

Inserção de Íons Lítio em Compósitos Automontados de TiO₂

Nelson A. Galiote (IC)*, Fritz Huguenin (PQ)

fritz@ffclrp.usp.br

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto –
Universidade de São Paulo, 14040-901 Ribeirão Preto (SP), Brasil.

Palavras Chave: Filmes Automontados, Eletrocromismo, TiO₂

Introdução

A técnica de automontagem "layer-by-layer" (LBL), baseada na interação eletrostática entre os grupos iônicos e/ou interações secundárias, permite a formação de filmes finos com um alto controle da espessura e da arquitetura dos compósitos¹.

Filmes LBL de TiO₂ vêm sendo estudados devido a sua utilização em várias aplicações. Por exemplo, estes filmes podem ser empregados como sensores, catalisadores, diodos e materiais fotocromicos. TiO₂ também é estudado em dispositivos eletrocromicos, em razão das variações de absorvância na região do visível durante a eletro-inserção de íons Li⁺ dentro do óxido².

Neste trabalho, filmes automontados de TiO₂/poli(vinil sulfônico) (PVS) são formados através do método LbL. A eletro-inserção de íons Li⁺ é investigada a partir de voltametria cíclica e variação de absorvância "in situ" na região da luz visível. Finalmente, os espectros de impedância eletroquímica foram obtidos para diferentes potenciais *dc*, a fim de se investigar o transporte de massa nos materiais automontados.

Resultados e Discussão

Filmes LbL de TiO₂/PVS foram preparados alternando a imersão de um substrato de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) em uma dispersão coloidal de TiO₂ (pH = 2) e PVS (1.6 g.L⁻¹, pH = 2). Os compósitos obtidos são visualmente homogêneos e apresentaram um crescimento exponencial. Os filmes com 5, 10, 15 e 20 bicamadas possuem espessuras de 58 nm, 92 nm, 174 nm e 296 nm, respectivamente.

Os voltamogramas cíclicos dos compósitos LbL de TiO₂/PVS foram obtidos a 50 mV s⁻¹ entre -2,0 V e 1,0 V (vs. Ag/AgNO₃), utilizando uma solução eletrolítica de 0,5 M LiClO₄/carbonato de propileno. A partir da variação de absorvância *in situ* em 660 nm, foi determinada a eficiência eletrocromica (15 cm².C⁻¹) para toda a janela de potencial utilizada. No entanto, foi observada a presença de sítios de intercalação/desintercalação com diferentes eficiências eletrocromicas. Os sítios de aprisionamento são responsáveis pelo ombro no voltamograma cíclico e a baixa magnitude de *dA/dt*,

durante a varredura positiva do potencial entre -1,5 V e -1,0 V (Figura 1).

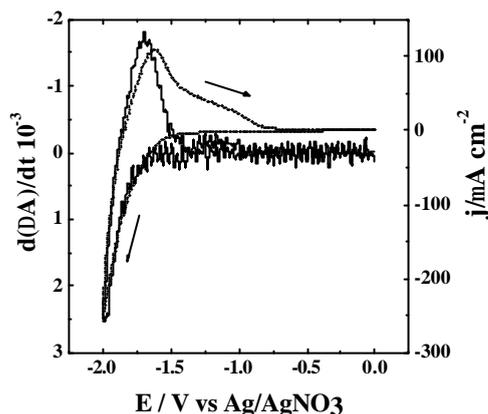


Figura 1 – Perfil potenciodinâmico de (—) *dA/dt* e da densidade de corrente (...) para um filme LbL de 20 bicamadas de TiO₂/PVS. $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

O coeficiente de difusão dos íons lítio foi determinado a partir dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica para diferentes potenciais *dc*, variando de 3×10^{-10} a $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ entre -1,6 V e -1,9 V. Na medida em que foi aplicado um potencial *dc* cada vez mais positivo, foram observadas constantes de tempo associadas aos sítios de aprisionamento em -1,25 V, corroborando com os resultados espectroeletroquímicos.

Conclusões

A partir da técnica LBL, foi possível preparar compósitos de TiO₂/PVS visualmente homogêneo. Resultados espectroeletroquímicos e de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que a difusão dos íons lítio é a etapa limitante durante a inserção, e a presença de sítios de aprisionamento são responsáveis pela lenta etapa de desintercalação dos íons lítio.

Agradecimentos

À FAPESP pelo apoio financeiro. Ao Dr. Valtencir Zucolotto e Dr. Antônio Felix (IFSC) pela síntese de TiO₂. Ao Prof. Herenilton Oliveira (FFCLRP), que permitiu gentilmente a utilização do seu laboratório.

¹ Huguenin, F.; Gonzalez, E. R. e Oliveira, O. N. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12837.

² Huguenin, F.; Zucolotto, V.; Carvalho, A. J. F.; Gonzalez, E. R. e Oliveira, O. N. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6739.

