



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – BACHARELADO

NICOLLE PAULINE DE ARAÚJO MENDES

**Impacto do Polimorfismo das estruturas Metal-Orgânicas nas propriedades
eletrocatalíticas do CeO_2 na Reação de Evolução do Oxigênio**

João Pessoa – PB
2024

NICOLLE PAULINE DE ARAÚJO MENDES

Impacto do Polimorfismo das estruturas Metal-Orgânicas nas propriedades eletrocatalíticas do CeO₂ na Reação de Evolução do Oxigênio

Trabalho de Conclusão de Curso, requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química, submetido ao Curso de Graduação em Química – Bacharelado, da Universidade Federal da Paraíba.

Orientador: Prof. Dr. Fauston Fred da Silva

João Pessoa – PB

2024

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M538i Mendes, Nicolle Pauline de Araujo.

Impacto do Polimorfismo das estruturas
Metal-Orgânicas nas propriedades eletrocatalíticas do CeO₂ na Reação de
Evolução do Oxigênio / Nicolle Pauline de Araujo Mendes. - João Pessoa, 2024.
72 p. : il.

Orientação: Fauston Fred da Silva.

TCC (Curso de Bacharelado em Química)

- UFPB/CCEN.

1. Óxido de cério. 2. Metal Organic Frameworks - MOFs. 3. Eletrocatalise. 4.
Oxygen Evolution Reaction - OER. 5. Reação de evolução de oxigênio. I. Silva,
Fauston Fred da. II. Título.

UFPB/CCEN

CDU 54(043.2)

NICOLLE PAULINE DE ARAÚJO MENDES

Impacto do Polimorfismo das estruturas Metal-Orgânicas nas propriedades eletrocatalíticas do CeO₂ na Reação de Evolução do Oxigênio

Trabalho de Conclusão de Curso, requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química, submetido ao Curso de Graduação em Química – Bacharelado, da Universidade Federal da Paraíba.

Data de aprovação: 10/05/2024

Documento assinado digitalmente
 **FAUSTHON FRED DA SILVA**
Data: 23/05/2024 11:55:49-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Fauston Fred da Silva (Orientador/UFPB)



Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio (Examinador/UFPB)

Documento assinado digitalmente
 **ARY DA SILVA MAIA**
Data: 23/05/2024 14:08:40-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Ary da Silva Maia (Examinador/UFPB)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida e a toda minha família, em especial, meus pais, minha irmã e minha vó (in memorian), por toda dedicação, amor, compreensão, incentivo e apoio em todos os momentos.

Ao meu namorado que conheci neste curso e que durante toda essa jornada sempre esteve ao meu lado, sempre me ajudou e me incentivou a buscar a oportunidade de realizar esse trabalho.

A todos os membros do grupo SIAp, principalmente, Antônio, Annaíres, Giovani e Johnnys, que contribuíram para a realização deste trabalho e sempre se disponibilizaram a me ajudar e tirar minhas dúvidas. Agradeço também aos professores e alunos que diretamente ou indiretamente possibilitaram minha chegada até aqui.

Ao Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) pelas análises de DRX, FT-IR e UV-Vis. Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro e a André Menezes pelas análises de XPS.

Agradeço essencialmente ao meu orientador, Prof. Dr. Fausthon Fred, por essa oportunidade, por toda dedicação, paciência, confiança e inspiração não só profissional como também pessoal.

Aos órgãos de fomento (CAPES, CNPq, FINEP) pelo suporte financeiro.

RESUMO

Uma das alternativas mais promissoras para a geração de energia limpa é a utilização do Hidrogênio gasoso (H_2) produzido a partir da quebra de água através da eletrólise. A eletrólise da água consiste em duas semirreações: a Reação de Evolução de Hidrogênio (HER) e a Reação de Evolução do Oxigênio (OER), sendo esta última descrita por uma cinética lenta, impossibilitando a produção de hidrogênio em larga escala. Portanto, é indispensável a utilização de eletrocatalisadores que potencializam a eletrodecomposição da água. Este trabalho sintetizou dois eletrocatalisadores baseados em cério (Ce) devido ao menor custo e abundância em comparação com os eletrocatalisadores usuais baseados em metais nobres como Pt, Ru, Ir e Pd. Foi empregado como precursor desses materiais Metal-Organic-Frameworks (MOFs). Diante disso, foram sintetizadas duas MOFs-Ce, uma via método hidrotérmico (MOF-Ce (H)) e outra a temperatura ambiente (MOF-Ce (TA)) usando o ligante succinato e precursor de cério (III). Ambas as MOFs foram tratadas termicamente para produzir Óxidos de cério (CeO_2) caracterizados quimicamente e estruturalmente por difração de raios-X com refinamento Rietveld, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho, XPS e microscopia eletrônica de varredura. Os padrões de difração mostraram o tamanho médio de cristalito e a estrutura cristalina dos óxidos de cério, também confirmada pelos espectros de infravermelho que indicou as bandas de absorção M-O. A análise química de superfície foi realizada por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). Os espectros UV-vis exibiram a banda de transferência de carga ligante-metal. Os espectros Raman, indicaram os três sinais associados aos modos ativos do óxido de cério. As imagens de MEV evidenciaram morfologias irregulares. As análises eletroquímicas demonstraram sobrepotenciais de $\eta = 326$ mV (CeO_2 (H)) e $\eta = 319$ mV (CeO_2 (TA)) em $j = 10$ mA cm⁻² e eletrólito de KOH 1 mol L⁻¹, as inclinações de Tafel foram de 58,92 mV dec⁻¹ (CeO_2 (H)) e 62,25 mV dec⁻¹ (CeO_2 (TA)) e capacitância da dupla camada elétrica de 12,28 mF (CeO_2 (H)) e 16,92 mF (CeO_2 (TA)). A cronopotenciometria indicou estabilidade em 24 horas. A EIS constatou menor resistência ôhmica para o eletrocatalisador (CeO_2 (TA)). Os resultados revelaram que os eletrocatalisadores, sobretudo o CeO_2 (TA), apresentaram excelente desempenho em relação a materiais já referidos na literatura.

Palavras-chave: Óxido de cério; MOFs; eletrocatalise; OER.

