



Universidade Estadual de Campinas
Departamento de Química Inorgânica
Università degli Studi Del Piemonte Orientale
“Amedeo Avogadro”

Tese de Doutorado
Programa de Co-tutela

Síntese de Carbonos Cerâmicos
Mesoporosos Para Aplicação Como
Eletrodos em Células a Combustível a
Metanol Direto

Jean Marcel Ribeiro Gallo

Orientadores:

Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore (Orientadora no Brasil)

**Prof. Dr. Leonardo Marchese (Orientador na Itália - Università
degli Studi Del Piemonte Orientale “Amedeo Avogadro”)**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

G137s	Gallo, Jean Marcel Ribeiro. Síntese de carbonos cerâmicos mesoporosos para aplicação como eletrodos em células a combustível a metanol direto / Jean Marcel Ribeiro Gallo. -- Campinas, SP: [s.n.], 2010. Orientador: Heloise de Oliveira Pastore. Co-orientador: Leonardo Marchese. Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 1. Peneira molecular mesoporosa. 2. Carbono cerâmico mesoporoso. 3. Células a combustível. I. Pastore, Heloise de Oliveira. II. Marchese, Leonardo. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.
-------	--

Título em inglês: Synthesis of the novel mesoporous carbon ceramics for application on direct fuel cell electrodes

Palavras-chaves em inglês: Mesoporous molecular sieve, Mesoporous carbon ceramic, Fuel cell

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Heloise de Oliveira Pastore (orientadora), Regina Buffon (IQ-UNICAMP), Fernando Aparecido Sígoli (IQ-UNICAMP), Nerino Penazzi (Politecnico di Torino, Itália), Salvatore Coluccia (Università Degli Studi di Torino, Itália)

Data de defesa: 16/03/2010

"Tudo é loucura ou sonho no começo. Nada do que o homem fez no mundo teve início de outra maneira - mas já tantos sonhos se realizaram que não temos o direito de duvidar de nenhum."

Monteiro Lobato

"Ma c'è una magia che è opera divina, là dove la scienza di Dio si manifesta attraverso la scienza dell'uomo, che serve a trasformare la natura, e uno dei cui fini è prolungare la vita stessa dell'uomo. E questa è magia santa, a cui i sapienti dovranno sempre dedicarsi, non solo per scoprire cose nuove ma per scoprire tanti segreti di natura che la sapienza divina aveva rivelato agli ebrei, ai greci, ad altri popoli antichi e persino agli infedeli."

Guglielmo da Baskerville in Il Nome della Rosa di Umberto Eco

"What artists and scientists have in common is the ability to live in a open-ended state of interpretation and reinterpretation of the products of our work"

Daniel J. Levitin

“Quem converte não se diverte”

Hebe Camargo

“Non sono ancora cavaliere, ma non dispero”

Totò

"It's my fault and I put it on who I want!"

Homer Simpson

Dedico essa tese a minha família

Agradecimentos

Ao meu pai, Carmo Gallo Netto, minha irmã, Janaina Gallo Costa e meu cunhado, Richard Costa pela paciência e amor.

À minha mãe, Darlene Ribeiro Gallo, e ao meu padrasto, Antonio Carlos Oliverio.

À minha tia Clara Gallo

Aos meus irmãos de coração Fernando José Gabbai Guarita, Rogério Miller Lorenzi, Michel Mendes and Fabio Fabri.

À minha segunda mãe, Adélia Gabbai (em memória)

Aos meus queridos amigos Roberto Muterle, Aline Gouvêa Guarita, Jilian Nei de Freitas, Ulf Schuchardt, Leoberto Balbinot, Camila Martins Garcia, Leticia Marciniuk, Rafael Stephen, Sergio Teixeira, Icaro Sampaio Paulino, Alexandra Lindner e Marcelo Jannini.

Aos meus colegas de trabalho Erica de Oliveira, Mendelssolm Kister de Pietre, Hipássia Moura, Guilherme Superti, Ricardo Ferreira, Fernando Quites, Mathias Strauss, Sergio Camargo, André Zuin, Carlos Yoshioka, Mariana Graciola, Darlene Felix, Milena Ponczek, Erickson Hatanaka, Juliana Martins, Fabio Bonk, Fabio Carniato, Alessandro Bordo, Chiara Bisio, Simone Capra, Francesca Ghigliotti, Geo Paul, Sarah Ferreti, Daniele Costenaro e Janaina Gianfelice.

À minha “housemate”, Juliana Martins, pela paciência e amizade.

A minha família na Itália, Giorgio Gatti, Chiara Bisio, Serena Bisio, Alberto Bisio, Stefano Bisio, Mamma Bisio (Laura Botta) and Papà Bisio (Lelio Bisio).

À lasanha ao forno da Mamma Bisio (che deve, però, essere cotta da Chiara)

À Giuseppina Cannatelli, meu anjo da guarda

À minha querida amiga, Sarah Ferretti

À minha namorada Adriana Soto.

Aos meus competentes e generosos orientadores Heloise de Oliveira Pastore e Leonardo Marchese.

À HySyLab por permitir que eu usasse a sua estrutura no decorrer dessa tese. Aos meus colegas na HySyLab: Alessandro Graizzaro, Gerlando Trupia, Mauro Fausone, Marco Gea, Sabrina Fiorot, Salvatore Gagliano, Alberto Coralli e Ugo Icardi.

Ao Prof. Nerino Penazzi por me receber em seu laboratório para alguns teses e aos seus colaboradores Dr. Elisa Ambrosio, Dr. Claudio Gerbaldi e Dr. Giusy Meligrana pela hospitalidade.

À Rugiada Cuccaro e à Marialaura Lucariello por me apresentarem à célula a combustível

Ao Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca pela bolsa de doutorado.

Curriculum Vitae

Nome Jean Marcel R. Gallo
Nascimento 29/04/1981 - Sao Paulo – Brazil
Nacionalidade Brazilian and Italian

Atividades Academicas

2005-2009 Doutorado em Química.
Síntese de Carbonos Cerâmicos Mesoporosos Para Aplicação Como
Eletrodos em Células a Combustível a Metanol Direto
Università degli Studi del Piemonte Orientale Amedeo Avogadro,
Italy
Universidade Estadual de Campinas, Brazil
Orientadores: Leonardo Marchese e Heloise O. Pastore

2004 - 2005 Mestrado em Química
Universidade Estadual de Campinas, Brazil
Síntese e Caracterização da [Nb]-MCM-41 e $Nb_xO_y(OH)_Z$ -
Montmorilonita e suas aplicações na catálise redox e ácida
Orientador: Ulf Friedrich Schuchardt

2000 - 2003 Bacharelado em Química.
Universidade Estadual de Campinas, Brazil

Idiomas

Português	Mather language
Italiano	Fluent
Inglês	Advanced
Espanhol	Basic

Artigos Publicados em Jornais indexados

1. **Gallo, J. M. R.**, Bisio, C., Gatti, G, Marchese L. Pastore H.O.
Physico-chemical Characterization and Surface Acid Properties of Mesoporous [Al]-SBA-15 Obtained by Direct Synthesis, *Langmuir.*, *no prelo*.
2. **Gallo, J. M. R.**, Pastore H.O., Ulf Schuchardt
Study of the effect of the base, the silica and the niobium sources on the [Nb]-MCM-41 synthesized at room temperature. *Journal of Non-Crystalline Solids.* , v.354, p.1648 - 1653, 2008.
3. **Gallo, J. M. R.**, Bisio, C, Marchese, L., Pastore H.O.
Surface acidity of novel mesostructured silicas with framework aluminum obtained by SBA-16 related synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials.* , v.111, p.632 - 635, 2008.
4. **Gallo, J. M. R.**, Pastore H.O., Ulf Schuchardt
Silylation of [Nb]-MCM-41 as an efficient tool to improve epoxidation activity and selectivity. *Journal of Catalysis.* , v.243, p.57 - 63, 2006.
5. **Gallo, J. M. R.**, Teixeira S., Ulf Schuchardt
Synthesis and characterization of niobium modified montmorillonite and its use in

the acid-catalyzed synthesis of beta-hydroxyethers. ***Applied Catalysis. A, General.*** , v.311, p.199 - 203, 2006.

6. **Gallo, J. M. R.**, Icaro Sampaio Paulino, Ulf Schuchardt
Cyclooctene epoxidation using Nb-MCM-41 and Ti-MCM-41 synthesized at room temperature. ***Applied Catalysis. A, General.*** , v.266, p.223 - 227, 2004.

7. **Gallo, J. M. R.**, Ulf Schuchardt, Icaro Sampaio Paulino
Cyclooctene Epoxidation using Nb-MCM-41 Synthesized at Room Temperature. ***Studies in Surface Science and Catalysis.*** , v.154, p.2945 - 2950, 2004.

Capítulos em Enciclopédias

1. Jannini M.J.D.M., **Gallo, J. M. R.**, Ulf Schuchardt
Vanadium, Diaquaooxoperoxy(2-pyridinecarboxylate) In: **e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis** ed. : Wiley & Sons, 2006

2. **Gallo, J. M. R.**, Jannini M.J.D.M., Ulf Schuchardt
Vanadium Dioxobis(pyrazine-2-carboxylate) Tetrabutylammonium In: **e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis** ed. : Wiley & Sons, 2005

Trabalhos Completos em Congressos

1. **Gallo, J. M. R.**, Pastore H.O., Ulf Schuchardt
Silanização da Nb-MCM-41 como um eficiente método para aumentar a atividade e seletividade em reações de epoxidação In: **XX Simpósio Ibero-americano de Catálise**, 2006, Foz do Iguaçu.

2. **Gallo, J. M. R.**, Teixeira S., Ulf Schuchardt

Síntese e Caracterização de Montmorilonita Modificada com Nióbio e sua Aplicação como Catalisador Ácido na Síntese de (beta)-(Hidroxí)éteres. In: **XX SICAT - Simpósio Ibero-Americano de Catálise**, 2006, Foz do Iguaçu, Brazil.

3. **Gallo, J. M. R.**, Teixeira S., Ulf Schuchardt

Síntese e caracterização de montmorilonita modificada com nióbio e sua aplicação como catalisador ácido na síntese de beta(hidroxi)eters In: **XX Simpósio Ibero-americano de Catalise**, 2006

4. **Gallo, J. M. R.**, Pastore H.O., Ulf Schuchardt

Epoxidação de cis-cicloocteno com terc-butilhidroperóxido, usando Nb-MCM-41 silanizada como catalisador In: **13º Congresso Brasileiro de Catálise / 3º MercoCat**, 2005, Foz do Iguaçu, Brazil.

5. Teixeira S., Garcia C.M., **Gallo, J. M. R.**, Ulf Schuchardt

Estudo da atividade de argilas montmorilonita modificadas na abertura de epóxidos derivados de óleos vegetais In: **13º Congresso Brasileiro de Catálise / 3º MercoCat**, 2005, Foz do Iguaçu, Brazil.

6. **Gallo, J. M. R.**, Pastore H.O., Ulf Schuchardt

Estudo do efeito do hidróxido, fonte de sílica, fonte de nióbio e temperatura na síntese da Nb-MCM-41 In: **13º Congresso Brasileiro de Catálise / 3º MercoCat**, 2005, Foz do Iguaçu, Brazil.

7. **Gallo, J. M. R.**, Icaro Sampaio Paulino, Ulf Schuchardt

Epoxidação de cis-Cicloocteno Catalisada por Nb-MCM-41 Sintetizada a Temperatura Ambiente In: **12º Congresso da Sociedade Brasileira de Catálise**, 2003, Angra dos Reis, Brazil.

8. **Gallo, J. M. R.**, Icaro Sampaio Paulino, Ulf Schuchardt

Epoxidação de cis-cicloocteno catalisada por Nb-MCM-41 sintetizada a temperatura

ambiente In: **12º Congresso Brasileiro de Catálise**, 2003, Angra dos Reis, Brazil.

Resumos em Congressos

1. **Gallo, J. M. R.**, Coralli, A., Icardi, U., Baglio, V., Graizzaro, A.
Implementation And Optimization Of The Hysylab DMFC Single Cell Test Station,
HySyDays 2009, Turin, Italy
2. **Gallo, J. M. R.**, Gatti, G. Graizzaro, A., Marchese L. Pastore H.O.
Novel Mesoporous Carbon Ceramics Composites As Electrodes For Direct
Methanol Fuel Cell, HySyDays 2009, Turin, Italy
3. **Gallo, J. M. R.**, Gatti, G. Graizzaro, A., Marchese L. Pastore H.O.
Application of the novel mesoporous carbon ceramics as cathode for direct
methanol fuel cell, In: Europacat, 2009, Salamarca, Spain.
4. **Gallo, J. M. R.**, Gatti, G. Graizzaro, A., Marchese L. Pastore H.O.
Development Of New Electrodes Based On Mesoporous Carbon Ceramics For
PEM Fuel Cell, In: 2nd European Congress of Chemistry, 2008, Turin, Italy.
5. **Gallo, J. M. R.**, Bisio, C., Marchese L. Pastore H.O.
Phase Transformation From Cubic Sba-16 To Hexagonal/Cubic Sba-2-Like
Structure. In: 2nd European Congress of Chemistry, 2008, Turin, Italy.
6. **Gallo, J. M. R.**, Bisio, C., Marchese L. Pastore H.O.
Direct synthesis and characterization of [Al]-containing SBA-16 silica. In: 6th
International Mesostructured Materials Symposium, 2008, Namur, Belgium
7. **Gallo, J. M. R.**, Bisio, C, Pastore H.O., Marchese, L.
Preparation and acid surface properties of [Al]-SBA-16 obtained by direct synthesis

In: **XXXVII Congresso Nazionale di Chimica Fisica**, 2008, Camoglie, Italy.

8. **Gallo, J. M. R.**, Bisio, C, Marchese, L., Pastore H.O.

Caracterização dos sítios ácidos de Al-SBA's mesoporosas obtidas por síntese direta. In: **14° Congresso Brasileiro de Catalise**, 2007, Porto de Galinhas, Brazil.

9. **Gallo, J. M. R.**, Gatti G., Pastore H.O., Marchese, L.

Conductibility studies of sol-gel carbon ceramic for application for methanol fuel cell

In: **XXXVI Congresso Nazionale di Chimica Fisica**, 2007, Gallipoli, Italy.

10. **Gallo, J. M. R.**, Bisio, C, Marchese, L., Pastore H.O.

Direct synthesis and characterization of [Al]-SBA-16 In: **Second International Symposium Advanced micro- and mesoporous materials**, 2007, Varna, Czech Republic.

11. **Gallo, J. M. R.**, Bisio, C, Pastore H.O., Marchese, L.

Surface acid properties of [Al]-SBA-15 materials prepared by direct synthesis In: **Second International Symposium Advanced micro- and mesoporous materials**, 2007, Varna, Czech Republic.

12. **Gallo, J. M. R.**, Bisio, C, Pastore H.O., Marchese, L.

Surface acid properties of mesoporous Al-SBA-type catalysts In: **XV Congresso Nazionale di Catalisi**, 2007, Tirrenia, Italy.

13. **Gallo, J. M. R.**, Gatti G., Pastore H.O., Marchese, L.

Syntheses of mesoporous carbon ceramics for the development of methanol fuel cell electrodes In: **XXXVI Congresso Nazionale di Chimica Fisica**, 2007, Gallipoli, Italy.

14. **Gallo, J. M. R.**, Teixeira S., Ulf Schuchardt

Synthesis and Characterization of Niobium Modified Montmorillonite and Its USE is

the Acid-Catalyzed Synthesis of (beta)-Hydroxyether. In: **1st International IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry**, 2006, Dresden. Germany.

15. Lindner A., **Gallo, J. M. R.**, Ulf Schuchardt

Synthesis of Highly Biodegradable Surfactants through the Transesterification of Fatty Acid Esters With Sucrose In: **1st International IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry**, 2006, Dresden, Germany.

16. Teixeira S., Sepulveda J., **Gallo, J. M. R.**, Ulf Schuchardt

Two Approaches to Produce Vegetable Oil Derivatives Using Heterogeneous Catalysts In: **1st International IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry**, 2006, Dresden, Germany.

17. Teixeira S., Garcia C.M., **Gallo, J. M. R.**, Ulf Schuchardt

Alcoholysis of epoxidized methyl oleate catalysed by heteropolyacid in homogeneous phase and heterogeneized on a montmorillonite clay In: **International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis**, 2005, Florence, Italy.

18. **Gallo, J. M. R.**, Pastore H.O., Ulf Schuchardt

Silylation of Nb-MCM-41 an Efficient Activity and Selectivity. In: **ISHHC XII - International Symposium on Relations Between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis**, 2005, Florence, Italy

19. **Gallo, J. M. R.**, Icaro Sampaio Paulino, Ulf Schuchardt

Epoxidação de Cicloocteno Catalisada por Nb-MCM-41 In: **26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2003, Poços de Caldas, Brazil

20. **Gallo, J. M. R.**, Ulf Schuchardt, Icaro Sampaio Paulino

Epoxidação de cicloocteno com Nb-MCM-41 sintetizada a temperatura ambiente In: **XI Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP**, 2003, Campinas,

Brazil.

21. **Gallo, J. M. R.**, Ulf Schuchardt, Icaro Sampaio Paulino

Epoxidação de Terpenos Catalisada por Materiais Mesoporosos Contendo Titânio
In: **X Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP**, 2002, Campinas, Brazil.

22. **Gallo, J. M. R.**, Icaro Sampaio Paulino, Ulf Schuchardt

Síntese de Ti-MCM-41 à temperatura ambiente usando $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ In: **25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2002**, Poços de Caldas, Brazil.

23. **Gallo, J. M. R.**, Ulf Schuchardt, Icaro Sampaio Paulino

Epoxidação de Terpenos Catalisada por Materiais Mesoporosos Contendo Titânio
In: **IX Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP**, 2001, Campinas, Brazil.

Resumos expandidos em congressos

1. **Gallo, J. M. R.**, Bisio, C, Pastore H.O., Marchese, L.

Acid Sites Characterization Of Mesoporous SBA-Type Aluminosilicates In: **VIII Italian Zeolite Association (AIZ) Congress**, 2007, Turin, Italy

2. **Gallo, J. M. R.**, Icaro Sampaio Paulino, Ulf Schuchardt

Cyclooctene Epoxidation using Nb-MCM-41 Synthesized at Room Temperature In: **14th International Zeolite Conference**, 2004, Cape Town, South Africa.

3. **Gallo, J. M. R.**, Icaro Sampaio Paulino, Ulf Schuchardt

Síntese de Nanotubos Mesoporosos de Sílica com Atividade Catalítica In: **Oficina de Nano Ciência e Tecnologia**, 2003, Campinas, Brazil.

Resumo

Esse trabalho teve como objetivo a aplicação de peneiras moleculares mesoporosas de sílica como suporte para metal em aplicações em eletrodos na Célula a combustível a metanol direto (DMFC). As peneiras moleculares mais importantes, MCM-41, MCM-48 e SBA-15, foram escolhidas. Em um primeiro momento a reprodutibilidade das sínteses foi verificada. Como pesquisa lateral foi estudada a acidez de superfície da SBA-15 contendo alumínio obtida por síntese direta. Além disso, foi desenvolvida a primeira síntese direta para a [Al]-SBA-15

Sílica é um isolante elétrico e, portanto, não pode ser utilizada como um eletrodo, deste modo, uma nova família de compósitos chamada Carbonos Cerâmicos Mesoporosos (MCC) foi preparada pela adição de grafite comercial na síntese das sílicas mesoporosas (MCM-41, MCM-48 ou SBA-15).

A grafite não influenciou na formação da mesofase de sílica, de qualquer maneira, a MCC-MCM-41 e a MCC-MCM-48 cresceram na superfície da grafite. As MCCs preparadas com razão em massa sílica/carbono de 1/1 e 1/1.25 apresentaram condutividades elétricas similares enquanto MCCs com menos quantidade de carbono se mostraram isolantes elétricos.

As MCCs(1/1) modificadas com 20 % em massa de paládio foram usadas na DMFC chegando no máximo a desempenhos 10 vezes menores que o do sistema usando o suporte comercial Vulcan XC-72R. Esse comportamento foi atribuída a menos condutividade elétrica dos MCCs.

Para aumentar a condutividade elétrica dos MCCs(1/1), o agente direcionador orgânico usado na síntese da fase silícica foi carbonizado (ao invés de calcinado, como feito anteriormente) Alternativamente, os MCCs foram sintetizados com uma razão em massa sílica/carbono de 1/3. Os testes dos MCCs contendo 20 % em massa de platina no cátodo da DMFC mostraram melhores resultados para a MCC-SBA-15(1/3) e a MCC-MCM-48(1/1) pirolisada. Por outro lado, o desempenho do sistema usando o suporte Vulcan-XC-72R foi o dobro.

Modificados com 60 % em massa da liga PtRu, o MCC-SBA-15(1/3) e o MCC-MCM-48(1/1) pirolisado foram aplicados no ânodo da DMFC, alcançando desempenhos 20 e 40 % maiores que a Vulcan XC-72R.

Abstract

The present work aimed at using mesoporous silica as metal support for Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) electrodes. The most important mesoporous silica, MCM-41, MCM-48 and SBA-15, were chosen. In a first moment their synthesis were verified with respect to the reproducibility. As side results, the surface acidity of aluminum containing SBA-15 obtained by direct synthesis was also studied and it is also reported the first [Al]-SBA-16 obtained by direct synthesis was reported.

Silica is electrically insulating and thus cannot be used directly in a cell electrode, thus it was reported here the preparation of the novel composite named Mesoporous Carbon Ceramics (MCC) obtained by the addition of commercial graphite into the mesoporous silica synthesis (MCM-41, MCM-48 or SBA-15).

The graphite did not influence in the formation of the silica mesophase, however, MCC-MCM-41 and MCC-MCM-48 grow on the graphite surface. The MCCs prepared with silica/carbon weight ratio of 1/1 and 1/1.25 presented similar electrical conductivities while lower carbon loading MCCs were found insulating.

The MCCs(1/1) modified with 20 wt % of platinum were used on Direct Methanol Fuel Cell electrodes (DMFC) reaching performances more ten 10 times lower than that of a system using the commercial metal support Vulcan XC-72R, probably due to their lower electrical conductivity.

To increase the electrical conductivity of the MCCs(1/1), the surfactant used to synthesize the silica phase was carbonized (instead of calcined as done for the previous materials). Alternatively, MCCs was synthesized with silica/carbon weight ratio of 1/3. The test of 20 wt. % platinum-containing MCCs on the *cathode* of the DMFC showed that the best results were obtained for the MCC-SBA-15(1/3) and for the template-pyrolysed MCC-MCM-48(1/1), however, the performance was approximately half of that of the system using Vulcan-XC-72R.

When modified with 60 wt % of PtRu alloy, MCC-SBA-15(1/3) and to the template-pyrolysed MCC-MCM-48(1/1) and applied on the DMFC *anode*, the performances at 343 K was ca. 20 and 40 % higher that that obtained for the system using Vulcan XC-72R.

Índice

Índice de Figuras	xxxi
Índice de Tabelas	xxxix

Capítulo 1 – Introdução Geral	1
Célula a Combustível de Membrana de Condução Protônica	2
Eletrodos	6
Peneiras Moleculares Mesoporosas de Sílica	10
Objetivos	14
Referências	14

Capítulo 2 – Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares Mesoporosas	17
Introdução	18
Síntese e caracterização da MCM-41, [Al]-MCM-41, MCM-48 e [Al]-MCM-48	20
Experimental	20
<i>Síntese da MCM-41</i>	20
<i>Síntese da MCM-48</i>	20
<i>Síntese da [Al]-MCM-41</i>	20
<i>Síntese da [Al]-MCM-48</i>	20
<i>Calcinação</i>	21

Resultados e Discussão	21
Referencias	25
Artigo: Physico-chemical Characterization and Surface Acid Properties of Mesoporous [Al]-SBA-15 Obtained by Direct Synthesis	27
Introduction	29
Experimental	31
<i>Synthesis of [Al]-SBA-15(1)</i>	31
<i>Synthesis of [Al]-SBA-15(2)</i>	32
<i>Synthesis of [Al]-SBA-15(3)</i>	32
<i>Post-synthesis aluminated SBA-15 ([Al]-SBA-15(P)</i>	32
<i>Characterization methods</i>	33
Results and Discussion	34
<i>Synthesis of Materials</i>	34
<i>FTIR Studies of the [Al]-SBA-15 Acidity</i>	40
Conclusion	56
References	57
Artigo: Surface Acidity of Novel Mesostructured Silicas with Framework Aluminium Obtained by SBA-16 Related Synthesis	60
Introduction	61
Experimental	62
Discussion	63
Conclusion	68
References	68

Capítulo 3 – Construção de uma Estação de Provas para Testes em Células a Combustível a Metanol Direto _____ 71

Introdução _____ 72

Referencias _____ 73

Artigo: Implementation and Optimization of the HySyLab DMFC Single Cell Test Station _____ 74

Introduction _____ 75

System Assembling _____ 75

System Design _____ 75

Using the System _____ 79

Electrode Preparation _____ 79

MEA and Cell Assembly _____ 80

Cell activation _____ 81

Air and Methanol Flow _____ 84

Characterization of the MEA _____ 85

Conclusion _____ 86

References _____ 86

Capítulo 4 – Síntese e Caracterização dos Novos Carbonos Cerâmicos Mesoporosos e suas Propriedades como Eletrodos da Célula a Combustível a Metanol Direto _____ 88

Introdução _____ 89

Referencias _____ 90

Artigo: Novel Mesoporous Carbon Ceramics Composites As Electrodes For Direct Methanol Fuel Cell_____ 91

Introduction _____ 92

Experimental _____ 92

Synthesis of MCM-41 Mesoporous Carbon Ceramic _____ 92

Synthesis of MCM-48 Mesoporous Carbon Ceramic _____ 92

Synthesis of SBA-15 Mesoporous Carbon Ceramic _____ 93

Pt and PtRu deposition _____ 93

Characterization Techniques _____ 93

DMFC Tests _____ 93

Results and Discussion _____ 94

Synthesis and characterization _____ 94

MCC as cathode for DMFC _____ 96

MCC-SBA-15 (1/3) as anode for DMFC _____ 98

Conclusion _____ 99

References _____ 99

Artigo: Aplicação dos Novos Carbonos Cerâmicos Mesoporosos em Elétrodos da Célula a Combustível a Metanol Direto_____ 101

Introdução _____ 101

Experimental _____ 102

*Síntese do Carbono Cerâmico Mesoporoso com estrutura MCM-41
_____ 102*

*Síntese do Carbono Cerâmico Mesoporoso com estrutura MCM-48
_____ 102*

<i>Síntese do Carbono Cerâmico Mesoporoso com estrutura SBA-15</i>	102
<i>Tratamento pós-síntese</i>	102
<i>Deposição de Pt ou PtRu nos Carbonos Cerâmicos Mesoporosos</i>	103
<i>Caracterização</i>	103
<i>Preparação dos eletrodos e montagem do conjunto membrana-eletrodo (MEA)</i>	103
Resultos e Discussão	103
<i>Síntese</i>	103
<i>Caracterização</i>	103
<i>Teste das MCCs no cátodo da DMFC</i>	105
Conclusões	108
Referências	108
 Capítulo 5 – Conclusões e Perspectivas	 109
 Supporting Information	 112

Índice de Figuras

Capítulo 1

Figura 1. Esquema simplificado e reações envolvidas na PEMFC	3
Figura 2. Estrutura molecular de membranas poliméricas de politetrafluoroetileno sulfonado usadas como eletrólito para a PEMFC.	4
Figura 3. Esquema do Nafion®	5
Figura 4. Pratos de grafite com canais para fluxo dos reagentes de uma DMFC	7
Figura 5. Ilustração esquemática de um eletrodo	8
Figura 6. Representação das celas unitárias da (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50	11
Figura 7. Mecanismo simplificado para a síntese da MCM-41	12

Capítulo 2 – Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares

Figura 1. Difratoograma de raios-X da (a) MCM-41 e da (b) [Al]-MCM-41	21
Figura 2. (A) Isoterma de fisissorção de nitrogênio a 77 K e (B) Distribuição dos diâmetros de poros para a MCM-41 (círculos vazios) e [Al]-MCM-41 (círculos preenchidos)	22
Figura 3. Espectro de ^{27}Al -MAS-NMR para a [Al]-MCM-41.	22
Figura 4. Difratoograma de raios-X da (a) MCM-48 e da (b) [Al]-MCM-48	23
Figura 5. (A) Isoterma de fisissorção de nitrogênio a 77 K e (B) Distribuição dos diâmetros de poros para a MCM-41 (círculos vazios) e [Al]-MCM-41 (círculos preenchidos).	24

Artigo: Physico-chemical Characterization and Surface Acid Properties of Mesoporous [Al]-SBA-15 Obtained by Direct Synthesis

Figure 1. X-ray diffraction pattern of pure siliceous, calcined SBA-15 (a), [Al]-SBA-15(P) (b), [Al]-SBA-15(1) (c), [Al]-SBA-15(2) (d), [Al]-SBA-15(3) (e)._____ 35

Figure 2. N₂ physisorption isotherms (A and B) and pore size distribution determined by NLDFT (A' and B') of pure silica SBA-15 (□), [Al]-SBA-15(P) (□), [Al]-SBA-15(1)(□), [Al]-SBA-15(2) (□), [Al]-SBA-15(3) (□) __ 36

Figure 3. (A) ^{27}Al MAS NMR of as-synthesized (a) [Al]-SBA-15(1), (b) [Al]-SBA-15(2) and (c) [Al]-SBA-15(3); (B) ^{27}Al MAS NMR of calcined (d) [Al]-SBA-15(1), (e) [Al]-SBA-15(2), (f) [Al]-SBA-15(3) and (g) [Al]-SBA-15(P). __ 38

Figure 4. FTIR spectra in the 3800-3400 cm^{-1} region of pure silica SBA-15 (a) and [Al]-SBA-15(P)(b) (frame A), [Al]-SBA-15(1) (c), [Al]-SBA-15(2) (d) and [Al]-SBA-15(3) (e) (Frame B) pre-treated in vacuum at 400° for 2h. Inset: exploded view of the IR spectra of [Al]-SBA-15(1) and [Al]-SBA-15(2) samples _____ 40

Figure 5. FTIR spectra of CO adsorbed at 100 K (maximum pressure 64 mbar) on pure silica SBA-15 (Frames A, A') and [Al]-SBA-15(P) (Frames B, B'); before the adsorption, all samples were outgassed at 673 K for 2 h. Inset of Figure 5B reports an exploded view of the FTIR spectra collected after admission of CO on [Al]-SBA-15(P) sample. Spectra are reported after subtraction of the spectrum of bare sample, (before CO interaction) used as a background. In the inset of Figure 5A the direct spectra in the 3800-3600 cm^{-1} range for SBA-15 before (curve a) and after (curve b) interaction with 64 mbar CO at 100K are reported. The arrows indicate decreasing CO pressure _____ 43

Figure 6. FTIR spectra of CO adsorbed at 100 K (maximum pressure 64 mbar) on [Al]-SBA-15(1) (Frames A, A'), [Al]-SBA-15(2) (Frames B, B') and [Al]-SBA-15(3) (Frames C, C'). Before the adsorption samples were outgassed at 673 K for 2 h. Spectra are reported after subtraction of the spectrum of bare sample (before CO interaction), used as a background. Insets reports an enlarged view of the spectra in the 3600-3100 cm⁻¹. The arrows indicate decreasing CO pressure. _____ 46

Figure 7. (A) FTIR spectra of [Al]-SBA-15(3) collected before NH₃ admission (a), after adsorption of 100 mbar NH₃ (b) and subsequent outgassing for 30 min at room temperature (c); (B) FTIR spectra of 100 mbar of NH₃ adsorbed for 30 min and then outgassed for 30 min at room temperature on [Al]-SBA-15(1) (d), [Al]-SBA-15(2) (e), [Al]-SBA-15(3) (f) and [Al]-SBA-15(P) (g). Spectra are reported after subtracting the spectrum of the corresponding sample collected before NH₃ adsorption. _____ 49

Figure 8. (A) (A) FTIR spectra of [Al]-SBA-15(3) collected before pyridine contact (a), after adsorption of 25 mbar pyridine (b) and subsequent outgassing for 30 min (c); (B) FTIR spectra of 25 mbar of pyridine adsorbed for 30 min and then outgassed at room temperature for 30 min on SBA-15 (d), [Al]-SBA-15(1) (e), [Al]-SBA-15(2) (f), [Al]-SBA-15(3) (g) and [Al]-SBA-15(P) (h). Spectra are reported after subtracting the spectrum of the corresponding sample collected before pyridine adsorption. _____ 53

Artigo: Surface Acidity of Novel Mesostructured Silicas with Framework Aluminium Obtained by SBA-16 Related Synthesis

Figure 1. X-ray diffratogram of the (a) calcined SBA-16 (b) calcined SBA-16-type aluminosilicate. In the inset, the pore size distribution as a function of the pore volume. Data obtained from the desorption branch of the nitrogen isotherm by the BJH method. _____ 64

Figure 2. TEM images for (a) SBA-16 and (b) SBA-16-related aluminosilicate _____ 65

Figure 3. ^{27}Al -MAS-NMR of SBA-16-related aluminosilicate _____ 66

Figure 4. FTIR spectra of adsorption of increasing doses of CO adsorbed at 100K ($p_{\text{maxCO}} = 64$ mbar) on SBA-16-related aluminosilicate sample previously outgassed at 673 K for 2 h. In the inset, the FTIR spectra of CO adsorption at 100K (maximum CO doses) on SBA-16-related aluminosilicate (black curve) and reference SBA-16 (grey curve) are displayed. All spectra are reported after subtraction of the spectra of sample before CO interaction used as a background. _____ 67

Capítulo 3

Artigo: Implementation and Optimization of the HySyLab DMFC Single Cell Test Station

Figure 1. Scheme of HySyLab DMFC test station _____ 76

Figure 2. Single Fuel Cell _____ 77

Figure 3. Triple serpentine channel geometry of the graphite plates (POCO) _____ 77

Figure 4. Scheme of the painting method _____ 80

Figure 5. Opened single cell _____ 81

Figure 6. Polarization curves for each step of the activation of the MEA using commercial E-TEK catalysts. All polarization curves were obtained at 60 °C, 300 mLmin⁻¹ air flow at the cathode and 1 mLmin⁻¹ of 1 molL⁻¹ methanol aqueous solution flow at the anode _____ 82

Figure 7. Polarization curves for each step of the activation of the MEA using noncommercial catalysts. All polarization curves were obtained at 60 °C, 300 mLmin⁻¹ air flow at the cathode and 1 mLmin⁻¹ of 1 molL⁻¹ methanol aqueous solution flow at the anode _____ 83

Figure 8. Influence of air flow on the (a) Polarization and (b) Power curves _____ 84

Figure 9. Influence of methanol flow on the (a) Polarization and (b) Power curves _____ 85

Figure 10. (a) Polarization and (b) Power curves for the DMFC equipped with commercial E-TEK catalysts. All polarization curves were obtained using 300 mLmin⁻¹ air flow at the cathode and 1 mLmin⁻¹ of 1 molL⁻¹ methanol aqueous solution flow at the anode _____ 85

Figure 11. Polarization and Power curves for the DMFC equipped with commercial E-TEK catalysts. All polarization curves were obtained using 100 mLmin⁻¹ of pure oxygen at the cathode and 1 mLmin⁻¹ of 1 molL⁻¹ methanol aqueous solution flow at the anode at 70 °C. _____ 86

Capítulo 4

Artigo: Novel Mesoporous Carbon Ceramics Composites As Electrodes For Direct Methanol Fuel Cell

Figure 1. X-ray pattern of (A) MCM-41, (B) MCM-48 and (C) SBA-15. Curves (a) Pure silica material, curves (b) SiO₂/C weight ratio of 1/1 and curves (c) SiO₂/C weight ratio of 1/3.. _____ 94

Figure 2. SEM images of MCC-MCM-41. Red arrow indicates the graphite particle. _____ 95

Figure 3. SEM images of MCC-MCM-48. Red arrow indicates the graphite particle. _____ 95

Figure 4. SEM images of MCC-SBA-15. Red arrow indicates the graphite particle. _____ 96

Figure 5. X-ray pattern of 20 wt. % of platinum supported on MCC (A) with weight ratio SiO₂/C of 1/1 with (a) MCM-41, (b) MCM-48 and (c) SBA-15 structures and (B) MCC with weight ratio SiO₂/C of 1/3 with (d) MCM-41, (e) MCM-48 and (f) SBA-15 structures _____ 96

Figure 6. (A) Polarization curve and (B) Power density vs. current density curve for the MCCs and the Vulcan XC-72R as cathode for the DMFC. Conditions: 70 °C; 300 mLmin⁻¹ of air; 1 mLmin⁻¹ of a 1 molL⁻¹ aqueous methanol solution _____ 97

Figure 7. (A) Polarization curve and (B) Power density vs. current density curve for the MCCs and the Vulcan XC-72R as cathode for the DMFC. Conditions: 70 °C; 100 mLmin⁻¹ of pure oxygen; 1 mLmin⁻¹ of a 1 molL⁻¹ aqueous methanol solution _____ 98

Figure 8. X-ray pattern of 60 wt. % of PtRu(1:1) supported on (a) MCC_SBA-15 (1/3) and (b) Vulcan XC-72R. _____ 98

Figure 9. Polarization curve (right axis) and Power density (left axis) density vs. current density curve for the MCCs and the Vulcan XC-72R as anode for the DMFC. Conditions: 70 °C; 300 mLmin⁻¹ of air; 1 mLmin⁻¹ of a 1 molL⁻¹ aqueous methanol solution. _____ 99

Figure 10. (A) Polarization curve and (B) Power density vs. current density curve for the MCCs and the Vulcan XC-72R as cathode for the DMFC. Conditions: 70 °C; 100 mLmin⁻¹ of pure oxygen; 1 mLmin⁻¹ of a 1 molL⁻¹ aqueous methanol solution _____ 99

Artigo: Aplicação dos Novos Carbonos Cerâmicos Mesoporosos em Elétrodos da Célula a Combustível a Metanol Direto

Figura 1. Representação da pirólise do agente direcionador dos poros de uma SBA-15 [adaptado da ref. 15] _____ 103

Figura 2. Difrátogramas de raios-X das (A) MCM-41, (B) MCM-48 e (C) SBA-15 como: sílica pura (a), MCC calcinada (b) e MCC pirolisada (c). __ 104

Figura 3. Difração de raios-X das MCC (A) calcinadas e (B) pirolisadas contendo 20 % em massa de platina e com estrutura (a) MCM-41, MCM-48 e (c) SBA-15 _____ 105

Figura 4. (A) Curva de polarização e (B) Gráfico de Potência vs. Densidade de Corrente para os testes dos MCC calcinados e pirolisados. Condições: análises realizadas a 70 °C, sendo o cátodo e o ânodo alimentados, respectivamente, com 300 mLmin⁻¹ de ar e 1 mLmin⁻¹ de uma solução aquosa de metanol a 1 molL⁻¹. _____ 106

Figura 5. Difração de raios-X do MCC-MCM-48Py contendo 60 % em massa da liga PtRu. _____ 107

Figura 6. (A) Curva de polarização e (B) Gráfico de Potência vs. Densidade de Corrente entre 30 e 70 °C para o MCC-MCM-48Py. Condições: Cátodo e o ânodo foram alimentados, respectivamente, com 300 mLmin⁻¹ de ar e 1 mLmin⁻¹ de uma solução aquosa de metanol a 1 molL⁻¹. _____ 107

