

NANOCOMPÓSITOS ENTRE NANOTUBOS DE CARBONO E NANOPARTÍCULAS DE PLATINA: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM ELETRO-OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS

Adir H. Kalinke e Aldo J. G. Zarbin*

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990 Curitiba – PR, Brasil

Recebido em 18/12/2013; aceito em 03/06/2014; publicado na web em 22/07/2014

CARBON NANOTUBE/PLATINUM NANOPARTICLE NANOCOMPOSITES: PREPARATION, CHARACTERIZATION AND APPLICATION IN ELECTROOXIDATION OF ALCOHOLS. The synthesis and characterization of different platinum nanoparticle/carbon nanotube nanocomposite samples are described along with the application of these nanocomposites as electrocatalysts for alcohol oxidation. Samples were prepared by a biphasic system in which platinum nanoparticles (Pt-NPs) are synthesized *in situ* in contact with a carbon nanotube (CNT) dispersion. Variables including platinum precursor/CNT ratio, previous chemical treatment of carbon nanotubes, and presence or absence of a capping agent were evaluated and correlated with the characteristic of the synthesized materials. Samples were characterized by Raman spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and transmission electron microscopy. Glassy carbon electrodes were modified by the nanocomposite samples and evaluated as electrocatalysts for alcohol oxidation. Current densities of 56.1 and 79.8/104.7 mA cm⁻² were determined for the oxidation of methanol and ethanol, respectively.

Keywords: carbon nanotubes; platinum nanoparticles; nanocomposites.

INTRODUÇÃO

Células a combustível convertem energia química em energia elétrica, e se mostram uma alternativa muito interessante e ambientalmente favorável para geração de energia limpa.¹⁻³ As células abastecidas com hidrogênio permitem a obtenção de alta eficiência com baixíssima emissão de poluentes. No entanto, o hidrogênio é um combustível inviável em aplicações cotidianas, devido ao custo de produção e dificuldades na manipulação e no armazenamento.^{1,2} Assim, é necessária a busca de combustíveis alternativos. Neste caso, um dos melhores sistemas é a célula movida a metanol direto (DMFC – *Direct Methanol Fuel Cell*). O metanol é atrativo como combustível, pois é barato, amplamente disponível e de fácil manipulação e distribuição.³ Entretanto, ele é tóxico, poluente e pode contaminar águas no caso de vazamentos,¹ fatores que motivam a busca de um substituto como o etanol, que é pouco tóxico, com maior ponto de ebulição, além de apresentar facilidade de estocagem e ser um biocombustível. No entanto, a quebra da ligação C-C e a oxidação total para CO₂ é um grande problema. Neste caso, a oxidação parcial leva à formação de produtos como: CH₃CHO e CH₃COOH, e estes intermediários podem causar uma considerável redução na capacidade do combustível. Além dessas substâncias indesejáveis, o CO adsorvido também contribui consideravelmente para o bloqueio parcial da superfície da Pt, e consequentemente para uma diminuição nas correntes de oxidação com o tempo.⁴

Na célula a combustível, a oxidação do combustível requer a utilização de um catalisador para atingir densidades de corrente que as tornem comercialmente viáveis. A platina em meio ácido apresenta alta atividade catalítica para este processo.^{3,5} No entanto, seu alto custo, a facilidade do envenenamento dos sítios ativos e as reservas limitadas deste metal dificultam sua utilização em massa. Isto motiva a busca de alternativas que aproveitem sua eficiência com concentrações mínimas, sendo que platina na forma de nanopartículas suportadas em substratos adequados é uma alternativa promissora. Dentre os suportes, destacam-se diferentes estruturas de carbono

amorfo,^{6,7} nanotubos de carbono⁸⁻¹⁰ e grafeno.^{11,12} Os nanotubos de carbono (NTC) são formados pelo enrolamento de folhas de grafeno, constituídas por átomos de carbono com hibridização sp², ligados por arranjos hexagonais, originando pequenos cilindros com diâmetros nanométricos e comprimentos que podem atingir centímetros.¹³ Existem dois tipos de nanotubos: os de parede simples (SWCNT), formados por uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico, e os de paredes múltiplas (MWCNT), formados por um conjunto de nanotubos concêntricos com diâmetros decrescentes arranjados de forma coaxial. Nanotubos de carbono apresentam alta resistência à oxidação e temperatura, baixa densidade e excelente condutividade térmica e elétrica, tornando-os muito promissores em diversas aplicações tecnológicas.¹⁴

Diversos trabalhos preparam nanopartículas de platina dispersas em nanotubos de carbono, e descrevem sua utilização como catalisadores na oxidação de álcoois.¹⁵⁻¹⁷ O controle de algumas variáveis durante a síntese pode levar a materiais com características e propriedades diferenciadas. Dentre elas, método de preparação, tamanho e distribuição, presença ou não de passivantes, tipo de nanotubo de carbono, grau de dispersão das nanopartículas sobre os nanotubos, forma de deposição e construção dos eletrodos, etc. Por exemplo, Mu *et al.*¹⁸ modificaram nanopartículas de Pt preparadas em etilenoglicol com trifetilfosfina. Na sequência as mesmas foram depositadas sobre MWCNT e demonstraram melhor atividade na oxidação de metanol, quando comparadas a catalisadores comerciais. Tian *et al.*¹⁹ reportam a síntese de platina em nanotubos de carbono tratados com ácido através de irradiação de microondas intermitente (IMI), utilizado em eletrólito polimérico e células de combustível de metanol direto; Chen e Lu⁵ relatam a formação de nanopartículas de platina sobre nanotubos de carbono multi-paredes por processo hidrotermal, e demonstraram o efeito do tamanho das partículas na oxidação do metanol; March *et al.*²⁰ descrevem a formação de compósitos entre nanotubos de carbono e nanopartículas de platina passivada com dimetil sulfoxido (DMSO), que foram utilizados na redução do oxigênio; Lin *et al.*²¹ relatam a formação de um compósito entre nanopartículas de platina e nanotubos de carbono através de sistema bifásico água/tolueno, com diâmetro médio das nanopartículas entre 1 e 3 nm.

*e-mail: aldozarbin@ufpr.br

Este trabalho descreve a preparação de vários nanocompósitos entre nanopartículas de platina e nanotubos de carbono, sua caracterização física e eletroquímica, a modificação de eletrodos com estes nanocompósitos, e o estudo da aplicação como catalisadores para oxidação de metanol e etanol. Variáveis como tamanho das nanopartículas, presença ou não de passivantes, tipo de nanotubo de carbono e tratamento químico dos mesmos foram estudados, e os efeitos correlacionados com o rendimento catalítico observado.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação dos nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono foram preparados de acordo com sistemática desenvolvida no GQM-UFPR.²² Um tubo de quartzo (36 mm de diâmetro e 750 mm de comprimento) foi colocado num sistema de aquecimento de dois estágios, sob fluxo de argônio (99%) de 260 mL min⁻¹. Cerca de 0,7 g de ferroceno (Fluka) foi colocado no primeiro forno e sublimado, aumentando a temperatura até 300 °C a uma taxa de 50 °C min⁻¹. O fluxo de argônio conduziu o vapor ao segundo forno, previamente aquecido a 900 °C, onde ocorreu a decomposição. Após uma hora o sistema foi desligado. Os nanotubos de carbono foram formados no segundo forno, depositados sobre as paredes do tubo de quartzo.²² Os nanotubos obtidos nesta rota são do tipo multi-paredes, contendo espécies de ferro (principalmente α -Fe, Fe₂O₃ e Fe₃O₄) encapsuladas em suas cavidades.