ABSTRACT

One of the most promising alternatives for generating clean energy is the use of gaseous Hydrogen (H_2) produced by water splitting electrolysis. Water electrolysis consists of two half-reactions: the Hydrogen Evolution Reaction (HER) and the Oxygen Evolution Reaction (OER), the latter being known by slow kinetics, making large-scale hydrogen production less viable. Therefore, it is essential to use electrocatalysts to enhance the water splitting. Thus, this work synthesized two electrocatalysts based on cerium (Ce) due to lower cost and high abundance compared to noble metal based electrocatalysts like Pt, Ru, Ir and Pd. Metal-Organic-Frameworks (MOFs) were used as template to produce the materials. Therefore, two MOFs-Ce were synthesized, one via the hydrothermal method (MOF-Ce (H)) and the other at room temperature (MOF-Ce (RT)) using the succinate ligand and cerium (III) precursor. Both MOFs were calcined to obtain Cerium Oxides (CeO_2) characterized by X-ray diffraction with Rietveld refinement, UV-vis spectroscopy, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, XPS and scanning electron microscopy. The diffraction patterns showed the average crystallite size and the crystalline structure of the cerium oxides, also identified by the infrared spectra that indicated the M-O absorption bands. A surface chemical analysis was performed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The UV-vis spectra exhibited a ligand-to-metal charge transfer band. Raman spectra indicated the three signals associated with the active modes of cerium oxide. The SEM images showed irregular morphologies. Electrochemical analyzes revealed overpotentials of $\eta = 326$ mV (CeO_2 (H)) and $\eta = 319$ mV (CeO_2 (RT)) at $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ and 1 mol L^{-1} KOH electrolyte, the Tafel slopes were $58.92 \text{ mV dec}^{-1}$ (CeO_2 (H)) and $62.25 \text{ mV dec}^{-1}$ (CeO_2 (RT)) and electrical double layer capacitance of 12.28 mF (CeO_2 (H)) and 16.92 mF (CeO_2 (RT)). Chronopotentiometry indicated stability within 24 hours. The EIS showed lower ohmic resistance to the CeO_2 (RT) electrocatalyst. The results revealed that the electrocatalysts, mainly CeO_2 (RT), presented excellent performance in relation to the materials already mentioned in the literature.

Keywords: Cerium oxide. MOFs. Electrocatalysis. OER.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 2.1 -Representação esquemática da célula eletroquímica da eletrólise da água.	21
Figura 2. 2 - Estrutura cristalina monoclinica da MOF-Ce $[\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [39].	25
Figura 2. 3 - Estrutura cristalina triclinica da MOF-La $[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ [50].	25
Figura 2.4 - Estrutura cristalina da fluorita do CeO_2	26

Capítulo 4

Figura 4.1 - Padrão de difração de raios X obtido da síntese de MOF-Ce (em preto) comparado com a referência cristalográfica XEZVOP, n° de depósito 919696 (em vermelho)	34
Figura 4.2 - Padrão de difração de raios X obtido da síntese de MOF-Ce (em preto) comparado com a referência cristalográfica CCDC 1051268 (em vermelho).	35
Figura 4.3 - Espectros de infravermelho da MOF-Ce (H) (em vermelho) e da MOF-Ce (TA) (em azul) na região de 4000 a 400 cm^{-1}	36
Figura 4. 4 - Imagens de MEV nas magnificações 410x (a) e 1900x (b) da MOF-Ce (H).	37
Figura 4. 5 - Imagens de MEV nas magnificações 430x (a) e 2500x (b) da MOF-Ce (TA).....	37
Figura 4. 6 - Padrões de difração de raios X obtidos das sínteses de CeO_2 (H) e CeO_2 (TA) (em preto) com refinamento Rietveld.....	38
Figura 4. 7 - Espectros de absorção na região do UV-Vis do CeO_2 (H) em (a) e CeO_2 (TA) em (b).	39
Figura 4. 8 - Energias de bandgaps (E_g) para o CeO_2 (H) em (a) e CeO_2 (TA) em (b).	41
Figura 4. 9 - espectros de absorção molecular na região do infravermelho do CeO_2 (H) e CeO_2 (TA).....	42
Figura 4. 10 - Espectros Raman para o CeO_2 (H) em (a) e CeO_2 (TA) em (b).	43
Figura 4. 11 - Espectros de XPS CeO_2 (H) em (a) e CeO_2 (TA) em (b).	45
Figura 4. 12 - Espectros XPS de alta resolução para Ce 3d, O1s e C1s para o CeO_2 (H).	46

Figura 4. 13 - Espectros XPS de alta resolução para Ce 3d, O1s e C1s para o CeO ₂ (TA).....	48
Figura 4. 14 - Imagens de MEV nas magnificações 470x (a) e 4200 (b) do CeO ₂ (H).	51
Figura 4. 15 - Imagens de MEV nas magnificações 430x (a) e 4700 (b) do CeO ₂ (TA).	52
Figura 4. 16 - Sobrepotenciais do eletrocatalisador CeO ₂ (H) em (a) e CeO ₂ (TA) em (b)......	53
Figura 4. 17 - Curvas da inclinação de Tafel através da técnica LSV para os eletrocatalisadores CeO ₂ (H) em (a) e CeO ₂ (TA) em (b)......	54
Figura 4.18 - 5.9-Voltamogramas dos eletrocatalisadores CeO ₂ (H) (a) e CeO ₂ (TA) (b) na faixa de varredura (10-100mV).	57
Figura 4.19 - Obtenção da C _{DL} e da ECSA a partir da corrente anódica (i _a) em função da taxa de varredura para o CeO ₂ (H) em (a) e CeO ₂ (TA) em (b).	59
Figura 4. 20 - Análise cronopotenciométrica a 10 mA cm ⁻² dos eletrocatalisadores CeO ₂ (H) em (a) e CeO ₂ (TA) em (b)......	60
Figura 4. 21 - Gráfico de Bode para CeO ₂ (H)......	62
Figura 4. 22 - Gráfico de Bode para CeO ₂ (TA)......	62
Figura 4. 23 - Gráfico de Nyquist para o CeO ₂ (H).	63
Figura 4. 24 - Gráfico de Nyquist para o CeO ₂ (TA).	64

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Capítulo 2

Tabela 2.1 - representação das cores do hidrogênio e suas respectivas produções.	19
--	----

Capítulo 3

Esquema 1 - Processo sintético em (a) síntese hidrotérmica e (b) síntese à temperatura ambiente.	28
--	----

