

Condutividade protônica de óxidos mistos Sílica-Titânia

Tatiani Marcasso (PG), Flávia Mourão Fuches (IC), Flávio Maron Vichi (PQ)^{*}

*fmvichi@iq.usp.br

Laboratório de Química de Materiais e Energia (LQME) – Departamento de Química Fundamental (DQF) – Instituto de Química (IQ) – Universidade de São Paulo (USP) – CEP 05508-900, São Paulo/SP

Palavras Chave: Sol-gel, óxidos mistos, condutividade protônica, sílica, titânia.

Introdução

Óxidos mistos TiO_2/SiO_2 são frequentemente aplicados em fotocatalise. A incorporação de SiO_2 na matriz de TiO_2 melhora as atividades fotocatalíticas do material^[1]. No entanto, pouca atenção tem sido dada à propriedade de condução protônica de tais óxidos mistos. As condutividades protônicas da titânia e da sílica pura já foram determinadas anteriormente^[2] e apresentamos aqui valores de condutividade protônica de óxidos mistos com diferentes proporções molares.

As amostras foram obtidas por meio da mistura de sóis sintetizados via processo sol-gel partindo-se de TEOS e isopropóxido de titânio. Ambas as hidrólises foram catalisadas por HNO_3 e o meio reacional foi a água. Após a formação dos sóis, diferentes volumes dos mesmos foram misturados a fim de produzir amostras com diferentes proporções molares de SiO_2 e TiO_2 (Tabela 1). A secagem a $40^\circ C$ levou a formação de xerogéis que foram analisados na forma como foi obtidos (N) ou calcinados a $300^\circ C$ por 1 hora (C). Eletrodos de Pt foram depositados por *sputtering* e as medidas de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas em um equipamento Agilent 4294A, nas frequências de 40 Hz-110 MHz, em temperatura ambiente e em 81% de umidade relativa. Os valores de área superficial foram determinados pelo método BET usando um analisador Quantachrome Nova 1000e.

Resultados e Discussão

A amostra contendo 80% em mol de SiO_2 apresentou isoterma do tipo I, típica de materiais microporosos, e manteve este perfil mesmo depois da calcinação. A área superficial sofreu redução de $466 m^2/g$ para $387 m^2/g$. No outro extremo, as amostras com 75% de TiO_2 apresentaram isotermas do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos, com pequena redução nos valores de área superficial depois da calcinação: de $291 m^2/g$ para $282 m^2/g$.

Os valores de condutividade protônica (σ) foram obtidos a partir dos espectros de EIS utilizando os valores de resistência intrínseca dos materiais (Tabela 1).

O processo de calcinação claramente afeta a condutividade protônica das amostras, o que se

deve, provavelmente à remoção de grupos hidroxila da superfície dos poros.

Tabela 1. Condutividade protônica dos materiais em 81% de umidade relativa.

Material (% em mol)	σ (S/cm)
100SiO ₂ C	$7,25 \times 10^{-5}$
80SiO ₂ /20TiO ₂ N	$4,33 \times 10^{-5}$
80SiO ₂ /20TiO ₂ C	$2,82 \times 10^{-5}$
75SiO ₂ /25TiO ₂ N	$3,14 \times 10^{-3}$
75SiO ₂ /25TiO ₂ C	$1,44 \times 10^{-3}$
50SiO ₂ /50TiO ₂ N	$1,68 \times 10^{-3}$
50SiO ₂ /50TiO ₂ C	$4,08 \times 10^{-4}$
25SiO ₂ /75TiO ₂ N	$4,65 \times 10^{-4}$
25SiO ₂ /75TiO ₂ C	$5,89 \times 10^{-5}$
100TiO ₂ C	$3,6 \times 10^{-3}$

Conclusões

Os materiais apresentaram decréscimo nos valores de condutividade protônica após o processo de calcinação. O aumento da quantidade de TiO_2 aumenta a fração de mesoporos nas amostras. A amostra com 75% de SiO_2 exibiu a maior condutividade dentre as amostras calcinadas. Espera-se que venham a apresentar maiores valores de condutividade protônica em temperaturas mais elevadas.

Agradecimentos

Ao CNPq.

¹ Guangqing Xu; Zhixiang Zheng; Yucheng Wu; Na Feng *Ceramics International* **2009**, 35, 1.

² Vichi, F. M.; Colomer, M.T.; Anderson, M.A. *Electrochemical and Solid State Letters* **1999** 2 (7), 313.

³ Sumner, J. J.; Creager, S.E.; Ma, J.J.; DesMarteau, D.D. *Journal of Electrochemical Society* **1998** 145, 107.