Tratamento dos nanotubos de carbono

Os nanotubos foram pré-tratados para aumentar sua dispersabilidade: aproximadamente 20 mg de nanotubos foram colocados em um balão com 50 mL de tolueno, e levados a um banho de ultrassom (Unique, 154 W, 37 kHz) por 1 hora. Após decantar 40 minutos retirou-se o sobrenadante, lavou-se e centrifugou-se o sólido por três vezes em tolueno, e em seguida lavou-se com acetona e secou-se em estufa a 100 °C por 24 horas. Após esta etapa, aproximadamente 15 mg de nanotubos foram tratados por refluxo em 20 mL de solução aquosa de HNO₃ (3,0 mol L⁻¹) e H₂SO₄ (3,0 mol L⁻¹), durante 6 horas e separados por centrifugação, lavados diversas vezes com água deionizada até pH neutro e mantidos em estufa a 100 °C até completa secagem.²³

Preparação dos nanocompósitos Pt/nanotubos

Na formação dos nanocompósitos “*in situ*”, 2,2 mg de NTC foram misturados com 0,2734 g de brometo de tetra octil amônio (BTOA) e dispersos em 10 mL de tolueno, sob banho de ultrassom por 3 minutos. Esta dispersão foi gotejada em 3,75 mL de uma solução aquosa 0,03 mol L⁻¹ de H₂PtCl₆ (Riedel-de Haën) e agitada por 10 minutos. Mantendo-se a agitação, acrescentou-se 3,5 mL de uma solução aquosa 0,4 mol L⁻¹ de NaBH₄ (Acrös) recém preparada, rapidamente, com o auxílio de uma seringa. Em algumas amostras, após 90 segundos de agitação adicionou-se 51 µL de dodecanotiol (Merck) ao meio reacional. Após a adição do tiol agitou-se por 3 h. Na sequência, a fase orgânica foi separada e a ela acrescentou-se 40,0 mL de etanol e manteve-se a -18 °C por 1 h. O precipitado formado foi separado por centrifugação, lavado com etanol e seco em estufa a aproximadamente 40 °C. Para comparar, uma amostra foi preparada repetindo o processo, mas sem a adição do dodecanotiol. As amostras foram denominadas **Pt/BTOA/NTC-DT** (com dodecanotiol) e **Pt/BTOA/NTC** (sem dodecanotiol). Procedimento similar foi realizado sem BTOA. As amostras foram denominadas **Pt/NTC-DT** (com dodecanotiol e sem BTOA) e **Pt/NTC** (sem dodecanotiol e sem

BTOA). Também se sintetizou nanocompósito com nanotubos de carbono comerciais, do tipo MWCNT, fornecido pela empresa CNT corporation LTD, que foi denominado **PtNTCcom**. Nanocompósitos também foram sintetizados com nanotubos de carbono após tratamento ácido, seguindo os mesmos procedimentos descritos anteriormente. As amostras obtidas desta forma foram denominadas **Pt/NTCtrat** e **Pt/NTCcomtrat**. Para todas as rotas, foram preparadas amostras onde se variou a massa de NTC e o volume da solução precursora de platina. Todas as amostras preparadas neste trabalho, com as respectivas condições de síntese, estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1. Quantidades iniciais de nanotubos de carbono (NTC) e de solução aquosa 0,3 mol L⁻¹ de H₂PtCl₆ utilizadas na preparação das diferentes amostras de nanocompósitos

Amostras	Massa de nanotubos de carbono (mg)	Volume de solução de H ₂ PtCl ₆ (µL)
Pt/BTOA/NTC-DT-1	2,2	375
Pt/BTOA/NTC-1	2,2	375
Pt/BTOA/NTC-DT-2	5,0	375
Pt/BTOA/NTC-2	5,0	375
Pt/BTOA/NTC-DT-3	2,2	750
Pt/BTOA/NTC-3	2,2	750
Pt/NTC-DT	2,2	375
Pt/NTC	2,2	375
Pt/NTC-DT-1	5,0	750
Pt/NTC-1	5,0	750
Pt/NTCcom	5,0	750
Pt/NTCtrat	5,0	750
Pt/NTCtrat1	5,0	375
Pt/NTCtrat2	5,0	180
Pt/NTCtrat3	5,0	90
Pt/BTOA/NTCtrat3	5,0	90
Pt/NTCtrat4	5,0	50
Pt/NTCcomtrat3	5,0	90

Caracterização das amostras

Os difratogramas de raios X (DRX), foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação CuK α (λ = 1,5418 Å), operando com voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, fenda divergente 1,0 mm, fenda de coleta 0,2 mm, velocidade de varredura de 0,2 graus min⁻¹ em 2 θ e acumulação para leitura a cada 0,02 graus. As amostras foram medidas através da compactação do pó no porta-amostra e as medidas foram realizadas em modo *step*.

Medidas de espectroscopia Raman foram efetuadas em um aparelho Renishaw, com laser de Ar (λ = 514,5 nm) de resolução espacial de 1,0 µm. Os espectros foram obtidos na forma de pó sobre quartzo, com acumulações entre 5 a 10 varreduras e tempo de acumulação de 20 s na região entre 200 e 3500 cm⁻¹. Deconvolução das bandas dos espectros foi realizada com o programa Origin 8,0 através de *fitting multi-peaks* Lorentziano em diferentes regiões espectrais.

As análises termogravimétricas (ATG) foram obtidas em um equipamento SDT Q 600 (TA Instruments), utilizando-se ar sintético com fluxo de 100 mL min⁻¹ e aquecimento de 5 °C min⁻¹ até 1000 °C, com amostra em cadinho de alumina na forma de pó. Os percentuais de Pt nos nanocompósitos foram calculados a partir dos resíduos das amostras descontando-se o percentual de Fe presente,

que foi determinado previamente a partir da curva termogravimétrica dos nanotubos.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas no equipamento JEOL JEM 1200, com voltagem de 120 kV. As amostras foram dispersas em etanol e depositadas, com auxílio de uma micropipeta, sobre grades de cobre recobertas com filme fino de carbono.