Figura 7. (A) Curva de polarização e (B) Gráfico de Potência vs. Densidade de Corrente entre 30 e 70 °C para a Vulcan XC-72R. Condições: Cátodo e o ânodo foram alimentados, respectivamente, com 300 mLmin⁻¹ de ar e 1 mLmin⁻¹ de uma solução aquosa de metanol a 1 molL⁻¹. _____ 107

Anexo

Figure S1. X-ray diffraction of (a) [Al]-SBA-15(P)-1, (b) [Al]-SBA-15(P)-2 and (c) [Al]-SBA-15(P)-3. _____ 113

Figure S2. BET plot of (■) [Al]-SBA-15(P)-1, (□) [Al]-SBA-15(P)-2 and (□) [Al]-SBA-15(P)-3 _____ 113

Figure S3. X-ray diffraction of (a) [Al]-SBA-15(1)-1, (b) [Al]-SBA-15(1)-2 and (c) [Al]-SBA-15(1)-3 _____ 114

Figure S4. BET plot of (■) [Al]-SBA-15(1)-1, (□) [Al]-SBA-15(1)-2 and (□) [Al]-SBA-15(1)-3 _____ 114

Figure S5. X-ray diffraction of (a) [Al]-SBA-15(2)-1, (b) [Al]-SBA-15(2)-2 and (c) [Al]-SBA-15(2)-3 _____ 115

1.1. Figure S6. BET plot of (■) [Al]-SBA-15(2)-1, (□) [Al]-SBA-15(2)-2 and (□) [Al]-SBA-15(2)-3 _____ 115

1.2. Figure S7. X-ray diffraction of (a) [Al]-SBA-15(3)-1, (b) [Al]-SBA-15(3)-2 and (c) [Al]-SBA-15(3)-3 _____ 116

1.3. Figure S8. BET plot of (□) [Al]-SBA-15(3)-1, (□) [Al]-SBA-15(3)-2 and (■) [Al]-SBA-15(3)-3 _____ 116

Índice de Tabelas

Capítulo 2 – Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares

Artigo: Physico-chemical Characterization and Surface Acid Properties of Mesoporous [Al]-SBA-15 Obtained by Direct Synthesis

Table 1. Chemical composition and porosity properties of SBA-15 and [Al]-SBA-15 samples _____ 37

Table 2. Quantification of the surface acid sites by ammonia and pyridine adsorption _____ 54

Artigo: Surface Acidity of Novel Mesostructured Silicas with Framework Aluminium Obtained by SBA-16 Related Synthesis

Table 1. Textural and structural properties of SBA-16 and [Al]-SBA-16 _____ 65

Capítulo 4

Artigo: Novel Mesoporous Carbon Ceramics Composites As Electrodes For Direct Methanol Fuel Cell

Table 1. Textural properties of graphite, mesoporous molecular sieves and MCCs. _____ 95

Table 2. Maximum power density, current density at 0.2 V and Internal resistance for the Pt supported on MCCs and Vulcan XC-72R applied as cathode for DMFC using air as oxidant. _____ 97

Table 3. Maximum power density, current density at 0.2 V and Internal resistance for the Pt supported on MCCs and Vulcan XC-72R applied as cathode for DMFC using pure oxygen as oxidant. _____ 98

Artigo: Aplicação dos Novos Carbonos Cerâmicos Mesoporosos em Eléttodos da Célula a Combustível a Metanol Direto

Tabela 1. Propriedades texturais da grafite, das sílicas mesoporosas e dos MCCs. _____ 104

Tabela 2. Valores de perda de massa no TGA das MCCs como sintetizadas, calcinadas e pirolizadas _____ 105

Tabela 3. Cálculo dos diâmetros médios dos cristalitos de platina suportados nos MCCs _____ 105

Figura 4. (A) Curva de polarização e (B) Gráfico de Potência vs. Densidade de Corrente para os testes dos MCC calcinados e pirolizados. Condições: análises realizadas a 70 °C, sendo o cátodo e o ânodo alimentados, respectivamente, com 300 mLmin⁻¹ de ar e 1 mLmin⁻¹ de uma solução aquosa de metanol a 1 molL⁻¹. _____ 106

Tabela 4. Valores de densidade de corrente a 0.2 V. máximo de potência e resistência interna obtidos a partir da Figura 4 para os MCCs e a Vulcan XC-72R _____ 106

Tabela 5. Valores de densidade de corrente a 0.2 V. máximo de potência e resistência interna obtidos a partir das Figuras 5 e 6 para o MCC-MCM-48Py e a Vulcan XC-72R _____ 108

Anexo

Table S1. Si/Al ratio and surface area for all samples. _____ 117

Capítulo 1

Introdução Geral

1.0 Célula a Combustível de Membrana de Condução Protônica

Nos últimos 20 anos, grande esforço tem sido despendido no desenvolvimento e aperfeiçoamento de células a combustível (FC, do inglês *Fuel Cell*) devido, principalmente, às crescentes preocupações em relação às questões ambientais, enfatizadas pelo Protocolo de Kyoto. De maneira geral a FC nada mais é do que um tipo de célula galvânica que converte a energia livre de uma reação química em energia elétrica através da eletrooxidação de um combustível no ânodo e da eletroredução do oxidante no cátodo. Embora nos últimos anos a FC esteja em voga, sua criação é antiga e data de 1839: Sir William Grove investigava a eletrólise da água em um sistema usando eletrodos de platina e observou que após parar de aplicar eletricidade ao sistema, surgia um pequeno fluxo de corrente no sentido inverso.^{1,2} Sir Grove ligou muitos desses sistemas em série para formar uma bateria voltaica gasosa ou “bateria a gás”, como ficou conhecida na época.² Nos resultados publicados em 1843,³ o pesquisador fez uma observação chave para a ciência da célula a combustível, ressaltando a necessidade de uma altíssima área de contato entre o gás, o eletrodo e o eletrólito. Em 1958, na Inglaterra, Thomas Bacon desenvolveu a primeira célula a combustível com finalidades práticas. □ célula de Bacon usava hidrogênio e oxigênio como redutor e oxidante, respectivamente, um eletrólito alcalino e funcionava entre 200 e 240 °C com uma pressão de gases entre 2 e 4 MPa.⁴ Uma célula a combustível com tecnologia semelhante àquela de Bacon foi usada pela N°S° entre 1960 e 1965 no programa espacial □pollo.² Devido aos promissores resultados de Bacon e da aplicação das células a combustível pela N°S°, na década de 1970 houve o primeiro “boom” da pesquisa nesta área e, a partir daí, foram desenvolvidas as suas principais tecnologias, que se mantêm até hoje.

São cinco os principais tipos de FC, que são nomeadas de acordo com o eletrólito usado: a alcalina (□FC, do inglês *Alkaline Fuel Cell*), a de membrana de condução protônica (PEMFC, do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), a de ácido fosfórico (P°FC, do inglês *Phosphoric Acid Fuel Cell*), a de carbonato fundido (MCFC, do inglês *Molten Carbonate Fuel Cell*) e a de óxido sólido (SOFC, do inglês *Oxide Solid Fuel Cell*).⁵ □ PEMFC é a mais utilizada para aplicações

estacionárias pequenas, automotivas e portáteis (Figura 1); para estações estacionárias de grande porte sua aplicação é limitada, já que outras tipologias de célula a combustível podem ser mais eficientes em trabalhar a alta potência.⁶⁻⁹

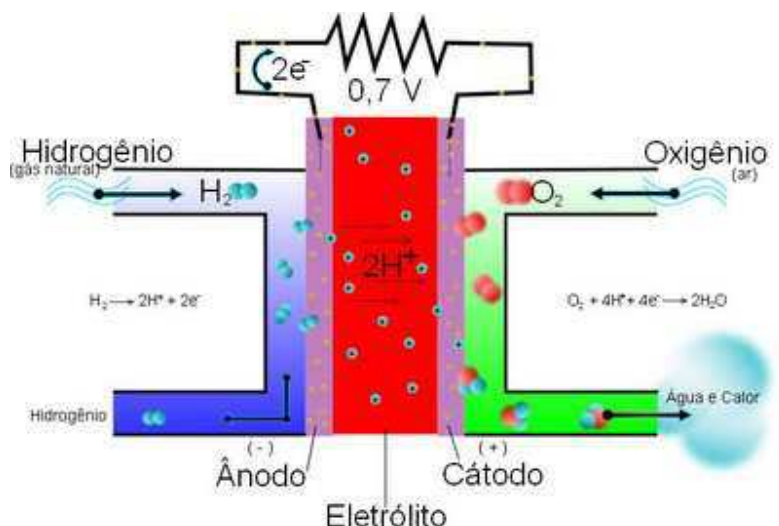


Figura 1.¹⁰ Esquema simplificado e reações envolvidas na PEMFC.

□ PEMFC é composta por um eletrólito que deve ter alta capacidade de condução protônica, ser um isolante elétrico e ser impermeável ao hidrogênio e ao oxigênio. Tipicamente é usado o politetrafluoroetileno sulfonado Nafion[®] da DuPont que domina o mercado desde sua descoberta nos anos de 1970.¹¹ Os eletrodos são de platina suportada em carbono de alta área superficial que devem apresentar como característica a alta condutividade elétrica e atividade na redução do oxigênio no cátodo e oxidação do hidrogênio no ânodo.⁵ Um esquema simplificado da PEMFC é mostrado na Figura 1.

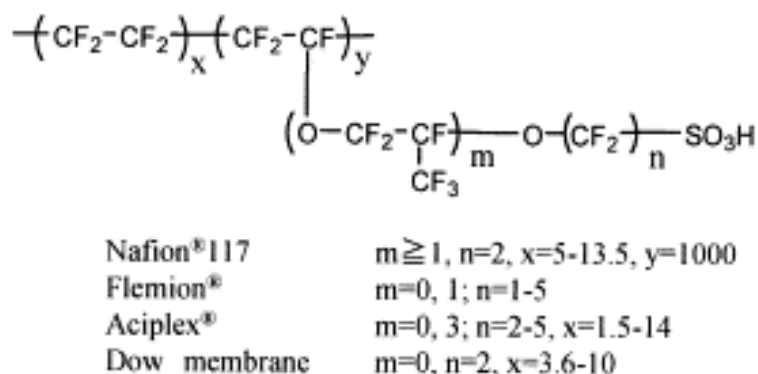


Figura 2.¹² Estrutura molecular de membranas poliméricas de politetrafluoroetileno sulfonado usadas como eletrólito para a PEMFC.

O Nafion® apresenta uma estrutura molecular como apresentada na Figura 2. Na forma da membrana polimérica a Nafion® é composta, basicamente, por três regiões: uma cadeia hidrofóbica de fluorcarbono (Figura 3, região B); sítios hidrofílicos compostos de grupos sulfonato (Figura 3, região □) e a região interfacial entre estas duas regiões (Figura 3, região C).¹¹ Na região □ se formam canais de água que são responsáveis pela condução protônica, portanto pode-se dizer que a condução protônica da Nafion® é diretamente proporcional a hidratação da membrana. □ estrutura não homogênea do Nafion®, juntamente com sua insolubilidade em meio aquoso, estabilidades química, mecânica e térmica, seletividade a diferentes cátions e alta condutividade a torna o polímero mais usado como membrana para PEMFC.⁵ □ membrana Nafion® pode operar desde temperaturas negativas até a 90 °C. Em temperaturas maiores ocorre a desidratação da membrana, que resulta na diminuição drástica da sua condutividade protônica.¹³ Membranas análogas à Nafion® como a Flemion®, a □cplex® e a Dow® (Figura 2) são comercializadas, mas apresentam performances inferiores. Um estudo recente mostra que a Nafion® é um melhor condutor protônico quando comparada às membranas análogas, e isso se deve ao fato desta possuir uma topologia de rede mais adequada na interação canal-água, além disso, suas cadeias laterais apresentam o tamanho mais adequado para promover a movimentação dos prótons.¹⁴

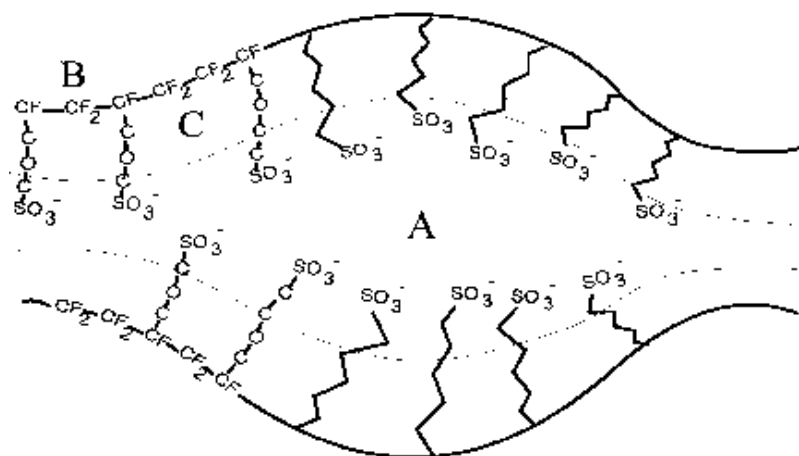


Figura 3.¹⁵ Esquema do Nafion®.

Como dito anteriormente, o catalisador clássico para os eletrodos da PEMFC é a platina suportada em carbono. Como esse tipo de célula funciona a baixa temperatura, metais mais baratos que a platina, como o níquel, não podem ser usados. Um dos principais problemas da PEMFC é o envenenamento do ânodo com CO, que pode ser uma impureza do hidrogênio. Esse problema pode ser minimizado de 2 maneiras: com o uso de hidrogênio ultrapuro ou com o uso de uma liga metálica de PtRu na qual o CO coordenado é oxidado a CO₂.¹⁶ De qualquer maneira, a primeira opção é a mais utilizada, pois a liga PtRu apresenta atividades inferiores a platina pura.¹⁷

Embora seja possível construir PEMFC compactas, sua aplicação torna-se inviável em instrumentos portáteis como celulares e computadores devido à necessidade de estocagem do combustível gasoso que ainda não atingiu níveis de tamanho e segurança adequadas para a construção de micro células. Nestes casos, o uso de um combustível líquido, como metanol, é o ideal. □ célula a combustível a metanol direto (DMFC, do inglês *Direct Methanol Fuel Cell*) usa a mesma tecnologia da PEMFC, a única diferença é que na DMFC existe a formação de CO a partir da oxidação do metanol, deste modo no ânodo deve-se usar a liga PtRu/C. O principal problema na troca do combustível de hidrogênio para metanol é a diminuição drástica na potência da célula devido a dois fatores: a

reação de oxidação do metanol é muito mais lenta que a do hidrogênio e *crossover* do metanol do ânodo para o cátodo. Portanto, os dois grandes desafios químicos na DMFC estão ligados ao desenvolvimento de novos materiais para construção de membranas com alta condução protônica e baixa permeabilidade ao metanol e o desenvolvimento de novas ligas metálicas e novos suportes para os eletrodos, com o objetivo de melhorar as performances catalíticas dos mesmos. Embora muito ainda possa ser melhorado na DMFC, a publicação de 2008 da *International Energy Agency*¹⁸ indica que a DMFC está próxima a entrar no mercado de dispositivos portáteis (seu mercado mais promissor), enquanto a PEMFC ainda precisa de maior pesquisa e desenvolvimento para entrar no mercado de transporte (onde sua aplicação é mais promissora).

O trabalho desenvolvido nesse projeto de doutorado é inserido no projeto temático *Microcell*, financiado pela Região do Piemonte na Itália, que visava a construção de uma Micro DMFC. Nesse projeto participaram grupos envolvidos na síntese de novas membranas para uso como eletrólito (Università di Torino e Politecnico di Alessandria), novas ligas metálicas que pudessem ser mais ativas que a clássica PtRu (Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano" – CNR di Messina) e desenvolvimento de novas formas e componentes na parte de engenharia da célula (Politecnico di Torino e Istituto per la Microelettronica e Microsistemi - CNR di Catania). Nosso grupo de pesquisa (Universidade de Campinas e Università degli Studi Del Piemonte Orientale "Amedeo Avogadro") foi incumbido de desenvolver novos sistemas para suportar a Pt e a liga PtRu, com o objetivo de melhorar a difusão dos reagentes ao interno dos eletrodos.

2.0 Eletrodos

O coração da DMFC é o conjunto membrana-elétrodo (MEA, do inglês *Membrane-Electrode Assembly*), que é um sanduíche da membrana condutora de prótons entre dois eletrodos. O eletrodo por sua vez, é composto de uma camada de difusão (GDL, do inglês *Gas Diffusion Layer*) onde é depositada uma camada

do catalisador (como já indicado anteriormente, Pt/C no cátodo e PtRu/C no ânodo). A ME é inserida entre dois pratos de grafite contendo canais para a passagem do combustível e do comburente, como mostrado na Figura 4.

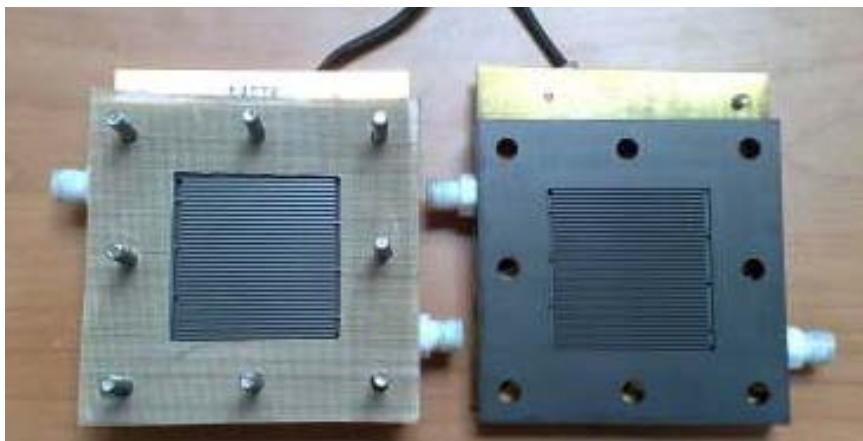


Figura 4. Pratos de grafite com canais para fluxo dos reagentes de uma DMFC

Um eletrodo eficiente é aquele que balanceia corretamente os processos de transporte para o correto funcionamento da célula a combustível (**Figura 5**). Os três processos de transporte necessários são:

- 1) Transporte de próton do ânodo à membrana e da membrana ao cátodo.
- 2) Transporte de elétrons do catalisador aos coletores elétricos através dos GDL.
- 3) Transporte dos reagentes dos canais de fluxo até os sítios catalíticos suportados no carbono.

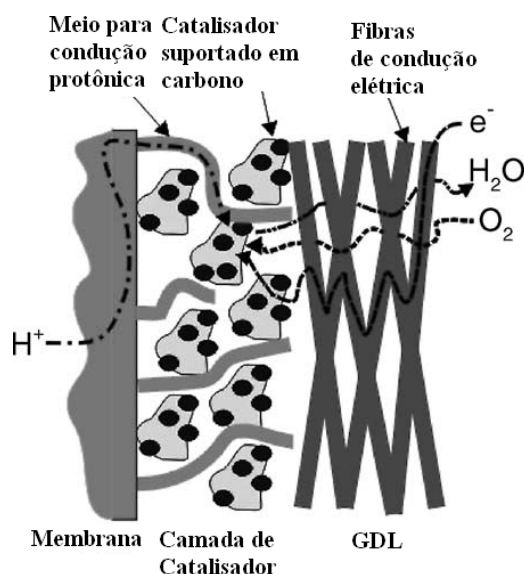


Figura 5. Ilustração esquemática de um eletrodo.¹⁹

Para que um eletrodo tenha as três características citadas, classicamente se usa o sistema de quatro fases, contendo o GDL onde é depositado um sistema trifásico formado pelo catalisador suportado em carbono, misturado com cadeias de um polímero condutor de prótons (normalmente a própria Nafion). Um esquema de um eletrodo é mostrado na **Figura 5**.

Recobrir as partículas de carbono com cadeias de um polímero condutor de prótons tem como função principal aumentar a condutividade protônica no interior do eletrodo, para os prótons produzidos na semi-reação do ânodo serem transportados através do eletrodo até a membrana condutora de prótons (Nafion) e por fim chegarem ao cátodo e ali serem transportados até o sítio catalítico.

O GDL é tipicamente feito de papel ou tecido de carbono condutivo e tem como objetivo promover a difusão dos reagentes dos canais de fluxo até o sistema catalítico e permitir a passagem de elétrons entre os pratos de grafite e o catalisador.

O sistema catalítico de metal suportado em carbono é o ponto chave do eletrodo. O tipo do suporte de carbono, o reagente precursor do metal e o diâmetro das partículas de metal ou da liga influenciam nas prestações da célula.

Embora alguns estudos tenham sido feitos para relação o efeito do tamanho das partículas de Pt e PtRu na eficiência do cátodo e do ânodo em DMFC,^{20,21} respectivamente, os resultados são sempre muito incertos, visto que para se obter partículas de diferentes tamanhos, fatores como precursor do metal, suporte e quantidade do metal por grama tem que ser alterada, deste modo não se tem certeza se a mudança no desempenho do eletrodo é devido ao diâmetro da partícula metálica ou a outro fator. De qualquer maneira, vale a pena considerar que Gasteiger e colaboradores²⁰ indicaram que para a redução do oxigênio nanopartículas de platina na ordem de 3 – 4 nm são mais ativas enquanto para a oxidação do metanol, Takasu e colaboradores²¹ encontraram um máximo de atividade usando nanopartículas com 3 nm de diâmetro.

Takasu e colaboradores²² estudaram também o efeito da razão molar PtRu e dos precursores de platina e rutênio no desempenho do ânodo da DMFC. Os autores obtiveram melhores resultados usando a razão PtRu de 1/1. Em relação aos precursores a ordem decrescente em atividade foi Pt-Ru-carbonil > PtRu-NO₃ > PtRu-Cl.

O suporte para os catalisadores são sempre de carbono condutivo de alta área superficial devido a sua estabilidade tanto em meio ácido como básico, condutividade elétrica e dispersão das nanopartículas de catalisador.²³ O suporte tem uma grande influência no tamanho, morfologia, estabilidade e dispersão das partículas de metal.²³ Além disso, durante o funcionamento da célula, a suporte pode influenciar também no transporte de massa, na condução eletrônica, na área eletroquimicamente ativa e impedir a sinterização das nanopartículas metálicas.

Em uma recente revisão Liu et al.²³ apontam três suportes mais importantes para a DMFC: *carbon black*, os nanotubos de carbono e os carbonos mesoporosos. O primeiro é o suporte mais usado comercialmente (Vulcan XC-72R), apresenta baixíssimo custo, alta área superficial (~ 250 m²g⁻¹) e boa condutividade elétrica. A descoberta mais significativa em relação aos suportes para catalisadores da DMFC foi o uso de nanotubos de carbonos, que apresentou uma significativa melhora no desempenho tanto no cátodo²⁴ quanto no ânodo²⁵. A aplicação comercial dos nanotubos de carbono é inviável devido ao seu alto

custo.²³ Os carbonos mesoporosos obtidos a partir de um molde de sílica mesoporosa vêm apresentando resultados promissores na aplicação como suporte do catalisador do ânodo. Embora esse tipo de material apresente uma condutividade elétrica muito inferior aos carbonos das outras famílias, a difusão de líquidos é muito favorecida, devido à sua estrutura mesoporosa e regular.²⁶

Embora os materiais carbônicos sejam os mais indicados para a aplicação como eletrodos eles tem uma superfície de difícil funcionalização, baixa resistência mecânica e à eletro-oxidação. Em 1994 Lev e colaboradores²⁷ reportaram uma nova classe de suportes para eletrodos, os Carbonos Cerâmicos (CC), materiais sintetizados pela condensação via sol-gel de uma pequena quantidade de sílica em torno das partículas de grafite. Segundo os autores o eletrodo compósito se beneficia do esqueleto de sílica, da percolação elétrica entre os grãos de grafite e da possibilidade da modificação da superfície da sílica.²⁸

Por outro lado, os CCs apresentam baixa área superficial, o que limita a aplicação em sistemas nos quais a difusão dos reagentes é um fato importante, como no caso das células a combustível. Com o objetivo de obter um sistema cerâmico de estrutura mais complexa e de alta área superficial, propusemos o estudo de carbonos cerâmicos usando peneiras moleculares mesoporosas de sílica, como a monodimensional MCM-41, a bidimensional SB-15 e a tridimensional MCM-48.

3.0 Peneiras Moleculares Mesoporosas de Sílica

Peneiras moleculares são materiais contendo porosidade periódica com diâmetro na ordem de nanômetros. Esses materiais porosos têm sido intensivamente estudados com relação a aplicações como catalisadores, suportes e absorventes.²⁹ De acordo com a definição da IUPAC, materiais porosos são divididos em três classes: microporosos (tamanho de poro menor que 2 nm), mesoporosos (2 – 50 nm) e macroporosos (maior que 50 nm).²⁹ Muitos tipos de materiais porosos como silicatos, argilas, aluminas, carbonos porosos, nanotubos

de carbono, entre outros tem sido extensivamente descritos na literatura.²⁹ Na família dos microporosos os membros mais conhecidos são os zeólitos, que apresentam distribuição de poros muito estreita e alta atividade na catalise ácida.

□ primeira síntese de uma sílica mesoporosa foi publicada em 1992 por pesquisadores da Mobil Oil Corporation, a MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*).³⁰ □ síntese desse material representa um marco para a ciência de materiais, pois propões o uso de surfactante com uma longa cadeia carbônica hidrofóbica (C₈-C₁₆) e um grupo hidrofílico tipo cátion amônio quaternário na forma de cristal liquido liotrópico como direcionador de estrutura (template) para a obtenção de sílicas e aluminossílicas com mesoporos periódicos.^{31,32,33} □ importância dos dois primeiros trabalhos publicados pode ser mostrada pelas mais de 13320 citações recebidas.³⁴ Junto com a MCM-41, foram também publicadas as síntese da MCM-48, de organização cúbica, e da MCM-50, lamelar, e esses materiais compõe a família de peneiras moleculares mesoporosas M41S (Figura 6).

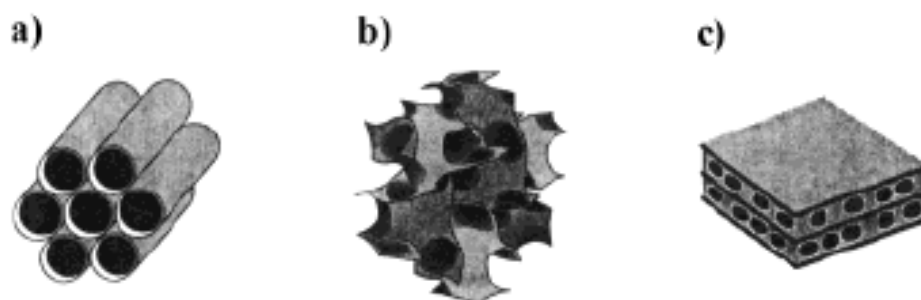
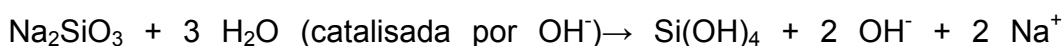


Figura 6. Representação das células unitárias da (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50

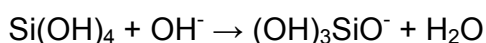
□s sínteses originais dos materiais da família M41S são muito semelhantes entre si, usando sempre os mesmos reagentes de partida, mas alterando parâmetros como concentração dos reagentes e temperatura. □ síntese da MCM-41 pode ser realizada pela adição de uma fonte de sílica a uma solução aquosa alcalina de um detergente (normalmente o brometo de cetiltrimetilamonio, CTM□). O mecanismo acontece basicamente em 4 etapas principais: (1) a hidrólise da fonte de silício em meio alcalino formando espécies aniônicas (Eq 1 e 2); (2) a

organização das espécies aniônicas de sílica em torno das micelas cilíndricas (Figura 7); (3) a reorganização do sistema CTMBr/sílica em uma mesofase hexagonal (Figura 7) e (4) condensação da sílica (Eq. 3). O material final deve ser calcinado para a queima da fase orgânica, deixando os canais vazios. O esquema do mecanismo proposto para essa síntese é mostrado na Figura 7.^{32,35}

Hidrólise da Sílica em meio alcalino:

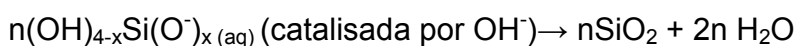


(Equação 1)



(Equação 2)

Condensação da sílica em meio alcalino:



(Equação 3)

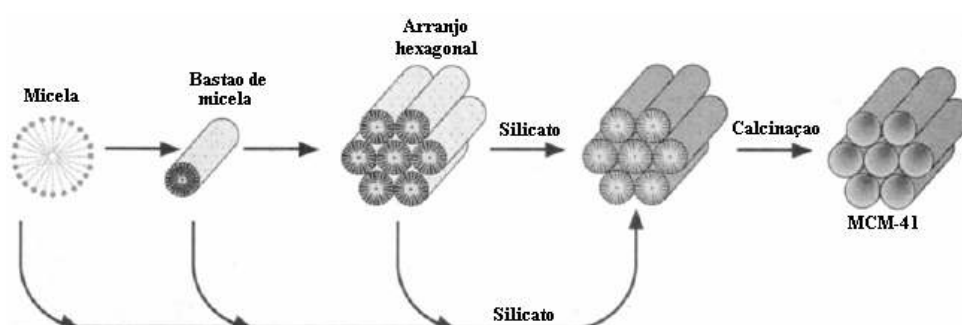


Figura 7. Mecanismo simplificado para a síntese da MCM-41.³²

Embora na síntese da MCM-41 a sílica condense em torno de um “molde” que confere a esse material uma mesoporosidade periódica ordenada hexagonalmente, as paredes de sílica que dividem os poros são completamente amorfas. Isso pode ser confirmado pela difração de raios-X que apresenta quatro picos em $2\theta < 10$, o que representa ordenamento de ordem nanométrica, e um halo amorfo na região de $25 < 2\theta$.³²

Levanto em conta seu procedimento de síntese e organização estrutural, pode-se dizer que as principais características da MCM-41 são: poros de forma bem definidas, distribuição estreita do diâmetro de poro, quantidade desprezível de poros bloqueados ou canais interligados, possibilidade do ajuste do tamanho dos poros (1,5 – 20 nm), alto volume de poro ($>0,6 \text{ m}^3\text{g}^{-1}$), alta capacidade de sorção (64 % em massa de benzeno à 50 Torr e 25 °C), alta área superficial (700 – 1500 m^2g^{-1}), grande quantidade de grupos silanol ao interno dos poros (40-60%), superfície reativa e facilmente modificável, possibilidade com heteroátomos e uma considerável estabilidade térmica, hidrotérmica, química e mecânica. Graças a essas características, a MCM-41 pode ser aplicada intensivamente e principalmente na catalise e em processos de separação e adsorptivos. Por outro lado, a aplicação da MCM-41 nunca saiu do meio acadêmico devido principalmente ao seu alto custo, sua baixa estabilidade hidrotérmica em comparação com os zeólitos.

Baseando-se no mecanismo de síntese dos materiais da família M41S, ao longo do tempo muitas outras famílias de sílica ou aluminosilica mesoporosas foram publicadas como os hexagonais HMS³⁶ (*Hexagonal Mesoporous Silica*, com cerca de 1000 citações para o artigo original)³⁴ e MSU-n³⁷ (*Michigan State University*, com quase 900 citações para o artigo original)³⁴ que são sintetizados com surfactantes neutros e apresentam características muito próximas a MCM-41, mas com uma distribuição muito mais larga do diâmetro dos poros. De qualquer maneira, depois da MCM-41 nenhum material mesoporoso ganhou grande destaque na literatura, até a publicação, em 1998, dos materiais mesoporosos da família SB $\square$ (*Santa Barbara*), com destaque para a hexagonal SB $\square$ -15^{38,39} (totalizam cerca de 5606 citações nos dois artigos iniciais).³⁴ Essas sílicas mesoporosas são sintetizadas em meio ácido (abaixo do ponto isoelétrico da sílica, pH < 2) usado como agente direcionador da estrutura um polímero tribloco do tipo (polietileno glicol)(polipropileno glicol)(polietileno glicol) e com tetraetilortossilicado (TEOS) como fonte de sílica. No pH do meio reacional a sílica se apresenta como precursor catiônico ($(\text{OH})_3\text{Si}(\text{OH}_2)^+$, I^+) a fração polietileno glicol do polímero pode ser protonada, gerando cargas positivas (S^0H^+). Deste

modo a interação entre o silicato e o template se dá intermediada pelos anions do ácido, em uma interação Coulombica a longa distância (S^0H^+)(X^-I^+). As principais diferenças entre os materiais da família M41S e SB-15 é que esses últimos apresentam microporosidade que ligam entre si os mesoporos, maior diâmetro dos mesoporos e maior diâmetro de parede, o que lhes confere uma maior estabilidade hidrotérmica, além de serem de síntese mais fácil e barata.³⁸

4.0 Objetivos

O Objetivo desse trabalho foi desenvolver métodos para preparar um tipo de compósito mesoporoso composto por carbono, responsável pela condutividade elétrica, e um esqueleto de sílica, que dá resistência mecânica e suporta partículas metálicas. Para tanto, as peneiras moleculares mesoporosas MCM-41, MCM-48 e SB-15 foram usadas como suporte e grafite foi usada como condutor elétrico.

5.0 Referências

- [1] Grove, W.R.; *Philos. Mag. Ser. 3*, **1839**, 14, 127.
- [2] Ormerod, R.M.; *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 17.
- [3] Grove, W.R.; *Philos. Mag. Ser. 3*, **1843**, 21, 417.
- [4] V.S. Bagotzky, N.V. Osetrova, A.M. Skundin, *Russ. J. Electrochem.*, 39 (2003) 1027.
- [5] Bruijn F.; *Green Chemistry*, **2005**, 7, 132.
- [6] Jerram, L.C. in “2009 Light Duty Vehicle Survey”, www.fuelcelltoday.com.
- [7] Edmondson, K. in “2008 Large Stationary Survey”, www.fuelcelltoday.com.
- [8] Butler, J. in “Portable Fuel Cell Survey 2009”, www.fuelcelltoday.com.
- [9] Edmondson, K. in “Small Stationary Survey 2009”, www.fuelcelltoday.com.

- [10] Modified from Asia Pacific Fuel Cell Technologies folder,
<http://www.appc.org.tw/archive/a1.pdf> (12/oct/2009)
- [11] Pinheiro, S.C.L.; Raimundo Jr, I.M.; *Quim. Nova*, **2005**, 28, 932.
- [12] Rikukawa, M.; Sanui, K.; *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, 25, 1463.
- [13] Anantaraman, V.; Gardner, C.L.; *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 414, 115.
- [14] D. Brandell, J. Karo, Liivat, J.O. Thomas, *J. Mol. Model*, 13 (2007) 1039.
- [15] www.foa.se/surfbiotech/tt/img00003.gif, acessado em 11 de outubro de 2007.
- [16] Ralph, T.R.; Hogarth, M.P.; *Platinum Met. Rev.*, **2002**, 46, 117.
- [17] Sasaki, K.; Wang, J.X.; Balasubramanian, M.; McBreen, J.; Uribe, F.; Dzic, R.R.; *Electrochim. Acta*, **2004**, 49, 3873.
- [18] "2008 Energy Technology Perspectives, Scenarios & Strategies to 2050",
International Energy Agency, Página 267.
- [19] S. Litster, G. McLean, *J. Power Sources* 130 (2004) 61.
- [20] H. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, *Appl. Catal. B: Environmental* 56 (2005) 9.
- [21] Y. Takasu, H. Itaya, T. Iwazaki, R. Miyoshi, T. Ohnuma, W. Sugimoto, Y. Murakami, *Chem. Comm.* (2001) 341.
- [22] Takasu Y, Sugimoto W, Murakami Y, *Catalysis Surveys From Asia* 7 (2003) 21.
- [23] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, *J. Power Sources* 155(2006) 95.
- [24] T. Matsumoto, T. Komatsu, K. Irai, T. Yamazaki, M. Kijima, H. Shimizu, Y. Takasawab, J. Nakamura, *Chem. Comm.* (2004) 840.
- [25] J. Prabhuram, T.S. Zhao, Z.K. Tang, R. Chen, Z.X. Liang, *J. Phys. Chem.* 110 (2006) 5245.
- [26] G.S. Chai, S.B. Yoon, J-S. Yu, J-H. Choi, Y-E. Sung, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 7074.
- [27] M. Tsionsky, G. Gun, V. Giezer, O. Lev, *Anal. Chem.* 66 (1994) 1747.
- [28] L. Rabinovich, O. Lev, *Electroanalysis* 13 (2001) 265.
- [29] I. Taguchi, F. Schuth, *Micropor. Mesopor. Mater.* 77 (2005) 1.

- [30] F. di Renzo, H. Cambon, R. Dutartre, *Micropor. Mater.* 10 (1997) 283.
- [31] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- [32] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [33] C.T. Kresge; T. Charles, M.E. Leonowicz; E. Michael, W.J. Roth, J. Wieslaw, J.C. Vartuli; C. James C., US Patent 5,211,934.
- [34] Numero de citações verificadas pelo sistema de busca de artigos científicos Web of Science (www.isiknowledge.com), no dia 08 de janeiro de 2010.
- [35] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.
- [36] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science* 267 (1995) 86.
- [37] S. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science* 269 (1995) 1242.
- [38] D.Y. Zhao, Q. Huo, J.L. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- [39] D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548.

Capítulo 2

Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares Mesoporosas

1. Introdução

Peneiras moleculares mesoporosas podem ser sintetizadas usando diferentes tipos de mesofases (hexagonal, cúbica, lamelar) e morfologias (pó, fibras, filmes finos, monólitos)¹ de modo que suas características possam ser moldadas variando as dimensões dos poros, a organização periódica dos canais e a morfologia das partículas.¹

Como principais características desses materiais, pode-se frisar: presença de canais de formas bem definidas, uniformes e com distribuição estreita do diâmetro; possibilidade de ajuste do tamanho dos poros (1,5-20 nm); altos volumes de poro ($> 0,6 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$); alta capacidade de sorção; alta área superficial ($> 700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$); grande quantidade de grupos silanol internos; superfície reativa e facilmente modificável; alta estabilidade térmica, hidrotérmica, química e mecânica.¹

Se usadas como suportes para nanopartículas metálicas, é interessante que a sílica apresente alta área superficial e mesoporosidade organizada, garantindo assim uma melhor distribuição das partículas no suporte. Sílicas mesoporosas como a monodimensional MCM-41, a bidimensional SBA-15 e a tridimensional MCM-48 são interessantes para esse tipo de aplicação.

Para aplicações em catálise, os suportes mesoporosos devem ser escolhidos considerando os tipos de propriedades desejáveis, como por exemplo, as características físico-químicas e a reatividade da superfície e o diâmetro e forma dos poros, que podem influenciar na difusão dos reagentes no interior dos poros permitindo que esses alcancem os sítios catalíticos. Além disso, a facilidade e reprodutibilidade e o custo da síntese devem ser levadas em consideração.

