

Emprego do Complexo $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ na Preparação de Filmes de Óxidos de Vanádio(IV)/(V) para Estudos Eletroquímicos

Dayane M. Reis (PQ)¹, Giovana G. Nunes (PQ)¹, Regina M. Q. de Mello (PQ)¹, Jaísa F. Soares (PQ)^{1*} - jaisa.soares@ufpr.br

¹ Universidade Federal do Paraná – UFPR, Departamento de Química, Campus Centro Politécnico, Curitiba-PR.

Palavras Chave: filmes, electrocromismo reversível, alcóxido de vanádio(IV).

Introdução

Nos últimos anos, óxidos de vanádio têm sido estudados como contra-eletrodos em dispositivos electrocromicos devido à sua alta capacidade de inserção de carga, reversibilidade electroquímica e estabilidade química. No entanto, suas propriedades ópticas são menos desejáveis, pois seus filmes geralmente escurecem durante o processo de extração de Li^+ e possuem coloração fraca na inserção desses íons, o que limita a sua transmitância.^{1,2}

Resultados e Discussão

Filmes transparentes e homogêneos foram obtidos por “spin-coating” a partir de soluções incolores do complexo de vanádio(IV) $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ ¹ em isopropanol ($\text{Pr}^i = \text{isopropila}$). Estas soluções foram obtidas pela hidrólise lenta do precursor ao ar. Após deposição sobre FTO, os filmes foram tratados a 55 °C (**V55**), 150 °C (**V150**) e 300 °C (**V300**) e analisados por voltametria cíclica (solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em carbonato de propileno sob N_2 ; 120 varreduras sucessivas em cada caso).

Análises estruturais e espectroscópicas (difratometria de raios X de pó, FTIR, Raman e EPR) revelaram a presença de oxoalcóxidos de vanádio(IV/V) nos filmes.

Os perfis dos voltamogramas cíclicos obtidos para **V55** e **V150** (Fig. 1) são consistentes com o esperado para um processo reversível de inserção/extração de íons Li^+ e são atribuídos ao par V^{IV}/V^V .

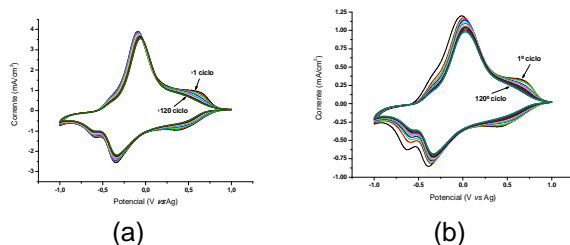


Figura 1. Voltamogramas cíclicos registrados para (a) **V55** e (b) **V150**.

A capacidade de inserção/extração de carga total (Q_{ox} , processo de oxidação, e Q_{red} , processo de redução, Tab. 1) para **V55** está dentro da melhor faixa relatada para filmes de V_2O_5 .^{1,2}

O comportamento electroquímico distinto de **V300** (Fig. 2) deve-se, provavelmente, a mudanças estruturais pronunciadas que ocorrem durante as ciclagens. Esta afirmativa é baseada na variação no número e no perfil das ondas catódicas e anódicas registradas nos voltamogramas de **V300** em comparação com **V55**, provavelmente relacionadas com diferentes sítios redox gerados na estrutura do material durante o tratamento térmico.

Tabela 1. Capacidade de inserção/extração de carga total, Q_{ox} e Q_{red} para **V55**, **V150** e **V300** (*).

	V55	V150	V300
$Q_{ox} / \text{mC cm}^{-2}$	41,5	15,2	15,1
$Q_{red} / \text{mC cm}^{-2}$	- 41,2	-15,3	-15,3

(*). Valores para o ciclo 2.

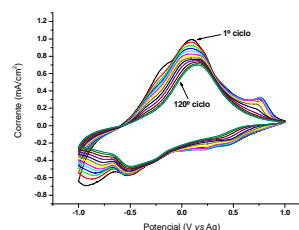


Figura 2. Voltamogramas cíclicos registrados para **V300**.

Os três filmes mostraram um suave processo electrocromico, reversível, nos 120 ciclos de varredura, passando de transparentes (coloração levemente amarelada) a incolores durante a varredura catódica e retornando à coloração amarelada na varredura anódica.

Conclusões

Os filmes mostraram uma ótima capacidade de inserção/extração de carga, sendo que os resultados para **V55** são compatíveis com os melhores dados relatados para V_2O_5 .^{1,2} Isto pode tornar este material atrativo para a aplicação em baterias de íons lítio. Os filmes poderão também ser testados como contra-eletrodos opticamente passivos em dispositivos electrocromicos.

Agradecimentos

UFPR, CNPq, CT-INFRA, Fundação Araucária.

¹ Wang, G. J. *et al. Electrochim. Acta* **2007**, 52, 4911.

² Chuan, C. *et al. J. Alloys Compd.* **2011**, 509, 909.