Medidas de voltametria cíclica (CV) foram obtidas em potenciostato/galvanostato AUTOLAB (PGSTAT 128N) conectado a um microcomputador controlado pelo programa GPES. As varreduras foram realizadas entre -0,2 e 1,0 V para o metanol e -0,2 e 1,4 V para o etanol (vs Ag/AgCl). A célula utilizada foi composta de três eletrodos: como referência Ag/AgCl (KCl (3,0 mol L⁻¹)); fio de platina como contra-eletródo; e carbono vítreo modificado com amostra como eletródo de trabalho. A modificação foi realizada com a dispersão de 1 mg de amostra em 113 µL de isopropanol, 113 µL de água destilada e 12 µL de solução 0,5% de Nafion, em banho de ultrassom por 20 minutos. A seguir um volume conhecido (2 ou 6 µL) destas dispersões foi depositado na superfície de um eletródo de carbono vítreo com 3 mm de diâmetro, e seco à temperatura ambiente, até formar um filme. Como eletrólito utilizou-se 40 mL de uma solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Inicialmente, o eletródo de trabalho foi pré-tratado realizando-se 50 ciclos de varredura a uma velocidade de 200 mV s⁻¹ para estabilização da corrente. Foram realizadas medidas de variação de velocidade entre 10 e 100 mV s⁻¹, e com adição de 1,0 mol L⁻¹ de metanol ou etanol.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização física

O tratamento dos nanotubos de carbono com ácidos, realizado neste trabalho para a preparação de algumas amostras, leva à formação de grupos funcionais superficiais, principalmente carboxílicos e hidroxílicos.²³ Na amostra de nanotubos de carbono preenchidos com espécies metálicas descrita aqui, resultados anteriores obtidos por XPS indicam 54% de grupamentos funcionais superficiais após o tratamento ácido, comparado com 28% presente na amostra original, anterior ao tratamento.²³

O espectro Raman de materiais carbonáceos com hibridação sp² possui três bandas características: a primeira chamada banda G, em aproximadamente 1580 cm⁻¹, é atribuída ao modo de estiramento C=C em materiais de carbono com hibridação sp². A posição e a intensidade dessa banda são diretamente dependentes do grau de grafitização da amostra, ou seja, com a perfeição na estrutura sp² da amostra. Com o aumento do grau de grafitização ela se torna mais estreita e se desloca para menores números de onda; a segunda, chamada banda D, em aproximadamente 1350 cm⁻¹, é devido à presença de desordem estrutural na amostra, ou a modos relacionados a átomos na borda, sendo relacionada a tamanhos reduzidos da amostra. A razão entre as intensidades destas duas bandas, I_D/I_G, é um indicativo do grau de desordem da amostra; a terceira, chamada banda 2D (ou G'), ocorre em aproximadamente 2700 cm⁻¹, e está relacionada à organização estrutural no plano bidimensional de materiais grafiticos.²⁴ A Figura 1S (material suplementar-MS) apresenta os espectros Raman (λ = 514,5 nm) das amostras de nanotubos de carbono e de alguns nanocompósitos. A presença das três bandas discutidas anteriormente pode ser detectada em todos os espectros, confirmando a ocorrência dos NTCs nos nanocompósitos. As relações I_D/I_G foram calculadas e não mostraram alterações significativas dos valores após a incorporação da platina aos nanotubos.

Os difratogramas de raios X dos nanotubos de carbono e de alguns nanocompósitos estão ilustrados na Figura 1.

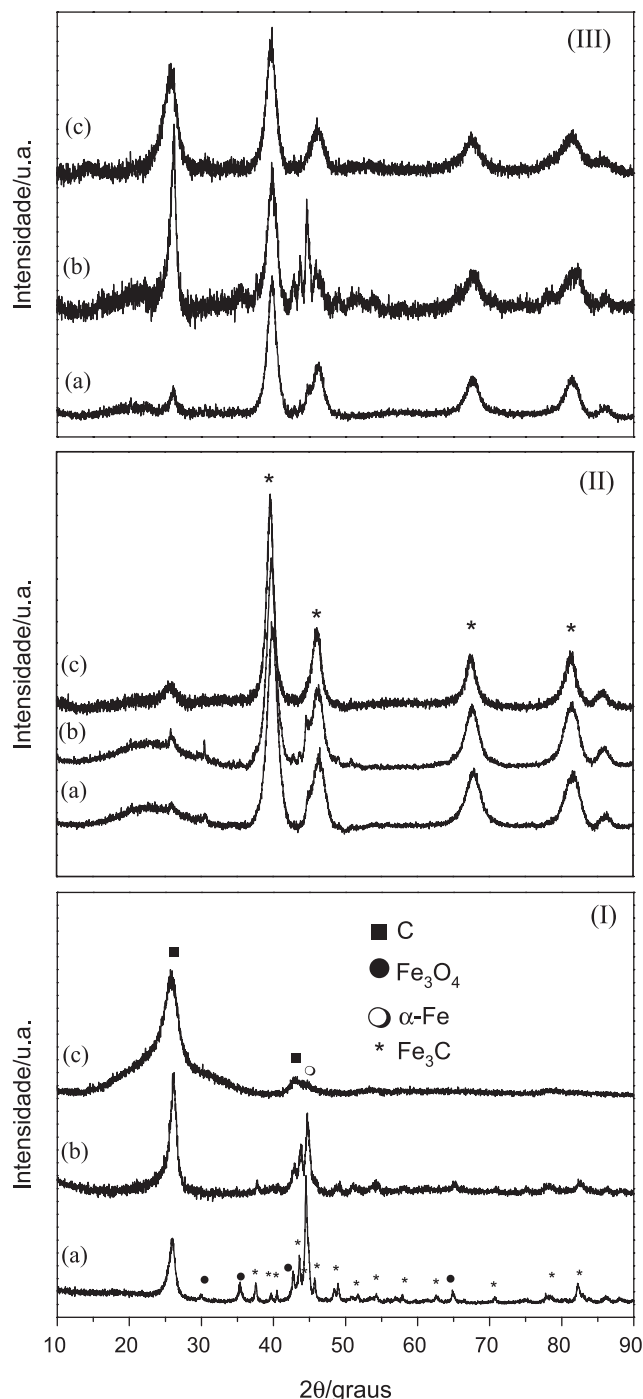


Figura 1. Difratogramas de raios X em (I) nanotubos de carbono (a) NTC, (b) NTCtrat, (c) NTCcomtrat, (II) nanocompósitos com nanotubos sem tratamento ácido (a) Pt/NTC-DT-1, (b) Pt/NTC-1, (c) Pt/NTCcom em (III) nanocompósitos com nanotubos com tratamento ácido (a) Pt/NTCtrat, (b) Pt/NTCtrat3 e (c) Pt/NTCcomtrat3