Capítulo 4

Tabela 4.1 - Parâmetros de deconvolução para espectro XPS de alta resolução na linha de emissão Ce3d do CeO ₂ (H) e CeO ₂ (TA).	50
Tabela 4.2 - Concentrações relativas de (Ce ³⁺ e Ce ⁴⁺) e (O ^{stru} , Vo, OH).	50
Tabela 4.3 - Classificação do eletrocatalisador.	54
Tabela 4.4 - Comparação do sobrepotencial do CeO ₂ de alguns estudos a 10 mA cm ⁻²	56
Tabela 4.5 - Resultados dos ajustes dos espectros de impedância eletroquímica.	65

LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

1, 2, 3D	Uma, duas, três Dimensões
η	Sobrepotencial
Ag/AgCl	Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata
BTC	Ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico
C_{DL}	<i>Capacitance Double Layer</i> , Capacitância de dupla camada elétrica [F]
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Center</i>
CP	Cronopotenciometria
CV	<i>Cyclic Voltammetry</i> , Voltametria cíclica
CS	Capacitância Específica [F cm ⁻²]
DRX	Difração de raios X
ECSA	<i>Electrochemically Active Area</i> , Área eletroquimicamente ativa [cm ²]
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FT-IR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> , Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
HER	<i>Hydrogen Evolution Reaction</i> , Reação de evolução de hidrogênio
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
I_a	Corrente anódica [A]
ICE	<i>Internal Combustion Engine</i> , Motor de combustão interna
J	Densidade de corrente [A cm ⁻²]
LSV	<i>Linear Sweep Voltammetry</i> , Voltametria de varredura linear
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOFs	<i>Metal Organic Frameworks</i>
NHE	<i>Normal Hydrogen Electrode</i> , Eletrodo normal de hidrogênio
OER	<i>Oxygen Evolution Reaction</i> , Reação de evolução de oxigênio
RHE	<i>Reversible Hydrogen Electrode</i> , Eletrodo reversível de hidrogênio
R_{ct}	Resistência de transferência de carga [Ω]
R_s	Resistência da solução [Ω]

UV-Vis

Ultravioleta-visível

XPS

X-ray photoelectron spectroscopy, Espectroscopia de
fotoelétrons de raios- X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVOS	16
1.1.1 Objetivos gerais.....	16
1.1.2 Objetivos específicos.....	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1 Hidrogênio: obtenção e aplicação.	17
2.2 Eletrólise da água.	20
2.3 Eletrocatalisadores para OER.....	22
2.4 Metal-Organic Frameworks (MOFs).....	23
2.5 Óxido de cério (CeO ₂).....	25
3 METODOLOGIA	27
3.1 Materiais empregados na síntese.	27
3.2 Procedimento experimental.	27
3.2.1 Síntese da MOF-Ce.....	27
3.3 Caracterização estrutural, química e morfológica.	29
3.3.1 Difração de raios-X (DRX).	29
3.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR).....	29
3.3.3 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta- Visível (UV-Vis)...29	
3.3.4 Espectroscopia Raman.....	29
3.3.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	30
3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	30
3.4 Caracterização eletroquímica.	30
3.4.1 Preparação do eletrodo.	31
3.4.2 Voltametria de varredura linear (LSV).....	31
3.4.3 Voltametria cíclica (CV).	32
3.4.3.1 Área eletroquimicamente ativa (ECSA).	32

3.4.4 Cronopotenciometria (CP).	32
3.4.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 Caracterização química e morfológica da MOF-Ce.	34
4.1.1 Difração de raios-X.	34
4.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.	35
4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
4.2 Caracterização química e morfológica CeO ₂	37
4.2.1 Difração de raios-X.	37
4.2.2 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)....	38
4.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.	42
4.2.4 Espectroscopia Raman.....	43
4.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	44
4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
4.3 Caracterização eletroquímica	52
4.3.1 Voltametria de varredura linear (LSV).....	52
4.3.2 Voltametria cíclica (CV)	56
4.3.3 Cronopotenciometria (CP)	60
4.3.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	61
5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	66
REFERÊNCIAS.....	67

1 INTRODUÇÃO

O crescente avanço populacional requer um aumento na demanda por energia. Atualmente, a fonte energética mais utilizada é proveniente dos combustíveis fósseis (cerca de 80% da energia global). O consumo desses combustíveis (carvão mineral, gás natural, petróleo e derivados) impacta o meio ambiente, causando mudanças climáticas e poluição atmosférica devido a liberação de poluentes e gases como os gases do efeito estufa, prejudiciais à saúde humana [1-2,54]. Em virtude desta problemática, a busca constante por fontes de energia renováveis como energia solar, eólica, hidráulica, biomassa e geotérmica como substituta dos combustíveis fósseis tem sido importante para o avanço sustentável [3-4].

Uma outra alternativa é o emprego de hidrogênio como fonte de energia promissora por ser um recurso abundante, de alta densidade energética (densidade de energia por unidade de massa), de baixo custo, renovável e sua queima resulta em água a partir da reação $(2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$ [1,3,5,55-56].

A produção de hidrogênio pode ser feita a partir de fontes não renováveis por hidrocarbonetos como o gás natural, petróleo e carvão ou por fontes renováveis através da utilização da energia eólica, solar, geotérmica e gaseificação de biomassa. Alguns métodos como eletrólise da água, o método de reforma a vapor, gaseificação de carvão mineral e pirólise do gás natural são empregados para produzir o hidrogênio, sendo o método da reforma gás-vapor o mais utilizado (cerca de 40 a 45%) [1-2,58].

Os métodos de produção de hidrogênio têm vantagens e desvantagens em relação ao custo, capacidade energética e também quanto as consequências causadas ao meio ambiente [8]. Com o objetivo de facilitar a compreensão, foi atribuído na literatura um código de cores para se referir ao hidrogênio, onde cada cor corresponde ao processo de obtenção, a fonte de energia utilizada e o composto derivado, por exemplo, o método de reforma gás-vapor gera o hidrogênio cinza, a gaseificação do carvão mineral gera o hidrogênio preto, o hidrogênio turquesa e azul é produzido a partir de processos que minimizam a emissão de poluentes como a quebra do metano por pirólise e a reforma do gás natural com captura de carbono respectivamente. Diante disso, a eletrólise da água ganha destaque no que se refere a alta eficiência energética e produção de energia mais limpa, produzindo o denominado hidrogênio verde [59]. Entretanto, há a necessidade de fornecimento elevado de energia para o processo de separação da água, que consiste nas

seguintes semirreações: Reação de Evolução do Hidrogênio (HER – *Hydrogen Evolution Reaction*) no cátodo e principalmente a Reação de Evolução do Oxigênio (OER – *Oxygen Evolution Reaction*) no ânodo, a qual é cineticamente lenta [6,9,10]. A vista disso, há um grande interesse dos pesquisadores na procura por eletrocatalisadores que apresente vantagens como: alta estabilidade e baixo sobrepotencial [10].