A MCM-41 é a peneira molecular mesoporosas mais pesquisada na literatura e muitos procedimentos de síntese foram desenvolvidos para esse material. Por apresentar uma estrutura monodimensional, a MCM-41 pode apresentar problemas de difusão dos reagentes no seu interior devido ao bloqueio de seus canais. De qualquer forma, esse material é uma referencia na área de sílicas mesoporosas e, portanto, será incluído neste trabalho. O procedimento desenvolvido em nosso grupo² foi utilizado na síntese da MCM-41 e da [Al]-MCM-

41.^{3,4,5} A acidez superficial da [Al]-MCM-41 já foi estudada por muitos grupos de pesquisa.^{6,7,□9}

Além da MCM-41, a MCM-4□ um material mesoporoso cúbico também tem sido muito estudado nos últimos anos. Embora possam ser encontrados vários procedimentos de síntese para esse material, escolhemos o descrito por Fröba et al.,^{10,11} que se mostrou rápido, fácil e reprodutível, além de permitir a introdução de alumínio. A acidez superficial da [Al]-MCM-4□ também já foi estudada por alguns grupos.^{12,13}

Diferente da MCM-41 e da MCM-4□, poucos procedimentos são encontrados para a síntese da SBA-15 e a maioria dos trabalhos encontrados na literatura usam a síntese original por ser fácil e rápida.¹⁴ A SBA-15 pode ser considerada uma potencial substituta para a MCM-41, uma vez que apresenta um sistema de canais bidimensional, baixo custo, maiores diâmetros dos poros e melhor estabilidade térmica. Por outro lado, a introdução de alumínio na sua estrutura é mais difícil devido ao baixo pH da síntese. Apenas três métodos de síntese direta da [Al]-SBA-15 são descritos na literatura e a acidez superficial desses materiais ainda não foi estudada.

Outro material de estrutura de estrutura muito interessante é a SBA-16,^{14,15} que tem a organização dos poros tridimensional, com os mesoporos centrados em mesocavidades. Devido ao baixo pH de síntese da SBA-16, não existe procedimento na literatura para inserção de alumínio estrutural, o que limita a aplicação desse material em processos de catálise ácida.

Nesse capítulo, foram verificadas as sínteses da MCM-41, [Al]-MCM-41, MCM-4□, [Al]-MCM-4□, SBA-15 e [Al]-SBA-15. Esses materiais foram caracterizados por difração de raios-X, fisissorção de nitrogênio e ²⁷Al-MAS-NMR (no caso dos materiais contendo alumínio). A [Al]-SBA-15 foi sintetizada por três métodos de síntese direta e um método de aluminação pós-síntese. A acidez superficial desses materiais foi estudada por infravermelho sob adsorção de diferentes moléculas sonda. Os resultados serão apresentados em dois artigos publicados na Langmuir¹⁶ e na Microporous and Mesoporous Materials¹⁷ 111 (200□) 632.

2. Síntese e caracterização da MCM-41, [Al]-MCM-41, MCM-48 e [Al]-MCM-48

2.1. Experimental

2.1.1. Síntese da MCM-41

A reação foi feita como descrito por Pastore e colaboradores.² Em um béquer de polipropileno de 250 mL, foi adicionada uma dispersão de 10,114 g de CTMAB em 20,5 mL de água destilada previamente agitados por 15 h a uma solução de 10,313 g de metassilicato de sódio em 37 mL de água destilada. Mais 42,5 mL de água destilada foram usados para lavar o béquer contendo CTMAB sendo em seguida adicionados à mistura reacional. Agitou-se por 30 min e então o pH foi ajustado a 10,□10,9 com ácido acético glacial sob agitação vigorosa. O béquer foi aquecido até 347-349 K e a reação foi mantida nessa temperatura por 4 h. O gel reacional for transferido para uma autoclave para tratamento hidrotérmico por 66 h a 423 K. Por fim, o sólido foi filtrado e lavado com 4 L de água destilada.

2.1.2. Síntese da MCM-48

A reação foi realizada como descrito por Fröba e colaboradores.^{1□} Em um béquer de polipropileno de 250 mL, 9,524 g de TEOS foram adicionados a uma solução recém preparada de 1,257 g de hidróxido de potássio em 50,0 mL de água destilada e a mistura foi agitada por 10 min. Em seguida, 10,614 g de CTMAB foram adicionados e a agitação prosseguiu por mais 30 min. O gel reacional for transferido para uma autoclave para tratamento hidrotérmico por 72 h a 393 K. Por fim, o sólido foi filtrado e lavado com 4 L de água destilada.

2.1.3. Síntese da [Al]-MCM-41

A síntese foi feita como descrito no subitem 2.1.1, mas adicionando 0,720 g de isopropóxido de alumínio à solução de metassilicato de sódio imediatamente antes da adição de CTMAB.

2.1.4. Síntese da [Al]-MCM-48

A síntese foi realizada como descrito em no subitem 2.1.2, mas adicionando 0,610 g de isopropóxido de alumínio imediatamente após a dissolução do CTMAB (1.5 – 2 min para dissolver) e a solução a solução foi agitada por 1 h.

2.1.5. Calcinação

Antes da caracterização todos os materiais preparados foram calcinados. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até $\square 23$ K a 1 Kmin^{-1} sob fluxo de nitrogênio e mantidos a essa temperatura por 10 h sob fluxo de ar seco.

2.2. Resultados e discussão

Devido a sua simetria $P6mm$, o difratograma de raios-X da MCM-41 apresenta quatro picos em 2θ menor que 7° , associados aos índices de Miller (100) (mais intenso), (110), (200) e (210) que são relacionados a uma organização de poros hexagonal. Os difratogramas de raios-X da MCM-41 e da [Al]-MCM-41, mostrados na Figura 2, apresentam todos os quatro picos esperados, confirmando assim que as sínteses foram bem sucedidas.

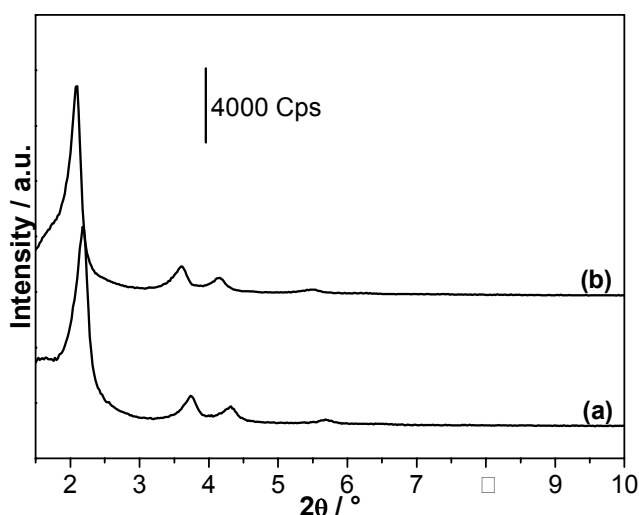


Figura 1. Difratograma de raios-X da (a) MCM-41 e da (b) [Al]-MCM-41

A área superficial e porosidade das amostras foram estudadas por fisissorção de nitrogênio a 77 K. Para ambas as amostras foram obtidas isotermas do tipo IV (Figura 2A) típica para peneiras moleculares mesoporosas.¹⁹ Os materiais apresentaram uma distribuição de poros com um máximo em 4.3 nm (Figura 2B). As áreas superficiais foram calculadas pelo método BET e são 330 e 670 cm²g⁻¹ para a MCM-41 e a [Al]-MCM-41, respectivamente. Os volumes de poros são 0.90 e 0.62 cm³g⁻¹, respectivamente.

A [Al]-MCM-41 foi também estudada por ²⁷Al-MAS-NMR para confirmar a introdução de alumínio na rede de sílica (Figura 3)

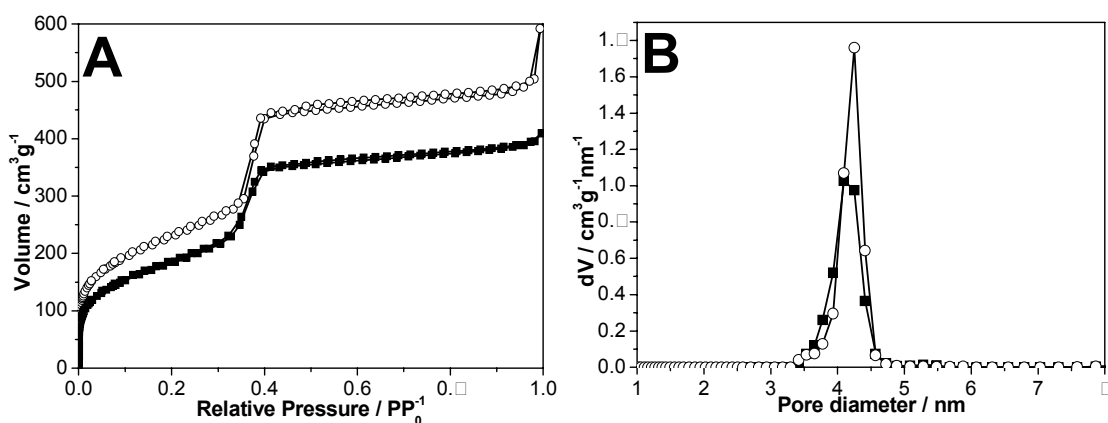


Figura 2. (A) Isotherma de fisissorção de nitrogênio a 77 K e (B) Distribuição dos diâmetros de poros para a MCM-41 (círculos vazios) e [Al]-MCM-41 (círculos preenchidos).

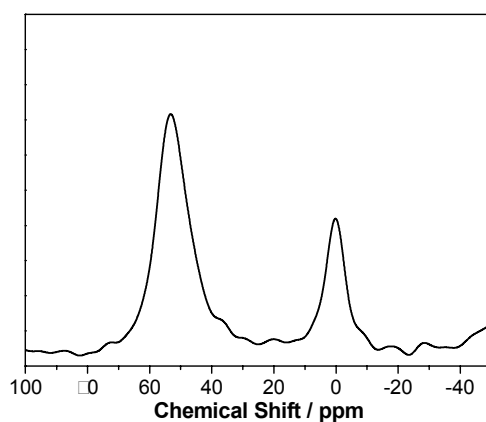


Figura 3. Espectro de ²⁷Al-MAS-NMR para a [Al]-MCM-41.

O espectro de ^{27}Al -MAS-NMR apresenta um pico de ressonância mais intenso em torno de 50 ppm que é atribuído os íons de alumínio tetraedricamente coordenados a rede de sílica²⁰ e um pico adicional em aproximadamente 0 ppm associado a espécies de alumínio em coordenação octaédrica, que podem ser atribuídas a alumínio fora da rede na forma de óxido de alumínio ou parcialmente fora da rede, ou seja, que estão ligados a rede de sílica, mas assumem a forma octaédrica quando se coordenam com água.²¹ A razão molar Si/Al foi determinada por ICP-MS como 16,2.

A MCM-4□ apresenta um grupo espacial de simetria do tipo $la3d$ com uma organização cúbica dos poros. Um difratograma típico da MCM-4□ contém oito picos em 2θ menor que 7° , relacionados aos índices de Miller (211) (mais intenso), (220), (321), (400), (420), (332), (422) e (431). Os difratogramas de raios-X das MCM-4□ e [Al]-MCM-4□ (Figura 4) mostraram todos os oito picos esperados para essa estrutura.

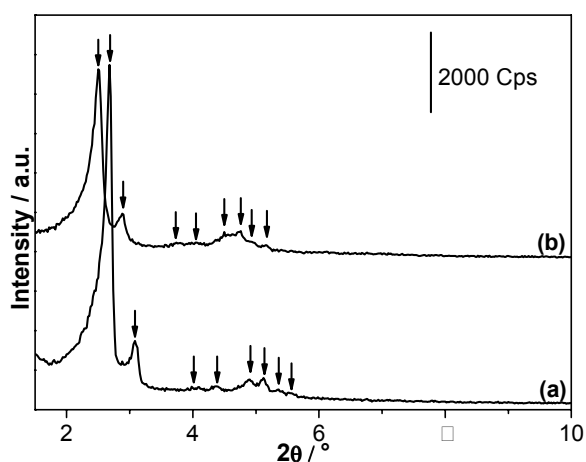


Figura 4. Difratograma de raios-X da (a) MCM-4□ e da (b) [Al]-MCM-4□

As propriedades texturais das amostras foram estudadas por fisissorção de nitrogênio a 77 K. A isoterma obtida para os dois materiais (Figura 5A) é do Tipo IV. A distribuição dos diâmetros de poros obteve um máximo em 3.7 nm (Figura

5B). Para a MCM-41 e a [Al]-MCM-41, respectivamente, a área superficial foi de 143 e 769 cm^2g^{-1} e os volumes de poros de 0.4 e 0.63 cm^3g^{-1} .

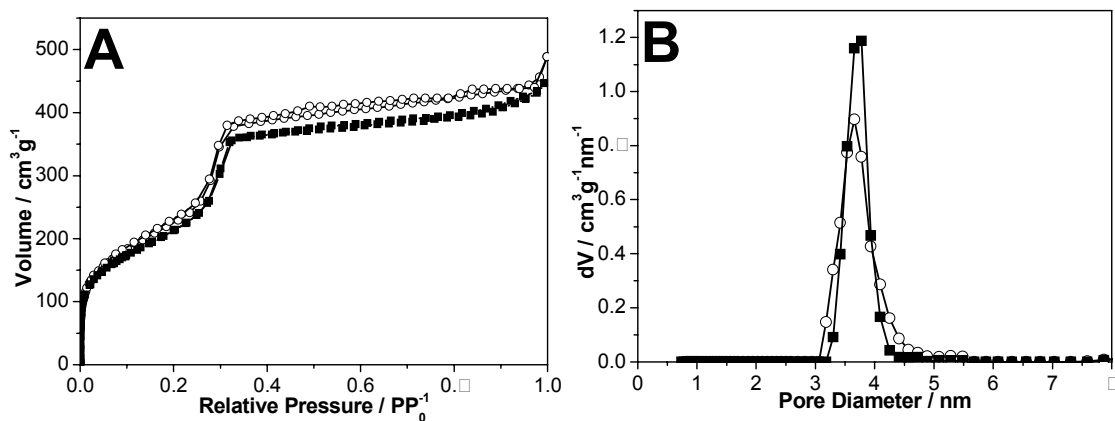


Figura 5. (A) Isotherma de fisissorção de nitrogênio a 77 K e (B) Distribuição dos diâmetros de poros para a MCM-41 (círculos vazios) e [Al]-MCM-41 (círculos preenchidos).

A [Al]-MCM-41 foi também estudada por ^{27}Al -MAS-NMR para confirmar a introdução de alumínio na rede de sílica (Figura 6)

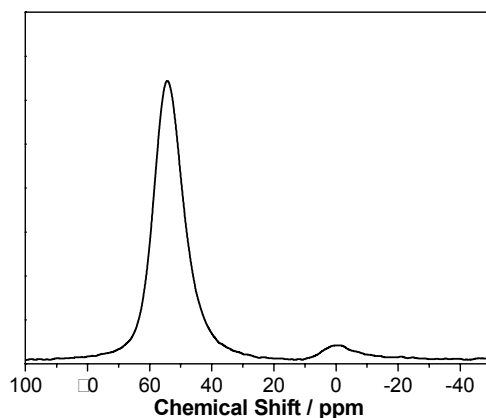


Figura 6. Espectro de ^{27}Al -MAS-NMR da [Al]-MCM-41.

O espectro de ^{27}Al -MAS-NMR da [Al]-MCM-41 revelou a predominância de íons de alumínio em posições tetraédricas (54 ppm). Um pico de baixa intensidade

foi também observado em 0 ppm o que indica a presença de alumínio em posição octaédrica. A razão molar Si/Al foi determinada por ICP-MS como 14.□

3. Referências

- [1] G.L. Athens, R.M. Shayib, B.F. Chmelka, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 14 (2009) 2□1.
- [2] H.O. Pastore, M. Munsignatti, D.R.S. Bittencourt, M.M. Rippel, Microporous Mesoporous Mater. 32 (1999) 211.
- [3] M. Alves, H.O. Pastore, Microporous Mesoporous Mater. 47 (2001) 397.
- [4] J.M.D. Cónsul, C.A. Peralta, J.A.C. Ruiz, H.O. Pastore, I.M. Baibich, Catal. Today 133–135 (200□) 475.
- [5] D.M. Sena, H.O. Pastore, F.B.T. Pessine, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 3719
- [6] I.G. Shenderovich, G. Buntkowsky, A. Schreiber, E. Gedat, S. Sharif, J. Albrecht, N.S. Golubev, G.H. Findenegg, H.H. Limbach, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 11924.
- [7] B. Chakraborty, B. Viswanathan, Catal. Today 49 (1999) 253.
- [□] M. Trombetta, G. Busca, M. Lenard, L. Storaro, M. Pavan, Applied Catal. A: Gen. 1□2 (1999) 225.
- [9] J. Weglarski, J. Datka, H. Heb, J. Klinowskib, J. Chem. SOC., Faraday Trans., 92 (1996) 5161.
- [10] M. Fröba, R. Köhn, G. Bouffaud, Chem. Mater. 11 (1999) 2□5□.
- [11] M. Thommes, R. Köhn, M. Froba, J. Phys. Chem. B 104 (2003) 7932.
- [12] K. Góra-Marek, J. Datka, Applied Catal. A: Gen. 302 (2006) 104.
- [13] H. Kosslick, G. Lischke, H. Landmesser, B. Parlitz, W. Storek, R. Fricke, J. Catal. 176 (199□) 102.
- [14] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, J. Amer. Chem. Soc. 120 (199□) 6024.

- [15] P. Van Der Voort, M. Benjelloun, E.F. Vansant, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 9027.
- [16] J.M.R. Gallo, C. Bisio, G. Gatti, L. Marchese, H.O. Pastore, Langmuir 26 (2010) 5791
- [17] J.M.R. Gallo, C. Bisio, L. Marchese, H.O. Pastore, Microporous and Mesoporous Mater. 111 (2008) 632.
- [18] M. Fröba, R. Köhn, G. Bouffaud, Chem. Mater. 11 (1999) 2058.
- [19] Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density, Particle Technology Series, Springer, Dordrecht, NE, 2006, pp 12-14, 37-46, 112-121.
- [20] Z. Luan, H. He, C-F. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, J. Phys. Chem. 99 (1995) 1018.
- [21] C. Bisio, G. Martra, S. Coluccia, and P. Massiani, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 10520.

**J.M.R. Gallo, C. Bisio, G. Gatti, L. Marchese, H.O. Pastore,
LANGMUIR 26 (2010) 5791**

Physico-chemical Characterization and Surface Acid Properties of Mesoporous [Al]-SBA-15 Obtained by Direct Synthesis

*Jean Marcel R. Gallo,^{1,2} Chiara Bisio,² Giorgio Gatti², Leonardo Marchese² and Heloise
O. Pastore¹*

¹Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas, Instituto de Química, UNICAMP,
CP 6154, CEP 13083-970, Campinas-SP, Brazil;

²Dipartimento di Scienze e Tecnologie Avanzate and Centro Interdisciplinare Nano-
SiSTeMI, Università del Piemonte Orientale “A. Avogadro”, Via T. Michel 11, I-15121
Alessandria, Italy.

gpmmm@iqm.unicamp.br (H.O. Pastore), leonardo.marchese@mfn.unipmn.it (L.
Marchese)

**RECEIVED DATE (to be automatically inserted after your manuscript is accepted if
required according to the journal that you are submitting your paper to)**

TITLE RUNNING HEAD Surface acidity features of [Al]-SBA-15

CORRESPONDING AUTHOR FOOTNOTE

Fax: +55-19-35213023; Tel: +55-19-35213095; E-mail: gpmmm@iqm.unicamp.br.
(Pastore H. O.)

Fax: +39-0131-360250; Tel: +39-0131-360269; E-mail: leonardo.marchese@mfn.unipmn.it
(Marchese L.)

ABSTRACT: In this work, [Al]-SBA-15 samples were prepared by three different direct synthesis methods and one post-synthesis procedure, aiming to study the influence of the preparation procedures on their structural, textural and physico-chemical features. To this aim samples were investigated by combining different experimental techniques (XRD, N₂ physisorption, ²⁷Al-MAS-NMR and IR spectroscopy). Special emphasis was given to the study of the surface acid properties of the different [Al]-SBA-15 samples by using quantitative IR studies of ammonia and pyridine adsorption and by low temperature CO adsorption. All preparation methods led to the formation of aluminum-containing SBA-15 samples. Nevertheless, depending on the preparation procedure samples exhibited different structural, textural and surface characteristics, especially in terms of Brønsted and Lewis acid sites content.

KEYWORDS: [Al]-SBA-15; direct synthesis; acidity; mesoporous materials; FTIR; porosity; MAS-NMR spectroscopy.

BRIEFS (WORD Style “BH_Briefs”). [Al]-SBA-15 Surface Acid Properties

Introduction

Acid catalysts are largely exploited for various industrial applications, such as oil refining for the production of petrochemicals and chemicals with high added value.¹ Since the 1940's there was a clear tendency to replace liquid acid catalysts (HF, H₂SO₄, HClO₄ and H₃PO₄) with solid acid catalysts because the latter show several advantages, such as handling requirements, simplicity and versatility of process engineering, regeneration, decreasing reactor and plant corrosion problems as well as environmentally safe disposal.¹ The success of solid acids (including amorphous silica-alumina materials and zeolites) is based on the ability of preparing samples with controlled acid strength distribution which resist to high reaction temperatures and catalyst regeneration conditions.¹ Although zeolites present extremely interesting properties as acid catalysts, their limited pore size restricts the application to small molecules, and make them inadequate for processing of large organic molecules, the ones typically involved in the refining of heavy feeds and in the production of chemical and fine chemical products.¹

For this type of applications, mesoporous molecular sieves with periodically ordered pores have been developed. MCM-41² molecular sieve is the most studied of such materials due to its well-defined pore shape and size, narrow pore size distribution, high order at the micrometric scale, adjustable pore size, high pore volumes, high adsorption capacity, high surface area, etc.³ Furthermore, by replacing part of framework silicon atoms with aluminum for instance, acid surface groups can be generated. The industrial applications of mesoporous MCM-41 are limited however, due to its high cost of production (especially associated to the use of organic surfactants as structure directing agents) and its relatively low surface acidity and hydrothermal stability when compared to zeolites.¹

In 1998, Stucky and co-workers^{4,5} reported a new class of mesoporous materials synthesized at low pH and with neutral templates. The hexagonally ordered material of this class was called SBA-15 and displays mesopores organization similar to MCM-41; however, SBA-15 shows larger pore diameters and wall thicknesses and its mesopores are connected by micropores. Moreover, the structure directing agents used for the synthesis of these materials (triblock polymers of the PEO-PPO-PEO type) are not expensive, non-toxic, and biodegradable.^{4,5}

The structural characteristics of SBA-15 make it an interesting material for catalytic applications⁶ thus the insertion of metal ions, such as aluminum, in the neutral silica framework is made to generate surface acidity.⁶ The main problem for obtaining aluminum-containing SBA-15 is that the synthesis is carried out at low pH (< 1) in which aluminum ions are present as aqua species that are not retained in the silica framework, in contrast with the oxo species formed under alkaline conditions.⁶

Nevertheless, the insertion of aluminum by post-synthesis methods requires additional preparation steps and a further calcination process after ion exchange, leading to irregularly distributed aluminum sites⁷ and producing a high amount of extra-framework aluminum.⁶ Different methods to prepare [Al]-SBA-15 by direct synthesis have been developed by properly modifying the original synthesis for the preparation of purely siliceous SBA-15 solid.⁶⁻⁸

FTIR spectroscopy of adsorbed probe molecules was used for characterizing surface acid sites of aluminum-containing MCM-41 and MCM-48;^{9,10} it was shown, for instance, that at 77 K carbon monoxide finely monitor the acidity of both silanols and hydroxyl groups generated by the presence of aluminum.⁹⁻¹¹ Furthermore, stronger bases such as ammonia and pyridine interact with Brønsted and Lewis acid sites at room temperature and allow

their quantification. By using the extinction coefficients and the intensity of specific bands, the concentration of acid sites can be calculated.^{9,10}

In this work, three [Al]-SBA-15 materials were obtained by following the direct synthesis methods already reported in the literature.⁶⁻⁸ For comparison, an aluminum-containing SBA-15 sample was also prepared by post-synthesis alumination.¹² The aim of this work is to compare structural and textural properties of the different synthesis procedure of [Al]-SBA-15 with emphasis on their surface acidity, to serve as a guide in the choice of the appropriated material for the final applications. The materials were characterized by X-ray diffraction, nitrogen physisorption and ²⁷Al solid state MAS-NMR. The presence of surface acid sites was probed by FTIR spectroscopy of adsorbed NH₃ and pyridine at room temperature and CO at 100 K.

Experimental:

Synthesis of [Al]-SBA-15(1): The sample was prepared following the method described in ref. 6. Four grams of Pluronic P123 (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀, Aldrich) and 125 mL of 2 mol L⁻¹ HCl aqueous solution (prepared from a Synth 37% HCl) were added in a 250 mL two-necked round-bottomed flask and stirred for 15 h at room temperature. The clear solution obtained was heated up to 313 K and 8.5 g of tetraethyl orthosilicate (TEOS, Aldrich, 98 %) were added. The mixture was stirred for 4 h and 0.888 g of Al₂(SO₄)₃ 18H₂O (Aldrich, 98 %) (Si/Al = 15) were added followed by a period of 20 h stirring. The reaction mixture was transferred to a Teflon-lined stainless steel autoclave for hydrothermal treatment at 373 K for 48 h. Then, it was cooled to room temperature under tap water and transferred to a polypropylene beaker. The pH was adjusted to 7.5 with concentrated ammonium hydroxide

solution (Synth), under stirring, followed by another 48 h period of hydrothermal treatment at 373 K.

Synthesis of [Al]-SBA-15(2): The sample was prepared following the method described in ref. 7. In a 250 mL two-necked round-bottomed flask, 2 g of Pluronic P123 (Aldrich) and 75 mL of a HCl aqueous solution at pH = 1.5 (prepared from a Synth 37% HCl) were stirred for 15 h at room temperature. In a 20 mL Erlenmeyer flask 4.6 mL of TEOS (Aldrich, 98 %) and 0.31 g of aluminum isopropoxide (Aldrich, 98 %) (Si/Al = 15) were stirred for 3 h in 5 mL of a HCl solution at pH = 1.5. 0.025 g of ammonium fluoride (NH₄F, Aldrich, 99.9 %) and the Si/Al precursors were added to the Pluronic P123 solution, the latter dropwise, and the dispersion was stirred for 20 h at 313 K, followed by a hydrothermal treatment in autoclave at 373 K for 24 h.

Synthesis of [Al]-SBA-15(3): this sample was prepared following the same method described for the synthesis of [Al]-SBA-15(2) but without NH₄F as a condensation catalyst.⁷

After the synthesis procedure all samples described above were filtered and washed with 3 L of water, dried overnight under air and calcined at 823 K (heating rate of 1 K min⁻¹) for 1 h under nitrogen flow and for 5 h under oxygen flow (both at 100 mL min⁻¹).

Post-synthesis aluminated SBA-15 ([Al]-SBA-15(P)): Pure siliceous SBA-15 was synthesized as reported elsewhere.^{4,5} The calcined material (1 g) was dried at 393 K for 2 h and stirred for 24 h in a solution of 0.227 g of aluminum isopropoxide (Aldrich, 98 %) (Si/Al = 15) in 50 mL of anhydrous n-hexane (Aldrich, 95 %). The sample was filtered,

washed with 100 mL of n-hexane, dried overnight under air and calcined for 5 h at 773 K under air flow.¹²

Characterization methods:

X-ray diffractograms were obtained on a Thermo ARL X-ray diffractometer, operating with CuK α X-ray radiation (X-ray generator current and voltage set at 40 mA and 45 kV).

Nuclear magnetic resonance spectra of ^{27}Al with magic-angle spinning conditions were performed in a Bruker AC 300/P. The samples were spun at 4.0 kHz in a zirconia rotor with 1s intervals between the pulses and using an acid aqueous solution of aluminum nitrate (1 mol L $^{-1}$) as a reference.

FTIR analysis was carried out using a Bruker Equinox 55 spectrophotometer equipped with a pyroelectric detector (DTGS type) using a resolution of 4 cm $^{-1}$. Self-supporting pellets (made with a mechanical press at 5 tons/cm 2) of a density between 10 and 20 mg cm $^{-2}$ were placed into an IR cell equipped with KBr windows permanently attached to a vacuum line (residual pressure: 1 x 10 $^{-6}$ mbar; 1 mbar = 100 Pa), allowing all treatments and adsorption-desorption experiments to be carried out *in situ*. Before gas adsorption experiments, samples were outgassed at 673 K at a heating rate of 10 Kmin $^{-1}$, for 2 h. Carbon monoxide was adsorbed at 100 K with a maximum pressure of 64 mbar, which was maintained up to the system equilibrium (ca. 30 min). Then the pressure was progressively reduced at 100 K down to 10 $^{-4}$ mbar. Ammonia and pyridine were adsorbed at room temperature with a maximum pressure of 100 and 25 mbar, respectively, which was kept until equilibrium of the system (ca. 30 min). The probe molecules were outgassed at room temperature for 30 min (residual pressure: 1x10 $^{-4}$ mbar).

The quantification of aluminum on [Al]-SBA-15 samples was carried out by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) by ITECON s.r.l. laboratory (Nizza Monferrato (AT), Italy).

Nitrogen physisorption measurements were carried out at 77 K in the relative pressure range from 10^{-6} to 1 P/P_0 using a Quantachrome Autosorb 1MP/TCD instrument. Prior to the analysis the samples were outgassed (residual pressure $p < 10^{-7}$ mbar) at 523 K for 15h. Specific surface areas were determined by using Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation. Pore size distributions were obtained by applying the NLDFT method for cylindrical pores using the desorption branch. The microporous surface area and volume were estimated by t-plot.

Results and Discussion

Synthesis of Materials

The Si/Al molar ratio of prepared [Al]-SBA-15 samples was determined by ICP-MS; the results are shown in Table 1.

Table 1 indicates that the post-synthesis alumination treatment allowed to prepare a solid having a slightly higher Si/Al ratio (Si/Al= 16.2) with respect to the gel value of 15, while samples [Al]-SBA-15(2) and [Al]-SBA-15(3) prepared by pre-hydrolysis method are characterized by higher Al content (Si/Al ratio of 14.6 and 13.2, respectively). In these last methods, the silicon incorporation was lower than the 100 % expected for the synthesis. Finally, the [Al]-SBA-15(1) material, obtained by the pH-adjusting method, presented the lowest amount of Al (Si/Al ratio= 20.6). Each preparation procedure was repeated three times; the samples produced were studied by ICP-MS analysis. The reproducibility of the

obtained data (not reported for the sake of brevity, please find more information on the annex) indicated that the variation in Al content in [Al]-SBA-15 samples is related to the adopted preparation methodology.

The X-ray diffraction patterns of calcined SBA-15 and [Al]-SBA-15 samples are reported in Figure 1.

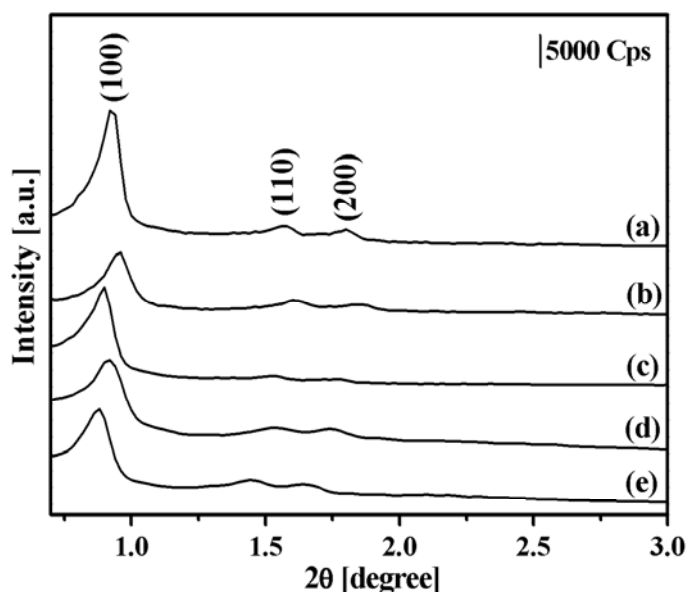


Figure 1. X-ray diffraction pattern of pure siliceous, calcined SBA-15 (a), [Al]-SBA-15(P) (b), [Al]-SBA-15(1) (c), [Al]-SBA-15(2) (d), [Al]-SBA-15(3) (e).

Although the position of the diffraction peaks slightly change from sample to sample, all [Al]-SBA-15 materials exhibit three well-resolved peaks related to (100), (110), (200) planes indicating that all materials are characterized by a $p6mm$ hexagonal symmetry, typical of pure silica SBA-15 mesoporous structure (Figure 1a).⁴ The obtained data are in agreement with those reported in the original papers,^{6,7} with the exception of [Al]-SBA-15(3) (Figure 1c), that is characterized by higher structural order with respect to the sample

reported in the literature,⁷ in which the peaks related to (110) and (200) planes were not present. As found by XRD results, the mesoporous SBA-15 structure is slightly affected by the post-synthesis alumination treatment and subsequent calcination procedure (Figure 1b).

Specific surface area and porosity properties of [Al]-SBA-15 samples were investigated by N₂ physisorption (Figure 2A and B), and the pore size distribution was calculated by applying cylindrical pore NLDFT method in the desorption branch (Figure 2A' and B'); the porosity characteristics are reported in Table 1.

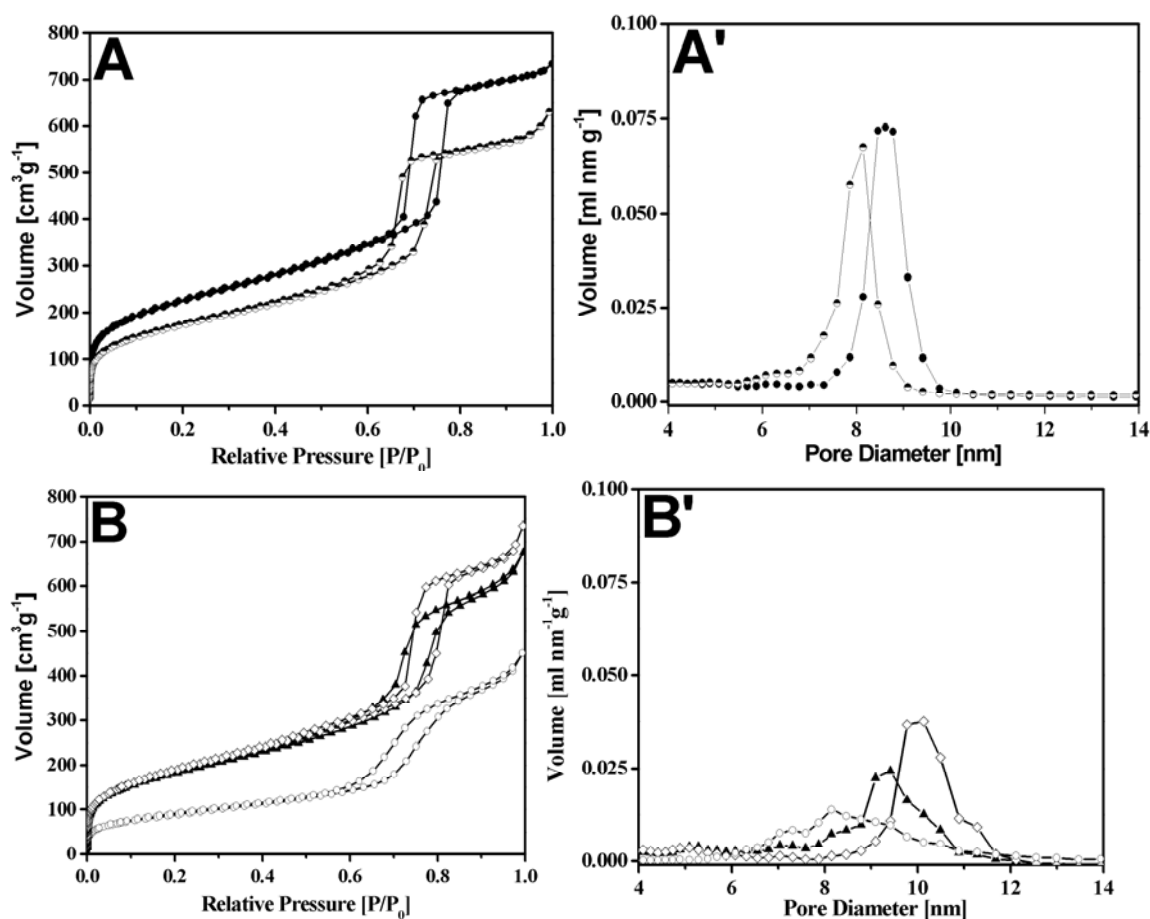


Figure 2. N₂ physisorption isotherms (A and B) and pore size distribution determined by NLDFT (A' and B') of pure silica SBA-15 (●), [Al]-SBA-15(P) (◐), [Al]-SBA-15(1) (○), [Al]-SBA-15(2) (▲), [Al]-SBA-15(3) (◇).

Table 1. Chemical composition and porosity properties of SBA-15 and [Al]-SBA-15 samples.

Sample	Si/Al ratio ^a	$S_{\text{BET}}^b / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{Microp}}^c / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{BET}} / S_{\text{Microp}}$	$V_P^d / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{P-\text{Microp}}^c / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	D_P^d / nm	h^e / nm
SBA-15	-	815	188	4.3	1.08	0.075	8.5	5.8
[Al]-SBA-15(P)	16.2	633	104	6.1	1.02	0.038	8.2	5.5
[Al]-SBA-15(1)	20.6	525	52	10.1	0.63	0.018	8.1	6.6
[Al]-SBA-15(2)	14.6	662	107	6.2	0.96	0.039	9.4	4.8
[Al]-SBA-15(3)	13.2	691	102	6.8	1.03	0.036	10.1	4.7

^a Si/Al ratio determined by ICP-MS analysis. The ratio used in the gel was 15 for all samples; ^b Brunauer-Emmett-Teller specific surface area; ^c Micropore surface area and volume by the t-plot method; ^d Calculated by NLDFT method from the desorption branch; ^e Wall thickness by a_0 - D_P (a_0 calculated as reported elsewhere¹).

For all samples, the adsorption branch of the isotherms is characterized by three important steps: (i) the formation of the nitrogen monolayer and filling of the micropores at $P/P_0 < 0.1$; (ii) the capillary condensation on the mesopores at $0.6 < P/P_0 < 0.8$; and (iii) the adsorption in non-structural pores formed on the materials particle interstices at $P/P_0 > 0.9$. All samples displayed Type-IV isotherms, typical for mesoporous molecular sieves.¹³ All the isotherms present H1 Hysteresis loop, indicative of well defined cylindrical pores.¹³

Table 1 shows that pure SBA-15 silica displayed a total specific surface area of $815 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ ($188 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ are due to microporosity); total and microporous pore volumes are 1.08 and $0.075 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectively. The post-synthesis alumination ([Al]-SBA-15(P)) led to a reduction of both total and microporous specific surface area (633 and $104 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, respectively) and pore volume (1.02 and $0.038 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectively). This phenomenon should be associated to the extra treatment carried out for the preparation of [Al]-SBA-15(P).

The [Al]-SBA-15(1) sample, synthesized by the pH-adjusting method, displayed pore diameters similar to that of [Al]-SB-15(P), lower specific and microporous surface area (525 and $52 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, respectively) and pore volume (0.63 and $0.018 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectively).

However, this solid showed thicker walls (6.6 nm) with respect to the post-aluminated sample (5.5 nm). This data suggested that the preparation method, involving four days hydrothermal treatment, led to the production of a more condensed structure with respect to the previous case.

[Al]-SBA-15(2) and [Al]-SBA-15(3) samples presented similar wall thicknesses (4.8 and 4.7 nm, respectively), total and microporous specific surface areas and pore volumes as [Al]-SBA-15(P), whereas the pore diameters are larger (9.4 and 10.1 nm, respectively). The similarity on the textural properties of samples prepared by using pre-hydrolysis methods indicates that the silica condensation catalyst (NH_4F , used for [Al]-SBA-15(2) preparation) does not significantly influence the porosity features of the final sample.