Na Figura 1(I) estão os difratogramas dos nanotubos de carbono utilizados neste trabalho. Nota-se, em todos os difratogramas, um pico em aproximadamente $2\theta = 26^\circ$, relativo à nanotubos de carbono de paredes múltiplas, equivalente à reflexão dos planos (002) do grafite.^{25,26} No difratograma do nanotubo nominado como NTC (Figura 1(Ia)), notam-se picos relativos a α -Fe, Fe₃O₄ e Fe₃C, intrinsicamente presentes nas cavidades dos nanotubos de carbono, resultantes do método de preparação.^{22,27} Após o tratamento ácido (Figura 1(Ib)) a intensidade dos picos relativos a estas espécies de

ferro diminui, em decorrência da sua remoção por solubilização. Nas Figuras 1(II) e 1(III) estão ilustrados os difratogramas de raios X de algumas amostras de nanocompósitos. Além de alguns dos picos dos NTCs já descritos, percebe-se, em todas as amostras, a presença dos picos característicos da platina metálica com estrutura cfc (marcados com * na Figura).^{28,29} Sabe-se que quanto maior a largura à meia altura dos picos, menor o tamanho do cristalito. Neste caso, nas Figuras 1(II) e 1(III), a largura dos picos é um forte indicativo do tamanho reduzido dos cristalitos de platina.³⁰ O tamanho médio dos cristalitos de todas as amostras foi estimado pela equação de Scherrer, obtendo-se valores entre 6 a 14 nm. No comparativo entre as amostras, nota-se que as preparadas na presença do dodecanotiol têm tamanhos médios de cristalito menores que as amostras similares preparadas sem o passivante.

Através de análise termogravimétrica é possível verificar a presença e a quantidade relativa dos diferentes materiais nas amostras. Os resultados estão apresentados na Figura 2S (MS), e sumarizados na Tabela 1S (MS). Os nanotubos têm significativa perda de massa em temperaturas acima de 400 °C, relativa à oxidação do carbono a CO₂. Diferenças na temperatura de início da decomposição estão relacionadas às porcentagens de funcionalização da superfície das diferentes amostras, e atribuídas à decomposição de grupos carboxílicos ligados à parede grafítica, em amostras quimicamente tratadas. Quando se compara as temperaturas de oxidação dos NTCs, nota-se que os tratados têm o máximo de temperatura de decomposição superior aos NTCs sem tratamento. Os NTCs se decompõem em 444 °C, os NTCrat em aproximadamente 560 °C e os NTCcom em 552 °C e após o tratamento em 574 °C. Este aumento na temperatura se deve à remoção de outras formas de carbono que são mais instáveis.²³ Avaliando a porcentagem de resíduos (oxidação das espécies de ferro) remanescentes da análise termogravimétrica, a remoção de espécies metálicas pelo tratamento ácido, indicado por DRX, foi confirmada por TGA, pela significativa diminuição dos resíduos de 43% para 14% após o tratamento. Para o NTCcom o resíduo de aproximadamente 18% antes do tratamento (devido à presença de resíduos do catalisador), é praticamente zero após o tratamento. Nos nanocompósitos, o início da decomposição dos nanotubos ocorre em temperaturas mais baixas que os nanotubos “puros”, devido à presença da platina na superfície das amostras, pois a presença de defeitos e metais facilita a oxidação dos materiais de carbono.³¹⁻³³ Com relação à quantidade de platina remanescente, não há um padrão de comportamento entre as diferentes amostras preparadas a partir dos nanotubos sem tratamento ácido (Tabela 1S). Este comportamento é esperado, uma vez que apesar de partir da mesma proporção inicial de NTC/[PtCl₄]²⁻, a presença (ou não) de BTOA e DT acarreta em diferentes caminhos de reação, levando a amostras diferentes. Além disso, são amostras contendo espécies diferentes, que também se decompõem durante o processo de aquecimento. Nos nanocompósitos preparados com nanotubos de carbono tratados com ácido, nota-se comportamento mais linear, pois à medida que se diminuiu a quantidade de precursor de Pt inicialmente disponível na síntese das amostras, as mesmas mostraram uma diminuição no percentual final de platina.

A Figura 2 apresenta imagens selecionadas e representativas de microscopia eletrônica de transmissão de algumas amostras dos nanocompósitos. Para estas medidas foram utilizadas amostras dos nanocompósitos **Pt/BTOA/NTC-DT-1**, **Pt/BTOA/NTC-1**, **Pt/NTC-DT**, **Pt/NTC**, **Pt/NTC-DT-1**, **Pt/NTC-1**, **Pt/NTCrat**, **Pt/NTCrat3** e **Pt/BTOA/NTCrat3**, pois as mesmas contemplam todas as possibilidades de síntese, como a presença de agente transferidor de fase (BTOA) e agente passivante (DT) e ausência de um ou ambos nas amostras, além das variações nas quantidades de NTC e Pt utilizadas durante as sínteses.

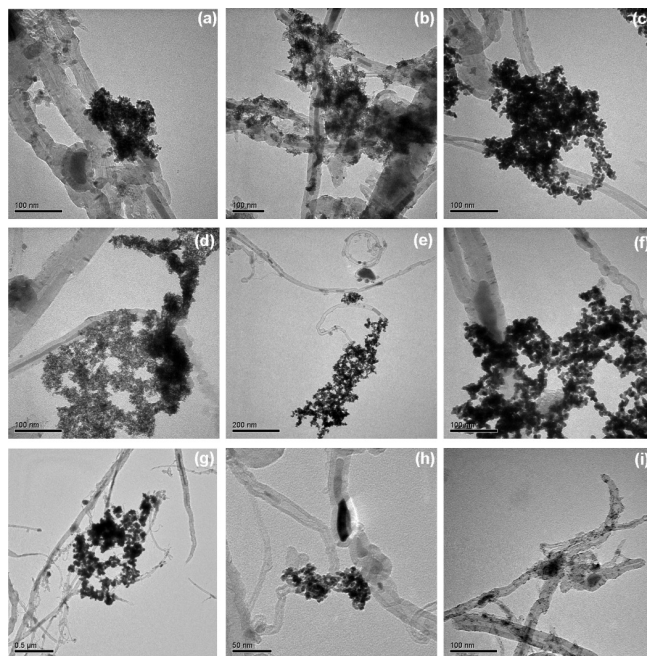


Figura 2. Imagens MET (a) **Pt/BTOA/NTC-DT-1**, (b) **Pt/BTOA/NTC-1**, (c) **Pt/NTC-DT**, (d) **Pt/NTC**, (e) **Pt/NTC-DT-1**, (f) **Pt/NTC-1**, (g) **Pt/NTCrat**, (h) **Pt/NTCrat3** e (i) **Pt/BTOA/NTCrat3**

Comparativamente, nota-se que todas as amostras são formadas por nanopartículas de platina em pequenos aglomerados, distribuídos de forma heterogênea sobre as paredes dos nanotubos de carbono. Nota-se também que a distribuição das nanopartículas sobre os nanotubos, assim como o grau de aglomeração das mesmas, varia ligeiramente entre as amostras, com o nanocompósito **Pt/NTC-1** (Figura 2f) apresentando uma maior homogeneidade. O nanocompósito **Pt/BTOA/NTCrat3** (Figura 2i) foi o obtido com menor tamanho e menor aglomeração das nanopartículas de platina, decorando as paredes dos nanotubos de forma mais homogênea, o que indica a influência da presença do BTOA no controle do tamanho e aglomeração das nanopartículas, provavelmente devido à sua atuação como passivante das mesmas.