Os eletrocatalisadores mais amplamente utilizados para realizar a separação eficiente da água são os óxidos metálicos de metais nobre como platina, irídio e rutênio em razão do baixo sobrepotencial. Entretanto, apresentam desvantagens quanto ao alto custo e escassez. Com isso, o desenvolvimento de catalisadores abundantes, de baixo custo e alto desempenho tem sido estudados [11,12]. Um exemplo desse eletrocatalisador é o óxido de cério (CeO_2), considerado altamente eficaz na OER. GALANI, S. M. et al sintetizaram nanopartículas de CeO_2 utilizando como precursor um complexo de carbonato de amônio através da síntese hidrotérmica a fim de desenvolver um catalisador OER baseado em CeO_2 e RuO_2 , obtendo um sobrepotencial para o CeO_2 puro de 580 mV e para um dos compostos analisados ($1\text{-RuO}_2/\text{CeO}_2$) 350 mV a mA cm^{-2} demonstrando que o CeO_2 é um suporte muito apropriado com elevada área superficial e que estabiliza as NP de RuO_2 [49].

Óxidos obtidos utilizando como precursor estruturas Metal-Orgânica (MOFs) vem ganhando grande destaque em razão da facilidade de obtenção, notáveis propriedades eletrocatalíticas e alta durabilidade [7]. Além disso, dependendo do ligante orgânico e/ou da rota sintética utilizada, pode-se obter materiais eletrocatalisadores com diferentes desempenhos eletrocatalíticos para a OER.

Uma MOF à base de Cério e ligante orgânico ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico (BTC) foi sintetizada por Nosheen Nazar et al. via método hidrotérmico e calcinada para obter o eletrocatalisador CeO_2/C a fim de validar o melhoramento da eletrocatalise, dos sítios ativos e da morfologia. O eletrocatalisador CeO_2/C apresentou desempenho eletrocatalítico considerado ideal, cujo o sobrepotencial foi de (297mV) a 10 mA cm^{-2} [32].

MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) são estruturas cristalinas de polímeros de coordenação composta por íons metálicos ligados a moléculas orgânicas e que possui alta porosidade, elevada área superficial e alta estabilidade térmica e química, cuja rede de coordenação pode se repetir em duas ou três dimensões. O estudo desse

material é interessante pois o produto gerado a partir desse precursor pode apresentar propriedades semelhantes [7,13,60].

O cério é um elemento abundante e de custo baixo comparado à elementos da mesma família e o óxido de cério (CeO_2) tem sido alvo de amplo estudo devido a variedade de aplicações e o favorecimento de reações eletroquímicas devido a facilidade de transição entre os estados de oxidação Ce^{3+} e Ce^{4+} e seu precursor MOF-Ce é estável quimicamente. Estudos apontam que os compostos Ce (IV)-MOFs apresentam propriedades redox mais consideráveis, além de exibirem alta porosidade. Entretanto, poucos estudos revelam a alta porosidade de compostos de Ce (III)-MOFs [13].

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivos gerais.

Tendo em conta o que foi referido, este trabalho tem como proposta sintetizar o composto CeO_2 , utilizando como precursor MOF-Ce e analisar suas propriedades morfológicas, estruturais e eletrocatalíticas para aplicação como eletrocatalisador na reação de separação da água via eletrólise.

1.1.2 Objetivos específicos.

O objetivo mencionado será alcançado por meio dos seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar a MOF-Ce empregando o método hidrotérmico (MOF-Ce (H)) e a temperatura ambiente (MOF-Ce (TA)) a partir dos reagentes nitrato de cério e ácido succínico.
- Aplicar a calcinação das MOFs-Ce para obter os óxidos de cério (CeO_2 (H) e CeO_2 (TA)).
- Empregar as técnicas de: espectroscopia de absorção UV-Vis e infravermelho, difração de raios X com refinamento Rietveld, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X e espectroscopia Raman para a Caracterização estrutural e morfológica.
- Avaliar o impacto da mudança morfológica em razão da aplicação de vias sintéticas distintas nas propriedades eletrocatalíticas dos óxidos de cério, a partir das técnicas de voltametria (cíclica e de varredura linear), cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Hidrogênio: obtenção e aplicação.

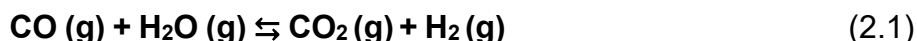
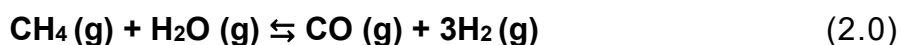
À medida que a população mundial cresce como consequência da expansão industrial, o consumo de energia também aumenta significativamente, levando a uma maior exploração e utilização dos combustíveis fósseis (principal fonte energética). As principais vantagens da sua utilização como fonte de energia são: elevada eficiência energética, baixo custo, fácil armazenamento e disponibilidade [7,15,16]. Porém, os problemas ambientais relacionados a esses combustíveis, como por exemplo a emissão de poluentes e gases durante sua queima, os quais estão associados a problemática do efeito estufa, além de ser uma fonte de energia não renovável, impulsionaram a busca por fontes de energia limpas, renováveis e de baixo custo. Por exemplo, de acordo com as Nações Unidas, é recomendado que as abordagens eficazes para preservar a atmosfera concentrem-se no aprimoramento do setor energético, promovendo maior eficiência e adotando sistemas de energia que sejam amigáveis ao meio ambiente. Nessa perspectiva, a utilização do hidrogênio como fonte de energia sustentável é uma das soluções alternativas mais ideal [15,19].