The state of aluminum in the [Al]-SBA-15 materials was investigated by ^{27}Al MAS NMR before and after calcination procedure and the obtained results are displayed in Figure 3A and B, respectively.

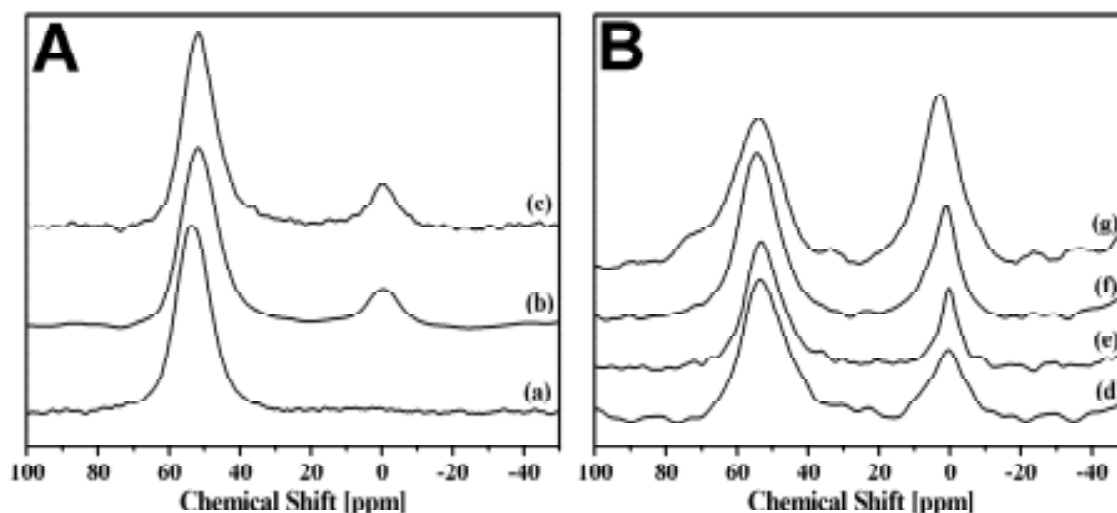


Figure 3. (A) ^{27}Al MAS NMR of as-synthesized (a) [Al]-SBA-15(1), (b) [Al]-SBA-15(2) and (c) [Al]-SBA-15(3); (B) ^{27}Al MAS NMR of calcined (d) [Al]-SBA-15(1), (e) [Al]-SBA-15(2), (f) [Al]-SBA-15(3) and (g) [Al]-SBA-15(P).

The ^{27}Al MAS-NMR spectra of as-synthesized samples (Figure 3A) are characterized by the presence of an intense resonance peak at around 50 ppm that is due to tetrahedrally coordinated aluminum ions,¹⁴ thus indicating that the direct synthesis procedure allowed the incorporation of aluminum ions into the silica framework (Figure 3A, a). In addition, the ^{27}Al MAS-NMR spectra of the [Al]-SBA-15(2) and [Al]-SBA-15(3) (Figure 3A, b-c) samples are characterized by the presence of an additional band at ca. 0 ppm that can be associated to aluminum in octahedral coordination (Figure 3A, b-c), almost absent for [Al]-SBA-15(1) (Figure 3A, a). This aluminum specie is usually attributed to the presence of extra-framework aluminum; however, they can also be associated to partially extra-framework species that may coordinate water molecules when the sample is exposed to air moisture, as already observed for zeolites.¹⁵ The relative amount of octahedral Al species appeared slightly lower in the case of [Al]-SBA-15(2) than for [Al]-SBA-15(3) sample, as indicated by the ratio between the areas of the resonance peaks related to tetrahedral and octahedral aluminum ($\text{Area}_{50\text{ppm}}/\text{Area}_{0\text{ppm}}$). Indeed, the estimated values are 4.5 for [Al]-SBA-15(2) and 3.9 for [Al]-SBA-15(3).

The calcination procedure leads to samples with significant increase of octahedral aluminum species, as witnessed by the significant increase of the resonance peak at ca. 0 ppm (Figure 3B) with respect to non-calcined samples. It should be also taken into account that the calcination procedure liberates the pores from the organics and then the aluminum sites are available to bind water molecules and to increase their coordination. Nevertheless, samples prepared in conditions that accelerate the silica condensation ([Al]-SBA-15(1) and [Al]-SBA-15(2)) contain a higher relative amount of tetrahedral Al species probably because the adopted synthesis conditions favor the aluminum introduction in tetrahedral environment.

The [Al]-SBA-15(P) displayed almost the same amount of tetrahedral and octahedral aluminum species and, in addition, its resonance peak at *ca.* 50 ppm is broad and accompanied by an evident shoulder at *ca.* 75 ppm, suggesting a heterogeneous distribution of aluminum ions in tetrahedral coordination, as also expected by the adopted synthesis procedure.

FTIR Studies of the [Al]-SBA-15 Acidity

The nature and distribution of hydroxyl species in [Al]-SBA-15 materials was studied by FTIR spectroscopy and compared with pure silica SBA-15 (Figure 4 A and B).

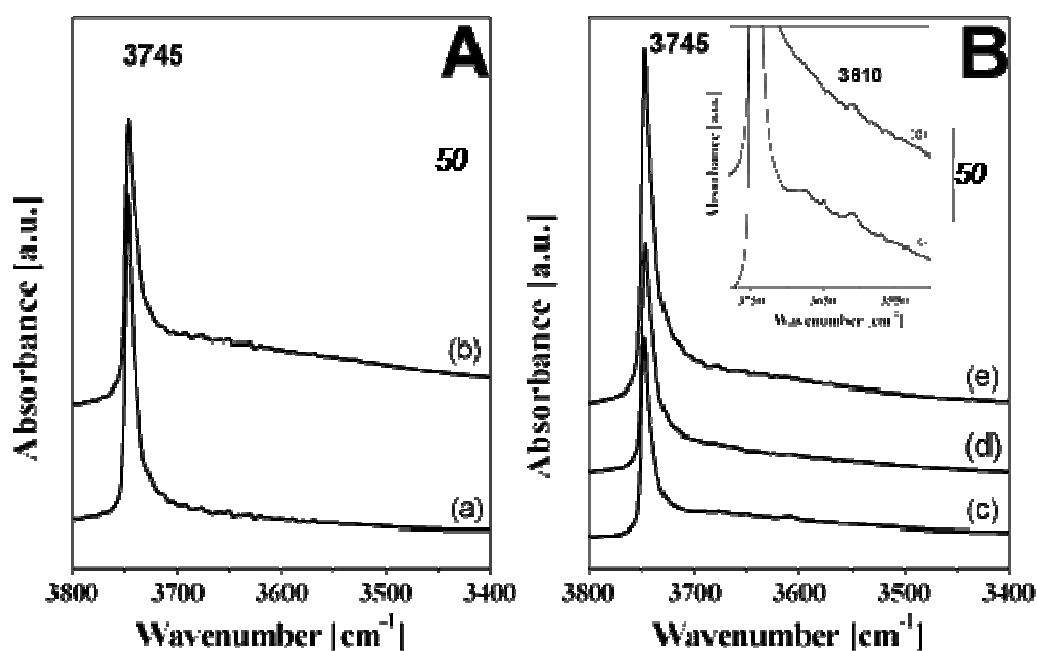


Figure 4. FTIR spectra in the 3800-3400 cm⁻¹ region of pure silica SBA-15 (a) and [Al]-SBA-15(P)(b) (frame A), [Al]-SBA-15(1) (c), [Al]-SBA-15(2) (d) and [Al]-SBA-15(3) (e) (Frame B) pre-treated in vacuum at 400° for 2h. Inset: exploded view of the IR spectra of [Al]-SBA-15(1) and [Al]-SBA-15(2) samples.

The IR spectrum of pure silica SBA-15 (Figure 4A, curve a) is dominated by an intense band at 3745 cm^{-1} with a slightly asymmetric tail towards low frequency side. As reported in the literature, the band at 3745 cm^{-1} is associated to the OH stretching vibration of isolated silanol groups^{10,16}, whereas the component at low frequency (*ca.* 3735 cm^{-1}) is assigned to weakly perturbed Si-OH sites,¹⁷ probably located inside micropores of SBA-15 structure (*vide infra*). A broad and weak absorption in the $3700\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ range due to the presence of H-bonded vicinal Si-OH groups is also found: these hydroxyls are probably grouped in chains or nests, likely similar to those observed in defective silicalites.¹⁸ This broad band appeared more pronounced in Al-containing samples because of the presence of hydroxyls in partially extra-framework aluminium species, which are very common in both defective zeolites¹⁷, mesoporous and layered alumino-silicas^{10,16} and synthetic clays¹⁹. These Al-OH species normally absorb at *ca.* $3700\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$, and are strongly overlapped to the band of H-bonded silanols, and for this reason they are not easily detectable: only upon CO adsorption these groups can be monitored (*vide infra*). In addition, a weak absorption at *ca.* 3610 cm^{-1} was also observed for [Al]-SBA-15(1) and [Al]-SBA-15(2) (Figure 4B, inset). This band is related to the OH stretching vibration of zeolite-type Si-OH-Al groups of the mesoporous aluminosilicate.¹⁰

The comparison of the intensity of the IR bands in the $3745\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ allows to have an estimation of the relative amount of silanol species in [Al]-SBA-15 samples. As indicated by IR results, post-synthesis alumination treatment results in a significant decrease of isolated silanol species (as witnessed by the reduced intensity of the 3745 cm^{-1} band, see Figure 4A) accompanied by the formation of Al-OH species and H-bonded silanols (indicated by the presence of the broad band at $3700\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ in [Al]-SBA-15 (P), Figure 4A). These data suggested that the post-synthesis alumination leads to a modification of the

population of surface silanol groups of SBA-15 parent sample, as already reported in the literature.²⁰

Depending on the method adopted for their synthesis, the one-pot aluminated samples are characterized by different amount of silanol groups. From IR spectra (Figure 4B) it can be derived that [Al]-SBA-15(1) and [Al]-SBA-15(2) samples contain a similar amount of surface SiOH species, whereas a higher amount of isolated silanols is observed for [Al]-SBA-15(3). The lower amount of silanol groups in [Al]-SBA-15(2) with respect to for [Al]-SBA-15(3) should be due to the use of NH_4F as condensation catalyst, that is known to diminish the amount of framework defects.^{21,22} Finally, the low amount of silanol species in [Al]-SBA-15(1) sample should be explained on the basis of the synthesis conditions involving a hydrothermal treatment at neutral pH, that is known to promote silanol condensation.²³

The relative strength of the Brønsted acid sites was determined by CO adsorption at 100 K.^{9,10} The use of CO, a probe molecule of very weak basicity, is helpful in distinguishing surface hydroxyls with different acidity. This approach is largely used for the determination of distribution and strength of hydroxyls in acid solids.²⁴ The FTIR spectra of CO adsorbed at 100 K on pure SBA-15 and [Al]-SBA-15(P) samples are reported in Figure 5.

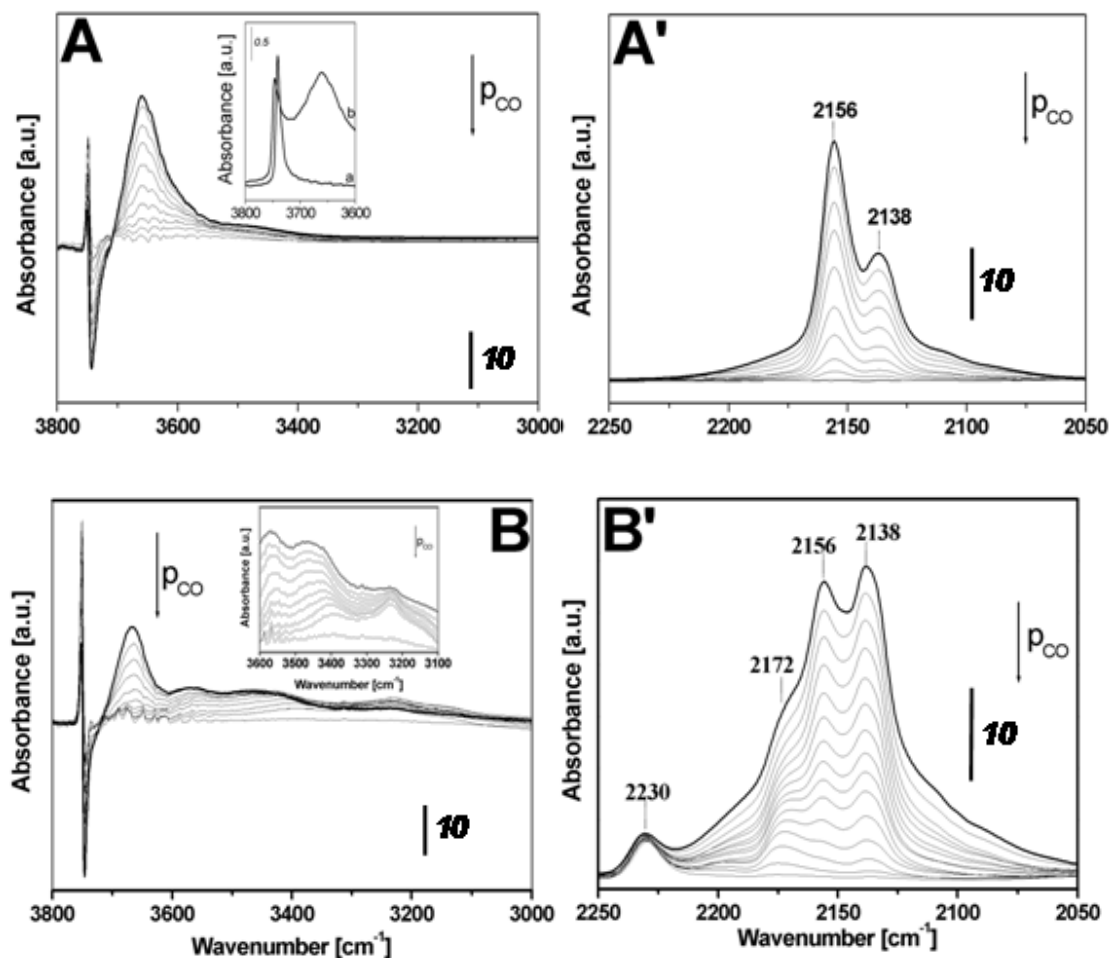


Figure 5. FTIR spectra of CO adsorbed at 100 K (maximum pressure 64 mbar) on pure silica SBA-15 (Frames A, A') and [Al]-SBA-15(P) (Frames B, B'); before the adsorption, all samples were outgassed at 673 K for 2 h. Inset of Figure 5B reports an exploded view of the FTIR spectra collected after admission of CO on [Al]-SBA-15(P) sample. Spectra are reported after subtraction of the spectrum of bare sample, (before CO interaction) used as a background. In the inset of Figure 5A the direct spectra in the 3800–3600 cm⁻¹ range for SBA-15 before (curve a) and after (curve b) interaction with 64 mbar CO at 100K are reported. The arrows indicate decreasing CO pressure.

In the case of pure SBA-15, admission of CO at low temperature results in a slight shift toward high frequency of the band at 3745 cm⁻¹, that appears also decreased in intensity and a parallel formation of a new absorption at *ca.* 3660 cm⁻¹ (see inset Figure

5A). In the difference spectra reported in Figure 5A the modification of the 3745 cm^{-1} band position is responsible of the formation of two symmetric and sharp bands with positive and negative components in the $3770\text{-}3730\text{ cm}^{-1}$ range. The negative band is slightly asymmetric toward low frequency side, due to the partial erosion of the band at *ca.* 3735 cm^{-1} in the original spectra. This behavior suggested that upon CO interaction this latter specie is mainly converted into a band at 3660 cm^{-1} , due to the OH stretching of hydrogen-bonded $\text{Si-O-H}\cdots\text{CO}$ adducts probably formed with silanols mainly located in the micropores of SBA-15 structure ($\Delta\nu_{\text{OH}}$ of around 80 cm^{-1} , similar to that found for amorphous silica²⁵).

Two main bands located at 2156 and 2138 cm^{-1} dominates the spectra in the ν_{CO} stretching region (Figure 5A'). The absorption at 2156 cm^{-1} is associated to the stretching frequency of CO hydrogen-bonded to Si-OH species. The slightly higher stretching frequency with respect to that of gaseous CO and its rapid depletion by decreasing CO pressure, indicates that only very weak adducts are formed between Si-OH groups and the probe molecule. The 2138 cm^{-1} band is due to liquid-like CO condensed in the pores of SBA-15 structure.²⁶ By decreasing the CO pressure, the 3660 cm^{-1} band progressively decreases, and it is converted into the original at 3675 cm^{-1} (Figure 5, A), along with a decrease of the bands in the CO stretching region.

Beside a slight decreasing of the band at 3735 cm^{-1} , CO adsorption on [Al]-SBA-15(P) sample (Figure 5, frames B-B') leads to an erosion of the absorptions in the $3700\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ stretching region discussed above, and in the formation of different bands located at 3470 , 3435 and 3230 cm^{-1} . The appearance of these bands, not observed in the case of pure silica SBA-15, suggests that the post-synthesis alumination treatment leads to the formation of Al-OH groups able to interact with CO. The complexity of the collected spectra is probably

due to the presence of different families of Brønsted acid sites, characterized by different strength. The bands at 3470 and 3435 cm^{-1} suggest the presence of surface Al-OH groups with medium Brønsted acidity while the band at 3230 cm^{-1} indicates the presence of strong Brønsted acid sites.¹⁰ The different acid character of these three families of surface OH groups can only be derived on the basis of the different behavior of the bands at 3470, 3435 and 3230 cm^{-1} at different CO pressure (Figure 5B, inset). In fact, by decreasing CO pressure the 3470 cm^{-1} band is rapidly eroded, whereas the band at 3435 and in particular the one at 3230 cm^{-1} appear more stable. The shift associated to the bands originated after CO interaction for [Al]-SBA-15(P) sample cannot be determined with precision because the bands originating these absorptions are hidden in the broad band at 3700-3400 cm^{-1} . Nevertheless, in analogy to what observed for layered aluminosilicates such as clays and magadiite^{19,27}, bands in the 3470-3400 cm^{-1} range upon CO interaction should be tentatively assigned to the presence of extra-framework Al-OH species, originally absorbing in the 3700-3650 cm^{-1} range ($\Delta\nu_{\text{OH}} = 200\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$).

Similarly to pure silica SBA-15, the spectrum of adsorbed CO in the ν_{CO} stretching region appears dominated by two bands at 2156 and 2138 cm^{-1} , due to CO interacting with Si-OH groups and to liquid-like CO condensed in the pores of silica structure, respectively. In addition, in the spectra of [Al]-SBA-15(P), a band at *ca.* 2172 cm^{-1} can be observed. By progressive decreasing CO pressure the latter band appears more evident, witnessing the higher stability of these species with respect to CO interacting with Si-OH groups. These data support the fact that by adding aluminum by post-synthesis approach, sites with medium to strong acidity are introduced in the silica framework. The presence of these sites was also observed in the case of [Al]-SBA-16 material.²⁶ An additional band at 2230 cm^{-1} , which is assigned to extra-framework aluminum oxide,²⁸ can be observed in the [Al]-SBA-

15(P) sample and indicates that the synthesis procedure does not allow introducing all aluminum ions in the silica framework. These are typically Lewis acid sites, discussed later on the part of pyridine adsorption.

Figure 6 shows the IR spectra collected upon CO admission at 100 K on [Al]-SBA-15 materials prepared by direct synthesis methods.

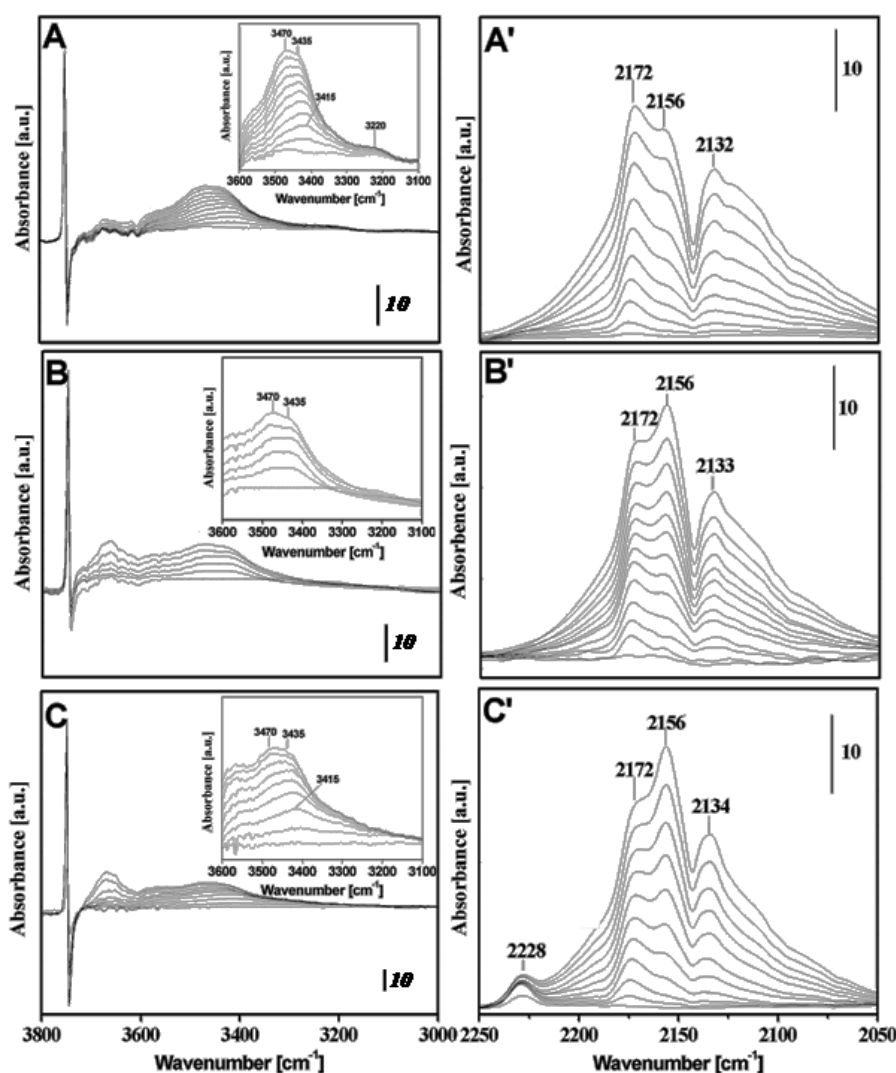


Figure 6. FTIR spectra of CO adsorbed at 100 K (maximum pressure 64 mbar) on [Al]-SBA-15(1) (Frames A, A'), [Al]-SBA-15(2) (Frames B, B') and [Al]-SBA-15(3) (Frames C, C'). Before the adsorption samples were outgassed at 673 K for 2 h. Spectra are reported after subtraction of the spectrum of bare sample (before CO interaction), used as a background. Insets reports an enlarged view of the spectra in the 3600-3100 cm^{-1} . The arrows indicate decreasing CO pressure.

As a general feature, adsorption of CO at low temperature on the [Al]-SBA-15 samples prepared by different synthesis procedures results in a modification of surface OH stretching bands and the simultaneous formation of a broad absorption in the 3700-3000 cm^{-1} range (frames A, B and C) (Figure 6). The intensity of the band due to Si-OH groups interacting with CO increases on passing from [Al]-SBA-15(1) to [Al]-SBA-15(2), in agreement with the increase of surface associated to micropores of SBA-15 samples (passing from 52 m^2/g for [Al]-SBA-15-1 sample to 107 m^2/g for [Al]-SBA-15-2). This support the hypothesis that the new band formed upon CO interaction is mainly due to SiOH species located in SBA-15 micropores.

For these samples, CO adsorption results in the formation of a broad band between 3600 and 3200 cm^{-1} (Figure 6). In the case of [Al]-SBA-15(1) (Figure 6A) two main bands at ca. 3470 and 3435 cm^{-1} , along with a weaker absorption at ca. 3220 cm^{-1} , are found and they are attributed to surface acid sites produced by the aluminum insertion in the silica structure. As already discussed for [Al]-SBA-15(P) (see above) the bands at 3470 and 3435 cm^{-1} are due to surface Al-OH groups with medium Brønsted acidity while the band at 3220 cm^{-1} indicates the presence of strong Brønsted acid sites, thus indicating that also [Al]-SBA-15(1) sample contains sites with different acid strength. On the basis of the $\Delta\nu_{\text{OH}}$ shift it has to be pointed out that this sample contains a family of Brønsted acid sites ($\Delta\nu_{\text{OH}} = 400 \text{ cm}^{-1}$ if calculated with respect to the original band of Si(OH)Al species at ca. 3610 cm^{-1} , clearly visible in the IR spectrum of bare [Al]-SBA-15(1) sample, Figure 4B) whose acidity is comparable to that found in acid zeolites, such as H-ZSM-5, H-Mor, MCM-22 and HY ($\Delta\nu_{\text{OH}}$ between 320 and 390 cm^{-1}).²⁹ The other families of Brønsted acid sites of [Al]-SBA-

15 are weaker than those found in zeolites and comparable to those of the [Al]-MCM-41,^{9,10,24} [Al]-MCM-48,^{9,10,24} sulfated silica and Al₂O₃/SiO₂.²⁹

Though with different relative intensity, the three bands at 3470 and 3435 cm⁻¹ are also observed in the [Al]-SBA-15(2) and [Al]-SBA-15(3) samples (Figure 6, frames B and C). This is an indication that the adopted procedures lead to the formation of materials displaying a different distribution of Al-OH and Si-O(H)-Al groups with variable Brønsted acidity.

Similarly to that observed for [Al]-SBA-15(P), in the 2250-2050 cm⁻¹ range, all [Al]-SBA-15 samples exhibit bands at 2172 (due to CO interacting with surface acid centers generated by the presence of aluminum), 2156 (associated to CO interacting with silanol groups) and 2133 cm⁻¹ (related to liquid-like CO condensed in the SBA-15 pores). From the direct synthesis methods, only the [Al]-SBA-15(3) prepared by pre-hydrolysis method presents the band at 2228 cm⁻¹ due to CO polarized on extra-framework Al³⁺ species.³⁰

In a general way, from the experiment of CO adsorption at 100 K it was observed that all [Al]-SBA-15 samples have predominantly medium Brønsted acid families, as commonly observed for mesoporous aluminosilicates.²⁴ Moreover, the [Al]-SBA-15(1) and [Al]-SBA-15(P) present, in low amount, a family of strong Brønsted acid sites. Only for [Al]-SBA-15(3) and [Al]-SBA-15(P) the presence of extra-framework aluminum oxide was identified. Thus, the octahedral aluminum found on SS-²⁷Al-NMR (Figure 3) for [Al]-SBA-15(1) and [Al]-SBA-15(2) should be associated to partially extra-framework species that may coordinate water molecules when the sample is exposed to air moisture.

FTIR spectroscopy of adsorbed ammonia and pyridine were used to quantify the amount of Brønsted and Lewis acid sites in Al-SBA-15 samples.^{9,10} Figure 7 shows FTIR spectra obtained after NH₃ adsorption on Al-SBA-15 sample.

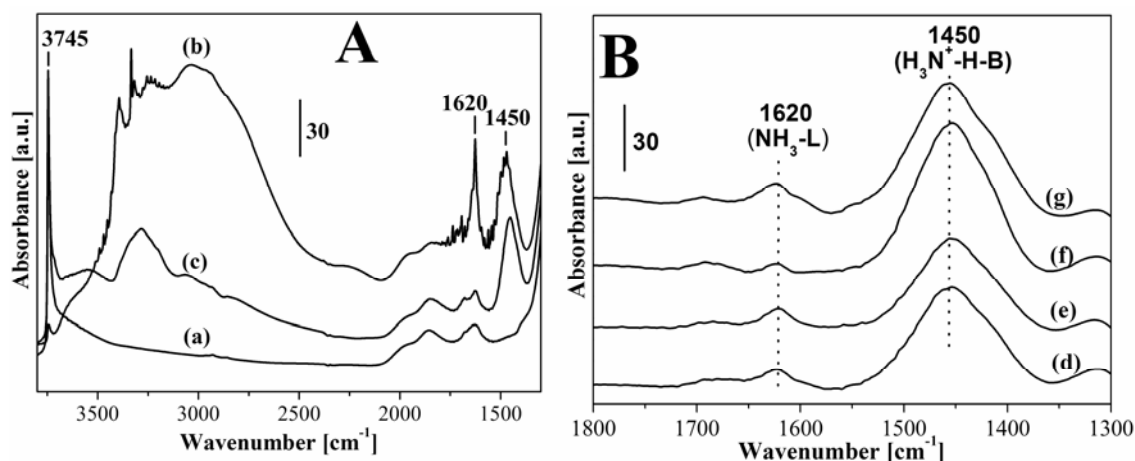


Figure 7. (A) FTIR spectra of [Al]-SBA-15(3) collected before NH₃ admission (a), after adsorption of 100 mbar NH₃ (b) and subsequent outgassing for 30 min at room temperature (c); (B) FTIR spectra of 100 mbar of NH₃ adsorbed for 30 min and then outgassed for 30 min at room temperature on [Al]-SBA-15(1) (d), [Al]-SBA-15(2) (e), [Al]-SBA-15(3) (f) and [Al]-SBA-15(P) (g). Spectra are reported after subtracting the spectrum of the corresponding sample collected before NH₃ adsorption.

The admission of 100 mbar of NH₃ on [Al]-SBA-15 sample (Figure 7A, curve b) leads to a strong decrease of the intensity of the band at 3745 cm⁻¹ and a parallel formation of complex and broad bands in the range 3500-2500 cm⁻¹, accompanied by narrower bands located at 1620 and 1450 cm⁻¹.

In particular, three regions can be distinguished:^{31,32}

a) 3500-2500 cm⁻¹ range where absorb the stretching modes of: i) adsorbed NH₃ and NH₄⁺ (3450-3100 cm⁻¹); ii) silanols hydrogen bonded to NH₃ (*ca.* 3000 cm⁻¹) and iii) NH₃ moieties of N₂H₇⁺ complexes (*ca.* 2800 cm⁻¹);

b) 2250-1750 cm^{-1} range in which absorptions of linear $\text{[(NH}\cdots\text{N)]}$ of N_2H_7^+ , superimposed to the combination bands of bending modes and frustrated rotations of ammonium ions are present;

c) 1700-1400 cm^{-1} range in which the asymmetric bending modes of the NH_3 molecules interacting with both Lewis acid centers and silanols (1650-1600 cm^{-1}) and the bending modes of the ammonium ions (bands in 1550-1350 cm^{-1} range) fall.

After outgassing ammonia at room temperature (Figure 7A, curve c) the band at 3745 cm^{-1} is partially restored, indicating that Si-OH species very weakly interact with ammonia molecules. In parallel, the evacuation procedure leads to a strong decrease of complex bands in the 3500-2500 cm^{-1} region, which are mainly due to silanols H-bonded to NH_3 and to N_2H_7^+ complexes. In a parallel way, the band at 1640 cm^{-1} , due to the bending mode of ammonia interacting with both Lewis acid centers and silanols, appears strongly depleted.

Finally, bands at 3450-3100 and 1450 cm^{-1} , mainly due to NH_4^+ bond to framework oxygen atoms, are almost unaffected upon outgassing at room temperature, probably due to the stabilization of ammonium ions by the structural negative charges on [Al]-SBA-15.

The IR spectra collected upon admission of 100 mbar of NH_3 and subsequent outgassing at room temperature on all aluminum containing mesoporous samples are reported in Figure 7B after subtraction of the spectrum of the bare sample (*i.e.* collected before ammonia interaction). As a general feature, bands at 1620 (related to the bending mode of molecular ammonia interacting with Lewis acid sites) and 1450 cm^{-1} (due to the asymmetric bending modes of ammonium ions) can be observed in the spectra of all samples. Weaker bands at *ca.* 1690 cm^{-1} , due to the symmetric bending mode of NH_4^+ can be also seen. The overall integrated intensity of the bands related to ammonium ions at

1450 cm^{-1} are similar in the case of [Al]-SBA-15(3) and [Al]-SBA-15(P) samples (Figure 7B, curves f and g), thus indicating that both samples show a similar amount of surface acid sites able to produce NH_4^+ species after interaction with ammonia. Conversely, [Al]-SBA-15(1) and [Al]-SBA-15(2) samples display a lower amount of surface Brønsted acid sites with respect to the previous samples, as suggested by the lower intensity of the 1450 cm^{-1} band (Figure 7B, curves d and e), suggesting a different acid sites distribution in these samples. The intensity of the band at 1620 cm^{-1} , due to molecular ammonia interacting with surface Lewis acid sites, deserves some additional comments. This is a very weak and broad band that appears in the same range of silica structural bands (i.e. combination and/or overtones), thus the use of this band for quantification may lead to high errors.

The experiment of pyridine adsorption is shown in Figure 8A. The admission of 25 mbar of pyridine on [Al]-SBA-15 sample (Figure 8A, curve b) leads to a strong decrease of the intensity of the band at 3745 cm^{-1} indicating that the silanol groups interact with the basic probe molecule.

In particular, two regions can be distinguished:

a) 3500-2400 cm^{-1} range where absorb: i) OH stretching of silanols hydrogen bonded to pyridine (broad and intense band at 3400-2500 cm^{-1}); ii) CH stretching vibrations of pyridine and pyridinium aromatic ring (narrower and less intense band at 3100-2900 cm^{-1}).

b) 1650-1400 cm^{-1} range where vibrations of pyridine molecules interacting with both Lewis acid centers and silanols, occur. All samples exhibited bands due to pyridine hydrogen bonded to silanols (1445 and 1596 cm^{-1}), pyridine adsorbed on strong Lewis (1623 and 1455 cm^{-1}), pyridine adsorbed on weak Lewis at 1575 cm^{-1} and pyridinium ring vibrations (1545 and 1639 cm^{-1}), due to the proton transfer from Brønsted acid sites to

pyridine. A band at 1492 cm^{-1} which can be assigned to pyridine associated with both Brønsted and Lewis sites, is also found.^{33,34}

After outgassing pyridine at room temperature (Figure 8A, curves c) the complex bands in the $3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ region almost disappear, while the band of silanols at 3745 cm^{-1} is partially restored, because of the weak perturbation of the Si-OH species. In a parallel way, the bands of pyridine adsorbed on silanols between 1700 and 1300 cm^{-1} decrease in intensity.

The IR spectra collected upon admission of 25 mbar of pyridine and subsequent outgassing at room temperature on the aluminum containing mesoporous samples are reported in Figure 8B after subtraction of the spectrum of the bare sample (*i.e.* collected before pyridine interaction). As a general feature, the relative intensities of the bands related to both, protonated probe molecule (1545 cm^{-1}) and pyridine interacting with Lewis acid sites (1455 cm^{-1} , this band must be deconvoluted from the structural band at 1390 cm^{-1}) are similar in the case of [Al]-SBA-15(3) and [Al]-SBA-15(P) samples (Figure 8B, curves g and h), thus indicating that both samples show a similar amount of surface acid sites. Conversely, [Al]-SBA-15(1) and [Al]-SBA-15(2) samples display less intense bands with respect to the previous samples, but similar between them (Figure 8B, curves e and f).

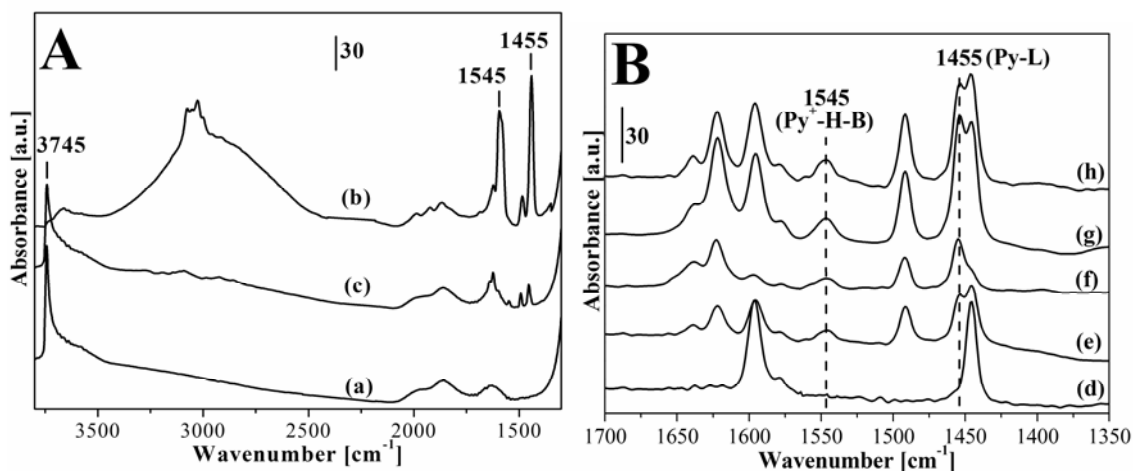


Figure 8. (A) (A) FTIR spectra of [Al]-SBA-15(3) collected before pyridine contact (a), after adsorption of 25 mbar pyridine (b) and subsequent outgassing for 30 min (c); (B) FTIR spectra of 25 mbar of pyridine adsorbed for 30 min and then outgassed at room temperature for 30 min on SBA-15 (d), [Al]-SBA-15(1) (e), [Al]-SBA-15(2) (f), [Al]-SBA-15(3) (g) and [Al]-SBA-15(P) (h). Spectra are reported after subtracting the spectrum of the corresponding sample collected before pyridine adsorption.

The relative amount of Lewis and Brønsted acid sites can be calculated, for both ammonia and pyridine experiments, using the respective extinction coefficient. For ammonia the extinction coefficient for the bands at 1620 and 1450 cm^{-1} are 0.026 (NH_3L) and 0.11 $\text{cm} \mu\text{mol}^{-1}$ (NH_4^+) respectively.^{9,10} For pyridine the extinction coefficient for the bands at 1455 and 1545 cm^{-1} are, respectively, 2.22 (PyL) and 1.67 $\text{cm} \mu\text{mol}^{-1}$ (PyH⁺).³⁵ The quantification of surface acid sites and Si/Al ratios are shown in Table 2.

Table 2. Quantification of the surface acid sites by ammonia and pyridine adsorption.

Samples	Max. Sites ^a [$\mu\text{mol g}^{-1}$]	Ammonia adsorption		Pyridine Adsorption	
		Brønsted ^b [$\mu\text{mol g}^{-1}$]	Lewis ^b [$\mu\text{mol g}^{-1}$]	Brønsted ^c [$\mu\text{mol g}^{-1}$]	Lewis ^c [$\mu\text{mol g}^{-1}$]
SBA-15	0	0	0	0	0
[Al]-SBA-15(1)	772	419	181	68	120
[Al]-SBA-15(2)	1066	381	178	64	124
[Al]-SBA-15(3)	1171	622	148	128	289
[Al]-SBA-15(P)	969	619	223	143	225

^aCalculated from ICP-MS at Table 1; ^bConcentration of acid sites calculated by the equation $C = \frac{Ia}{\varepsilon m}$, where I = intensity of the absorbance peak, a = area of the pellet, ε = extinction coefficient and m = weight of the pellet; ^cConcentration of acid sites calculated by the equation $C = \frac{Aa}{\varepsilon m}$, where A = area of the absorbance peak, a = area of the pellet, ε = extinction coefficient and m = weight of the pellet;

The quantification using the extinction coefficient indicates a significant difference (Table 2) between the results obtained by ammonia and pyridine adsorption. This difference is more pronounced for the Brønsted acid sites that can be 4 to 6 times higher (depending on the sample) for ammonia adsorption. Datka and co-workers¹⁰ reported that while acid sites quantification using ammonia and pyridine lead to very similar results for zeolites, for mesoporous aluminosilicas they differ significantly. Zeolites are characterized by medium and strong Brønsted acidity while mesoporous aluminosilicas display mainly medium and weak Brønsted acidity. Thus, pyridine, that is a weaker base than ammonia (pK_a for ammonium ion and pyridinium ion are 9.25 and 5.2, respectively)³⁶ cannot deprotonate the weaker sites present in this family of materials, underestimating the amount of Brønsted acid sites. So, the quantification of Brønsted acid sites using ammonia can provide more reliable values of the total amount of sites, while pyridine can be used to quantify only the strongest ones.