Caracterização eletroquímica

Para todos os eletrodos preparados, foram inicialmente realizados 50 ciclos de varredura a 200 mV s⁻¹ entre -0,2 e 1,0 V (vs Ag/AgCl, KCl 3,0 mol L⁻¹) para estabilização da corrente. A área superficial ativa dos eletrodos foi estimada por voltametria cíclica, através do coeficiente angular obtido na presença de 20 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} em 0,2 mol L⁻¹ de KCl vs Ag/AgCl com velocidades de varredura entre 2 e 10 mV s⁻¹ através da equação de Randles-Sevcik.^{34,35}

$$I_p = 2,69 \times 10^5 \times A \times D^{1/2} \times n^{3/2} \times v^{1/2} \times C \quad (1)$$

onde A é a área ativa (cm²), D é o coeficiente de difusão da molécula em solução (7,60 +/- 0,02 cm² s⁻¹), n é o número de elétrons transferidos no processo Fe³⁺/Fe²⁺, v é a velocidade de varredura (V s⁻¹) e C a concentração da molécula em solução (mol cm⁻³). Os valores calculados foram, 4,1 x 10⁻² cm² para GC, 6,4 x 10⁻² cm² para NTC e 5,2 x 10⁻² cm² para NTCrat. As densidades de corrente destas medidas foram calculadas com base na área ativa do eletrodo de carbono vítreo modificado com as amostras.

Como as medidas de oxidação do metanol pelos materiais produzidos neste trabalho foram realizadas através de modificações em

eletrodos de carbono vítreo, medidas de voltametria cíclica (VC) visando experimento de controle foram realizadas com o eletrodo de carbono vítreo sem modificação e modificado somente com os NTCs. Os resultados destas medidas são mostrados na Figura 3S (MS), realizadas em solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e em solução aquosa $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol. Para o carbono vítreo nota-se, em ambos os casos, o mesmo perfil voltamétrico, sem nenhuma evidência de oxidação do metanol. Os voltamogramas dos eletrodos modificados com nanotubos de carbono sem tratamento ácido (Figura 3S(II)) apresentam um comportamento capacitivo de dupla camada típico, com um par redox de picos largos entre 0,2 e 0,4 V atribuídos à oxidação/redução de grupos funcionais COOH , -OH e -C=O da superfície dos nanotubos.^{3,36,37} Quando se realiza a medida com adição de metanol, nota-se a presença de um pico em cerca de 0,64 V para varredura no sentido direto, atribuído à oxidação do metanol, e outro pouco evidente em 0,55 V no sentido reverso, atribuído à oxidação das espécies intermediárias, indicando que somente os nanotubos, preenchidos com espécies de ferro, apresentam uma ligeira atividade para oxidação do metanol. No caso dos eletrodos modificados com nanotubos após o tratamento ácido, este efeito não foi observado (Figura 3S(III)).

Os resultados observados pelas medidas de voltametria cíclica utilizando todos os nanocompósitos apresentaram um mesmo padrão de comportamento, que será ilustrado e discutido em detalhe para a amostra **Pt/NTC-1**. As medidas de voltametria cíclica realizadas com o eletrodo modificado com o nanocompósito **Pt/NTC-1**, na ausência e na presença de metanol e etanol ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), estão apresentadas na Figura 3. Através destas foi possível calcular a área ativa do catalisador (isto é, a área superficial disponível para a reação eletroquímica), determinada nas amostras pela região de adsorção/dessorção de hidrogênio na velocidade de 50 mV s^{-1} , considerando que neste caso ocorre a adsorção de monocamada de hidrogênio sobre a platina de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$.³⁸ O cálculo da área ativa é efetuado através da seguinte relação:³⁹

$$S = \frac{Q_{\text{Pt-H}} \mu\text{C}}{210 \mu\text{C cm}^{-2}} \quad (2)$$

sendo $Q_{\text{Pt-H}}$ a carga, obtida pela integral de pico da região de adsorção/dessorção de hidrogênio.

As medidas de oxidação de metanol na Figura 3(Ib) apresentam um perfil bem conhecido, com dois picos. O primeiro entre 0,6 e 0,9 V no sentido direto corresponde à adsorção e oxidação do metanol, tendo como consequência deste processo a formação das espécies intermediárias (CO , HCOOH , HCOH e HCOOCH_3). O CO pode ser reabsorvido e causar o envenenamento da superfície durante o processo.¹⁵ O pico entre 0,8 e 0,3 V no sentido reverso é atribuído à oxidação destas espécies intermediárias formadas no primeiro processo.¹ A densidade de corrente determinada na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol é de $8,4 \text{ mA cm}^{-2}$. Este valor é o maior determinado dentre todos os compósitos sintetizados neste trabalho com os NTCs sem tratamento ácido. A relação entre as intensidades da corrente do pico no sentido direto (I_p) e da corrente de pico no sentido reverso (I_b) possibilita informações relevantes sobre o processo: quanto maior esta relação (I_p/I_b), maior a tolerância do catalisador ao acúmulo e envenenamento por espécies carbonáceas, e consequentemente melhor oxidação do metanol para CO_2 .^{5,40} O valor determinado para esta amostra foi de 0,84 na concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

No caso da oxidação do etanol, Figura 3(IIb), o voltamograma mostra a existência de três picos. O primeiro, com valores variando entre 0,8 e 0,9 V no sentido direto de varredura, é atribuído à adsorção de OH e oxidação do etanol.^{1,41} A formação das espécies OH tem grande importância na formação de CO_2 , pela quebra das

