficie del electrodo es monitoreado registrando el potencial de interfase Li<sup>+</sup>/matriz durante el tiempo de relajación. En la figura 1 se ilustra el gráfico típico para estos experimentos.

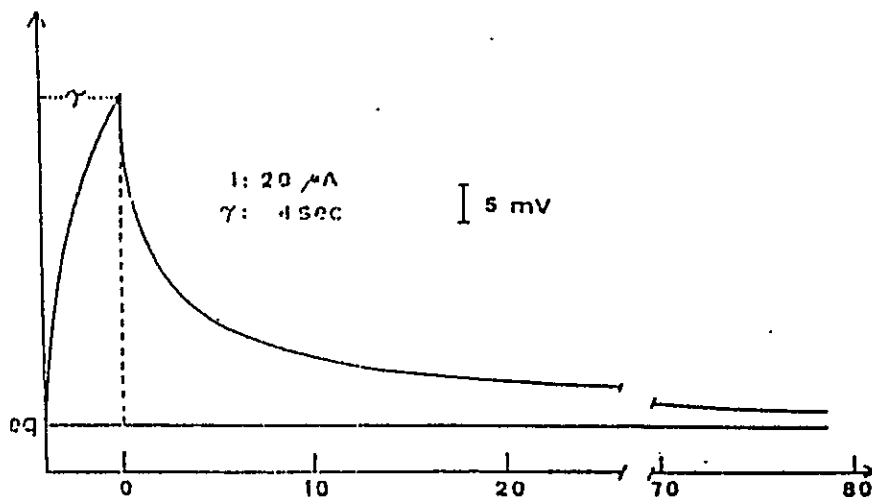


Figura 1. Decaimiento del potencial después de aplicar un pulso a corriente constante.

#### Referencias.

M.A.Santa Ana and G.González. Bol. Soc. Chil. Quím., 37,157 (1992).

## ANEXO 5 COEFICIENTE DE DIFUSIÓN.

Los coeficientes de difusión de las diferentes concentraciones de litio son determinadas por el método de relajación de pulso galvanostático, la relación entre la difusión y tiempo de relajación adaptada a las condiciones de los experimentos fue derivada de:

$$\exp [nF/RT ( E - E_{eq} )] - 1 = i_{\tau}/Co n FA (\pi D)^{1/2} t^{1/2} .$$

Los coeficientes de difusión son determinados desde la pendiente de las rectas obtenidas graficando el termino experimental versus  $1/t^{1/2}$  .

Las relaciones obtenidas de los coeficientes de difusión con la temperatura a través del gráfico de  $\ln D$  vs  $1/T$  presentan una relación aproximadamente lineal, el proceso puede ser descrito por la ecuación de Arrhenius de acuerdo a la siguiente relación:

$$\vec{k} = ( kT / h ) e^{-\Delta G / RT}$$

y se puede evaluar así la energía de activación involucrada en la difusión de litio.

La constante de velocidad en la ecuación  $\vec{k}$ , representa el número de saltos efectivos desde un sitio a otro, la distancia entre los saltos,  $\ell$  , considerada igual a la distancia de equilibrio, es asociado al coeficiente de difusión según:

$$D = \ell^2 \vec{k}$$

así la velocidad de migración del litio en la matriz puede ser expresada en terminos del coeficiente de difusión por la ecuación:

$$D = ( \ell^2 \vec{k} T / h ) e^{-\Delta G / RT}$$

Los terminos de los correspondientes componentes de entalpia y entropia de activación son determinados de acuerdo a la siguiente relación:

$$\ln D = \ln ( \ell^2 \vec{k} T / h ) + \Delta S^{\ddagger} / R - \Delta H^{\ddagger} / RT.$$

### Referencias.

M.A.SantaAna,V.Sanchez and G.González.Electrochem.Acta 40, 11,1773-1775 (1994).

## ANEXO 6. TABLAS.

Figura 3.10. Influencia de la concentración de litio sobre el coeficientes de difusión.

$\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_1$			$\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$		
x	Log D	1/T-1000	x	Log D	1/T-1000
0.15	-11.886	3.854	0.1	-10.444	3.521
	-11.745	3.496		-10.252	3.436
	-11.456	3.367		-10.097	3.367
	-11.301	3.322		-9.984	3.322
0.3	-11.155	3.257	0.2	-9.867	3.268
	-12.409	3.649		-9.699	3.215
	-12.357	3.584		-11.053	3.521
	-12.222	3.484		-10.752	3.413
0.4	-11.854	3.367	0.3	-10.451	3.322
	-11.523	3.247		-10.329	3.268
	-12.959	3.623		-10.161	3.175
	-12.721	3.521		-12.133	3.559
0.5	-12.366	3.378	0.4	-11.735	3.460
	-12.187	3.300		-11.530	3.367
	-12.018	3.236		-11.257	3.322
	-13.143	3.597		-11.000	3.236
0.6	-13.004	3.596	0.5	-12.749	3.509
	-12.959	3.496		-12.630	3.484
	-12.824	3.448		-12.484	3.472
	-12.699	3.389		-12.250	3.401
0.6	-12.585	3.344	0.5	-11.798	3.268
	-12.366	3.268		-11.648	3.226
	-13.301	3.584		-14.346	3.601
	-13.149	3.533		-14.200	3.564
0.6	-12.921	3.436	0.5	-13.678	3.472
	-12.699	3.333		-13.346	3.401
	-12.481	3.236		-13.070	3.356
				-12.854	3.300
				-12.523	3.226