Regarding the Lewis acid sites quantification, the band at 1620 cm^{-1} due to molecular ammonia interacting with surface Lewis acid sites, as said above, is very weak and broad and appears in the same range of a silica structural band (Figure 5A),³⁷ therefore the Lewis acid sites quantification using pyridine as probe molecule should be more reliable. The Lewis acidity found in the materials deserves some additional comment. It can be indeed generated by the presence of extra-framework aluminum oxide or from partially-extraframework aluminum. The latter type is formed when the aluminum is not coordinated to the framework in a tetrahedral environment. These species form two or three bonds with the silica net and when hydrated they assume an octahedral geometry. If the sample is dehydrated, as done before any adsorption experiment, the aluminum will lose the coordination water thus assuming a Lewis acidity character.

^{27}Al -NMR measurements (see Figure 3) and FTIR of CO adsorption at 100K indicated that the preparation methods of [Al]-SBA-15(1) and [Al]-SBA-15(2) allowed the insertion of a high amount of framework tetrahedral aluminum, and the formation of extra-framework metal oxide was limited. This is also confirmed by FTIR spectroscopy of absorbed NH_3 (used to quantify the amount of Brønsted acid sites) and pyridine (to estimate the amount of Lewis acid sites) (see Table 2). From data reported in Table 2, it is possible to conclude that [Al]-SBA-15(3) and [Al]-SBA-15(P) samples have the higher amount of total acid sites in relation to the other samples. The [Al]-SBA-15(2) is the sample with lower percentage of adsorbing sites generated by the presence of aluminum respect to the total amount of aluminum (quantified by ICP-MS, Table 1), only 47 %, against 70 % for [Al]-SBA-15(1), 78 % for [Al]-SBA-15(3) and 87 % for [Al]-SBA-15(P). Naturally, the latter sample has a larger percentage of adsorbing site because it is a post-synthesis material where the aluminum atoms should be essentially on the external surface.

Comparing the [Al]-SBA-15(2) and [Al]-SBA-15(3), it seems that the condensation catalyst (NH_4F), used for [Al]-SBA-15(2) synthesis, accelerates the solid formation facilitating the introduction of the aluminum ions into the silica walls. Indeed, as stated above, this sample possesses particularly thick walls (6.6 nm, see Table 1) and low microporosity, probably due to the prolonged hydrothermal treatment.

Conclusions

The [Al]-SBA-15 was successfully synthesized by the three direct synthesis described on literature and one post-synthesis procedure. The materials presented similar surface area and pore volume, except for the [Al]-SBA-15(1) that displayed lower values. Otherwise the pore diameter were different for the samples, following the order [Al]-SBA-15(P) $\approx$ [Al]-SBA-15(1) < [Al]-SBA-15(2) < [Al]-SBA-15(3). The experimental Si/Al molar ratio follows the order [Al]-SBA-15(3) < [Al]-SBA-15(2) < [Al]-SBA-15(P) < [Al]-SBA-15(1).

The surface acidity properties showed to be sensible to the synthesis procedure. The [Al]-SBA-15(2) and the [Al]-SBA-15(3) presented two families of Brønsted acid sites with medium strength. Beside the medium strength sites, the [Al]-SBA-15(1) and the [Al]-SBA-15(P) displayed also strong Brønsted acid sites, comparable with those found in zeolites. The [Al]-SBA-15(1) and the [Al]-SBA-15(2) presented similar amounts of Lewis and Brønsted acid sites, which were significantly lower than the amount found for [Al]-SBA-15(P) and [Al]-SBA-15(3).

Acknowledgement

Authors acknowledge financial support from the “Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo”, FAPESP and from the Piedmont Region (MICROCELL project).

JMRG thanks Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca for the PhD fellowship.

REFERENCES

- [1] Corma, A. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, 2, 63.
- [2] Kresge, C.; Leonowicz, M.; Roth, W.; Vartuli, J.; Beck, J.; *Nature* 359 (1992) 710-712.
Beck, J.; Vartuli, J.; Roth, W.; Leonowicz, M.; Kresge, C.; Schmitt, K.; Chu, C.; Olson, D.; Sheppard, E.; McCullen, S.; Higgins, J.; Schlenker, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- [3] Selvam, P.; Bhatia, S.K.; Sonwane, C.G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 3237.
- [4] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B.F.; Stucky G.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024.
- [5] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. *Science* **1998**, 279, 548.
- [6] Wu, S.; Han, Y.; Zou, Y.C.; Song, J.W.; Zhao, L.; Di, Y.; Liu, S.Z.; Xiao, F.S. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 486.
- [7] Li, Y.; Zhang, W.; Zhang, L.; Yang, Q.; Wei, Z.; Feng, Z.; Li, C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 9739.
- [8] Vinu, A.; Murugesan, V.; Boehlmann, W.; Hartmann, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 11496.
- [9] Weglarski, J.; Datka, J.; Heb, H.; Klinowskib, J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 5161.
- [10] Gora-Marek, K.; Derewinski, M.; Sarv, P.; Datka, J. *Catal. Today* **2005**, 101, 131.
- [11] Bisio, C.; Massiani, P.; Fajerwerg, K.; Sordelli, L.; Stievano, L.; Silva, E.R.; Coluccia, S.; Martra, G. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, 90, 175.
- [12] Luan, Z.H.; Fournier, J.A. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, 79, 235.

- [13] Lowell, S.; Shields, J.E.; Thomas, M.A.; Thommes, M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density; Particle Technology Series; Springer; Dordrecht, NE, 2006, pp 12-14, 37-46, 112-121.
- [14] Luan, Z.H.; Cheng, C.F.; Zhou, W.Z.; Klinowski, J. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 1018.
- [15] Bisio, C.; Martra, G.; Coluccia, S.; Massiani, P. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 10520.
- [16] Ghiotti, G.; Garrone, E.; Morterra, C.; Boccuzzi, F. *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 2863.
- [17] Holm, M.S.; Svelle, S.; Joensen, F.; Beato, P.; Christensen, C.C.; Bordiga, S.; BjØrgen, M. *Appl. Catal. A: General*, **2009**, 356, 23.
- [18] Zecchina, A.; Bordiga, S.; Spoto, G.; Marchese, L.; Petrini, G.; Leofanti, G.; Padovan, M. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 4985.
- [19] Bisio, C.; Gatti, G.; Boccaleri, E.; Marchese, L.; Bertinetti, L.; Coluccia, S. *Langmuir* **2008**, 24, 2808.
- [20] Taguchi, A.; Schüth, F. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, 77, 1.
- [21] Silva, F.H.P., Pastore, H.O. *Chem. Commun.* **1996**, 833.
- [22] Winkel, P.S.; Yang, P.; Margolese, D.I.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 303
- [23] Lin, P.; Mou, C.-Y. *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 927.
- [24] Hadjiivanov, K.I.; Vayssilov, G.N. *Adv. Catal.* **2002**, 47, 307.
- [25] Laughlin, R.B.; Joannopoulos, J. D. *Phys. Rev. B* **1977**, 16, 2942.
- [26] Gallo, J.M.R.; Bisio, C.; Marchese, L.; Pastore, H.O.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, 111, 632.
- [27] Superti, G.B.; Oliveira, E.C.; Pastore, H.O.; Bordo, A.; Bisio, C.; Marchese, L. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4300.
- [28] Katovic, A.; Giordano, G.; Bonelli, B.; Onida, B.; Garrone, E.; Lentz, P.; Nagy, J.B. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, 44-45, 275.
- [29] Hadjiivanov, K.I.; Vayssilov G.N. *Adv. Catal.* **2002**, 47, 307
- [30] Geobaldo, F.; Onida, B.; Rivolo, P.; Di Renzo, F.; Fajula, F.; Garrone, E. *Catal. Today* **2001**, 70, 107.

- [31] Zecchina, A.; Marchese, L.; Bordiga, S.; Paze, C.; Gianotti, E. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 10128.
- [32] Gianotti, E.; Dellarocca, V.; Marchese, L.; Martra, G.; Coluccia, S.; Maschmeyer, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 24, 6109.
- [33] Chakraborty, B.; Viswanathan, B. *Catal. Today* **1999**, 49, 253.
- [34] Ramirez, A.; Lopez, B. ; Sierra, L. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 9275.
- (35) Emeis, C.A. *J. Catal.* **1993**, 141, 347.
- (36) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Ed.; Lide, D.R., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2003; Section 8.
- (37) Bauer, F.; Ernst, H.; Decker, U.; Findeisen, M.; Glasel, H.J.; Langguth, H.; Hartmann, E.; Mehnert, R.; Peuker, C. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 2654.

J.M.R. Gallo, C. Bisio, L. Marchese, H.O. Pastore, Microporous and Mesoporous Materials, 111 (2008) 632.

Surface Acidity of Novel Mesostructured Silicas with Framework Aluminium Obtained by SBA-16 Related Synthesis

*Jean Marcel R. Gallo,^{a,b} Chiara Bisio,^b Leonardo Marchese,^{*b} and Heloise O. Pastore^{*a}*

^aGrupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas, Instituto de Química, UNICAMP, CP 6154, CEP 13084-862, Campinas-SP, Brazil;

^bDipartimento di Scienze e Tecnologie Avanzate and Centro Interdisciplinare Nano-SiSTeMI, Università del Piemonte Orientale “A. Avogadro”, Via Bellini 25G, I-15100 Alessandria, Italy.

Abstract. A novel SBA-16-related synthesis of mesostructured silica containing framework aluminum is here reported. This material was successfully synthesized using aluminum sulphate and the pH-adjusting method. The structural and porosity properties of this novel material were studied by X-ray diffraction and N₂ adsorption at 77 K. The Al insertion was determined by ²⁷Al-MAS-NMR and the acidity was monitored by infrared spectroscopy of CO adsorption at 100K.

Keywords: [Al]-SBA-16; pH-adjusting; acid sites; Mesostructured Silica; Direct synthesis; ²⁷Al-MAS-NMR; FTIR; CO adsorption.

Corresponding authors

Fax: +55-19-35213023; Tel: +55-19-35213095; E-mail: gpmmm@iqm.unicamp.br.
(Pastore HO)

Fax: +39-0131-360250; Tel: +39-0131-360262; E-mail: leonardo.marchese@mfn.unipmn.it
(Marchese L)

Introduction

MCM-41 and MCM-48 were considered for many years the most interesting ordered mesoporous materials for potential applications as adsorbents, catalysts and catalysts supports. However, these materials often present low thermostability, high template content and high template extraction cost, as the main problems which limit their effective commercial application.

Stucky and co-workers [1,2] have reported in 1998 the synthesis of a new class of mesoporous materials: SBA-15 and SBA-16. MCM-41 and SBA-15 have similar hexagonal mesopores organization whereas MCM-48 and SBA-16, despite a similar cubic symmetry, display different mesopores orientation. However, the SBA family presents larger pore diameters and wall thicknesses which would favorably contribute to a higher thermal and hydrothermal stability. Moreover, the structure directing agents of these materials (triblock polymers of the PEO-PPO-PEO type) are unexpensive, non-toxic, and biodegradable [1,2].

In spite of its interesting structure, SBA-16 has not been widely studied probably because of the difficult synthesis [3]. Sakamoto et al. [4] determined the SBA-16 structure by electron microscopy and suggested that SBA-16 presents an $Im-3m$ space group ($a = 13.3$ nm) with a 3D structure formed by spherical cavities arranged in a body-centred-cubic array. These cavities are connected through mesopores along the $[111]$ directions. The structural characteristics of SBA-16 make it an interesting material for catalysis applications [5] thus the insertion of a metal ions, such as aluminum, in the neutral silica framework is desired [5] The main problem of inserting aluminum into this material, however, is that the synthesis is carried out at pH lower than 1.0, in which aluminum ions are cationic aquo species rather than oxo species, that are able to be inserted into the silica framework [5].

Although the synthesis procedures to prepare SBA-15 and SBA-16 are very similar, the direct insertion of aluminum into SBA-16 structure is still unknown while for SBA-15 some methods are already reported in the literature [5-7]. This is probably due to the high dependence shown by the formation of the SBA-16 structure on the temperature of the synthesis and on the reagents concentration [1,2].

Experimental

In this study we adapted the pH-adjusting method proposed in the literature for direct synthesis of [Al]-SBA-15 [5], to prepare the mesostructured SBA-16-related aluminosilicate. In a 250 mL two-necked round-bottomed flask, 4 g of Pluronic F127 ($\text{PEO}_{106}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{106}$) and 125 mL of 2 mol L⁻¹ HCl solution were added and stirred for 15 h at room temperature. The clear solution obtained was heated up to 301-303 K and 8.5 g of TEOS were added. The mixture was stirred for 4 h and 0.888 g of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Si/Al = 15) were added followed by 20 h of stirring. The white dispersion was transferred to an autoclave for hydrothermal treatment at 353 K for 48 h. Then, the cold mixture was transferred to a becker and, under stirring, the pH was adjusted to 7.5 with concentrated ammonium hydroxide solution, followed by another 48 h period of hydrothermal treatment at the same temperature as before. Finally, the sample was filtered, washed with 3 L of distilled water and calcined at 823 K for 15 h under an oxygen flow. Purely siliceous SBA-16 was synthesized as reported earlier [1,2].

XRD spectra were obtained on a Thermo ARL X-ray diffractometer, operating with $\text{CuK}\alpha$ X-ray radiation (X-ray generator current and voltage set at 40 mA and 45 kV). Nuclear magnetic resonance of ^{27}Al with magic-angle spinning spectra was performed in a Bruker AC 300/P. The samples were spun at 4.0 kHz in a zirconia rotor with 1s intervals

between the pulses and using aluminum nitrate as reference. Nitrogen physisorption analysis at 77 K was done in a Quantachrome Autosorb-1-MP/TCD. FTIR analysis was carried out using a Bruker Equinox 55 spectrophotometer equipped with a pyroelectric detector (DTGS type); a resolution of 4 cm^{-1} was adopted. Pelletized SBA-16 and [Al]-SBA-16 were thermally treated under vacuum by heating from room temperature to 673 K at 10 Kmin^{-1} and leaving at this temperature for 2 h. Observations of the powders by transmission electron microscopy (TEM) were performed with a JEOL 3010-UHR with acceleration potential of 300 kV. Samples were ultrasonically dispersed in isopropanol and a drop of the suspension was deposited on a copper grid covered with a lacey carbon film.

Discussion

A typical X-ray diffratogram of SBA-16 is expected to present seven peaks at $2\theta < 3^\circ$, corresponding to an *Im-3m* cubic structure [1,2], however, many often just the first two peaks have been clearly detected [5,8-9]. The X-ray diffratograms of the calcined SBA-16 and the calcined mesostructured SBA-16-related aluminosilicate are shown in Figure 1. The calcined SBA-16 diffratogram (curve a) shows reflections at $2\theta = 0.88, 1.15$ and 1.21° (the latter two are overlapped) indexed as [110], [200] and [211]. The other four peaks are grouped at ca. $2\theta = 1.5$ [1,2]. In the case of the aluminum containing material (curve b), only the peak indexed as [110] is clearly observed, probably because the aluminum insertion leads to a structure with lower order. This results are confirmed by TEM images (Figure 2 a and b).

It has to be mentioned for the sake of clarity that some publications report on the preparation of materials with disordered pore organization with X-ray patterns displaying a single peak, which was related to the SBA-16 structure [10]. However, in this work, it is

preferred to maintain the definition of the original paper, where silicas with an ordered architecture of mesopores determined by TEM (both direct images and electron diffraction), were named SBA-16 and showed XRD with seven peaks. Although it is known that aluminum containing MCM-41 is less ordered than the pure silica parent material [11], and that it is highly probable that this behavior is similar for the [Al]-SBA-16, for a question of formality the material obtained here is called SBA-16-related aluminosilicate.

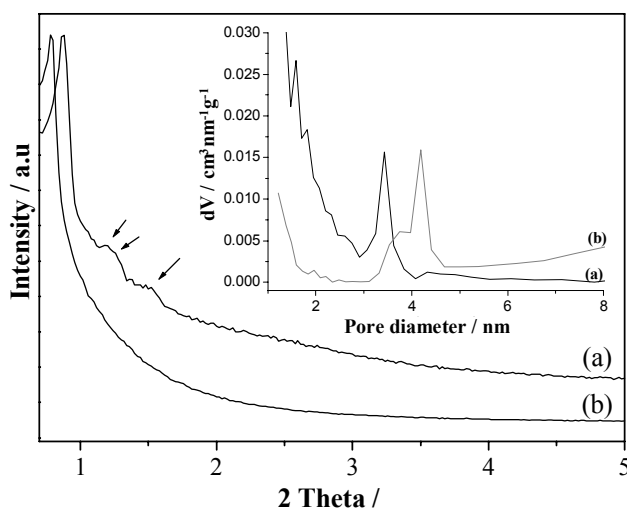


Figure 1. X-ray diffratogram of the (a) calcined SBA-16 (b) calcined SBA-16-type aluminosilicate. In the inset, the pore size distribution as a function of the pore volume. Data obtained from the desorption branch of the nitrogen isotherm by the BJH method.

The SBA-16-related-aluminosilicate presents a type-IV nitrogen adsorption isotherm (not shown) with a hysteresis loop, commonly observed for mesoporous materials [9]. The pores width distribution with maxima at 3.4 and 4.2 nm were found for SBA-16 and SBA-16-related-aluminosilicate (Figure 1, inset), respectively [9,12]. Similar results of porosity were reported by Aburto et al. [9] for SBA-16. The larger surface area of the SBA-16 is related to a substantial contribution of porosity in the range between 1 and 3 nm,

which are almost absent in the aluminum containing material. The values of surface area and pore volume for both SBA-16 and SBA-16-related-aluminosilicate are show in Table 1.

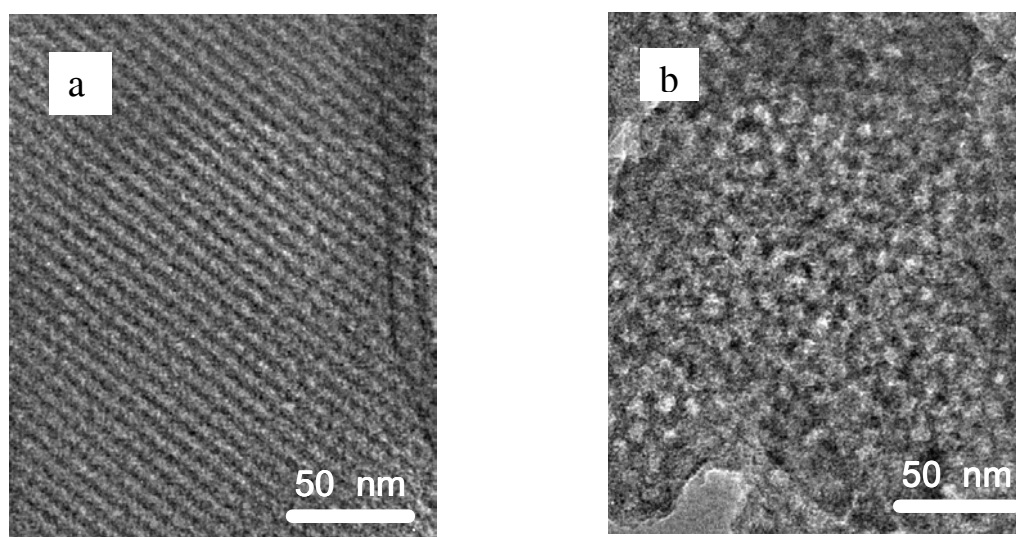


Figure 2. TEM images for (a) SBA-16 and (b) SBA-16-related aluminosilicate.

Table 1. Textural and structural properties of SBA-16 and [Al]-SBA-16

	$S_{\text{BET}}^1 / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	a_0^2 / nm
SBA-16	1000	0.38	14.2
[Al]-SBA-16	463	0.38	15.8

¹Specific Surface Area; ²Calculated by $a_0 = 2d_{110}/\sqrt{2}$

The insertion of aluminum in the silica framework was determined by ^{27}Al -MAS-NMR. Signals at 3.6 and 48.6 ppm respectively due to octahedral and tetrahedral Al were detected (Figure 3), however the latter was more intense. The Si/Al ratio is 20, as determined by ICP-MS.

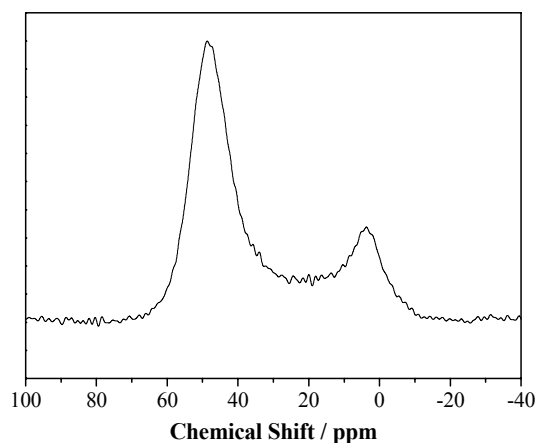


Figure 3. ^{27}Al -MAS-NMR of SBA-16-related aluminosilicate.

FTIR spectroscopy of CO adsorbed at 100K was used to monitor the nature of surface acid sites of SBA-16-related aluminosilicate, generated by Al insertion [13,14]. Figure 4 shows the difference spectra obtained after subtraction of the bare sample. Upon CO adsorption bands at 3662 and 3450 cm^{-1} were found. The former was observed also after CO adsorption on purely siliceous SBA-16 (Figure 4, inset) and is due to CO interacting with silanols. The band at 3450 cm^{-1} , however, was only found on the aluminum containing sample and is due to CO interacting with hydroxyls related to the presence of aluminum [13,14]. The concentration of these hydroxyls is rather low and their absorption band could not be detected probably because of the overlapping with the broad absorption of H-bond silanols at 3700-3500 cm^{-1} (absorption spectra are not reported for brevity).

Bands around 3450 cm^{-1} were also found upon CO adsorption on several mesoporous and microporous aluminosilicates and were assigned to Brønsted acid sites of medium acidity [13,14]. It is well known, in fact, that for mesoporous aluminosilicates these hydroxyls normally absorb in the 3610-3600 cm^{-1} range [14], therefore the shift upon CO adsorption should be approximately 150-200 cm^{-1} . These values are much lower than

those of bridged hydroxyls in zeolites with strong acidity, such as H-BEA, which display shifts of ca. 300 cm^{-1} upon CO adsorption [13].

In the $\nu(\text{CO})$ region (spectra not shown for the sake of brevity) only bands due to CO interaction with bridged hydroxyl groups and silanol species were found. No bands at ca. 2230 cm^{-1} due to the interaction of CO with Al_2O_3 -type extra-phases were observed.

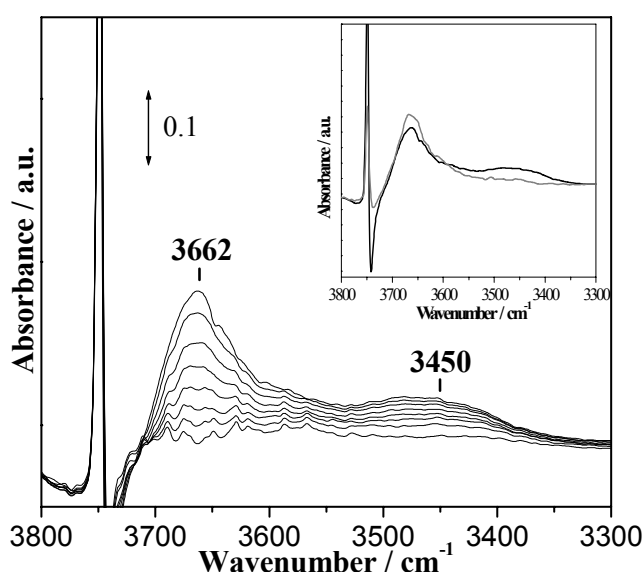


Figure 4. FTIR spectra of adsorption of increasing doses of CO adsorbed at 100K ($p_{\text{max}}\text{CO} = 64\text{ mbar}$) on SBA-16-related aluminosilicate sample previously outgassed at 673 K for 2 h. In the inset, the FTIR spectra of CO adsorption at 100K (maximum CO doses) on SBA-16-related aluminosilicate (black curve) and reference SBA-16 (grey curve) are displayed. All spectra are reported after subtraction of the spectra of sample before CO interaction used as a background.

Conclusion

In conclusion, an aluminum containing mesostructured material with narrow pore distribution was obtained through a direct, modified SBA-16-related synthesis. The powder

XRD showed a single peak at low angle, which (along with TEM images) accounts for a disordered pore architecture, and for this reason the material was called SBA-16-related aluminosilicate. The presence of Brønsted sites of medium acidity was monitored by CO adsorption at 100 K. These results, along with ^{27}Al -MAS-NMR data, provided clear-cut evidences of the insertion of aluminum ions into the silica framework of SBA-16, which is here reported for the first time.

Acknowledgments

This research was supported by FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) and MiUR (Ministero dell'Università e della Ricerca). JMRG thanks Dr. Giorgio Gatti for helpful discussions.

References

- [1] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- [2] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- [3] P. Van Der Voort, M. Benjelloun, E.F. Vansant, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9027.
- [4] Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D.Y. Zhao, J.M. Kim, G. Stucky, H.J. Shin, R. Ryoo, *Nature* 408 (2000) 449.
- [5] S. Wu, Y. Han, Y.C. Zou, J.W. Song, L. Zhao, Y. Di, S.Z. Liu, F.S. Xiao, *Chem. Mater.* 16 (2004) 486.
- [6] J.S. Hu, Y.G. Guo, H.P. Liang, L.J. Wan, C.L. Bai, Y.G. Wang, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 9734.
- [7] A. Vinu, V. Murugesan, W. Böhlmann, M. Hartmann, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 11496.
- [8] J.C. Amezcua, L. Lizama, C. Salcedo, I. Puente, J.M. Dominguez, T. Klimova, *Catal. Today* 107-108 (2005) 578.

- [9] J. Aburto, M. Ayala, I. Bustos-Jaimes, C. Montiel, E. Terres, J. M. Dominguez, E. Torres, *Micropor. Mesopor. Mat.* 83 (2005) 193.
- [10] R.M. Grudzien, B.E. Grabicka, M. Jaroniec, *Adsorption* 12 (2006) 293; J.C. Amezcu, L. Lizama, C. Salcedo, I. Puentes, J.M. Dominguez, T. Klimova, *Catal. Today* 107-108 (2005) 578.; T. Tsoncheva, J. Rosenholm, C.V. Teixeira, M. Dimitrov, M. Linden, C. Minchev, *Micropor. Mesopor. Mater.* 89 (2006) 209; T. Klimova, L. Lizama, J.C. Amezcu, P. Roquero, E. Terres, J. Navarrete, J.M. Dominguez, *Catal. Today* 98 (2004) 141.
- [11] X.S. Zhao, G. Q. Lu, G.J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2075.
- [12] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
- [13] C. Bisio, P. Massiani, K. Fajerweg, L. Sordelli, L. Stievano, E.R. Silva, S. Coluccia, G. Martra, *Micropor. Mesopor. Mater.* 90 (2006) 175.
- [14] K. Gora-Marek, J. Datka, *Appl. Catal A: Gen.* 302 (2006) 104.

Capítulo 3

*Construção de uma Estação de
Provas para Testes em Células a
Combustível a Metanol Direto*

1. Introdução

“A monocélula é o coração da célula a combustível” (tradução literal), é assim que Srinivasan,¹ em seu excelente livro, ilustra a importância dos testes em uma monocélula. Poderia ser também dito que a monocélula é a pedra fundamental para o desenvolvimento de novos dispositivos para células a combustível. De fato, antes da aplicação em sistemas de alta potência, todo novo componente deve ser testado primeiro em uma monocélulas.

Embora alguns sistemas de teste para monocélulas sejam comercializados, muitos grupos preferem construir seu próprio sistema com as características desejadas, como por exemplo a faixa de fluxo de gases e líquidos, controlador de aquecimento, tipo da carga elétrica e desenho dos canais de fluxo. A escolha da maioria desses componentes depende da faixa de potência produzida pela célula, o que é proporcional a sua área ativa: um dispositivo com área ativa de 25 cm² produz muito mais potência que um sistema com 5 cm² e, portando, deve ser alimentado com mais combustível e oxidante, precisa de um controlador de aquecimento mais potente, além de uma carga elétrica que atinja maiores correntes elétricas.

Por outro lado, o desenho dos canais de fluxo não é afetado diretamente pela potência da monocélula. Esses canais são a principal parte da célula a combustível e são responsáveis pelo transporte e distribuição dos reagentes nos eletrodos. Existem muitos tipos de desenhos de canais, como a de pinos, serpentina, serpentina tripla, entre outros, mas não existe um consenso sobre o tipo mais adequado.²

Outro aspecto importante a ser considerado para um bom desempenho da monocélula é a preparação dos eletrodos. A preparação de eletrodos em escala laboratorial é normalmente feita pelos métodos de pintura ou de spray, por serem mais simples e rápidos. Por outro lado, esses métodos não levam a melhor dispersão do catalisador no suporte de papel ou tecido de carbono

Neste capítulo será apresentado um artigo submetido para a International Journal of Hydrogen System³ com resultados também apresentados de forma oral no Congresso HySyDays 200□ em Turim na Itália, onde é descrito a construção e

otimização de um novo sistema de testes de Monocélula a Combustível a Metanol Direto de baixo custo. Esse trabalho foi desenvolvido em conjunto com uma a HySyLab, uma empresa turinense especializada em células a combustível.

De forma geral, será mostrado e justificado nesse capítulo a escolha de cada componente para a construção da estação de provas da para a monocélula a combustível a metanol direto. Em seguida será sugerido um método de preparação dos eletrodos e uma metodologia para sua ativação *in situ*. Estudos de otimização do sistema foram feitos para encontrar as melhores condições de trabalho.

2. Referências

- [1] S. Srinivasan: "Fuel Cells: From Fundamentals to Applications", Springer, New York, USA, 2006.
- [2] J. Larminie, A. Dicks: "Fuel Cell Systems Explained", Wiley, London, England, 2003.
- [3] J.M.R. Gallo, U.A. Icardi, V. Baglio, A. Coralli, A. Graizzaro, Int. J. Hydrogen Energy, *no prelo*.

***J.M.R. Gallo, U.A. Icardi, V. Baglio, A. Coralli, A. Graizzaro,
International Journal of Hydrogen Energy, no prelo.***

Implementation and Optimization of the HySyLab DMFC Single Cell Test Station

*Jean Marcel R. Gallo,^{a,b} Ugo Andrea Icardi,^a Vincenzo Baglio,^c Alberto Coralli^a and
Alessandro Graizzaro^a*

^a HySyLab, Environment Park, Via Livorno 60, 10144 Torino, Italy

^b Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas, Instituto de Química, UNICAMP,
Rua Monteiro Lobato, 270, CEP 13083-970, Campinas-SP, Brazil and Dipartimento di
Scienze e Tecnologie Avanzate and Centro Interdisciplinare Nano-SiSTeMI, Università del
Piemonte Orientale “A. Avogadro”, Via Bellini 25G, I-15100 Alessandria, Italy.

^c CNR-ITAE, Via Salita S. Lucia sopra Contesse 5, 98126 Messina, Italy

Abstract. In this study, the construction and optimization of a low cost home-assembled DMFC single cell test station is described. The station was built using two flow control systems, for gas (air/oxygen) and liquid (methanol), a temperature controller, an electronic load, a milliohm-meter for resistance measurements and a computerised data acquisition system. The experiments were carried out on a 6.25 cm² single cell, built using two graphite plates with triple serpentine channel geometry for both anodic and cathodic flow fields. The cell was equipped with an MEA composed of Nafion 117 as electrolyte, Pt/C based catalyst as cathode and PtRu(1:1)/C as anode. In order to develop a HySyLab internal standard procedure, MEA activation was carefully studied. The activated MEA was used to determine the optimum values of cell operating parameters, such as oxidant flow, methanol flow and temperature.

Keywords: Direct methanol fuel cell, standard procedure, single cell test station

Corresponding Corresponding authors

Fax: +55 193521-3023; Tel: +55 193521-3017; E-mail: jmrgallo@gmail.com (Gallo JMR)

Fax: +39 011-2257225; Tel: +39 011-2257210; E-mail:

alessandro.graizzaro@envipark.com (Graizzaro A)

1.0 INTRODUCTION

Fuel cell systems represent an interesting technological approach that meets promising requirements for sustainable conversion technology, i.e. high electrical efficiency, low emissions, and cogeneration [1]. Today the Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) is the most important fuel cell technology for small stationary, vehicle and portable applications and represents 50 % of the industry's focus, followed by the Solid Oxide Fuel Cell (SOFC, 1 %) and the Direct Methanol Fuel Cell (DMFC, 7 %) [2]. The DMFC technology is very similar to the PEMFC, using the same membrane and catalysts. Its advantage is the possibility of using liquid fuel, more adaptable to small portable devices (such as mobile phones, notebooks, music players etc.). Otherwise, its power is much lower than the PEMFC, because methanol oxidation is slower and sometimes incomplete [3]. However, according to International Energy Agency's recent publication [4] DMFCs appear to be close to entering the market for portable devices, while more R&D is needed on PEMFCs in the transport sector. Much research has been done in the last year on novel DMFC polymeric membranes and catalytic active alloys. A comparison between traditional and new materials must be done in a Single Cell Test Station by the polarization curve (Potential vs. Current). In his excellent book, Srinivasan illustrates the importance of tests in a single cell affirming that "the single cell is the heart of a fuel cell's power" [5].

Thus, the aim of this work is to present HySyLab's recent efforts in the construction of a simple, efficient and cheap DMFC Single Cell Test Station, its implementation and optimization. The construction of the test station, the preparation of the electrodes, the manufacturing of the membrane-electrode-assemblies (MEAs) and single cells, and the activation and characterization of the system are reported. This paper will be useful not only for groups that already work in the fuel cell field, but it will be also a guide for groups that want to begin to work on DMFC technology.

2.0 SYSTEM ASSEMBLING

2.1 SYSTEM DESIGN

A Single Cell Test Station (Figure 1) is basically composed of a single cell, a methanol container, a water container, a liquid flow pump, an air and/or oxygen cylinder, a gas flow

controller, two heaters (one for the cathode and one for the anode), a controller for the heaters coupled to a thermocouple and, finally, an electrical load device□

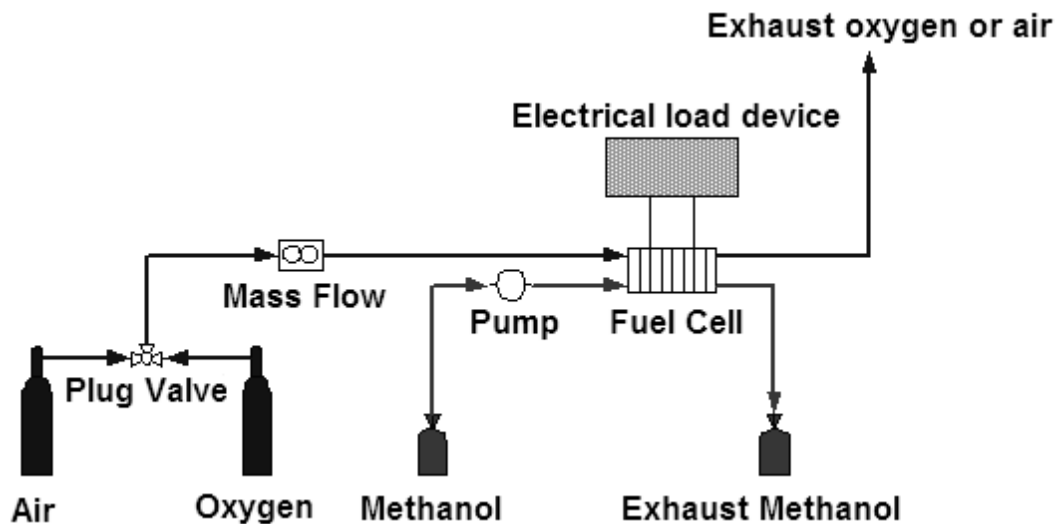


Figure 1. Scheme of HySyLab DMFC test station□

The *Single Fuel Cell* (Figure 2) contains two graphite plates (POCO) with triple serpentine channel geometry for both anodic and cathodic flow fields (Figure 3), two copper plates where the electrical devices will be connected through copper wires and □ steel screws to tighten the cell□The cell was tightened with a dynamometric wrench at 1.5 N·m□The steel screws must be isolated with Teflon or polypropylene gaskets to avoid short-circuit□The methanol and oxidant inlet and outlet are displayed on both sides of the graphite plates (POCO)□

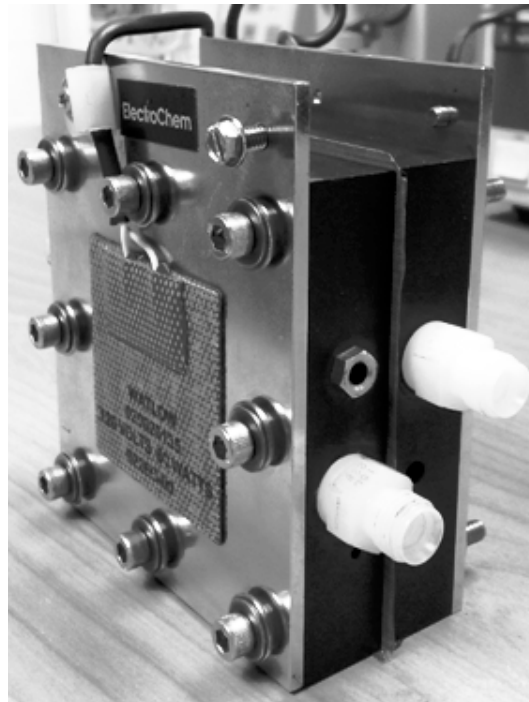


Figure 2. Single Fuel Cell □

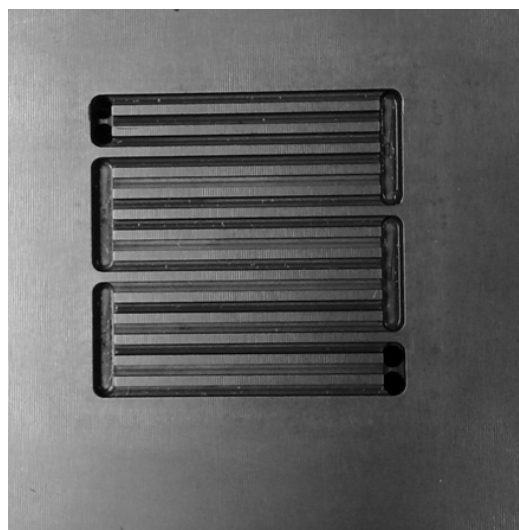


Figure 3. Triple serpentine channel geometry of the graphite plates (POCO) □

Due to the high toxicity of the methanol, its *container* must be placed under exhaustion □ To avoid photo-degradation a fresh prepared methanol solution stored in a tarnished 2 L bottle is suggested □

For pumping the methanol (or water) to the anode, it is recommended to avoid any contact with the mechanical parts of the pump and preserve the purity of the liquid itself□ Peristaltic pumps can be suitable for that purpose but an *isocratic pump* (CHROMOTECH ISO 100 P-040, developed for HPLC applications) allows the pumping of small amount of liquids (for example 1 mLmin⁻¹ or less) without losing precision□

The flow of air or oxygen (used directly from commercial cylinders) was regulated by a *mass flow controller* (BROOKS) connected to a PC via serial MODBUS protocol through an ASCON X5 IO device□ Before the mass flow inlet, a T-type valve was installed to permit the choice between air and oxygen□

To heat up the fuel cell, until to the desiderated temperature, flexible heaters (WATLOW) were used, one attached to the cathode side and another attached to the anode side□ Both heaters were controlled by a MODBUS ASCON X3 controller, using a single thermocouple inserted in a small hole in the graphite (POCO) plate at the cathode side□

After passing through the cell, the methanol solution must be recovered in a proper container and cannot be reused without a proper control of methanol concentration□ This line cannot be completely sealed to allow the exhaustion of the gas produced on the anode□ The outlet of the cathode is composed of non reacted air, water produced by the reaction and methanol coming through the membrane (cross-over), thus the liquid must be recovered as waste and the gas can be eliminated in a suction hood□

Piping lines used to connect each part of the system can be made of steel, polypropylene or Teflon□ In the system described in this study, steel pipes were used for gas connections and polypropylene pipes for liquid connections□

To carry out a test on the DMFC station an AGILENT 6631B device capable of working both as electronic load and DC power source was used□ The instrument used in the test station described can work at constant voltage (CV, Potentiostatic mode) or constant current (CC, Galvanostatic mode): the measurements were carried out under CC mode□ Internal cell resistance was monitored using the fixed frequency impedance meter HIOKI 3560□

All the measurements were collected using MODBUS and 4□□2 standard protocols in a NI Labview framework, thus allowing full supervision and control of the devices□

3.0 USING THE SYSTEM

3.1 *ELECTRODE PREPARATION*

Electrodes were prepared by the painting method (Figure 4), depositing ink (catalyst and Nafion in a water/isopropanol solution) onto a carbon cloth covered by a Gas Diffusion Layer (GDL) with a geometrical area of 6.25 cm^2 . The GDL with dimensions of $3 \times 3 \text{ cm}$ was attached to a glass plate with scotch tape, keeping uncovered $2.5 \times 2.5 \text{ cm}$ of the GDL. Then the glass plate was heated at $50\text{--}60^\circ\text{C}$ and the ink was painted with a watercolour brush. After painting a single layer of ink, the glass plate was rotated of 45° , in order to obtain a more homogeneous electrode. If necessary, the beaker with the ink can be washed with some drops of isopropanol to recover all the catalyst. Finally, the electrode was dried overnight in air at room temperature and was then removed from the glass plate, cutting off the scotch tape.