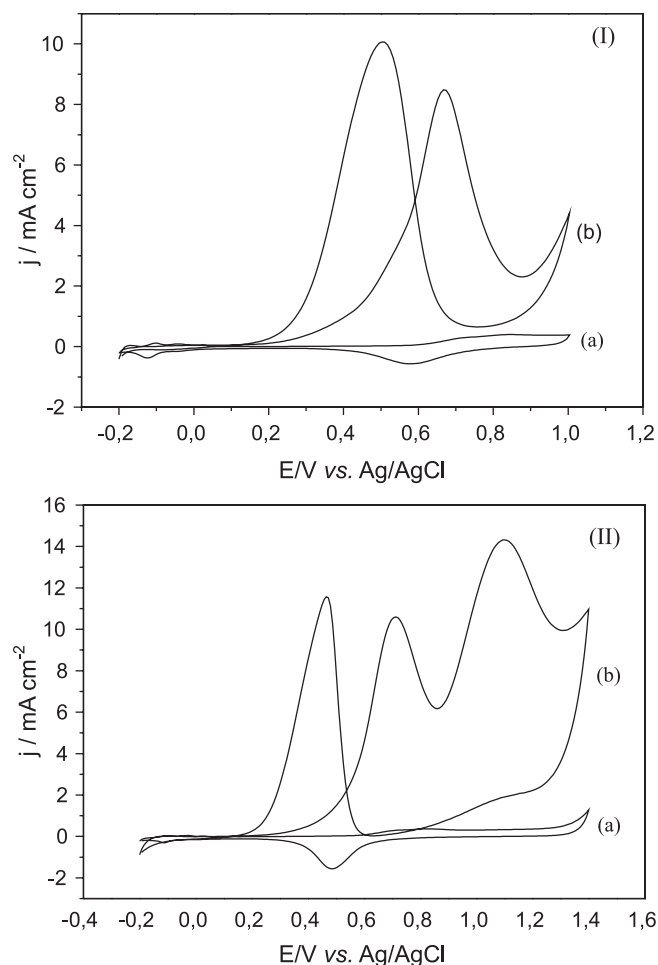


Figura 3. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de GC modificado com dispersão do nanocompósito **Pt/NTC-1**: (I) (a) $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, (b) $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$; (II) (a) $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, (b) $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} vs Ag/AgCl

ligações C-C, via CO fortemente adsorvido na superfície da Pt e de outras espécies intermediárias fracamente ligadas; o segundo pico, também no sentido direto e com valores variando entre 1,1 e 1,4 V, é atribuído à formação de CO_2 e ácido acético (e em concentrações superiores a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol, à formação concomitante de aldeído acético). O terceiro pico, com valores variando entre 0,6 e 0,5 V no sentido reverso, é atribuído à oxidação dos intermediários.⁴¹ Nas nossas amostras estes picos são muito agudos, indicando uma cinética com velocidade elevada.^{16,42} As densidades de corrente para os picos 1 e 2 no sentido direto da varredura são de $10,7$ e $14,5 \text{ mA cm}^{-2}$, valores baixos quando se compara com a literatura. As densidades de corrente desta amostra, tanto para metanol quanto etanol, são as maiores entre os nanocompósitos produzidos neste trabalho, com NTCs não tratados depositados sobre o eletrodo de carbono vítreo. Estes resultados foram atribuídos a uma ótima relação entre diâmetro médio dos cristalitos de platina (11 nm) e quantidade da mesma incorporada (53%) na amostra, e ao mesmo tempo (conforme observado por MET) os aglomerados são menores em comparação com os demais nanocompósitos e estão distribuídos de forma mais homogênea ao longo da amostra. Resultados obtidos com eletrodos modificados com as outras amostras estão ilustrados no material suplementar (Figuras 4S e 5S).

Para analisar os nanocompósitos preparados com os nanotubos de carbono tratados, na sequência foram preparados eletrodos modificados dos mesmos. A Figura 6S (MS) mostra os resultados

das medidas de voltametria cíclica do eletrodo modificado com o nanocompósito **PtNTCtrat**, amostra que corresponde diretamente à amostra **PtNTC-1** discutida anteriormente. Os perfis das medidas são iguais aos obtidos para os nanocompósitos com os NTCs não tratados. No entanto, as densidades de corrente são muito superiores. Para a oxidação de metanol na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a densidade de corrente é de $14,7 \text{ mA cm}^{-2}$. Este valor é 74% maior que do **PtNTC-1** ($8,4 \text{ mA cm}^{-2}$) e a relação I_f/I_b de 0,89. Para o etanol os valores foram de $13,2 \text{ mA cm}^{-2}$ para o primeiro pico e $20,2 \text{ mA cm}^{-2}$ para o segundo. Uma amostra de Pt/C comercial (Aldrich) também foi utilizada na oxidação dos álcoois e os resultados determinados foram de $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ para o metanol e $2,8$ e $6,2 \text{ mA cm}^{-2}$ para o primeiro e segundo pico do etanol (Figura 7S). Estes resultados são inferiores aos obtidos para os nanocompósitos sintetizados neste trabalho.

Os resultados de voltametria cíclica, obtidos a partir dos eletrodos modificados com todas as amostras de nanocompósitos produzidos com os nanotubos tratados indicaram que, dentro da faixa estudada, as intensidades de corrente aumentaram com a diminuição da quantidade de platina incorporada. A melhor amostra deste conjunto foi a **PtNTCtrat3**, cujos resultados de voltametria cíclica (Figura 4) apresentaram densidades de corrente de $56,1 \text{ mA cm}^{-2}$ para o metanol e $79,8$ e $104,7 \text{ mA cm}^{-2}$ para o primeiro e segundo pico do etanol, respectivamente.

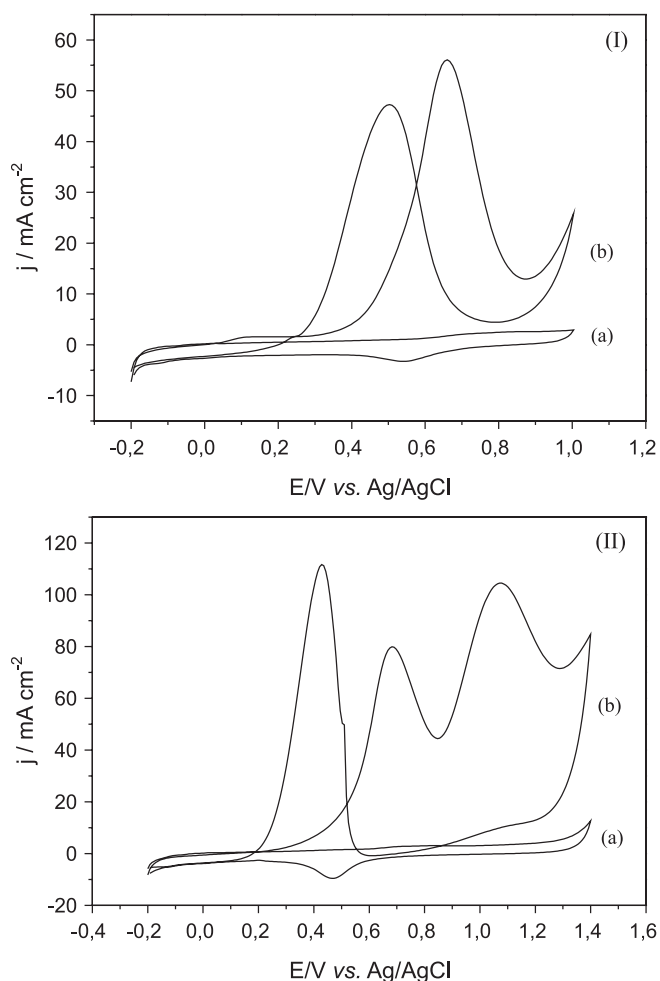
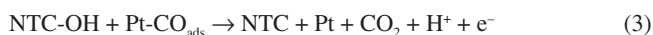