O elemento químico Hidrogênio, possui massa atômica igual a 1u e número atômico igual a 1 e está posicionado na família IA da Tabela Periódica. Frequentemente está envolvido na formação de diversas substâncias orgânicas e inorgânicas, entretanto é encontrado principalmente na forma de H_2 , sendo esta molécula capaz de armazenar energia e ser utilizada como combustível em substituição aos combustíveis fósseis, devido a elevada capacidade energética ou poder calorífico (energia por unidade de peso) equivalente a 141,9 kJ/g sendo cerca de 3 vezes maior que alguns combustíveis normalmente utilizados, como por exemplo a gasolina (47,5 kJ/g) e metanol (19,96 kJ/g) [2,7,48].

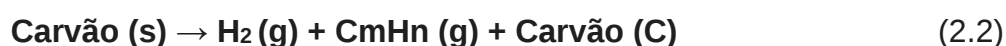
Para atender as necessidades energéticas, o Hidrogênio propicia várias alternativas de seu uso de forma sustentável e eficiente, sendo utilizado em motores de combustão interna (ICEs) e em células de combustíveis demasiadamente eficientes, além disso, pode ser utilizado no armazenamento de redes inteligentes [20]. Além do alto custo em comparação com outros combustíveis, sua produção em larga escala, a longo prazo é o principal desafio tecnológico. Por exemplo, a fim de suprir o consumo energético de aproximadamente 25 milhões de residências ou 100 milhões

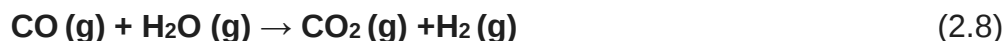
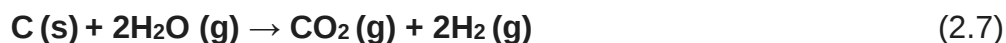
de meios de transportes movidos a hidrogênio, é necessário cerca de 40 milhões de toneladas de hidrogênio por ano [21,22]. Portanto, é necessário meios alternativos para produção do hidrogênio em larga escala. O hidrogênio pode ser adquirido através de diferentes métodos, como por exemplo os métodos de reforma (gás vapor) e a gaseificação do carvão mineral, sendo meios não tão viáveis quanto a sustentabilidade por gerarem gases poluentes como o CO₂. Um exemplo de método ambientalmente mais sustentável de produção é a eletrólise da água [7, 22]. O método mais empregado é a reforma de gás vapor, utilizado na produção de fertilizantes, fabricação de semicondutores, metalurgia e refino petroquímico, representando cerca de 40-45% da produção de hidrogênio e tem como principal vantagem o baixo custo e alta eficiência (cerca de 65 a 75%), enquanto que a eletrólise constitui aproximadamente 4% dessa produção [1-2,57-58].

A reforma a vapor do gás natural compreende a queima do gás natural, composto essencialmente por metano (CH₄) [23]. Aplica-se o gás metano e vapor de água a altas temperaturas, resultando na formação de hidrogênio (denominado de hidrogênio cinza), dióxido de carbono (CO₂) e monóxido de carbono (CO). As reações da reforma do gás natural estão representadas nas equações 2.0 e 2.1.



Na gaseificação do carvão mineral, o carvão se decompõe termicamente em hidrogênio gasoso (H₂), hidrocarboneto gasoso (C_mH_n) e carvão sólido composto por carbono (C) (equação 2.2). As equações (2.3) e (2.4) representam as combustões completa e parcial do carvão para gerar calor necessário para as reações de gaseificação subsequentes. O calor do processo também pode ser fornecido por fontes externas (alotérmico). O carvão também pode reagir com vapor de água e gás carbônico (reações endotérmicas) como mostrado nas equações (2.5) e (2.6) para produzir CO e H₂ (denominado de hidrogênio marrom ou preto). Os gases produzidos pelo processo são chamados de “gás de síntese” e são compostos principalmente por monóxido de carbono e hidrogênio e menores quantidades de gás carbônico (CO₂) e metano (CH₄) [46,47].

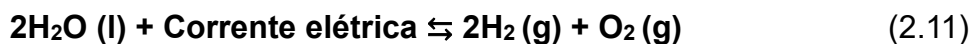




A quebra do metano por pirólise é o processo no qual o metano (CH_4) é decomposto em gás hidrogênio e carbono sólido na presença de calor de acordo com a equação (2.10). Este processo pode gerar quantidades muito baixas ou praticamente zero de gás carbônico, semelhante à eletrólise da água, produzindo o hidrogênio (turquesa) [70].



A eletrólise da água consiste na aplicação de corrente elétrica na decomposição da água, resultando em gás hidrogênio (hidrogênio verde) que possui alta pureza e gás oxigênio de acordo com a equação 2.10.



A tabela 2.1 representa as principais cores do hidrogênio relacionados a sua produção.

Tabela 2.1 - representação das cores do hidrogênio e suas respectivas produções.

Cor do Hidrogênio		Produção
	cinza	Produzido a partir do gás natural
	verde	Produzido a partir da eletrólise da água
	preto	Produzido a partir da gaseificação do carvão
	turquesa	Produzido a partir da quebra do metano por pirólise
	azul	Produzido a partir do gás natural com captura de carbono

Fonte: adaptado de Rosana Cavalcante [46].

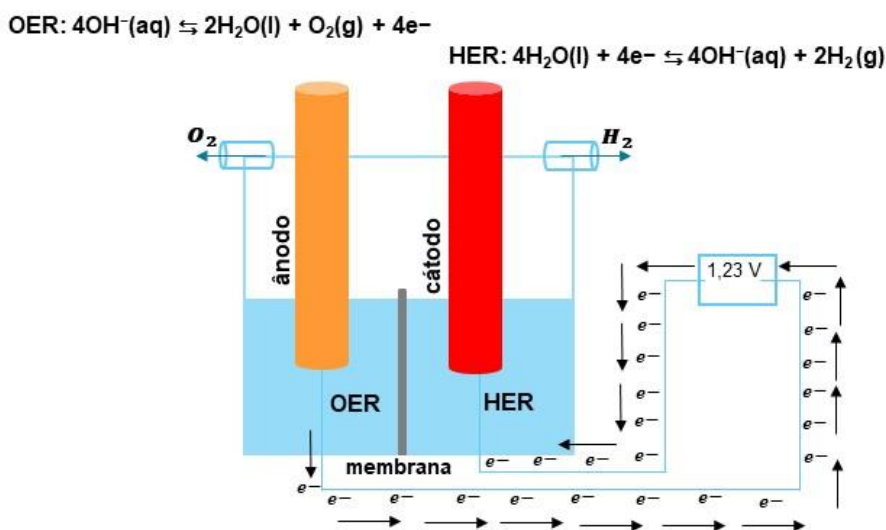
2.2 Eletrólise da água.