The calculation for the ink preparation was carried out to obtain an electrode with 2 mg of platinum per square centimetre of the carbon cloth support. With the painting technique the loss of material is high, thus the ink was prepared with an excess of 30 % of the catalyst.

The cathode was manufactured using 50 wt% Platinum supported on carbon XC-72R (E-TEK, USA). The ink was prepared using 0.0325 g of Pt/C ($(6.25 \text{ cm}^2 \times 2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2} / 50\%) + 30\%$ of excess), 0.0201 g of 5 % Nafion in water/isopropanol (Aldrich) (calculated considering that after drying the solvent, the final slurry must be composed of 67 wt% of Pt/C and 33 % of Nafion), water and isopropanol. The ink was stirred for 2 h in a 5 mL beaker and then painted on the support at $50\text{--}60^\circ\text{C}$, as described before.

The anode was prepared using a 60 wt% Pt-Ru (1:1 atomic) supported on carbon XC-72R from E-TEK (the platinum loading is 39.26 wt%). Following the same procedure used for the cathode, the ink was prepared using 0.044 g of PtRu/C and 0.0410 g of 5% Nafion in water/isopropanol.

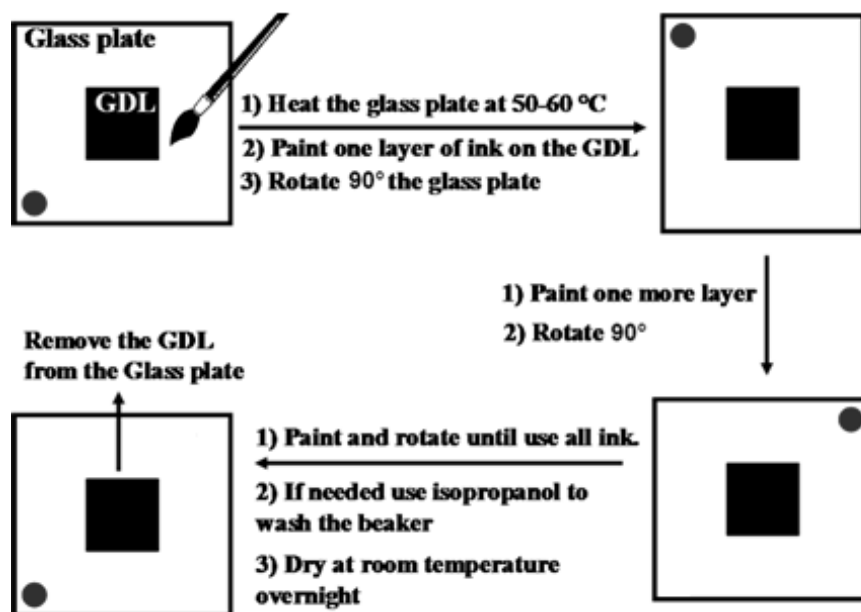


Figure 4. Scheme of the painting method□

To calculate the yield of the catalyst deposition, the weight of the final dry electrode was subtracted of the weight of a GDL-covered carbon cloth of the same dimension□ Although the painting method is handmade, the precision of this method is relatively good: 2.0 ± 0.3 mg of Pt/cm²□

3.2 MEA AND CELL ASSEMBLY

The MEA was assembled by hot pressing, at 10 bar and 130 °C for 15 min, anode and cathode on the Nafion membrane□

In assembling the cell, two hard gaskets made of teflonized glass fibres were placed between the MEA and the graphite plates in order to avoid gas loss and guarantee a good sealing of the cell□The gaskets' thickness was chosen according to the GDL thickness and softness□A lot of cell closure tests, in fact, demonstrated that if the GDL is much thicker than gasket, a good electrical contact occurs along with a GDL surface fibre deformation□ Otherwise, if the GDL is thinner than the gasket, high contact resistance occurs□Thus, in order to obtain good cell closure (low contact resistance and no GDL surface fibre deformation) the difference in thickness between the gasket and the GDL was set between 100 and 150 μm [6]□Before closing the cell, the MEA assembled with the gaskets (Figure

5) was laid on the cell plate by fitting the gasket holes with Teflon guide pins on the graphite block. Afterwards, the second graphite block was laid on the top of the MEA, and the cell was closed screwing the eight tie rods to guarantee sealing and good and uniform electrical contact between graphite plates and the MEA. Sealing and homogeneity pressure distribution on the MEA surface were checked by observing the pressure film behaviour (FujiFilm, LLW, 0.5–2.5 MPa) interposed between the plate and the MEA. A good pressure distribution was obtained when the red dots on the pressure film surface were homogeneous and of the established colour intensity.

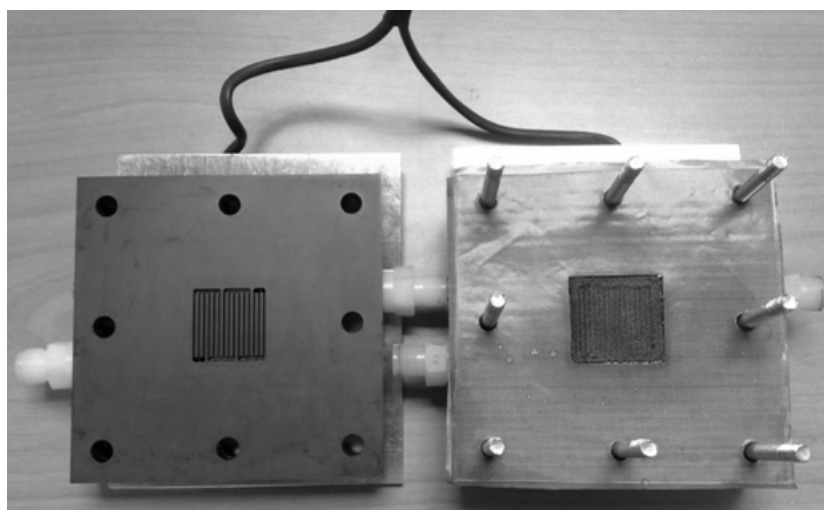


Figure 5. Opened single cell

3.3 CELL ACTIVATION

After the assembling procedure, the MEA must be activated. The activation method studied here was carried out in five steps:

Step 1: the fuel cell was heated at 60 °C with water flow (1 mLmin⁻¹) at the anode and no flow at the cathode. At 60 °C, the water flow was substituted by 1 molL⁻¹ methanol aqueous solution and the cathode was fed with air at 300 mLmin⁻¹.

Step 2: the cell was set up to work at 0.32 V for 5 hours, opening the circuit for 1 min every 1 hour.

Step 3: the anode was filled with water and left static overnight. Then the anode and the cathode were fed, respectively, with 1 mLmin⁻¹ of 1 molL⁻¹ methanol aqueous solution and 300 mLmin⁻¹ of air and the system was set up to work at 0.23 V and 30 °C for 1 h.

Step 4: the cell was heated from 30 to 60 °C, recording a polarization curve at 30, 40, 50 and 60 °C and kept at 60 °C working at 0.32 V for 1 h

Step 5: the cell worked for more than 1 h at 60 °C and 0.32 V but with 100 mLmin⁻¹ oxygen instead of air

After each of the five steps described above, a polarization curve was acquired from open circuit to 0.1 V, sampling every 0.01 A. The cell conditions were 60 °C, 300 mLmin⁻¹ of air flow at the cathode and 1 mLmin⁻¹ of 1 molL⁻¹ methanol aqueous solution flow at the anode. The catalysts used were 50 wt % Pt on XC-72R carbon (E-TEK) at the cathode and 60 wt % Pt-Ru (1:1) on XC-72R carbon (E-TEK) at the anode. The results are shown in Figure 6.

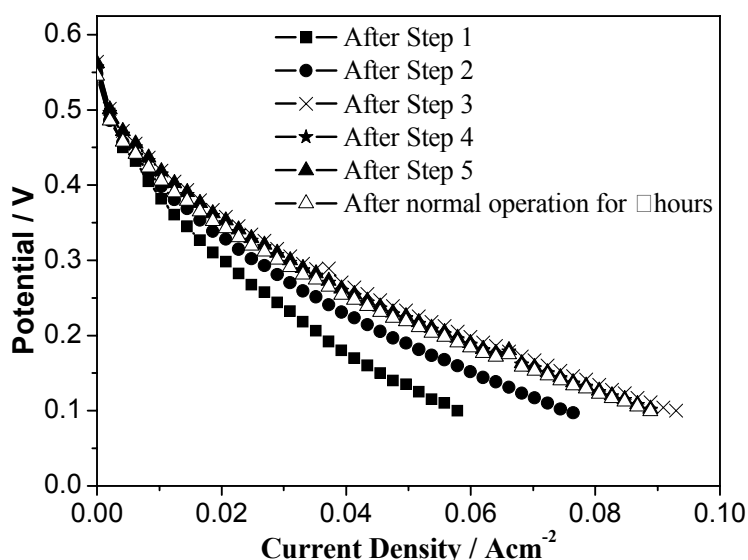


Figure 6. Polarization curves for each step of the activation of the MEA using commercial E-TEK catalysts. All polarization curves were obtained at 60 °C, 300 mLmin⁻¹ air flow at the cathode and 1 mLmin⁻¹ of 1 molL⁻¹ methanol aqueous solution flow at the anode.

Figure 6 shows that the MEA works before any activation (Step 1); however, a significant improvement is observed after Step 2. The MEA can be considered completely activated after Step 3, since no significant change was observed after Steps 4 and 5. The

reproducibility and stability of the MEA studied were confirmed, since after 1 h of normal operation the polarization curve is very similar to that obtained after Step 3

The activation procedure was applied to another system using non-commercial catalysts. The cathode and anode were prepared with the same loading and the same carbon as the previous MEA, but the Pt and PtRu deposition followed the method described elsewhere [7, 8]. Activation results are shown in Figure 7

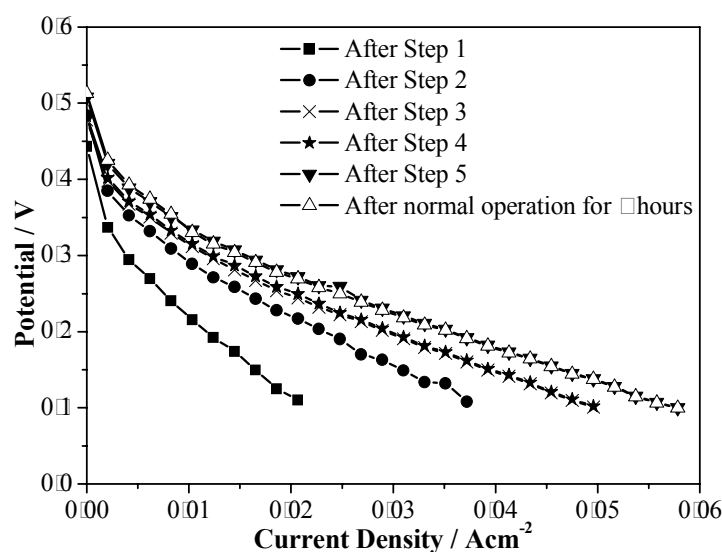


Figure 7. Polarization curves for each step of the activation of the MEA using non-commercial catalysts. All polarization curves were obtained at 60 °C, 300 mLmin⁻¹ air flow at the cathode and 1 mLmin⁻¹ of 1 molL⁻¹ methanol aqueous solution flow at the anode

Activation of the second system (Figure 7) followed a profile different from the first system's (Figure 6). The MEA can be considered activated only after Step 5, after which no improvement is observed, even after 1 h of cell operation

The comparison between both systems is important to illustrate that some systems can be more difficult to activate than other ones, mainly when new experimental materials are involved

3.4 AIR AND METHANOL FLOW

Before starting an analysis of the DMFC test station, it was necessary to study the optimal air and methanol flow conditions. Experiments were carried out on an activated MEA at 60 °C. In the first experiment, the flow of methanol was set up at 1 mLmin⁻¹ and the flow of air varied from 100 to 500 mLmin⁻¹ (Figure 8). Polarization curves show that the performance of the cell is very similar for all flows studied, however, the power curve proves that at 300 mLmin⁻¹ the cell works modestly better. This result indicates that the DMFC system described in this study could be simplified further, changing the mass flow controller by a simple manual flow control, since a precise air flow is apparently not required.

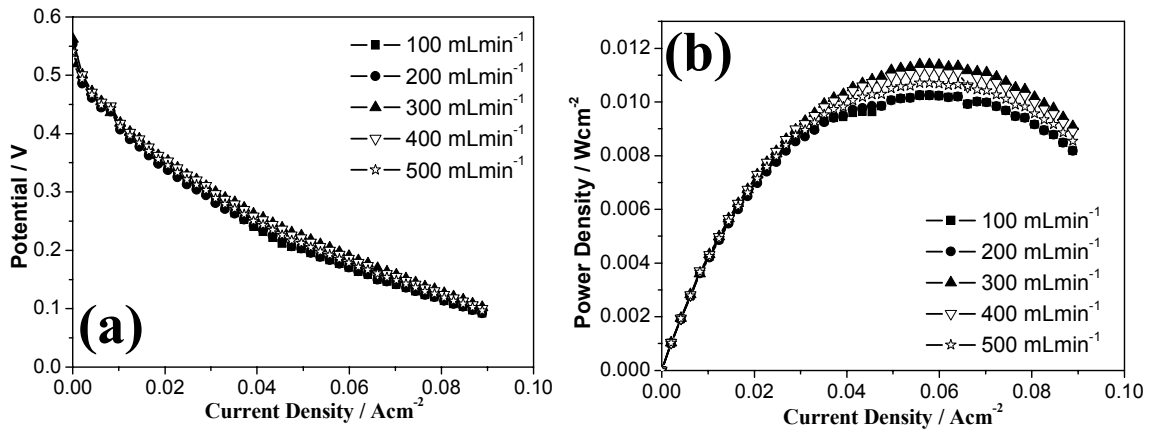


Figure 8. Influence of air flow on the (a) Polarization and (b) Power curves

Keeping the air flow set at 300 mLmin⁻¹, the methanol flow was studied in the 1 and 3 mLmin⁻¹ range (Figure 9). The concentration of methanol was 1 molL⁻¹, as recommended elsewhere [5]. As was observed with air flow, changes in the methanol flow in the studied range do not imply a significant change in the cell performance.

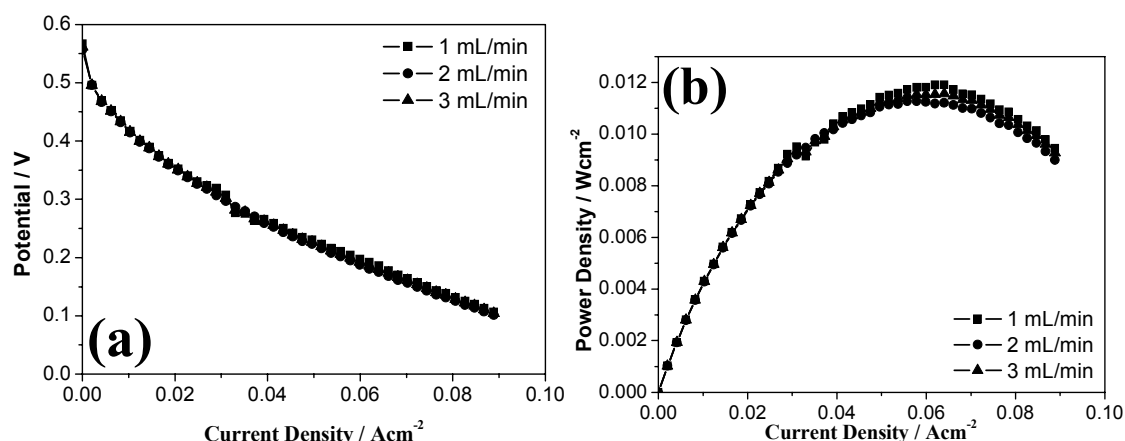


Figure 9. Influence of methanol flow on the (a) Polarization and (b) Power curves

3.5 CHARACTERIZATION OF THE MEA

The main characterization of a fuel cell is the polarization curve. The development of new catalysts, supports and membranes for the DMFC must be characterized first in a single cell test station. After activation, the MEA using commercial E-TEK catalysts can be characterized. The polarization and power curves at different temperatures are shown in Figure 10.

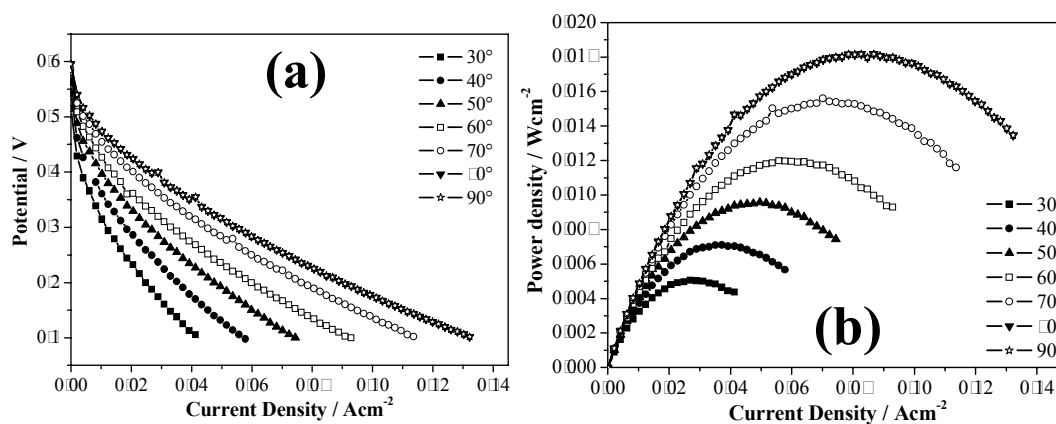


Figure 10. (a) Polarization and (b) Power curves for the DMFC equipped with commercial E-TEK catalysts. All polarization curves were obtained using 300 mLmin⁻¹ air flow at the cathode and 1 mLmin⁻¹ of 1 molL⁻¹ methanol aqueous solution flow at the anode.

Figure 10 shows that, as expected, increasing the temperature leads to an improvement in DMFC performance. For DMFC, however, the polarization is commonly

obtained using pure oxygen as oxidant, as show in Figure 11, in which the experiment was carried out at 70 °C

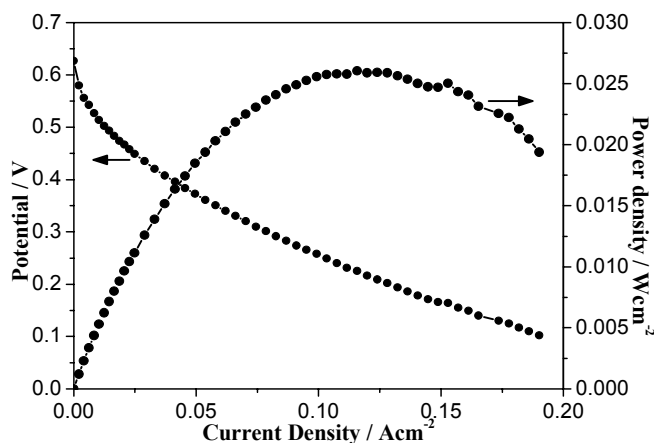


Figure 11. Polarization and Power curves for the DMFC equipped with commercial E-TEK catalysts. All polarization curves were obtained using 100 mLmin⁻¹ of pure oxygen at the cathode and 1 mLmin⁻¹ of 1 molL⁻¹ methanol aqueous solution flow at the anode at 70 °C

4.0 CONCLUSIONS

In this paper, the construction and optimization of a low cost home-assembled DMFC single cell test station was described together with the preparation of electrodes, the manufacturing of membrane-electrode-assemblies and single cells, and the activation and characterization of the system

The activation procedure proved to be efficient for commercial and non-commercial catalysts

The study of the flow of methanol and air revealed that the optimum flows are 1 mLmin⁻¹ and 300 mLmin⁻¹, respectively

5.0 ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thanks the MicroCell Project supported by the Piedmont Region (Italy). JMRG thanks Prof. Dr. Heloise O. Pastore and Prof. Dr. Leonardo Marchese

6.0 REFERENCES

- [1] K.V. Kordesch, G.R. Simader: “Environmental-Impact of Fuel-Cell Technology”, *Chem. Rev.* 95 (1995) 191
- [2] “2007 Worldwide Fuel Cell Industry Survey”, US Fuel Cell Council
- [3] H. Wang, T. Löffler and H. Baltruschat: “Formation of intermediates during methanol oxidation: A quantitative DEMS study”, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 759
- [4] “2000 Energy Technology Perspectives, Scenarios & Strategies to 2050”, International Energy Agency, Page 267
- [5] S. Srinivasan: “Fuel Cells: From Fundamentals to Applications”, Springer, New York, USA, 2006
- [6] R. Cuccaro, M. Lucariello, A. Battaglia, A. Graizzaro: “Research of a HySyLab internal standard procedure for single PEMFC”, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 3159
- [7] S.H. Joo, S.J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo: “Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles”, *Nature* 412 (2001) 169
- [8] T.C. Deivaraj, J.Y. Lee: “Preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cell applications - a comparative study”, *J. Power Sources* 142 (2005) 43

Capítulo 4

Síntese e Caracterização dos Novos Carbonos Cerâmicos Mesoporosos e suas Propriedades como Eletrodos da Célula a Combustível a Metanol Direto

1. Introdução

Devido a alta condutividade elétrica, baixo custo e alta área superficial, os Carbon Black são os suportes para nanopartículas metálicas mais utilizados para a preparação de eletrodos em Células a Combustível de Membrana Condutora de Prótons (PEMFC). As características estruturais dos Carbon Black levam a uma boa dispersão das partículas metálicas, o que acarreta em uma célula a combustível altamente eficiente. Nanopartículas de platina são normalmente usadas tanto no cátodo quanto no ânodo da PEMFC por catalisarem a redução do oxigênio e a oxidação do hidrogênio.

Os mesmo tipos de eletrodos usados na PEMFC podem também serem aplicados na Célula a Combustível a Metanol Direto (DMFC). A principal diferença é que no ânodo da DMFC deve-se usar a liga platina-rutênio ao invés da platina. Além disso, no ânodo da DMFC é necessário um sistema mais eficiente para a difusão do combustível. Desse modo, o desenvolvimento de um suporte que facilite a difusão do metanol no interior do ânodo é de grande interesse.

Suportes alternativos para aplicação nos eletrodos da DMFC como carbonos mesoporosos, nanotubos de carbonos e polímeros condutores apresentaram resultados promissores, o que nos remete a sistemas porosos e organizados. □

Lev e colaboradores² propuseram a síntese sol-gel em compósito sílica/grafite, chamado Carbono Cerâmico, para aplicação em sensores. Os autores atribuíram o sucesso dos compósitos a condutividade elétrica da grafite somada a resistência mecânica da sílica obtida por processo sol-gel. Essa família de matérias nunca foi utilizada em células a combustível, provavelmente devido a sua baixa área superficial.

Com o intuito de criar Carbonos Cerâmicos com alta área superficial, propusemos a substituição da sílica sol-gel por peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-4□, MCM-48 e SBA-□5.

Os compósitos foram sintetizados pela adição de grafite à síntese das peneiras moleculares de sílica. Dois tratamentos foram propostos aos materiais

sintetizados: (i) calcinação para remoção do detergente orgânico usado na estruturação da sílica ou (ii) pirólise do detergente orgânico. Os novos compósitos desenvolvidos nesta tese foram aqui denominados Carbonos Cerâmicos Mesoporosos.

Neste capítulo é apresentado um trabalho completo apresentado oralmente no congresso HySyDays 2009 em Turim na Itália e outro submetido para o XXII Congresso Iberoamericano de Catálise em Viña Del Mar no Chile.

Os novos suportes Carbonos Cerâmicos Mesoporosos foram caracterizados principalmente por difração de raios-X e fisissorção de nitrogênio a 77 K, onde se observou que as estruturas de sílica mesoporosas são mantidas no compósito formado, embora uma significativa redução da área superficial seja notada.

Os Carbonos Cerâmicos Mesoporosos foram inicialmente testados no cátodo da célula a combustível a metanol direto e os materiais com melhores resultados foram também testados no ânodo.

2. Referências

- [1] S. Litster, G. McLean, J. Power Sources, 130 (2004) 61.
[2] M. Tsionsky, G. Gun, V. Glezer, O. Lev, Anal. Chim. 66 (1994) 747; G. Gun, M. Tsionsky, O. Lev, Anal. Chem. Acta, 294 (1994) 261;

NOVEL MESOPOROUS CARBON CERAMICS COMPOSITES AS ELECTRODES FOR DIRECT METHANOL FUEL CELL

Jean Marcel R. Gallo

University of Campinas & University of Eastern Piedmont

Instituto de Química, Cidade Universitária Zeferino Vaz, s/n
Campinas, SP, Brazil
Viale Teresa Michel, 11
Alessandria, Italy

Giorgio Gatti

Nano-SiSTeMI Interdisciplinary Centre, University of Eastern Piedmont

Viale Teresa Michel, 11
Alessandria, Italy

Alessandro Graizzaro

HySyLab – Environment Park

Via Livorno, 60
Turin, Italy

Leonardo Marchese

Nano-SiSTeMI Interdisciplinary Centre, University of Eastern Piedmont

Viale Teresa Michel, 11
Alessandria, Italy

Heloise O. Pastore

University of Campinas

Instituto de Química, Cidade Universitária Zeferino Vaz, s/n
Campinas, SP, Brazil

ABSTRACT

*In this work, a new family of electrodes for Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) was synthesized. Mesoporous Carbon Ceramics (MCC) were obtained by the addition of commercial graphite into the synthesis gel of MCM-41, MCM-48 and SBA-15 mesoporous silica with variable SiO₂/C weight ratios. X-ray diffraction confirmed the formation of organized silica and the presence of graphite, and nitrogen adsorption measurements showed that the presence of a graphitic phase does not interfere in the silica pore diameter. The MCCs were modified with Pt or PtRu, in order to be tested as DMFC electrodes and, when used as anode, MCC-SBA-15 presented performances comparable to the commercial support. **Key words:** carbon ceramic, mesoporous molecular sieve, direct methanol fuel cell*

1. INTRODUCTION

Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) is today the third (after PEMFC and SOFC) most researched fuel cell technology on industry.¹ Its advantages compared with the other types are the possibility of size reduction and of the use of a liquid combustible. Although the DMFC can be considered very near the commercial application,² many efforts have been spent in developing new polymeric membranes, which can diminish the methanol crossover, and new metal alloy catalysts, to improve the anodic reaction rate and yield.

The support for the metal alloy, involved in both cathode and anode, is high surface carbon. The research in new supports is not as intensive as for the membranes or metal alloys and is based on the modification of the carbon surface or morphology. Carbon particles have relative stability in both acidic and basic media, good electric conductivity and high specific surface area.³ The type of carbon, the most used being carbon black, can have a strong influence in the metal particle size, morphology and stability, and can also affect mass transport, catalyst layer electronic conductivity, and electrochemical active area.³

In recent years, metal catalysts containing carbon nanotubes showed to be significantly superior to carbon black, however its commercial application is not viable due to the high production cost.^{3,4} Mesoporous carbon obtained from a mesoporous silica template is another interesting family of supports, which allow obtaining catalytic performance superior to carbon black.⁵

In 1994, Lev and co-workers⁶ published for the synthesis of Carbon Ceramics (CC), based on the condensation of sol-gel silica around graphite particles. According to the authors, the composites benefit from the mechanical properties of the silica backbone, from the electron percolation conductivity through the interconnected carbon particles and from the ability to manipulate the silica properties by

incorporation of different monomer precursors or sol-gel dopants.⁷

In this work the synthesis of a high surface area carbon ceramic, the Mesoporous Carbon Ceramics (MCC) is proposed. This family of composites is formed by commercial graphite and MCM-41, MCM-48 and SBA-15 mesoporous silica. Furthermore, the activity of these materials as catalysts on DMFC electrodes was studied.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Synthesis of MCM-41 Mesoporous Carbon Ceramic (MCC-MCM-41)

The reaction was carried out adapting the synthesis of a pure silica MCM-41.⁸ In a 250 mL polypropylene Beaker, a dispersion of 10.11 g of cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB, Aldrich) in 20.5 mL of water, previously aged for 12 h, was added to a freshly prepared solution of 10.31 g of sodium silicate (Nuclear) in 37 mL of water. 42.5 mL of water were used to wash the beaker that contained CTMAB and then added to the reaction mixture. The mixture was stirred for 30 min and 2.86 g or 8.58 g (for weight ratio Si/C = 1/1 or 1/3, respectively) of graphite (<45 µm, Aldrich) were added. The pH was adjusted to 10.80 with concentrated acetic acid (4.7 mL, Merck), under vigorous stirring. The reaction mixture was heated from room temperature to 74-76°C under stirring and kept for 4 h. Then the gel was aged in autoclave in static conditions for 66 h at 150°C. Finally, the solid was filtered and washed with 4 L of water. The solid was calcined at 500°C (1°Cmin⁻¹) for 5 h under air flow.

2.2. Synthesis of MCM-48 Mesoporous Carbon Ceramic (MCC-MCM-48)

The reaction was based on the synthesis of a pure silica MCM-48.⁹ In a 250 mL polypropylene beaker, 9.52 g of tetraethyl orthosilicate (TEOS, Alfa Aesar) were added to a fresh prepared solution of 1.26 g of

potassium hydroxide (Aldrich) in 50 mL of water and stirred for 10 min. Then, 10.61 g of CTMAB (Aldrich) and 2.04 or 6.12 g (for weight ratio Si/C = 1/1 or 1/3, respectively) of graphite (<45 μm , Aldrich) were added and the mixture were stirred for 30 min. The gel was aged for 72 h at 120°C in autoclave in static conditions. Finally, the solid was filtered and washed with 4 L of water. The solid was calcined at 500°C (1°Cmin⁻¹) for 5 h under air flow.

2.3. Synthesis of SBA-15 Mesoporous Carbon Ceramic (MCC-SBA-15)

The reaction was based on the pure silica SBA-15 original synthesis.¹⁰ In a 250 mL polypropylene beaker, 120.00 g of a 2 mol L⁻¹ aqueous HCl solution was added to a solution of 4.00 g of Pluronic P123 (Aldrich) in 30.00 g of water and the solution was stirred for 1 h at 35°C. Then, 8.50g of TEOS (Alfa Aesar) and 2.35 or 7.05 g (for weight ratio Si/C = 1/1 or 1/3, respectively) of graphite (<45 μm , Aldrich) were added and the mixture were stirred for 24 h at the same temperature. The gel was aged for 24 h at 100°C in autoclave in static conditions. Finally, the solid was filtered and washed with 4 L of water. The solid was calcined at 500°C (1°Cmin⁻¹) for 5 h under air flow.

2.4. Pt and PtRu deposition

The deposition of 20 wt. % Pt on MCC or Vulcan XC-72R (Cabot) was carried out stirring 0.30 g of the support in a solution of 384 μmol of chloroplatinic acid (H_2PtCl_6 , Aldrich) for 1 h. The dispersion was dried for 15 h at 60°C. For Pt reduction, the powder was heated from room temperature to 300°C (3°Cmin⁻¹) under pure hydrogen flow. This temperature was maintained for 3 h under vacuum.¹¹

The deposition of 60 wt. % of PtRu alloy was carried out by adding a solution of 2.53 mmol of chloroplatinic acid (H_2PtCl_6 , Aldrich), and 2.53 mmol of ruthenium chloride (RuCl_3 , Aldrich) in 20 mL of water in a dispersion of 50 mg of the support in 30 mL of water

(previously sonicated for 15 min). The mixture was stirred for 30 min and then a solution of 400 mg of sodium borohydride (Aldrich) in 50 mL of water was added drop by drop under vigorous stirring. The mixture was stirred for over 2 h, filtered and washed with 500 mL of water.¹²

2.5. Characterization Techniques

X-ray diffractograms were obtained on a Thermo ARL X-ray diffractometer, operating with $\text{CuK}\alpha$ X-ray radiation (X-ray generator current and voltage set at 40 mA and 45 kV). Nitrogen physisorption measurements were carried out at -196°C in the relative pressure range from 10^{-6} to 1 P/P_0 using a Quantachrome Autosorb 1MP/TCD instrument. Prior to the analysis the samples were outgassed (residual pressure $p < 10^{-7}$ mbar) at 250°C for 15h. Specific surface areas were determined by using Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation. Pore size distributions were obtained by applying the NLDFT method for cylindrical pores using the desorption branch. Microporous surface area and volume were estimated by t-plot. The scanning electronic microscopy images were done in a Fei Quanta 200 coupled to an EDAX EDS.

2.6. DMFC Tests

Gas diffusion electrodes (GDE) were prepared by painting the ink (prepared with 30 % of excess) in a carbon cloth (GORE).

The ink for a 6.25 cm² cathode was obtained stirring for 2 h 0.0878 g of 20 wt. % Pt on MCC or Vulcan XC-72R (Cabot), 0.367 g of water, 0.367 g of isopropanol and 0.864 g of Nafion (5 % solution in water/isopropanol, Aldrich). The ink for the cathode using the commercial Pt(50 wt. %)/Vulcan XC-72R (E-TEK), was prepared using 0.035 g of catalyst, 0.147 g of water, 0.147 g of isopropanol and 0.346 g of Nafion (5 % solution in water/isopropanol, Aldrich).

The ink for a 6.25 cm² anode was obtained stirring for 2 h 0.0448 g of 60 wt. % PtRu

(1:1) on MCC or Vulcan XC-72R (Cabot) or the commercial PtRu(60 wt. %, 1:1)/Vulcan XC-72R (E-TEK), 0.187 g of water, 0.187 g of isopropanol and 0.441 g of Nafion (5 % solution in water/isopropanol, Aldrich).

The membrane and electrode assemblies (MEAs) were prepared by hot-pressing two electrodes on both sides of a pre-treated Nafion® 117 membrane (Aldrich) at 130°C and 10 bar for 1.5 min.

The DMFC polarization experiments were carried out galvanostatically. The cathode was fed with 300 mLmin⁻¹ of pure non-humidified air at atmospheric pressure and the anode was fed with 1 mol L⁻¹ aqueous methanol solution with 1 mLmin⁻¹ flow.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Synthesis and characterization

Mesoporous carbon ceramics (MCCs) with MCM-41, MCM-48 and SBA-15 structures and SiO₂/C weight ratio of 1/1 and 1/3 were first characterized by X-ray diffraction (XRD) and compared with the patterns of parent silica as shown in Figure 1. Both MCM-41 and SBA-15 show three main peaks assigned to the (100), (110) e (200) plans, being the first peak the most intense, typical of hexagonal arrangement of cylindrical pores (P6mm spatial group). The (110)/(100) and (200)/(100) 2θ peaks ratios must be $\sqrt{3}$ and 2, respectively. The MCM-48 displays a cubic channel organization (Ia-3d spatial group) and its XRD pattern presents two well defined peaks at 2θ = 2 - 3.5 and a group of peaks at 2θ = 4 - 6.¹³

In the XRD region 2θ < 8 no significant difference is observed between the patterns of pure silica (Figure 1A, B and C, curve (a)) and those of MCC composites (Figure 1 A, B and C, curve (b) and (c)). This reveals that the graphite does not interfere with the silica phase organization. These results confirm those of Kónya et al.¹⁴ that synthesized MCM-41 in the presence of different carbon sources. A peak at 2θ = 26.9, due to the

graphite (011) basal plan, is always found in the MCCs XRD pattern.

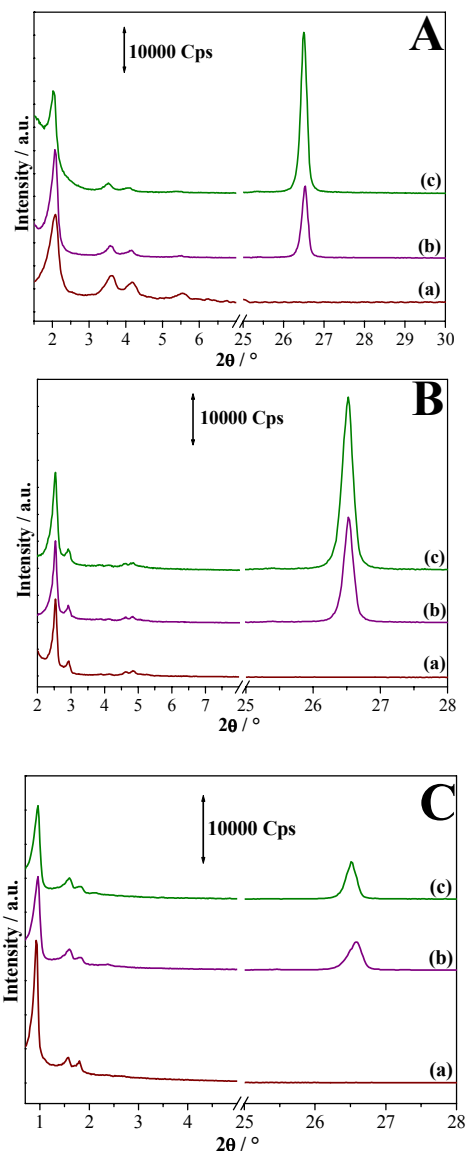


Figure 1. X-ray pattern of (A) MCM-41, (B) MCM-48 and (C) SBA-15. Curves (a) Pure silica material, curves (b) SiO₂/C weight ratio of 1/1 and curves (c) SiO₂/C weight ratio of 1/3.