Figura 4. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de GC modificado com dispersão do nanocompósito **PtNTCtrat3**: (I) (a) $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, (b) $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$; (II) (a) $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, (b) $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} vs Ag/AgCl

A melhora significativa nas respostas eletroquímicas dos nanocompósitos preparados com nanotubos de carbono tratados com ácido, em relação aos preparados com nanotubos não tratados, foi atribuída à presença dos grupos funcionais (carboxila, hidroxila) na superfície dos nanotubos, que aumentam o número de defeitos na amostra e as tornam mais reativas. Além disso, os grupos funcionais podem fornecer os oxigênios necessários à oxidação do CO adsorvido nos sítios ativos da platina e, desta forma, diminuir o envenenamento destes sítios através de um mecanismo bifuncional semelhante ao que seria produzido por um segundo metal na amostra (Ru, por exemplo). Este processo pode ser descrito pela equação 3.^{43,44}



Nanotubos de carbono contendo defeitos gerados pelos grupos funcionais têm alta reatividade e facilidade de oxidação a baixos potenciais. Durante medidas de voltametria cíclica os grupos contendo oxigênio fornecem defeitos continuamente aos NTCs para suprir os que estão sendo consumidos.^{43,44} Estas conclusões são corroboradas pelas relações I_f/I_b maiores nos compósitos produzidos com nanotubos de carbono com tratamento ácido, além dos menores potenciais em que ocorre a oxidação. Estas duas observações experimentais demonstram que estas amostras têm maior atividade catalítica com menor envenenamento dos sítios ativos. Estudos complementares precisam ser realizados futuramente, para avaliação mais detalhada deste comportamento. Entretanto, Halder *et al.*⁴⁴ apresentam resultados de medidas de XPS do nanocompósito (Pt/NTC) utilizado em seu trabalho e relatam que mesmo após 200 ciclos de varredura realizadas por voltametria cíclica, não encontraram alterações na estrutura metálica da Pt, confirmando a sua estabilidade e a manutenção da sua atividade catalítica. Chen *et al.*⁴³ também relatam que o catalisador produzido com nanotubos submetidos ao tratamento ácido manteve, após 500 ciclos de varredura, 95,2% da atividade referente ao primeiro ciclo.

Medidas de *stripping* de CO foram realizadas para as amostras Pt/C, Pt/NTC-1 e Pt/NTCtrat em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com velocidade de varredura de 30 mV s^{-1} e os potenciais de pico encontrados foram de $0,60 \text{ V}$, $0,50 \text{ V}$ e $0,57 \text{ V}$, respectivamente (Figura 8S). Potenciais mais baixos para os nanocompósitos Pt/NTC-1 e Pt/NTCtrat indicam que os mesmos são mais eficientes na oxidação do CO adsorvido.

Para efeitos de comparação, a Figura 5 ilustra a variação na densidade de corrente (Figura 5I) e no potencial (Figura 5II) em função da concentração de metanol, para os eletrodos modificados com dois nanocompósitos preparados de forma equivalente, a partir de nanotubos não tratados (**Pt/NTC-1**) e tratados (**Pt/NTCtrat**). Nota-se que para o nanocompósito **Pt/NTCtrat** os valores de densidade de corrente (Figura 5a) são maiores e os potenciais de oxidação (Figura 5b) são menores comparado ao nanocompósito **Pt/NTC-1**, indicando que a cinética de adsorção e oxidação do metanol no nanocompósito preparado com nanotubos tratado é mais eficiente.

O efeito do tipo de nanotubo de carbono nas respostas voltamétricas foi também estudado. Para isso, preparou-se um nanocompósito exatamente nas mesmas condições da amostra **Pt/NTCtrat3**, utilizando-se um nanotubo de carbono comercial, com características similares aos utilizados neste trabalho (multi-paredes, diâmetros e comprimentos médios similares), mas sem o preenchimento com espécies de ferro. Os resultados comparativos estão na Figura 9S (MS). Observou-se que o nanocompósito preparado com os nanotubos sintetizados com espécies de ferro nas suas cavidades apresentou uma resposta bem superior ao similar utilizando-se nanotubos comerciais, com valores de densidade de corrente na ordem de 115% maior para o metanol e 120% para o etanol. Além do efeito sinérgico devido à presença das espécies metálicas, diferenças estruturais na superfície

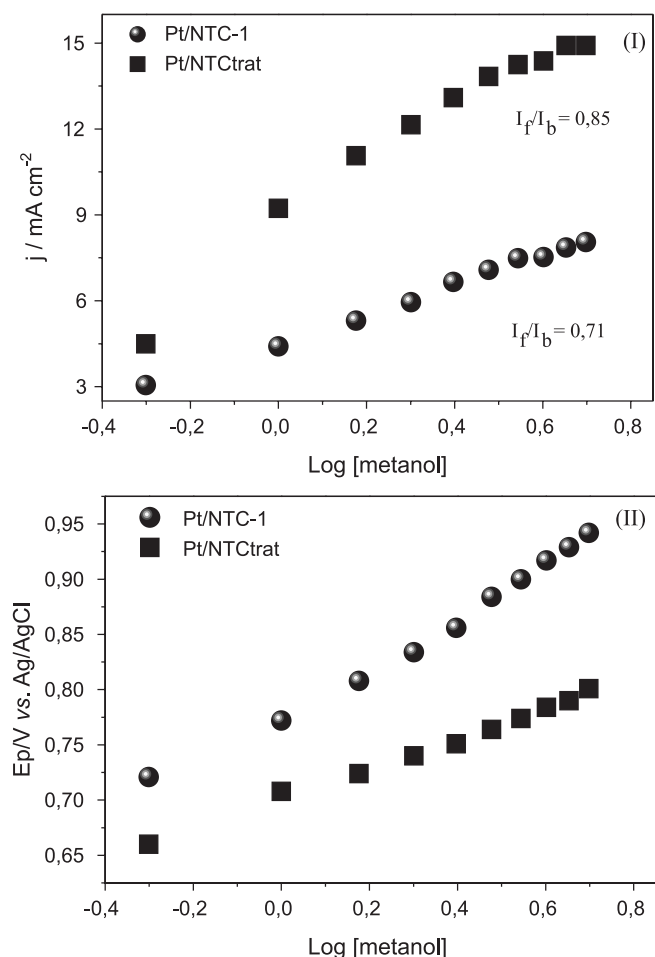


Figura 5. (I) Densidade de corrente vs log concentração de metanol e em (II) potencial vs log da concentração de metanol entre 0,5 – 5,0 mol L⁻¹ para medidas realizadas com eletrodo de GC modificado com dispersões dos nanocompósitos Pt/NTC-1 e Pt/NTCtrat em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ vs Ag/AgCl

dos nanotubos e as diferenças nas quantidades de grupos funcionais presentes em cada amostra podem justificar estas diferenças, que merecem uma investigação mais detalhada.