A separação eletroquímica da água (*water splitting*) ocorre a partir da aplicação de uma corrente elétrica e é um método de grande potencial para a geração de energia limpa, convertendo a água em gás hidrogênio e oxigênio de forma mais sustentável. Além disso é eficiente sendo, portanto, uma opção fundamental para o suprimento futuro de energia, através da produção de hidrogênio, substituindo os combustíveis fósseis [18,26].

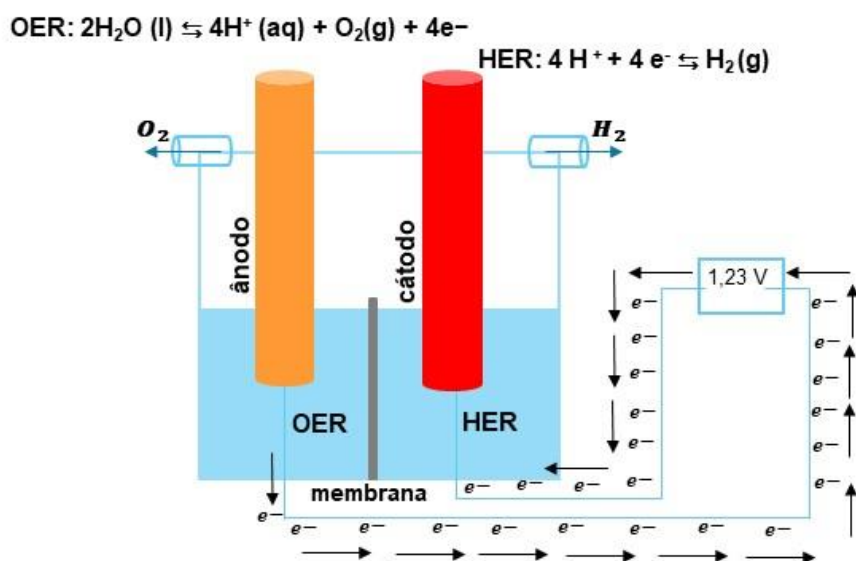
A eletrodecomposição da água é envolvida por duas semirreações: a Reação de Evolução de Oxigênio (OER) e Reação de Evolução de Hidrogênio (HER) que ocorrem no eletrodo positivo ou ânodo e no eletrodo negativo ou cátodo respectivamente. No entanto, a OER é caracterizada por uma cinética lenta devido as várias etapas de transferência de carga e da estabilidade do ponto de vista termodinâmico das moléculas de água, exigindo a aplicação de elevada corrente elétrica para ultrapassar a barreira energética, cuja energia livre de Gibbs é de $\Delta G^\circ = +237,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ e potencial elétrico $\Delta E^\circ = 1.23 \text{ V vs. RHE}$ (*Reversible Hydrogen Electrode*) e por fim eletro-decompor a água nos gases correspondentes: oxigênio e hidrogênio.

O potencial mínimo necessário para superar a barreira termodinâmica ($\Delta E^\circ = 1.23 \text{ V vs. RHE}$) é conhecido como sobrepotencial (η). Devido ao alto custo energético o que torna a aplicação prática da OER significativamente complexa para produção de H_2 que atenda a demanda global, se faz necessário a utilização de materiais eletrocatalisadores que diminuam essa energia [18,27,28]. A representação esquemática da célula eletroquímica da eletrólise da água em meio alcalino em (a) e ácido em (b) está demonstrada na figura 2.1.

Figura 2.1-Representação esquemática da célula eletroquímica da eletrólise da água.



(a) Meio alcalino.

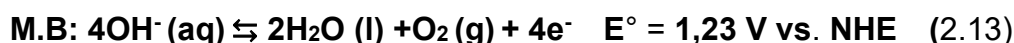
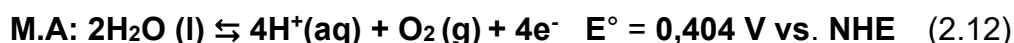


(b) Meio ácido ou neutro.

Na reação de evolução de oxigênio, o oxigênio molecular é obtido mediante processos que compreendem a transferência de prótons e elétrons e essa reação é totalmente influenciada pelo pH. Em meio ácido ou neutro ocorre a oxidação de duas moléculas de água (H_2O) gerando quatro prótons (H^+) e uma molécula de oxigênio (O_2), como indicado na equação (2.12). Em meio alcalino quatro grupos hidroxila (OH^-)

são oxidados e convertidos em água (H₂O) e oxigênio (O₂) como exibido na equação (2.13).

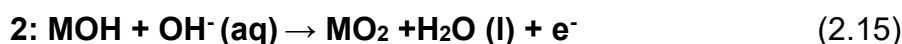
Ambas as reações estão em condições ambientes de pressão (1 atm) e temperatura (25°C) [29]. O elevado sobrepotencial está relacionado com a cinética lenta da reação OER. Portanto, a utilização de eletrocatalisadores aplicados na eletrodecomposição da água para diminuir o sobrepotencial é indispensável. As equações (2.12) e (2.13) também apresentam os potenciais (E°) das semirreações em meio ácido e em meio básico, onde NHE é o eletrodo normal de Hidrogênio (*Normal Hydrogen Electrode*).



2.3 Eletrocatalisadores para OER.

Reduzir a barreira energética da reação é o principal objetivo. Isso pode ser atingido com a aplicação de eletrocatalisadores eficientes. De acordo com o princípio de Sebatier, o eletrocatalisador ideal, ou seja, aquele que melhora o desempenho catalítico é o que apresenta o menor sobrepotencial, exibindo melhor atividade. Na reação de evolução de oxigênio, esse eletrocatalisador é uma espécie que deve exercer uma força de ligação moderada com o oxigênio [7,19]. O mecanismo eletrocatalítico da OER em meio alcalino é representado nas equações 2.14 a 2.18.