The textural properties of pure silica molecular sieves, MCCs and pure graphite are shown in Table 1. While graphite displays a surface area of 4 m²g⁻¹ and a negligible pore volume, pure silica MCM-41, MCM-48 and SBA-15 present, respectively, surface area of 830, 840 and 805 m²g⁻¹ and pore volumes of

0.90, 0.48 and $1.08 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$. The presence of graphite in the composites leads to a reduction in the surface area and pore volume, and does not significantly affect mesopores diameters.

Table 1. Textural properties of graphite, mesoporous molecular sieves and MCCs.

Sample (SiO ₂ /C ratio)	S _{BET} ^(a) / cm ³ g ⁻¹	S _M ^(b) / cm ³ g ⁻¹	V _T ^(c) / cm ³ g ⁻¹	V _M ^(d) / cm ³ g ⁻¹	Dp ^(e) / nm
Graphite	4	-	0.006	-	-
MCM-41	830	-	0.90	-	4.3
MCC-MCM-41 (1/1)	446	-	0.40	-	4.1
MCC-MCM-41 (1/3)	233	-	0.18	-	4.2
MCM-48	840	-	0.48	-	3.7
MCC-MCM-48 (1/1)	675	-	0.58	-	3.6
MCC-MCM-48 (1/3)	195	-	0.14	-	3.5
SBA-15	805	179	1.08	0.08	8.6
MCC-SBA-15 (1/1)	412	18	0.74	0.003	9.2
MCC-SBA-15 (1/3)	203	-	0.20	-	9.2

(a) Specific Surface area; (b) Microporous volume; (c) Total volume; (d) Microporous Volume; (e) Mesoporous diameter

In order to understand how silica and graphite are arranged in the composite, the samples were analyzed by scanning electron microscopy (SEM). SEM images for SiO₂/C weight ratio of 1/1 and 1/3 are similar, thus representative pictures were selected for this work. MCC-MCM-41 (Figure 2) and MCC-MCM-48 (Figure 3) display aggregates of spherical silica particles of 200-500 nm. MCC-SBA-15 (Figure 4) presents silica particles forming worm-like agglomerates of 15 and 30 μm . The graphite particles are lamellar with dimensions smaller than 50 μm and can be easily distinguished from silica from their particular shape.

In MCC-MCM-41 and MCC-MCM-48 materials the silica seems to grow near the graphite surface and most of these particles are partially covered by silica. Conversely, MCC-SBA-15 materials are more similar to mechanical mixtures.¹⁵ Manne et al.¹⁶ studied the interaction of CTMAB (surfactant used for MCM-41 and MCM-48 syntheses) and graphite surface, and showed that the surfactant forms semi-cylindrical micelles in

the graphite/water interface. Thus, an interaction between mesoporous silica and graphite surface covered by CMTAB may occur.

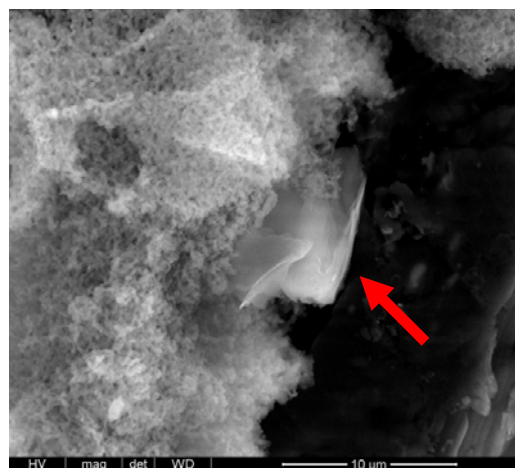


Figure 2. SEM images of MCC-MCM-41. Red arrow indicates the graphite particle.

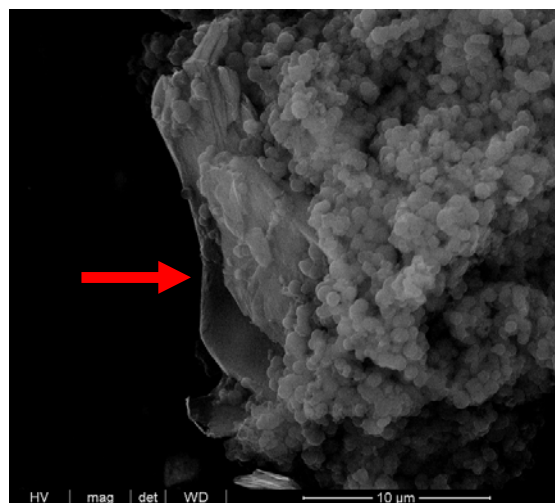


Figure 3. SEM images of MCC-MCM-48. Red arrow indicates the graphite particle.

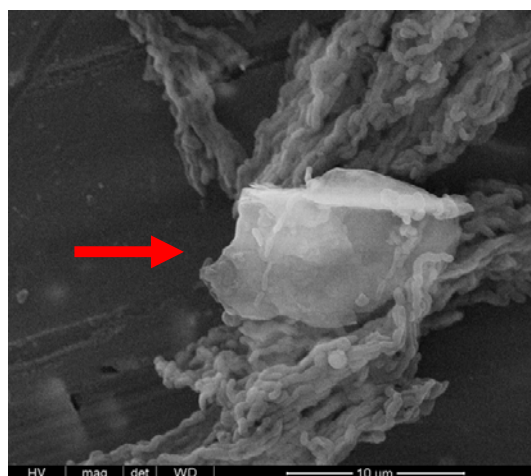


Figure 4. SEM images of MCC-SBA-15. Red arrow indicates the graphite particle.

3.2. MCC as cathode for DMFC

The MCCs were tested first as cathodes for Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) after deposition of 20 wt. % of platinum. Vulcan XC-72R was used as a reference support. The dimension of platinum nanoparticles was determined by XRD through the Scherrer equation using the (220) platinum peak (Figure 5).¹⁷ The calculated average platinum particle size is 4.3, 3.5 and 6.8 nm, respectively for MCC-MCM-41, MCC-MCM-48 and MCC-SBA-15 with SiO₂/C weight ratio of both 1/1 and 1/3. In the case of MCC-MCM-41 and MCC-MCM-48 the platinum particle size is very similar to the pore diameter, and this suggests that the metal particles growth is limited by the channel dimensions. Contrarily, for MCC-SBA-15 the average platinum particle size is inferior to the channel diameter, therefore, the metal particles probably reached their maximum dimension for this deposition method in silica.

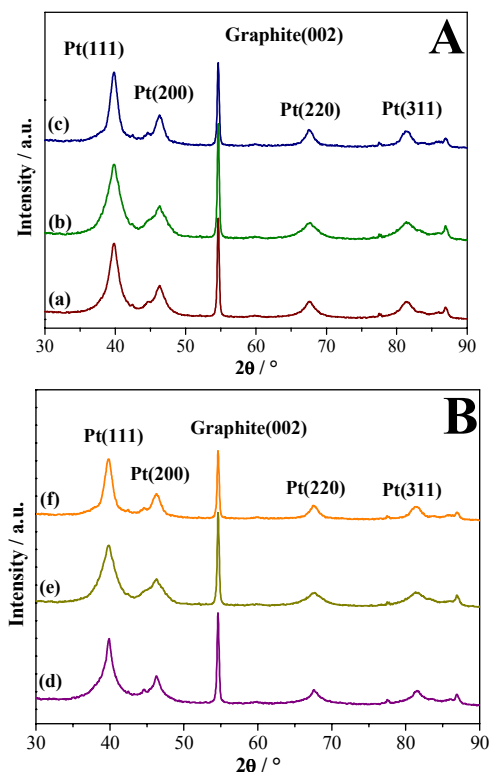


Figure 5. X-ray pattern of 20 wt. % of platinum supported on MCC (A) with weight ratio SiO₂/C of 1/1 with (a) MCM-41, (b) MCM-48 and (c) SBA-15 structures and (B) MCC with weight ratio SiO₂/C of 1/3 with (d) MCM-41, (e) MCM-48 and (f) SBA-15 structures

The MEA was prepared using the 20 wt. % of platinum supported on MCCs as cathode; the anode was made with a commercial 60 wt. % PtRu(1:1) on Vulcan XC-72R (E-TEK); and Nafion 117 as electrolyte. The polarization and power curves obtained at 70 °C feeding the cathode with air are shown in **Figure 6** and the values of maximum power density, current density at 0.2 V and internal resistance for each system are reported on **Table 2**. For the MCCs with SiO₂/C weight ratio of 1/1, the material with MCM-48 structure presented the best performance, due to the lower internal resistance of the system, reaching a maximum of power density of 0.001 Wcm⁻² and current density of 0.006 A cm⁻² at 0.2 V. MCM-41 and SBA-15 form agglomerates much bigger than MCM-48 (Figures 2-4), which should be responsible for

blocking the graphite percolation and thus increase the resistance of the cathode.

For the MCCs with SiO₂/C weight ratio of 1/3, the internal resistance is 130 mΩ for all materials, since the high amount of graphite diminishes problems with electric percolation, and presents performance superior in relation to the MCCs with SiO₂/C weight ratio of 1/1. The MCC-SBA-15 (1/3) is the most active (maximum power density of 0.006 Wcm⁻² and current density of 0.029 Acm⁻² at 0.2 V), and this can be due to its higher pore diameter that promotes a better diffusion of the oxidant through the electrode.

However, Vulcan XR-72R carbon presented performance much superior in respect to the MCCs, reaching a maximum of power density of 0.015 W cm⁻² and a current density of 0.076 A cm⁻² at 0.2 V.

Table 2. Maximum power density, current density at 0.2 V and Internal resistance for the Pt supported on MCCs and Vulcan XC-72R applied as cathode for DMFC using air as oxidant.

Cathode Support	Maximum Power Density / Wcm ⁻²	Current Density at 0.2 V / Acm ⁻²	Internal Resistance / mΩ
Vulcan XC-72R	0.015	0.076	60
MCC-MCM-41 (1/1)	0.0006	0.003	880
MCC-MCM-48 (1/1)	0.001	0.006	250
MCC-SBA-15 (1/1)	0.0006	0.003	810
MCC-MCM-41 (1/3)	0.005	0.027	130
MCC-MCM-48 (1/3)	0.005	0.027	130
MCC-SBA-15 (1/3)	0.006	0.029	130

The MCCs with SiO₂/C weight ratio of 1/3 and the Vulcan XC-72R were also tested feeding the cathode with pure oxygen and the polarization and power curves obtained at 70 °C are shown in **Figure 7** and the values of maximum power density and current density at 0.2 V are reported on **Table 3**.

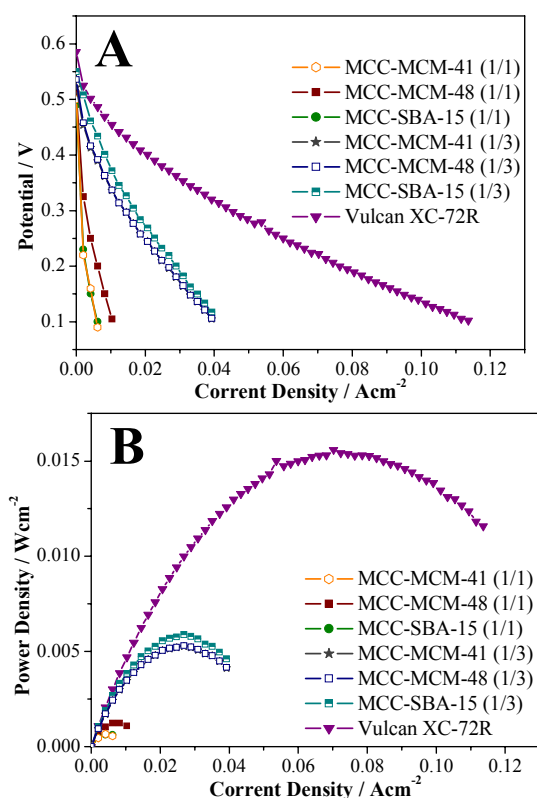


Figure 6. (A) Polarization curve and (B) Power density vs. current density curve for the MCCs and the Vulcan XC-72R as cathode for the DMFC. Conditions: 70 °C; 300 mLmin⁻¹ of air; 1 mLmin⁻¹ of a 1 molL⁻¹ aqueous methanol solution.

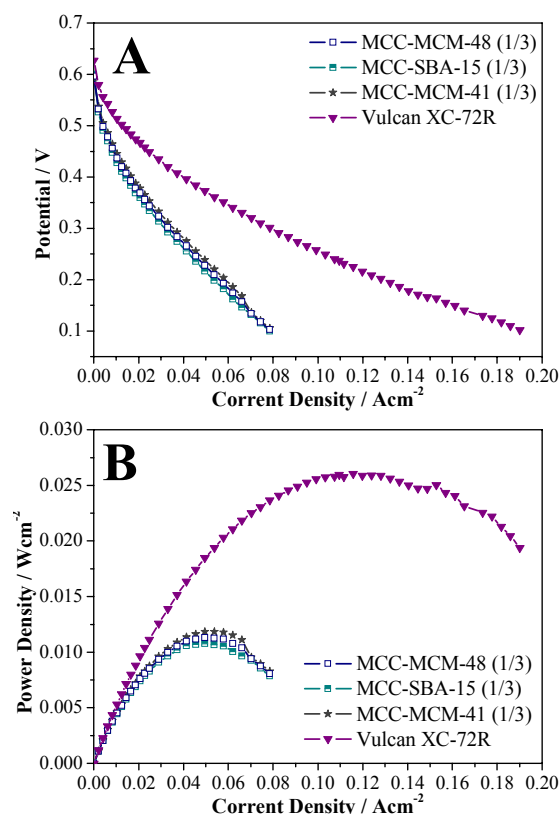


Figure 7. (A) Polarization curve and (B) Power density vs. current density curve for the MCCs and the Vulcan XC-72R as cathode for the DMFC. Conditions: 70 °C; 100 mLmin⁻¹ of pure oxygen; 1 mLmin⁻¹ of a 1 molL⁻¹ aqueous methanol solution.

Table 3. Maximum power density, current density at 0.2 V and Internal resistance for the Pt supported on MCCs and Vulcan XC-72R applied as cathode for DMFC using pure oxygen as oxidant.

Cathode Support	Maximum Power Density / Wcm ⁻²	Current Density at 0.2 V / Acm ⁻²
Vulcan XC-72R	0.026	0.13
MCC-MCM-41 (1/3)	0.012	0.05
MCC-MCM-48 (1/3)	0.011	0.05
MCC-SBA-15 (1/3)	0.011	0.05

When pure oxygen is used instead of air, the fuel cell can work with a higher power. In this condition, it was observed that the ratio of

maximum power density between the MCCs and the Vulcan XC-72R is ca. 1/2, while it is ca. 1/3 when air is used as oxidant. This means that passing from air to oxygen leads to a higher improvement in the MCCs catalytic performance than for the Vulcan XC-72R, what can be attributed to a better diffusion of the reactants and product through the MCCs mesoporous structure.

3.3. MCC-SBA-15 (1/3) as anode for DMFC

For the test in the anode, 60 wt. % of PtRu(1:1) was supported on MCC-SBA-15 (1/3) and Vulcan XC-72R. The dimension of the alloy nanoparticles was determined by their XRD pattern (Figure 8) through the Scherrer equation using the (220) platinum peak.¹⁸ The calculated average platinum particle size was 3.9 nm for both supports.

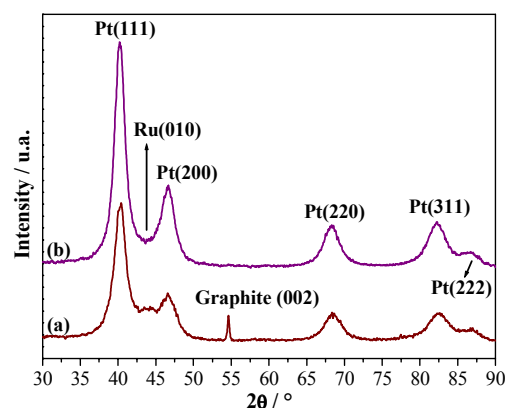


Figure 8. X-ray pattern of 60 wt. % of PtRu(1:1) supported on (a) MCC_SBA-15 (1/3) and (b) Vulcan XC-72R.

The MEA was prepared with Nafion 117 as electrolyte, 60 wt. % of PtRu(1:1) on MCC-SBA-15(1/3) or Vulcan XR-72R as anode and commercial Pt 50 wt. % on Vulcan XC-72R (E-TEK) as cathode. The polarization and power curves obtained at 70 °C using air as oxidant are shown in **Figure 9**. It is of note that, when used as anode, the MCC-SBA-15 has a performance comparable to the Vulcan XC-72R. The maximum power density and current density at 0.2 V were, respectively, 0.010 Wcm⁻² and 0.050 Acm⁻² for MCC-SBA-15 (1/3) and 0.008 Wcm⁻² and 0.041

Acm^{-2} for Vulcan XC-72R. In the anode, the diffusion of liquid combustible is much more difficult than the diffusion of air in the cathode. Thus a well ordered porous support can facilitate the diffusion of methanol through the anode, improving the cell performance.

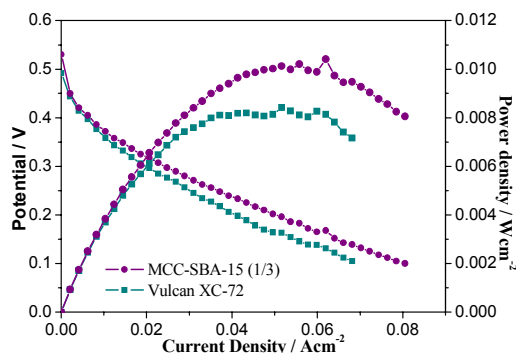


Figure 9. Polarization curve (right axis) and Power density (left axis) density vs. current density curve for the MCCs and the Vulcan XC-72R as anode for the DMFC. Conditions: 70 °C; 300 mLmin^{-1} of air; 1 mLmin^{-1} of a 1 molL^{-1} aqueous methanol solution.

When oxygen is used as oxidant, instead of air the performance for both supports became very similar, reaching 0.013 Wcm^{-2} of maximum power density and 0.066 Acm^{-2} of current density at 0.2 V.

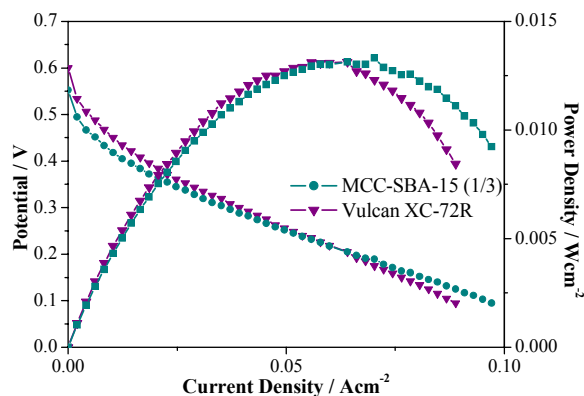


Figure 10. (A) Polarization curve and (B) Power density vs. current density curve for the MCCs and the Vulcan XC-72R as cathode for the DMFC. Conditions: 70 °C; 100 mLmin^{-1} of pure oxygen; 1 mLmin^{-1} of a 1 molL^{-1} aqueous methanol solution.

4. CONCLUSIONS

A new family of mesoporous carbon ceramic (MCC) composites for electrode, which take the advantages of the well ordered silica mesoporous structure and of the graphite high conductivity, is here presented for the first time. X-ray diffraction confirmed the ordered structure of the composites, and nitrogen adsorption at -196 °C showed a decrease in the pore volume and surface area of MCC composites in comparison to the pure silica materials. Pore diameter was not affected by the graphite addition.

The SEM images revealed that in the composites with MCM-48 and MCM-41 there is a more intimate mixture between silica and graphite phases, while for the material with SBA-15 the composite is similar to a mechanical mixture.

The MCC-SBA-15 with SiO_2/C weight ratio of 1/3 was the most active MCC as cathode for DMFC. However, the performance was significantly lower than that obtained with Vulcan XC-72R.

Otherwise, when used as anode, the MCC-SBA-15 with SiO_2/C weight ratio of 1/3 showed performance higher related to the system using Vulcan XC-72R.

ACKNOWLEDGMENTS

JMRG thanks Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca for the PhD fellowship. HOP thanks the "Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo", FAPESP for funding to this work.

REFERENCES

- [1] "2007 Worldwide Fuel Cell Industry Survey", US Fuel Cell Council.
- [2] "2008 Energy Technology Perspectives, Scenarios & Strategies to 2050", International Energy Agency, Página 267.
- [3] H. Liua, C. Songa, L. Zhanga, J. Zhanga, J. Power Sources 155 (2006) 95.

- [4] W.Z. Li, C.H. Liang, W.J. Zhou, J.S. Qiu, Z.H. Zhou, G.Q. Sun, Q. Xin, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 6292.
- [5] G.S. Chai, S.B. Yoon, J-S. Yu, J.-H. Choi, Y-E. Sung J. Phys. Chem. B 108 (2004) 7074.
- [6] M. Tsionsky, G. Gun, V. Giezer, O. Lev Anal. Chem. 66 (1994) 1747.
- [7] L. Rabinovich, O. Lev, Electroanalysis 13 (2001) 265.
- [8] H.O. Pastore, M. Munsignatti, D.R.S. Bittencourt, M.M. Rippel, Micropor. Mesopor. Mater. 32 (1999) 211.
- [9] M. Fröba, R. Köhn, G. Bouffaud, Chem. Mater., 11 (1999), 2858.
- [10] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 6024.
- [11] S.H. Joo, S.J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo Nature 412 (2001) 169.
- [12] T.C. Deivaraj, J.Y. Lee J. Power Sources 142 (2005) 43.
- [13] M.S. Morey, S. O'Brien, S. Schwarz, G.D. Stucky, Chem. Mater. 12 (2000) 898.
- [14] A. Kukovecz, T. Kanyó, Z. Kónya, I. Kiricsi, Micropor. Mesopor. Mater. **80** (2005) 85.
- [15] S. Manne, J.P. Cleveland, H.E. Gaub, G.D. Stucky, P.K. Hansma, Langmuir 10 (1994) 4409.
- [16] S. Manne, J.P. Cleveland, H.E. Gaub, G.D. Stucky, P.K. Hansma, Langmuir 10 (1994) 4409.
- [17] W. Li, W.J. Zhou, H.Q. Li, Z.H. Zhou, B. Zhou, G.Q. Sun, X. Qin, Electrochim. Acta 49 (2004) 1045.
- [18] W. Li, W.J. Zhou, H.Q. Li, Z.H. Zhou, B. Zhou, G.Q. Sun, X. Qin, Electrochim. Acta 49 (2004) 1045.

Aplicação dos Novos Carbonos Cerâmicos Mesoporosos em Eletrodos da Célula a Combustível a Metanol Direto

Jean Marcel R. Gallo^{a,b}, Giorgio Gatti^b, Alessandro Graizzaro^c, Leonardo Marchese^b, Heloise O. Pastore^{a,*}

^a Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas, Instituto de Química, UNICAMP, R. Monteiro Lobato, 270, CEP 13084-971, Campinas-SP, Brazil;

^b Dipartimento di Scienze e Tecnologie Avanzate and Centro Interdisciplinare Nano-SiSTeMI, Università del Piemonte Orientale "A. Avogadro", Via Teresa Michel 11, I-15121 Alessandria, Italia;

^c HySyLab, Environment Park, Via Livorno 60, 10144 Turim, Italia

*+55 19 3521-3000, gpmmm@iqm.unicamp.br

Resumo

Neste trabalho é descrita a síntese dos Carbonos Cerâmicos Mesoporosos (MCC), uma nova família de compósitos formada por grafite e peneiras moleculares mesoporosas, que foi desenvolvida para aplicação como suporte de partículas metálicas para eletrodos. Os compósitos recém sintetizados foram calcinados para a remoção do detergente usado na estruturação da fase sílica. Alternativamente, o detergente foi pirolisado ao invés da calcinação, formando uma camada de carbono que recobre a superfície interna da sílica mesoporosa. Análise de difração de raios-X mostrou que a presença da grafite não influencia na formação da fase sílica. Análises de fisorção de nitrogênio a -196 °C mostraram que os materiais compósitos têm área superficial e volume de poros inferior às respectivas estruturas de peneiras moleculares mesoporosas, muito embora o diâmetro de poros seja o mesmo. MCCs com 20 % em massa de platina foram usados no cátodo da célula a combustível a metanol direto (DMFC), tendo o melhor resultado com o compósito com estrutura sílica da MCM-48 e agente direcionado pirolisado, sendo esse 50 % inferior ao desempenho do suporte comercial Vulcan XC-72R. Quando modificado com 60 % em massa da liga PtRu e usado no ânodo da DMFC, o material chegou a resultados 44 % superiores à Vulcan XC-72R. Isso se deve ao fato que a estrutura porosa do MCC facilita a difusão do metanol no interior do ânodo.

Palavra chaves: carbono cerâmico mesoporoso; peneiras moleculares mesoporosas; célula a combustível a metanol

Introdução

Peneiras moleculares mesoporosas de sílica foram desenvolvidas com o objetivo de suprir a principal limitação dos zeólitos relacionado à difusão de moléculas grandes [1]. Como principais peneiras moleculares mesoporosas sílicas podem-se citar a MCM-41 e SBA-15, nas quais os poros são organizados de forma hexagonal, e a MCM-48, com poros arranajados de forma cúbica [1,2]. As principais aplicações desses materiais são: (i) catálise, quando

modificados com heteroátomos; (ii) suportes para substâncias orgânicas ou inorgânicas; e (iii) processos adsorptivos [1]. O sucesso das peneiras moleculares é devido a sua simplicidade estrutural, facilidade em modificar suas propriedades físico-químicas, diâmetro e forma de canais bem definidos, estreita distribuição de poros, alto volume de poro, superfície reativa e possibilidade de síntese com heteroátomos estruturais [3].

Embora seja um eficiente suporte, a sílica é um isolante elétrico o que limita a sua

aplicação em sistemas eletrocatalíticos como sensores e eletrodos. Deste modo, Lev e colaboradores [4] desenvolveram, em 1994, uma nova classe de suportes de partículas metálicas para aplicação em eletrodos, os Carbonos Cerâmicos (CC). Esses compósitos são sintetizados pela condensação via sol-gel de sílica em torno das partículas de grafite. Segundo os autores o eletrodo compósito se beneficia do esqueleto de sílica, da percolação elétrica entre os grãos de grafite e da possibilidade da modificação da superfície da sílica. A aplicação dos CCs em células a combustível é restrita devido a baixa área superficial do suporte ($< 10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) o que dificulta a difusão dos reagentes no eletrodo.

Tento em vista o problema das CCs, neste trabalho é apresentada uma nova família de compósitos formados por grafite e sílica mesoporosa, que denominamos Carbonos Cerâmicos Mesoporosos (MCC, do inglês Mesoporous Carbon Ceramics). Esses materiais foram estudados como cátodo ou ânodo na Célula a Combustível a Metanol Direto (DMFC, do inglês Direct Methanol Fuel Cell).

A DMFC pode ser considerada como um subtipo da Célula a Combustível de Membrana Condutora de Prótons, e é composta por dois eletrodos baseados em platina ou liga platina-rutênio suportados em Carbon Black e uma membrana condutora de prótons, normalmente a Nafion, da Dupont. Na DMFC o cátodo é alimentado por ar ou oxigênio e o ânodo por uma solução aquosa de metanol. Essa tecnologia de célula a combustível é a terceira mais pesquisada, ficando atrás apenas da Célula a Combustível de Membrana Condutora de Prótons e da Célula a Combustível a Óxido Sólido [6]. De qualquer forma, segundo a publicação recente da International Energy Agency [7] a DMFC está próxima de entrar no mercado de dispositivos portáteis, enquanto a Célula a Combustível de Membrana Condutora de Prótons ainda precisa de maior desenvolvimento tecnológico.

Experimental

Síntese do Carbono Cerâmico Mesoporoso com estrutura MCM-41

A síntese da MCM-41 foi baseada no método descrito por Pastore e colaboradores

[8]. Uma dispersão de 10,114 g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTMAB, Aldrich) em 20,5 mL de água destilada, previamente agitada por 12 h, foi adicionada à uma solução de 11,313 g de metassilicato de sódio (Synth) em 37 mL de água destilada. Mais 42,5 mL de água destilada foram adicionados, podendo ser usados para lavar o béquer que continha a dispersão de CTMAB. Em seguida, a quantidade adequada de grafite (Aldrich) foi adicionada. A dispersão foi agitada por 30 min e então o pH foi ajustado na faixa entre 10,8 e 10,9 com a adição lenta de ácido acético glacial (Synth, aproximadamente 4,7 mL). A reação foi então aquecida em banho de óleo a 74-76 °C e mantida sob agitação por 4 h. Por fim a mistura reacional foi transferida para uma autoclave e mantida por 66 h a 150 °C.

Síntese do Carbono Cerâmico Mesoporoso com estrutura MCM-48

O procedimento de preparação da MCM-48 foi baseado no descrito por Fröba e colaboradores [9]. À uma solução de 1,257 g de KOH (Aldrich) em 50 mL de água destilada foram adicionados 9,524 g de TEOS (Alfa Aesar) e a mistura agitada por 10 min. Em seguida, foram adicionados 10,614 g de CTMAB (Aldrich) e a quantidade adequada de grafite (Aldrich) e agitado por mais 30 min. A mistura reacional foi então transferida para uma autoclave e mantida por 72 h a 120 °C.

Síntese do Carbono Cerâmico Mesoporoso com estrutura SBA-15

A síntese da SBA-15 foi baseada no método descrito por Stucky e colaboradores [10]. À uma solução de 4,0 g de Pluronic P123 (Aldrich) em 30 g de água destilada, previamente agitado por 24 h a temperatura ambiente, foram adicionados 120 mL de uma solução 2 mol L^{-1} de HCl. A solução foi aquecida a 35 °C e agitada por 1 h. Em seguida foram adicionados 8,5 g de TEOS (Alfa Aesar) e a quantidade adequada de grafite (Aldrich). A mistura agitada por mais 24 h a 35 °C. Por fim a mistura reacional foi transferida para uma autoclave e mantida por 24 h a 100 °C.

Tratamento pós-síntese

Os materiais sintetizados foram submetidos ao clássico processo de calcinação para remoção do agente

direcionador orgânico da fase silícica, ou alternativamente, a fase orgânica foi pirolisada.

Calcinação: os MCCs foram aquecidos da temperatura ambiente à 500 °C sob atmosfera de argônio com taxa de aquecimento de 1 °Cmin⁻¹ e mantido a essa temperatura por 5 h sob atmosfera de ar. Esses materiais foram denominados MCC-MCM-41, MCC-MCM-48 e MCC-SBA-15.

Pirólise: Um grama dos materiais foi agitado por 10 min em uma solução contendo 2,5 g de água e 0,07 g de ácido sulfúrico. Em seguida a dispersão foi seca por 6h à 100 °C e mais 6 h a 150 °C. O processo foi repetido, mas usando uma solução contendo 0,045 g de ácido sulfúrico e 2,5 g de água. Em seguida os materiais foram aquecidos sob vácuo até 900 °C com uma taxa de aquecimento de 3 °Cmin⁻¹ e mantidos nessa temperatura por 3 h. Esses materiais foram denominados MCC-MCM-41Py, MCC-MCM-48Py e MCC-SBA-15Py.

Deposição de Pt ou PtRu nos Carbonos Cerâmicos Mesoporosos

A deposição 20 % em massa de platina em MCC ou em Vulcan XC-72R (Cabot) foi realizada seguindo o procedimento descrito por Joo et al. [11]. A uma solução de 384 µmol de ácido cloroplatinico (H₂PtCl₆, Aldrich) foram adicionados 0,30 g do suporte. A dispersão foi agitada por 1 h à temperatura ambiente e então seca por 15 h à 60 °C. Por fim, material foi aquecido à 300 °C com uma rampa de 3 °Cmin⁻¹ com fluxo de hidrogênio e então mantido à essa temperatura por 3 h sob vácuo.

A deposição de 60 % em massa de PtRu foi feita através do procedimento de Deivaraj et al. [12] com redução *in situ* usando boroidreto de sódio (Aldrich). Uma dispersão contendo 50 mg de MCC ou Vulcan XC-72R em 30 mL de água deionizada foi sonicada por 15 min. Então, à essa dispersão foi adicionada uma solução de 2,53 mmol de ácido cloroplatinico (H₂PtCl₆) e 2,53 mmol de cloreto de rutênio (RuCl₃, Aldrich) em 20 mL de água deionizada e a mistura foi agitada por 30 min. Em seguida, uma solução de 400 mg de boroidreto de sódio em 50 mL de água deionizada foi adicionada gota a gota e o meio reacional foi agitado por mais 2 h. Por

fim, o sólido foi filtrado e lavado com 5 alíquotas de 100 mL de água deionizada.

Caracterização

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro Thermo ARL X-ray, operando com radiação CuKα (corrente e a voltagem do gerador de raios-X de 40 mA e 45 kV). Análises de fisissorção de nitrogênio à -196 °C foram realizadas em um Quantachrome Autosorb-1-MP/TCD. As análises termogravimétricas foram realizadas em uma termobalança Q500 TA Instruments sob fluxo de oxigênio (100 ml min⁻¹) e rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Preparação dos eletrodos e montagem do conjunto membrana-eletrodo (MEA)

Os eletrodos foram preparados depositando por pinceladas uma dispersão do catalisador em uma solução de Nafion, água destilada e isopropanol (ink) em um tecido de carbono (GORE).

O ink para um cátodo de área de 6,25 cm² foi feito com 30 % de excesso agitando por 2 h 0,0878 g de platina 20 % em massa suportada em MCC ou Vulcan XC-72R (Cabot), 0,367 g de água destilada, 0,367 g de isopropanol e 0,864 g de Nafion (solução 5 % em água/isopropanol, Aldrich).

O ink para um ânodo de área de 6,25 cm² foi feito com 30 % de excesso agitando por 2 h 0,0448 g de PtRu(1:1) 60 % em massa suportada em MCC ou Vulcan XC-72R (Cabot), 0,187 g de água, 0,187 g de isopropanol e 0,441 g de Nafion (solução 5 % em água/isopropanol, Aldrich).

O conjunto membrana-eletrodo (MEA) foi preparado prensando os dois eletrodos nos dois lados da Nafion 117 (Aldrich) à 130 °C por 1,5 min.

Os experimentos de polarização foram feitos em regime galvanostático em diferentes temperaturas. O cátodo foi alimentado com 300 mLmin⁻¹ de ar puro ou 100 mLmin⁻¹ de oxigênio não umidificados à pressão ambiente e o ânodo foi alimentado com 1 mLmin⁻¹ de uma solução 1 mol L⁻¹ de metanol.

Resultados e Discussão

Síntese

A síntese dos Carbonos Cerâmicos Mesoporosos (MCC) foi feita pela adição de grafite à síntese das peneiras moleculares

mesoporosas antes da condensação da sílica, para se obter uma mistura mais homogênea. A escolha da Grafite Aldrich com grãos menores de 45 μm foi baseada na sua alta condutividade [13], imprescindível para um eletrodo, e na sua baixa área superficial (4 m^2g^{-1}), o que diminui sua contribuição no suporte, potencializando a contribuição da sílica que tem área superficial específica maior que 700 m^2g^{-1} .

Para usufruir das características da sílica mesoporosa, o detergente presente no interior dos seus canais deve ser eliminado. Esse procedimento se faz classicamente pela calcinação. É importante destacar que a temperatura de combustão em oxigênio da grafite escolhida é acima dos 600 $^{\circ}\text{C}$.

Alternativamente à calcinação, foi testada nesse trabalho a pirólise da dos agentes direcionadores presentes na fase silícica. Esse procedimento, realizado por Pinnavaia e colaboradores [14] e Hyeon e colaboradores [15] leva a degradação da fase orgânica formando nanotubos de carbono que cobrem a superfície da sílica no interior dos poros, como mostrado na Figura 1.



Figura 1. Representação da pirólise do agente direcionador dos poros de uma SBA-15 [adaptado da ref. 15].

Caracterização

Para verificar a formação da estrutura dos compósitos, foram realizadas medidas de difração de raios-X, como mostrado na Figura 2. De maneira geral, tanto para a MCM-41, quanto para a SBA-15, que pertencem ao grupo espacial P6mm e apresentam organização dos poros hexagonal espera-se um difratograma de raios-X com três picos principais referentes aos planos (100), (110) e (200), sendo o primeiro pico o mais intenso. A razão entre o valor de 2θ dos picos (110)/(100) e (200)/(100) deve ser $\sqrt{3}$ e 2, respectivamente. A MCM-48 que apresenta uma organização dos canais cúbica indexada a um grupo espacial Ia-3d e seu

difratograma de raios-X contem dois picos bem definidos entre $2\theta = 2 - 3,5$ e um conjunto de picos entre $2\theta = 4 - 6$.

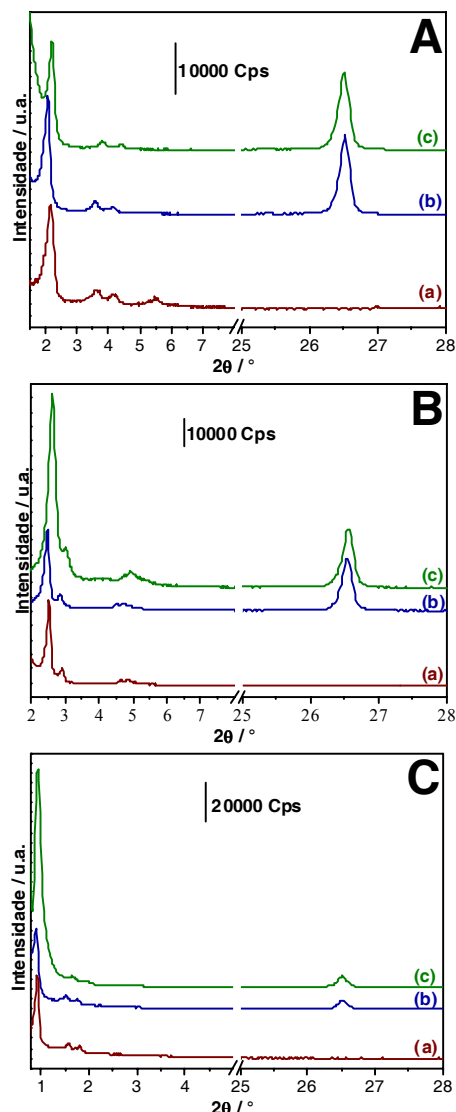


Figura 2. Difratogramas de raios-X das (A) MCM-41, (B) MCM-48 e (C) SBA-15 como: sílica pura (a), MCC calcinada (b) e MCC pirolisada (c).