Figura 3.11 Gráfico de Arrhenius para la difusión de litio.

Li <sub>2</sub> MoS <sub>7</sub> (POE) <sub>1</sub>			Li <sub>2</sub> MoS <sub>7</sub> (POE) <sub>0.5</sub>			Li <sub>2</sub> MoS <sub>7</sub>		
x	log D	1/T1000	x	log D	1/T1000	x	log D	1/T1000
0.1	-11.881	3.584	0.1	-10.444	3.521	0.1	-12.551	3.460
	-11.745	3.496		-10.252	3.436		-12.420	3.436
	-11.456	3.367		-10.097	3.367		-12.377	3.356
	-11.301	3.322		-9.984	3.322		-12.334	3.279
	-11.155	3.257		-9.867	3.268		-12.030	3.195
			-9.689	3.215				
0.5	-13.143	3.597	0.5	-14.347	3.601	0.5	-13.769	3.460
	-13.004	3.546		-14.201	3.564		-13.678	3.413
	-12.958	3.496		-13.677	3.472		-13.585	3.356
	-12.823	3.448		-13.347	3.401		-13.456	3.279
	-12.699	3.389		-13.070	3.356		-13.328	3.194
	-12.585	3.344		-12.854	3.300			
	-12.366	3.268		-12.522	3.226			

Figura 3.12 Influencia de la concentración de litio en las entropías de activación para la difusión de litio en los nanocompositos.

Compuestos	x	log D intercepto
$\text{Li}_x\text{MoS}_2$	0.1	$7.8 \cdot 10^{-8}$
	0.2	$2.5 \cdot 10^{-8}$
	0.3	$1.6 \cdot 10^{-8}$
	0.43	$6.9 \cdot 10^{-9}$
	0.5	$4.2 \cdot 10^{-9}$
$\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$	0.1	$8.1 \cdot 10^{-3}$
	0.19	$1.6 \cdot 10^{-2}$
	0.28	$8.3 \cdot 10^{-1}$
	0.37	$2.9 \cdot 10^1$
	0.5	$1.0 \cdot 10^{-4}$
$\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_1$	0.15	$8.3 \cdot 10^{-6}$
	0.3	$8.3 \cdot 10^{-6}$
	0.4	$6.4 \cdot 10^{-5}$
	0.5	$3.8 \cdot 10^{-5}$
	0.6	$1.0 \cdot 10^{-5}$



Figura 3.13 Influencia de la concentración de litio en las entalpías de activación para la difusión de litio en los nanocompositos.

Compuestos	x	Ea KJ/mol
$\text{Li}_x\text{MoS}_2$	0.1	29.9
	0.2	29.9
	0.3	29.9
	0.43	29.9
	0.5	29.9
$\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_{0.5}$	0.1	45.5
	0.19	50.2
	0.28	64.7
	0.37	71.7
	0.5	97.6
$\text{Li}_x\text{MoS}_2(\text{POE})_1$	0.15	36.1
	0.3	39.4
	0.4	46.4
	0.5	44
	0.6	44.3

## PUBLICACIONES GENERADAS DE LA TESIS.

Electrical conductivity and lithium diffusion in molybdenum disulfide intercalated with poly(ethylene oxide).

G.González, M.A.Santa Ana, **E.Benavente**, J.P.Donosó, T.J.Bonagamba, N.C.Mello, H.Panepucci.

Solid State Ionics 85, 225 (1996)

Microwave activated lithium intercalation in transition metal sulfides.

**E.Benavente** and G.González.

Materials Research Bulletin. 32, 6, 709-717 (1997)

Lithium chemical diffusion coefficients in poly(ethylene oxide) molybdenum sulfide nanocomposites.

G.González, M.A.Santa Ana, **E.Benavente**.

Journal of Physics and Chemical of Solid. (en prensa)

Lithium diffusion in poly(ethylene oxide) molybdenum disulfide nanocomposites.

G.González, M.A.Santa Ana and **E.Benavente**.

Electrochemical Acta. (en prensa)

Molybdenum disulfide nanocomposites. A new method for the intercalation of organic and organometallic species.

**E.Benavente** and G.González.

Boletín de la Sociedad Chilena de Química. (enviado)