M: sítio ativo na superfície do catalisador



Na primeira etapa, o catalisador adsorve em sua superfície íons hidroxila presentes no meio, obtendo como produto a espécie (MOH) que reage na segunda etapa com íons hidroxila gerando água e oxigênio molecular adsorvido na superfície do catalisador. Na terceira etapa, a espécie (MO₂) reage com uma espécie análoga, liberando oxigênio molecular como produto. Entretanto, a espécie gerada na primeira

etapa (MOH) pode reagir com íons (OH^-) formando a espécie (MOOH) como é observado na quarta etapa. Por fim, a espécie (MOOH) reage com íons hidroxila liberando ao meio gás oxigênio e água.

Os eletrocatalisadores mais amplamente utilizados cujo o desempenho catalítico é excelente por apresentarem baixo sobrepotencial e baixa inclinação de Tafel são à base de metais nobres como Ir, Ru, Pt e Pd, sendo os óxidos desses metais como o IrO_2 e RuO_2 os mais eficientes. Entretanto, suas aplicações são restritas, devido ao alto custo associado a escassez e também a baixa durabilidade e estabilidade [16,19,20].

Diante disso, é de grande interesse da pesquisa desenvolver eletrocatalisadores baseados em metais não nobres que sejam eficientes, de baixo custo e estáveis. Como por exemplo, eletrocatalisadores de metais não nobres de sulfetos, nitretos, fosfetos, hidróxidos e óxidos tem sido alvo de estudos aplicados a OER [28,42,69]. Exemplificadamente, o óxido de cério (CeO_2) possui uma estrutura com muitas vacâncias de oxigênio sendo considerado como um promotor bastante eficaz na OER [20]. Yanru e colaboradores sintetizaram duas estruturas de CeO_2 com morfologias distintas (nanofios e nanoesferas) pelo método de síntese hidrotérmica com o objetivo de verificar o efeito da morfologia na atividade eletrocatalítica e observaram que a mudança morfológica afeta o desempenho catalítico do material [17]. Isso evidencia o interesse no estudo da modulação morfológica na síntese de catalisadores para a OER, especialmente ao fazer uso das MOFs como precursores desses materiais, pois dependente do ligante orgânico, da estrutura metal-orgânica e da rota sintética, são gerados materiais com diferentes morfologias e/ou diferentes estruturas cristalinas que irão influenciar diretamente no sobrepotencial.

2.4 Metal-Organic Frameworks (MOFs).

As Estruturas Metal-Orgânicas ou MOFs são definidas de acordo com a recomendação da IUPAC (*International Union Of Pure And Applied Chemistry*), como polímeros de coordenação (cristalinos ou não) que possuem uma rede de coordenação que pode se repetir em duas (2D) ou (3D) dimensões, formada por ligantes orgânicos que apresentam potenciais vazios. Já os polímeros de coordenação são compostos de coordenação (cristalinos ou não) com unidades de coordenação que podem se repetir em uma (1D), duas (2D) ou três dimensões (3D).

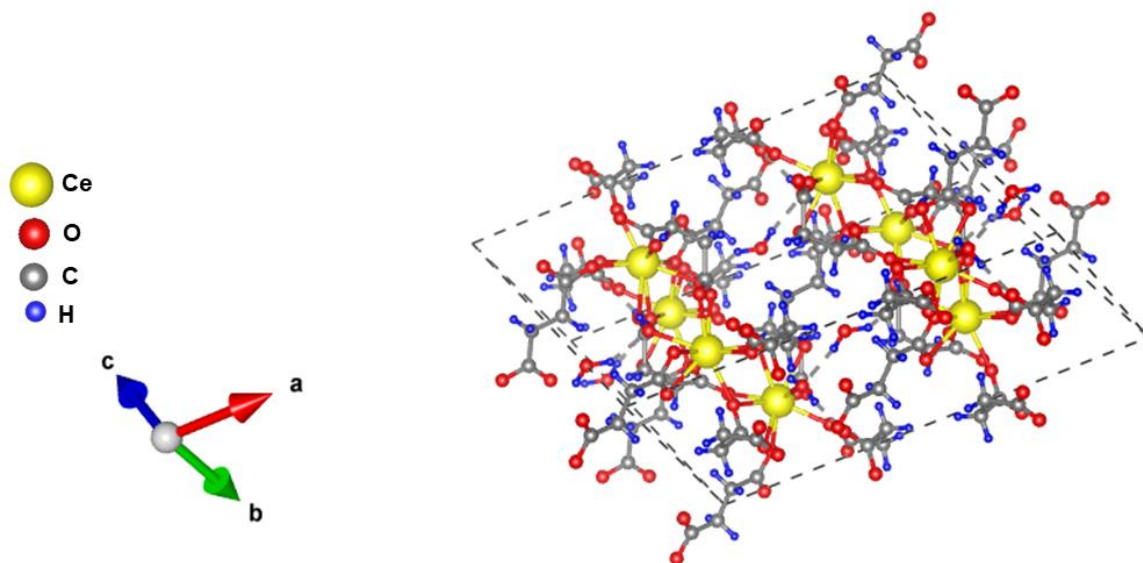
Uma das principais características das estruturas metal-orgânicas é a alta porosidade, além da estabilidade e alta área superficial [31,40,52].

As sínteses dessas estruturas podem ser realizadas por diferentes métodos como: hidrotérmica, solvatérmica, temperatura ambiente, cooprecipitação, entre outras; resultando em compostos com diferentes morfologias que podem ser utilizados em várias aplicações. As principais aplicações são: catalisadores, materiais luminescentes, fotocatalisadores, armazenamento de gás, separação de gás e obtenção de óxidos [31-34].

Devido a ampla gama de aplicações das MOFs, é de grande interesse o estudo da obtenção de materiais derivados desses compostos baseados em metais de transição, resultando em materiais com diferentes morfologias dependendo do ligante orgânico e/ou método sintético como: nanofolhas, nanotubos, nanoporosas e estruturas amorfas, com o objetivo de que esses materiais possuam características semelhantes às MOFs precursoras como porosidade e área superficial [52]. Além disso, MOFs sintetizadas por rotas sintéticas diferentes, podem apresentar estruturas cristalinas distintas que por sua vez pode influenciar no desempenho eletrocatalítico do material eletrocatalisador. Constatou-se que as MOFs com base em cério (Ce) formam estruturas e topologias diversificadas e com isso ser aplicada na obtenção do óxido de cério para eletrocatalisar a decomposição da água [32]. Uma MOF de cério foi produzida pelo método hidrotérmico (MOF-Ce (H) utilizando como ligante orgânico o íon succinato ($C_4H_4O_4^{2-}$) obtendo um composto cuja estrutura cristalina é monoclínica e grupo espacial C2/c e possui fórmula $[Ce_2(C_4H_4O_4)_3(H_2O)_2] \cdot H_2O$, como demonstrado na figura 2.2 [39].