Como pode ser observado na Figura 2, na região de $2\theta < 8$ não se observam diferenças significativas entre as peneiras moleculares mesoporosas silícicas (Figura 2A, B e C, curva a) e os compósitos MCC calcinados (Figura 2A, B e C, curvas b) ou pirolisados (Figura 2A, B e C, curvas c). Isso indica que a grafite não interfere na estruturação da fase silícica. Esses resultados confirmam o estudo de Kónya e colaboradores [16] que sintetizaram MCM-41

na presença de várias fontes de carbono. No difratograma dos MCCs (Figura 2A, B e C, curvas b e c) se observa um pico em $2\theta = 26,9$ referente ao plano basal 001 da grafite.

As propriedades texturais da grafite, das peneiras moleculares mesoporosas silícicas e dos compósitos MCC foram estudadas por fisissorção de nitrogênio à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os resultados de área superficial e volume e diâmetro de poros são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades texturais da grafite, das sílicas mesoporosas e dos MCCs.

Amostra	S_{BET}	S_{M}	V_{T}	V_{M}	D_{P}
Graphite	4	-	0,006	-	-
MCM-41	830	-	0,90	-	4,3
MCC-MCM-41	446	-	0,40	-	4,1
MCC-MCM-41Py	262	-	0,20	-	3,8
MCM-48	843	-	0,48	-	3,7
MCC-MCM-48	675	-	0,58	-	3,6
MCC-MCM-48Py	352	-	0,25	-	3,4
SBA-15	806	179	1,08	0,08	8,6
MCC-SBA-15	412	18	0,74	0,003	9,2
MCC-SBA-15Py	261	18	0,39	0,005	8,8

S_{BET} : área superficial calculada pelo método BET, unidade cm^2g^{-1} ; S_{M} : área superficial de microporos calculada pelo método t-plot, unidade cm^2g^{-1} ; V_{T} : volume total calculado em $\text{PP}_0^{-1} = 0,9$, unidade cm^3g^{-1} ; V_{M} : volume de microporos calculado pelo método t-plot, unidade cm^3g^{-1} ; D_{P} : diâmetro de poros calculado pelo método de DFT, unidade nm.

Os resultados da Tabela 1 mostram que a grafite pura apresenta uma área superficial de $4\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, enquanto a MCM-41, a MCM-48 e a SBA-15 puras têm área superficial de 830, 843 e $806\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. A grande diferença entre a SBA-15 e os materiais MCM é que esta apresenta microporsidade (cerca de 20 % da área superficial e 7 % do volume de poro) e seus poros são na ordem de 8,6 nm, contra 4,3 nm da MCM-41 e 3,7 nm da MCM-48.

Nos materiais compósitos calcinados é observada uma redução na área superficial e do volume de poros em função da introdução de grafite. Por outro lado, o diâmetro de poros mostra não ser afetado pela grafite. Nos MCCs pirolisados, a redução na área e volume de poros é mais acentuada, além disso, é observada uma ligeira redução nos diâmetros de poros que pode ser devida a formação dos nanotubos de carbono que recobrem a superfície da sílica no interior dos poros.

Para determinar a quantidade de carbono obtido pela pirólise do surfactante, realizaram-se análises termogravimétricas (TGA) em oxigênio (não mostrado). Nos MCCs recém preparados, observam-se duas perdas de massa: a primeira abaixo de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ devido a perda do surfactante por combustão; a segunda entre $640\text{ e }940\text{ }^{\circ}\text{C}$ dividida à combustão da grafite. Nos MCCs calcinados observa-se apenas a perda de massa entre $640\text{ e }940\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nos materiais pirolisados, além da combustão da grafite, observa-se também uma perda de massa entre $410\text{ e }630\text{ }^{\circ}\text{C}$ que é devida ao carbono formado pela pirolise do surfactante. Os valores de perda de massa no TGA são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de perda de massa no TGA das MCCs como sintetizadas, calcinadas e pirolizadas.

Amostra	Perda de Massa / %		
	Agente direcionador	Grafite	Carbono pirólise
MCC-MCM-41 recém-sintetizada	25,4	38,6	-
MCC-MCM-41	-	52,5	-
MCC-MCM-41Py	-	48,8	3,6
MCC-MCM-48 recém-sintetizada	31,8	29,8	-
MCC-MCM-48	-	45,4	-
MCC-MCM-48Py	-	40,0	7,3
MCC-SBA-15 recém-sintetizada	28,6	36,3	-
MCC-SBA-15	-	49,4	-
MCC-SBA-15Py	-	49,8	1,5

Como visto na Tabela 2, nas amostras recém-sintetizadas, o percentual de massa do surfactante é de 25,4 % para o MCC-MCM-41, 31,8 % para o MCC-MCM-48 e 28,6 % para o MCC-SBA-15. Para essas quantidades de surfactante, o percentual máximo que poderia ser produzido de carbono na pirólise seria de um total de 15,9, 19,9 e 17,1 %, respectivamente. Os resultados de TGA mostram que a quantidade de carbono formada na pirólise no caso do MCC-SBA-15 foi de apenas 1,5 %, isso se deve ao fato da baixa temperatura de degradação do surfactante, que se decompõe em óxido de etileno e de propileno. O MCC-MCM-48 e o MCC-MCM-41 têm o mesmo surfactante, mas a quantidade de carbono formado na pirólise do MCC-MCM-48 é o dobro, o que reflete um efeito da sua estrutura tridimensional, que

dificulta a volatilização dos produtos de decomposição do template.

Teste das MCCs no cátodo da DMFC

Para os testes em cátodo, 20 % em massa de platina foi depositada nos MCCs calcinados e pirolisados. As dimensões médias das partículas de platina foram determinadas através da Equação de Scherrer [17] usando o pico (220) da difração de raios-X da platina, como mostrado na Figura 3 e Tabela 3.

Tabela 3. Cálculo dos diâmetros médios dos cristallitos de platina suportados nos MCCs.

Amostra	Diâmetro médio dos cristallitos / nm
Pt/MCC-MCM-41	4,1
Pt/MCC-MCM-48	3,6
Pt/MCC-SBA-15	6,8
Pt/MCC-MCM-41	3,7
Pt/MCC-MCM-48	3,5
Pt/MCC-SBA-15	3,9

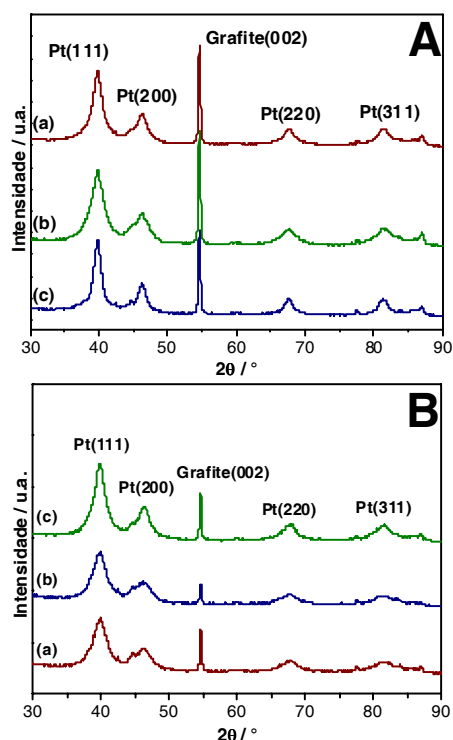


Figura 3. Difração de raios-X das MCC (A) calcinadas e (B) pirolisadas contendo 20 % em massa de platina e com estrutura (a) MCM-41, MCM-48 e (c) SBA-15.

Na Figura 3, se observam os planos de difração (111), (200), (220) e (311) da nanopartícula de platina na faixa de 2θ entre

30 e 90°. O cálculo de diâmetro médio das nanopartículas de platina depositada nas MCC-MCM-41, MCC-MCM-48 e MCC-SBA-15 foi de 5,1, 3,5 e 6,8 nm. Esses valores para o MCC-MCM-41 e o MCC-MCM-48 são muito próximos ao diâmetro dos poros (Tabela 1) das estruturas silícicas, o que indica que provavelmente os poros limitam o crescimento das partículas. Já para o MCC-SBA-15 as nanopartícula de platina atingem uma dimensão inferior ao diâmetro dos poros da SBA-15, ou seja, 6,8 nm seria o tamanho médio das partículas formadas por esse método de deposição em sílica caso não houvesse nenhum impedimento para o seu crescimento. No caso dos MCCs pirolisados os dimensões das nanopartículas de platina são similares para todos os materiais, sendo 3,7 nm para o MCC-MCM-41Py, 3,5 nm para o MCC-MCM-48Py e 3,9 nm para o MCC-SBA-15Py. Fica claro que quando a superfície da sílica é recoberta por uma camada de carbono através da pirólise, a interação entre a superfície do suporte e a platina muda (como já discutido anteriormente) levando a formação de partículas metálicas menores.

Foram construídos cátodos usando as MCC-MCM-48, MCC-MCM-41 e MCC-SBA-15 contendo 20 % em massa de platina. Para efeito comparativo, foi realizado um teste usando um suporte comercial Vulcan XC-72R (Cobot) contendo 20 % em massa de platina. No ânodo foi usado um catalisador comercial PtRu(60 % em massa)/Vulcan XC-72R (E-TEK). Para avaliar o desempenho dos catalisadores realizou-se medida de polarização, ou seja, em regime de corrente constante, mediu-se os valores de potencial correspondentes (Figura 4) na célula a combustível à 70 °C. O cátodo e o ânodo foram alimentados com 300 mLmin⁻¹ de ar e 1 mLmin⁻¹ de uma solução aquosa de metanol a 1 molL⁻¹. Os dados são mostrados também na forma de Potência (potencial multiplicado pela corrente) em função da densidade de corrente (Figura 4). Valores de densidade de corrente a 0,2 V e máximo de potência são mostrados na Tabela 4.

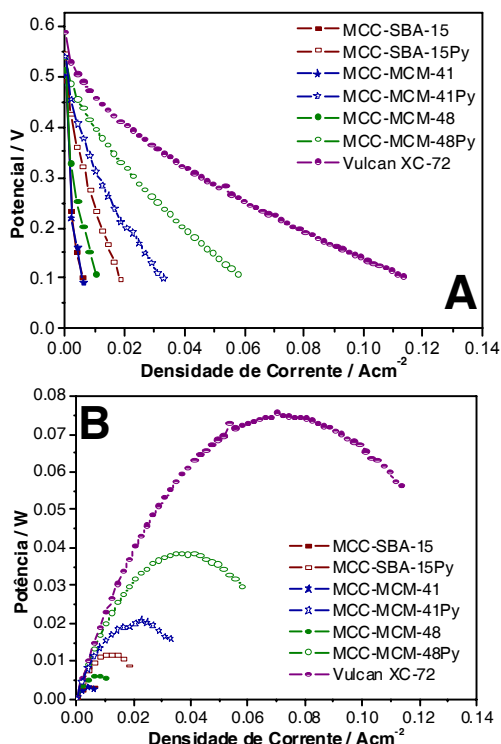


Figura 4. (A) Curva de polarização e (B) Gráfico de Potência vs. Densidade de Corrente para os testes dos MCC calcinados e pirolisados. Condições: análises realizadas a 70 °C, sendo o cátodo e o ânodo alimentados, respectivamente, com 300 mLmin⁻¹ de ar e 1 mLmin⁻¹ de uma solução aquosa de metanol a 1 molL⁻¹.

Dos testes realizados observou-se que os desempenhos dos sistemas usando Pt/MCC no cátodo seguem a ordem crescente MCC-MCM-41 = MCC-SBA-15 < MCC-MCM-48 < MCC-SBA-15Py < MCC-MCM-41Py < MCC-MCM-48. Os materiais pirolisados (Figura 4, curvas com símbolos vazios) se mostraram suportes muito mais eficientes que os calcinados (Figura 4, curvas com símbolos cheios), o que é atribuído a sua menor resistência elétrica devido a formação do carbono, a partir do agente direcionado orgânico, que recobre a fase sílica. Entre os materiais pirolisados a atividade mostrou ser dependente da quantidade de carbono formado durante a pirólise (Tabela 2). O MCC-MCM-48Py é material onde mais carbono foi formado pela pirólise e consequentemente é o MCC que levou aos melhores resultados, chegando a atividade 60 % superior em relação ao segundo material mais eficiente, o MCC-MCM-41Py. Comparando os resultados dos MCCs com a do suporte comercial Vulcan

XC-72R observa-se uma considerável superioridade desse ultimo, chegando a desempenhos 50 % superiores a do MCC-MCM-48Py.

Tabela 4. Valores de densidade de corrente a 0.2 V. máximo de potência e resistência interna obtidos a partir da Figura 4 para os MCCs e a Vulcan XC-72R.

Amostra	Corrente a 0.2 V / mAcm ⁻²	Max. de Potência / mW cm ⁻²	Resistência Interna / Ω
Vulcan XC-72R	76,4	15,4	60
Pt/MCC-MCM-41	3,0	0,6	810
Pt/MCC-MCM-48	6,0	1,2	280
Pt/MCC-SBA-15	3,0	0,6	880
Pt/MCC-MCM-41	23,0	4,7	250
Pt/MCC-MCM-48	39,3	7,9	130
Pt/MCC-SBA-15	11,9	2,4	320

Teste do MCC-MCM-48Py no ânodo da DMFC

O MCC-MCM-48Py, o MCC mais ativo como cátodo da DMFC, foi também testado no ânodo. Para tanto, o suporte foi modificado com 60 % em massa da liga PtRu e analisado por difração de raios-X (Figura 5), para determinação da dimensão das nanopartículas usando a equação de Scherrer. No difratograma das partículas de PtRu se observam os mesmos picos observados anteriormente para as amostras contendo apenas platina (Figura 3) mais o pico referente ao plano 010 do rutênio [18]. O MCC-MCM-48Py apresentou nanopartículas de PtRu na ordem de 3,4 nm

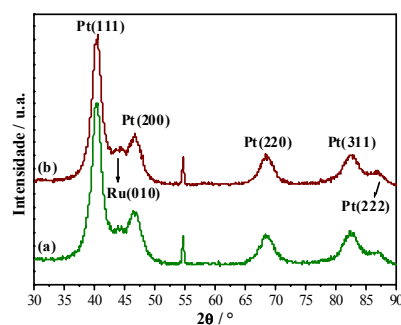


Figura 5. Difração de raios-X do MCC-MCM-48Py contendo 60 % em massa da liga PtRu.

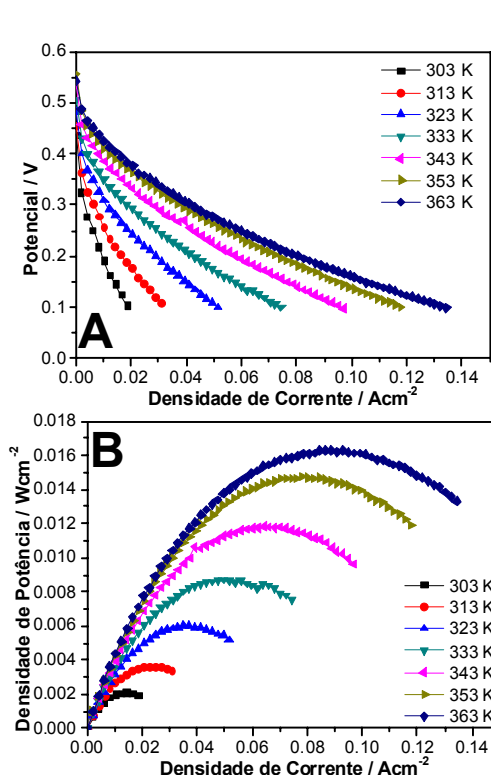


Figura 6. (A) Curva de polarização e (B) Gráfico de Potência vs. Densidade de Corrente entre 30 e 70 °C para o MCC-MCM-48Py. Condições: Cátodo e o ânodo foram alimentados, respectivamente, com 300 mLmin⁻¹ de ar e 1 mLmin⁻¹ de uma solução aquosa de metanol a 1 molL⁻¹.

Para os testes em DMFC, usou-se o MCC-MCM-48Py e o suporte comercial Vulcan XC-72R contendo 60 % em massa da liga PtRu como ânodo e como cátodo foi utilizado um cátodo comercial Pt(50 % em massa)/Vulcan XC-72R (E-TEK). Nas análises, o cátodo e o ânodo foram alimentados, respectivamente, com 300 mLmin⁻¹ de ar e 1 mLmin⁻¹ de uma solução aquosa de metanol a 1 molL⁻¹. As medidas de polarização foram realizadas na faixa de temperatura entre 30 e 70 °C, como mostrado na Figura 6 para o MCC-MCM-48Py e Figura 7 para a Vulcan XC-72R.

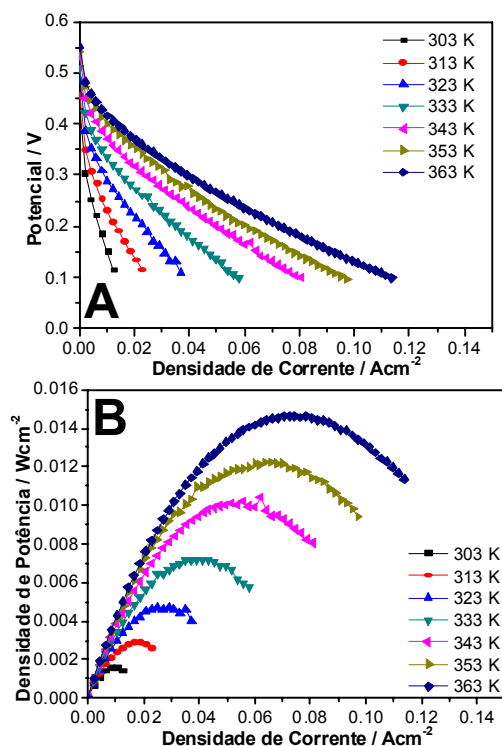


Figura 7. (A) Curva de polarização e (B) Gráfico de Potência vs. Densidade de Corrente entre 30 e 70 °C para a Vulcan XC-72R. Condições: Cátodo e o ânodo foram alimentados, respectivamente, com 300 mLmin⁻¹ de ar e 1 mLmin⁻¹ de uma solução aquosa de metanol a 1 molL⁻¹.

Tanto para o MCC-MCM-48Py quanto para a Vulcan XC-72R foi observado um aumento no desempenho da DMFC com o aumento da temperatura de trabalho, o que se deve ao aumento da velocidade da reação e do transporte de massa.

Os resultados de densidade de corrente a 0.2 V e densidade de potência máxima são mostrados na Tabela 5. Quando usado no ânodo, o MCC-MCM-48Py apresentou resultados superiores ao do suporte comercial Vulcan XC-72R em 24, 10, 38, 34, 44, 26 e 30 % nas temperaturas de 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 °C, respectivamente. A 70 °C, a resistência interna de ambos os sistemas era de 50 Ω.

É interessante observar que quando usado como cátodo, o MCC-MCM-48Py não obteve desempenho comparável com a da Vulcan XC-72R, por outro lado, quando usado como ânodo, o desempenho foi significativamente maiores. Isso se deve ao fato que o combustível líquido tem uma melhor difusão na estrutura porosa do MCC,

o que facilita sua chegada aos sítios catalíticos.

Resultados da mesma natureza foram obtidos para os carbonos mesoporosos, que apresentaram desempenho 15 % inferior a Vulcan XC-72R quando usados no cátodo e 16 % superiores quando usados como ânodo.

Tabela 5. Valores de densidade de corrente a 0.2 V. máximo de potência e resistência interna obtidos a partir das Figuras 5 e 6 para o MCC-MCM-48Py e a Vulcan XC-72R.

T / °C	Densidade de Corrente a 0.2 V / mAcm ⁻²		Densidade de Potência Máxima / mWcm ⁻²	
	Vulcan XC-72R	MCC- MCM-48Py	Vulcan XC-72R	MCC- MCM-48Py
30	7,5	9,3	1,7	2,1
40	15,2	16,8	3,1	3,6
50	21,1	29,1	4,3	6,0
60	31,9	42,6	6,4	8,6
70	40,3	58,2	8,4	11,8
80	58,5	73,8	11,5	14,7
90	61,9	81,0	12,5	16,3

Conclusões

Neste trabalho foram apresentadas as sínteses de uma nova família de materiais compósitos, os Carbonos Cerâmicos Mesoporosos (MCC), que desfrutaram da alta condutividade da grafite e da organização estrutural de uma peneira molecular mesoporosa. Os compósitos foram calcinados para remoção dos detergentes orgânicos usados na estruturação da fase silícica ou, alternativamente, o agente direcionador foi pirolisado.

A utilização dos MCCs, modificados com 20 % em massa de platina, nos cátodos da DMFC mostrou que todos eram ativos, embora os MCCs pirolisados, com destaque para o MCC-MCM-48Py, fossem mais ativos. De qualquer maneira, o suporte comercial, Vulcan XC-72R apresentou desempenho pelo menos 50 % superior.

O MCC-MCM-48Py foi também modificado com 60 % em massa da liga platina-rutênio e testadas como ânodo da DMFC apresentando desempenho 44 %

superior em relação ao suporte comercial em testes a 70°C. Esse comportamento foi atribuído a estrutura bem organizada de poros do MCC-MCM-48Py que facilita a difusão do combustível líquido.

Referências

- [1] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker; *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834; A. Corma; *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2 (1997) 63.
- [2] D. Zhao; Q. Huo; J. Feng; B.F. Chmelka; G.D. Stucky; *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024.
- [3] P. Selvam; S.K. Bhatia; C.G. Sonwane; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 3237.
- [4] M. Tsionsky, G. Gun, V. Giezer, O. Lev; *Anal. Chem.*, 66 (1994) 1747.
- [5] L. Rabinovich, O. Lev; *Electroanalysis*, 13 (2001) 265.
- [6] "2007 Worldwide Fuel Cell Industry Survey", US Fuel Cell Council.
- [7] "2008 Energy Technology Perspectives, Scenarios & Strategies to 2050", International Energy Agency, Página 267.
- [8] H.O. Pastore, M. Munsignatti, D.R.S. Bittencourt, M.M. Rippel; *Micropor. Mesopor. Mater.*, 32 (1999) 211.
- [9] M. Fröba, R. Köhn, G. Bouffaud; *Chem. Mater.*, 11 (1999), 2858.
- [10] D.Y. Zhao, Q. Huo, J.L. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky; *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024; D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky; *Science*, 279 (1998) 548.
- [11] S.H. Joo, S.J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo; *Nature*, 412 (2001) 169.
- [12] T.C. Deivaraj, J.Y. Lee; *J. Power Sources*, 142 (2005) 43.
- [13] J. Arguello, H.A. Magossoa, R. Landers, Y. Gushikem; *J. Electroanalytical Chem.*, 617 (2008) 45.
- [14] S-S Kim, D.K. Lee, J. Shah, T.J. Pinnavaia; *Chem. Comm.*, (2003) 1436
- [15] J. Kim, J. Lee, T. Hyeon; *Carbon*, 42 (2004) 2711.
- [16] A. Kukovecz, T. Kanyo, Z. Konya, I. Kiricsi; *Micropor. Mesopor. Mater.*, 80 (2005) 85.
- [17] W. Li, W.J. Zhou, H.Q. Li, Z.H. Zhou, B. Zhou, G.Q. Sun, X. Qin; *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 1045.
- [18] C. Roth, N. Martz, H. Fuess, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 315.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Região Piemonte (Itália) pelo financiamento do Projeto MicroCell e a FAPESP pelo apoio financeiro

JMRG agradece a MiUR (Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca) pela bolsa de doutorado concedida.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

As sínteses das sílicas e aluminosilicatos MCM-41, MCM-48 e SBA-15 foram verificadas e os procedimentos utilizados se mostraram reprodutíveis. A acidez superficial das [Al]-SBA-15 obtidas por três métodos de síntese direta foram estudados mostrando que a metodologia de síntese influencia na distribuição e força dos sítios ácidos de superfície.

Uma nova família de compósitos, os Carbonos Cerâmicos Mesoporosos, foi obtida pela adição de grafite comercial nas sínteses das peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41, MCM-48 e SBA-15, sob um razão em massa Si/C entre 100/1 e 1/1,25. Para os materiais compósitos com estrutura MCM-41 e MCM-48, a sílica cresceu sobre a superfície da grafite e isso pode ser atribuído a interação entre a grafite e o detergente usado para a síntese da fase silícica. Os compósitos com razão em massa Si/C de 1/1 e 1/1,25 apresentaram condutividades elétricas similares, por outro lado, compósitos com menor quantidade de grafite se mostraram isolantes.

Os compósitos com razão em massa Si/C de 1/1 foram modificados com 20 % em massa de platina e utilizados para a construção de cátodos para a Célula a Combustível a Metanol Direto (DMFC). O sistema apresentou desempenho mais de 10 vezes inferior aquele do sistema usando o suporte comercial Vulcan XC-72R e isso se deve a menor condutividade elétrica dos Carbonos Cerâmicos Mesoporosos.

Para aumentar a condutividade elétrica dos Carbonos Cerâmicos Mesoporosos com razão em massa Si/C de 1/1, o detergente usado na síntese da fase silícica foi carbonizado, ao invés de calcinado, formando uma camada de carbono dentro dos canais de sílica. Alternativamente, os Carbonos Cerâmicos Mesoporosos foram sintetizados com razão Si/C de 1/3. Os materiais foram modificados com 20 % em massa de Pt e testados no cátodo da DMFC. Os melhores resultados foram obtidos para o material com estrutura de SBA-15 e razão Si/C de 1/3 (MCC-SBA-15(1/3)) e para o material carbonizado com estrutura de MCM-48 (MCC-MCM-48Py). De qualquer forma, o desempenho desses materiais foi, respectivamente, 65 e 50 % inferiores ao do sistema usando Vulcan XC-72R.

Com o intuito de utilizar o MCC-MCM-48Py e o MCC-SBA-15(1/3) no ânodo da DMFC, esses materiais foram modificados com 60 % em massa da liga PtRu. Nos testes feitos à 343 K, os sistemas usando MCC-MCM-48Py e o MCC-SBA-15(1/3) mostraram desempenhos 40 e 20 % superiores ao da Vulcan XC-72R, respectivamente. Isso se deve ao fato dos Carbonos Cerâmicos Mesoporosos apresentarem estruturas porosas e organizadas que facilitam a difusão do metanol no interior do eletrodo.

Os resultados obtidos nessa tese são motivantes e permitem que sejam propostas perspectivas para futuros trabalhos:

Uma vez que os resultados mais promissores foram obtidos com o MCC-MCM-48Py, esse material deve ser melhor estudado. Os outros materiais tiveram uma baixa taxa de carbonização do detergente, portanto novos métodos devem ser estudados. Além disso, o carbono formado precisa ser melhor caracterizado e um estudo das propriedades do carbono em função do tempo e temperatura de carbonização deve ser feito.

Embora tenham sido sintetizados MCM-41, MCM-48 e SBA-15 com alumínio, esses materiais não foram usados na preparação de Carbonos Cerâmicos Mesoporosos. Esses materiais podem ser interessantes para estudos posteriores.

Na presente tese, não foram feitas caracterizações superficiais das partículas metálicas de catalisador. Isso poderia ser feito para uma melhor compreensão do efeito do suporte nas partículas metálicas e conseqüentemente no desempenho da DMFC.

Esse trabalho apresentou uma nova opção de suportes para partículas metálicas para aplicação nos eletrodos da DMFC: sílica de alta área superficial. As sílicas mesoporosas foram escolhidas por serem materiais bem conhecidos e de propriedades moduláveis, mas outros óxidos inorgânicos poderiam ser usados. Semicondutores baseados em óxidos metálicos de alta área superficial, como por exemplo, o óxido de nióbio e o óxido de vanádio esfoliados seriam boas opções.

Anexo

(referente ao *annex* citado na página 38)

In order to verify the reproducibility of the syntheses, all materials were synthesized three times and analyzed by X-ray diffraction, inductively coupled plasma-mass spectrometry and eleven points BET plot from nitrogen physisorption at 77 K. The X-ray patterns and the BET plots are shown in the figures, and the values of surface area and the Si/Al ratio in the Table S1.

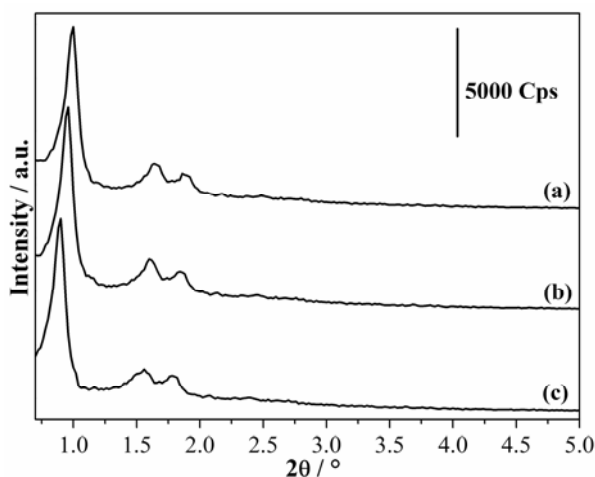


Figure S1. X-ray diffraction of **a** [Al]-SBA-15 **P**1, **b** [Al]-SBA-15 **P**2 and **c** [Al]-SBA-15 **P**3.

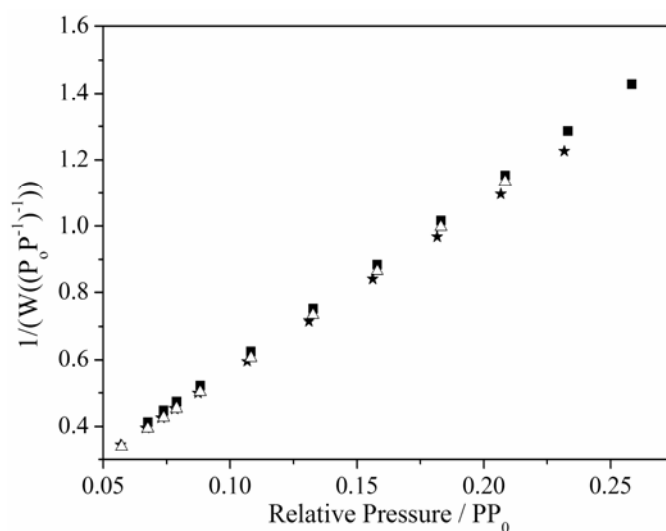


Figure S2. BET plot of **■** [Al]-SBA-15 **P**1, **★** [Al]-SBA-15 **P**2 and **△** [Al]-SBA-15 **P**3.

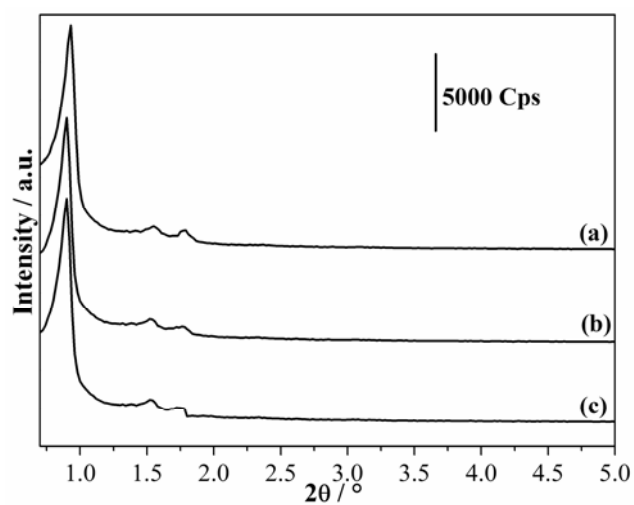


Figure S3. X-ray diffraction of **a** [Al]-SBA-15 **1**, **b** [Al]-SBA-15 **2** and **c** [Al]-SBA-15 **3**.

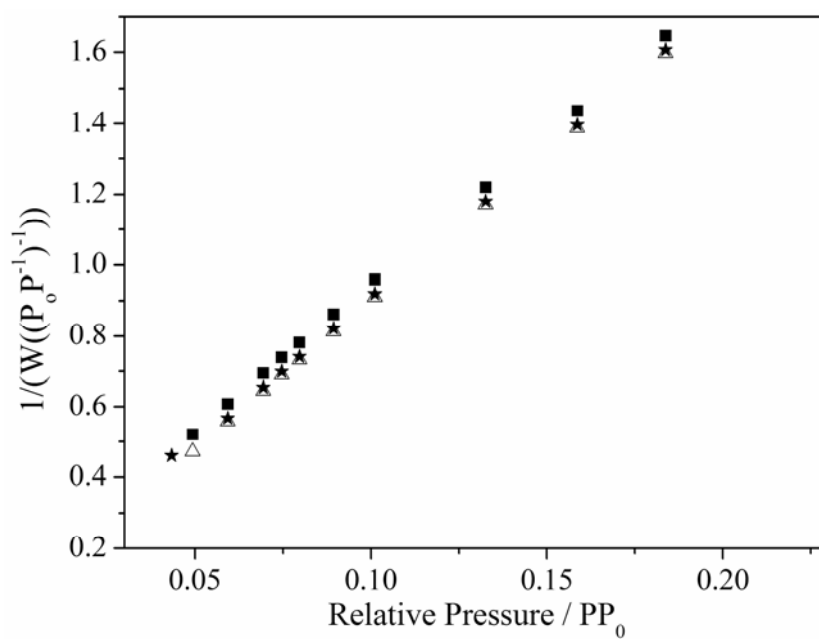


Figure S4. BET plot of **■** [Al]-SBA-15 **1**, **△** [Al]-SBA-15 **2** and **★** [Al]-SBA-15 **3**.

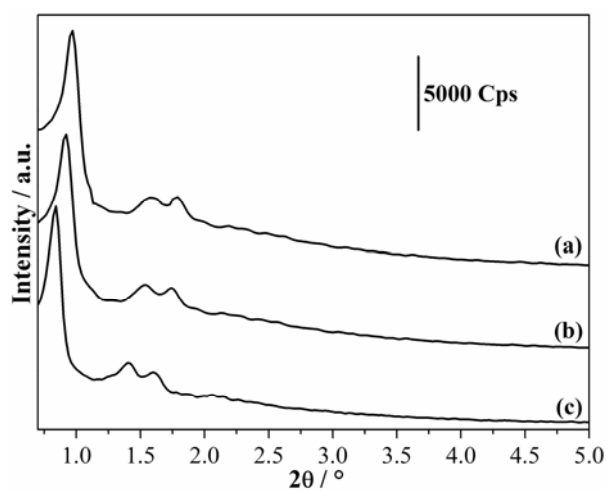


Figure S5. X-ray diffraction of **a** [Al]-SBA-15, **b** [Al]-SBA-15 and **c** [Al]-SBA-15.

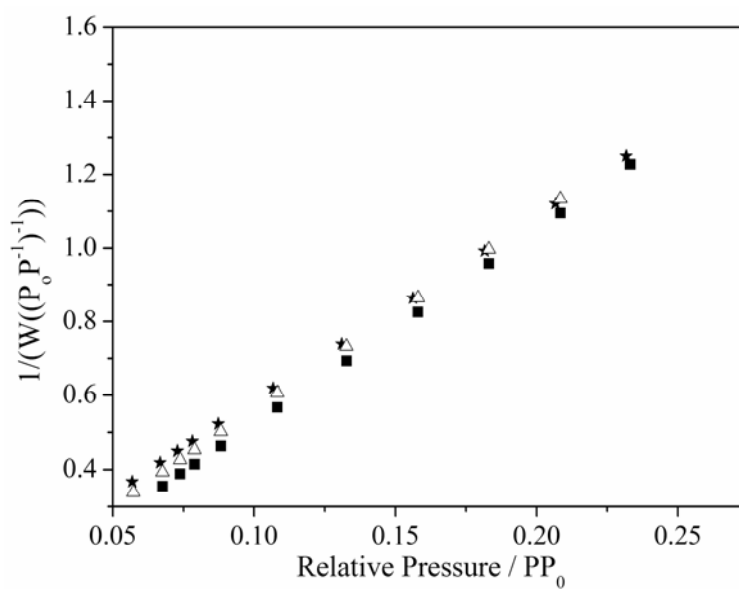


Figure S6. BET plot of **■** [Al]-SBA-15, **★** [Al]-SBA-15 and **△** [Al]-SBA-15.

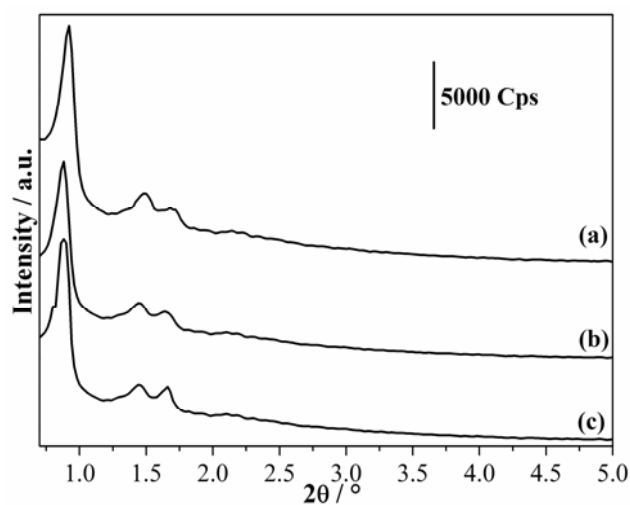


Figure S7. X-ray diffraction of Δ [Al]-SBA-15, $\star$ [Al]-SBA-15 and $\blacksquare$ [Al]-SBA-15.

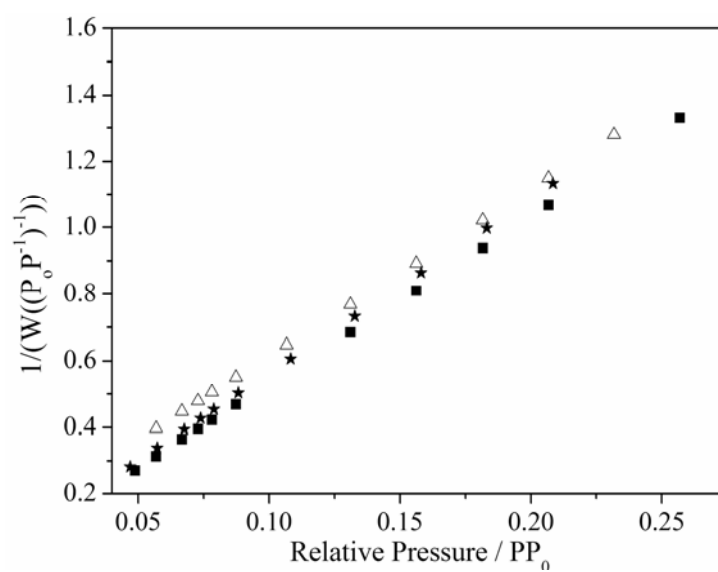


Figure S8. BET plot of Δ [Al]-SBA-15, $\star$ [Al]-SBA-15 and $\blacksquare$ [Al]-SBA-15.

Table S1. Si/Al ratio and surface area for all samples.

Sample	Si/Al ratio	Surface Area / m ² g ⁻¹
[Al]-SBA-15P□1	16.6	651
[Al]-SBA-15P□2	16.2	633
[Al]-SBA-15P□3	16.0	621
[Al]-SBA-15□□1	20.5	501
[Al]-SBA-15□□2	20.6	525
[Al]-SBA-15□□3	20.8	519
[Al]-SBA-15□2□1	14.2	630
[Al]-SBA-15□2□2	14.6	662
[Al]-SBA-15□2□3	14.5	653
[Al]-SBA-15□3□1	13.7	665
[Al]-SBA-15□3□2	13.2	691
[Al]-SBA-15□3□3	12.9	679