CONCLUSÃO

A formação de nanocompósitos entre nanopartículas de platina sintetizadas *in situ* e nanotubos de carbono, em um sistema bifásico, foi descrita com sucesso. As nanopartículas de platina apresentaram-se com diâmetros médios entre 6 e 14 nm, em pequenos aglomerados dispersos sobre as paredes dos nanotubos. As amostras foram testadas com sucesso como catalisadores para eletro-oxidação de álcoois, e as relações entre as amostras e os resultados foram discutidos. Especificamente, nanocompósitos preparados com nanotubos de carbono previamente submetidos a tratamentos ácidos se mostraram os melhores eletrocatalisadores, provavelmente devido à presença dos grupos funcionais que auxiliam na diminuição do envenenamento dos sítios da platina.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Várias técnicas de caracterização dos sistemas utilizados neste trabalho estão disponíveis em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro do CNPq, CAPES, NENNAM (Pronex, Fundação Araucária/CNPq), INCT de nanomateriais de carbono, ao CME-UFPR e à Prof. M. M. Oliveira, pelas imagens de MET.

REFERÊNCIAS

- Bommersbach, P.; Mohamedi, M.; Guay, D.; *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, B876.
- Jafri, R. I.; Ramaprabhu, S.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 1339.
- He, Z.; Chen, J.; Liu, D.; Tang, H.; Deng, W.; *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *85*, 396.
- Camara, G. A.; de Lima, R. B.; Iwasita, T.; *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 812.
- Chen, L.; Lu, G.; *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 4316.
- Bergamaski, K.; Pinheiro, A. L. N.; Teixeira-Neto, E.; Nart, F. C.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19271.
- Jia, R.-L.; Wang, C.-Y.; *React. Kinet. Catal. Lett.* **2006**, *88*, 51.
- Lin, Y.; Cui, X.; Yen, C.; Wai, C. M.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14410.
- Liu, Z.; Gan, L. M.; Hong, L.; Chen, W.; Lee, J. Y.; *J. Power Sources* **2005**, *139*, 73.
- Xie, J.; Wang, S.; Aryasomayajula, L.; Varadan, V. K.; *Nanotechnology* **2007**, *18*, 065503.
- Shang, N.; Papakonstantinou, P.; Wang, P.; Silva, S. R. P.; *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15837.
- Seeger, B.; Kamat, P. V.; *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7990.
- Anantram, M. P.; Léonard, F.; *Rep. Prog. Phys.* **2006**, *69*, 507.
- Zarbin, A. J. G.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1469.
- Freitas, R. G.; Santos, M. C.; Oliveira, R. T. S.; Bulhões, L. O. S.; Pereira, E. C.; *J. Power Sources* **2006**, *158*, 164.
- Lemos, S. G.; Oliveira, R. T. S.; Santos, M. C.; Nascente, P. A. P.; Bulhões, L. O. S.; Pereira, E. C.; *J. Power Sources* **2007**, *163*, 695.
- Park, I.-S.; Lee, K.-S.; Cho, Y.-H.; Park, H.-Y.; Sung, Y.-E.; *Catal. Today* **2008**, *132*, 127.
- Mu, Y. L. H.; Hu, J.; Jiang, L.; Wan, L.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22212.
- Tian, Z. Q.; Jiang, S. P.; Liang, Y. M.; Shen, P. K.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5343.
- March, G.; Volatron, F.; Lachaud, F.; Cheng, X.; Baret, B.; Pinault, M.; Etcheberry, A.; Perez, H.; *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 5151.
- Lin, J. F.; Kamavaram, V.; Kannan, A. M.; *J. Power Sources* **2010**, *195*, 466.
- Schnitzler, M. C.; Oliveira, M. M.; Ugarte, D.; Zarbin, A. J.; *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *381*, 541.
- Moraes, R. A.; Matos, C. F.; Castro, E. G.; Schreiner, W. H.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J. G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 2191.
- Costa, S.; Borowiak-Palen, E.; Kruszyńska, M.; Bachmatiuk, A.; Kalenczuk, R. J.; *Materials Science-Poland* **2008**, *26*, 433.
- Cao, A.; Xu, C.; Liang, J.; Wu, D.; Wei, B.; *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *344*, 13.
- Li, W.; Liang, C.; Zhou, W.; Qiu, J.; Zhou, Z.; Sun, G.; Xin, Q.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6292.
- Nossol, E.; Zarbin, A. J. G.; *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1824.
- Neto, A. O.; Vasconcelos, T. R.; Da Silva, R. W. R. V.; Linardi, M.; Spinacé, E. V.; *J. Appl. Electrochem.* **2005**, *35*, 193.
- Neto, A. O.; Dias, R. R.; Tusi, M. M.; Linardi, M.; Spinacé, E. V.; *J. Power Sources* **2007**, *166*, 87.
- Castro, E. G.; Salvatierra, R. V.; Schreiner, W. H.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J. G.; *Chem. Mater.* **2009**, *22*, 360.
- Bom, D.; Andrews, R.; Jacques, D.; Anthony, J.; Chen, B.; Meier, M. S.; Selegue, J. P.; *Nano Lett.* **2002**, *2*, 615.
- Serp, P.; Corrias, M.; Kalck, P.; *Appl. Catal., A* **2003**, *253*, 337.

33. McKee, G. S. B.; Vecchio, K. S.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *110*, 1179.
34. Majdi, S.; Jabbari, A.; Heli, H.; Yadegari, H.; Moosavi-Movahedi, A. A.; Haghgoo, S.; *J. Solid State Electrochem.* **2009**, *13*, 407.
35. Hrapovic, S.; Liu, Y.; Male, K. B.; Luong, J. H. T.; *Anal. Chem.* **2003**, *76*, 1083.
36. Kim, J. H.; Nam, K.-W.; Ma, S. B.; Kim, K. B.; *Carbon* **2006**, *44*, 1963.
37. Barisci, J. N.; Wallace, G. G.; Baughman, R. H.; *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 4580.
38. Villers, D.; Sun, S. H.; Serventi, A. M.; Dodelet, J. P.; Désilets, S.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25916.
39. Khan, A. S. A. A., R.; Mirza, M. L.; *J. Chem. Soc. Pak.* **2008**, *30*, 810.
40. Abida, B.; Chirchi, L.; Baranton, S.; Napporn, T. W.; Kochkar, H.; Léger, J.-M.; Ghorbel, A.; *Appl. Catal., B.* **2011**, *106*, 609.
41. Gao, G.; Yang, G.; Xu, M.; Wang, C.; Xu, C.; Li, H.; *J. Power Sources* **2007**, *173*, 178.
42. Chen, S.; Schell, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *478*, 108.
43. Chen, J.; Wang, M.; Liu, B.; Fan, Z.; Cui, K.; Kuang, Y.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11775.
44. Halder, A.; Sharma, S.; Hegde, M. S.; Ravishankar, N.; *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1466.