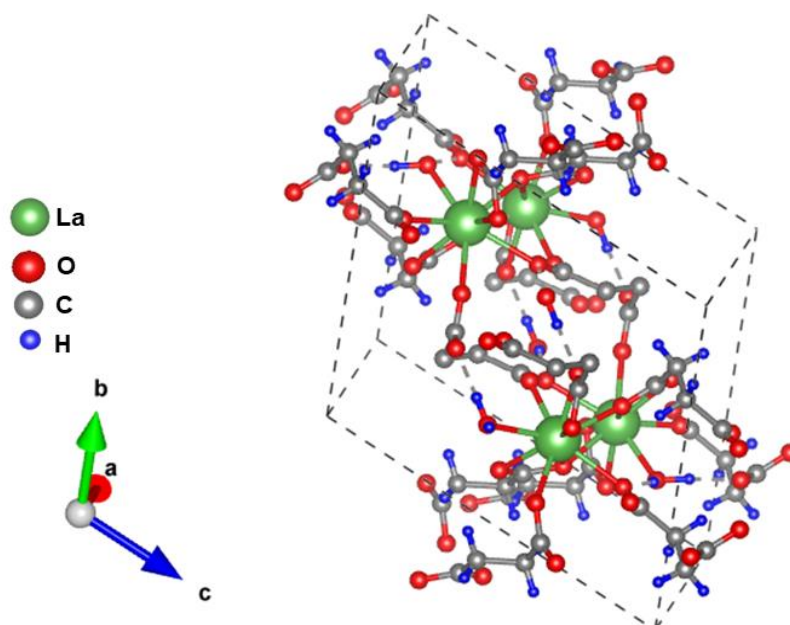
Uma Outra MOF a base de Cério foi sintetizada à temperatura ambiente (MOF-Ce (TA) utilizando o mesmo ligante orgânico, semelhante a MOF-La com estrutura cristalina triclínica cuja fórmula é $[La_2(C_4H_4O_4)_3(H_2O)_2]$ como mostrada na figura 2.3 [50].

Figura 2. 2- Estrutura cristalina monoclínica da MOF-Ce $[\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [39].



Fonte: obtido através de CCDC, n° depósito 919696.

Figura 2. 3 - Estrutura cristalina triclinica da MOF-La $[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ [50].



Fonte: obtido através de CCDC, n° depósito 1051268.

2.5 Óxido de cério (CeO_2).

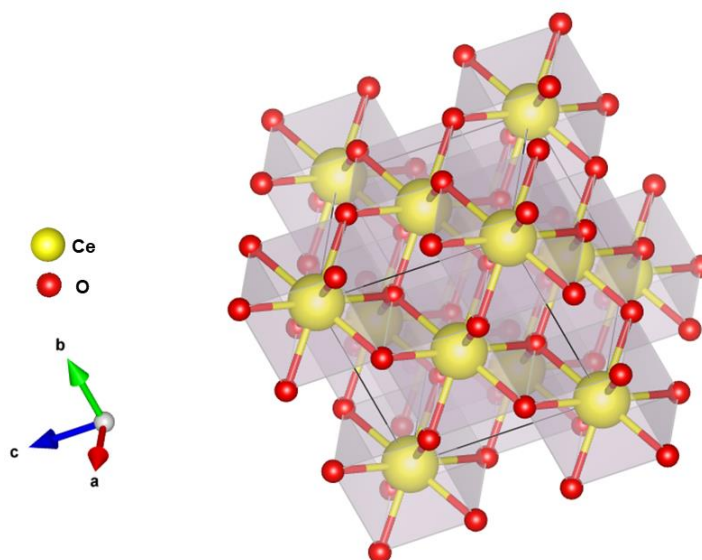
O óxido de cério ou céria (CeO_2) tem sido extensamente estudado devido a atratividade econômica e abundância do cério em relação aos elementos da mesma

família e principalmente da sua aplicação na termocatálise, fotocatálise e em especial na eletrocatalise, exercendo uma importante influência na melhoria do desempenho catalítico dos eletrocatalisadores em razão das suas propriedades químicas e físicas que lhe conferem características únicas [19, 35, 36, 37].

Primeiramente, a estrutura eletrônica do cério é $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$ e a facilidade de conversão entre os estados de oxidação Ce^{4+} e Ce^{3+} favorece as reações eletroquímicas. Além disso, o elétron disposto no orbital 4f proporciona ao cério propriedades ópticas, magnéticas e elétricas de grande importância. Essas propriedades e a estrutura cristalina do CeO_2 possibilita a formação abundante de vacâncias de oxigênio, relacionadas à migração do oxigênio, melhorando o desempenho eletrocatalítico. Outras propriedades significativas para a aplicação na eletrocatalise são: a resistência mecânica e anticorrosividade [36,37].

O óxido de cério cristaliza na estrutura cristalina da fluorita (estrutura cúbica de face centrada) com grupo espacial fm-3m (semelhante ao espinélio cúbico da cobaltita) na qual os cátions estão centrados na face (Ce^{4+}) e os ânions estão localizados nos vértices da estrutura cristalina cúbica [38]. A figura 2.4 representa a estrutura cristalina do óxido de cério (CeO_2).

Figura 2.4 - Estrutura cristalina da fluorita do CeO_2 .



Fonte: obtido através da estrutura CeO_2 ICSD-61595.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais empregados na síntese.

As MOFs-Ce foram sintetizadas utilizando o método hidrotérmico e a temperatura ambiente a partir dos reagentes: nitrato de cério (III) hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 99%, Sigma-Aldrich), ácido succínico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, 99%, Sigma-Aldrich) e água deionizada (Milli-Q H_2O), os quais foram usados sem a necessidade de tratamento anterior. O processo térmico foi realizado em um forno mufla digital 220 V. O pH da solução foi ajustado para 5.0 com hidróxido de sódio (NaOH , 99%, Dinâmica Química).

3.2 Procedimento experimental.

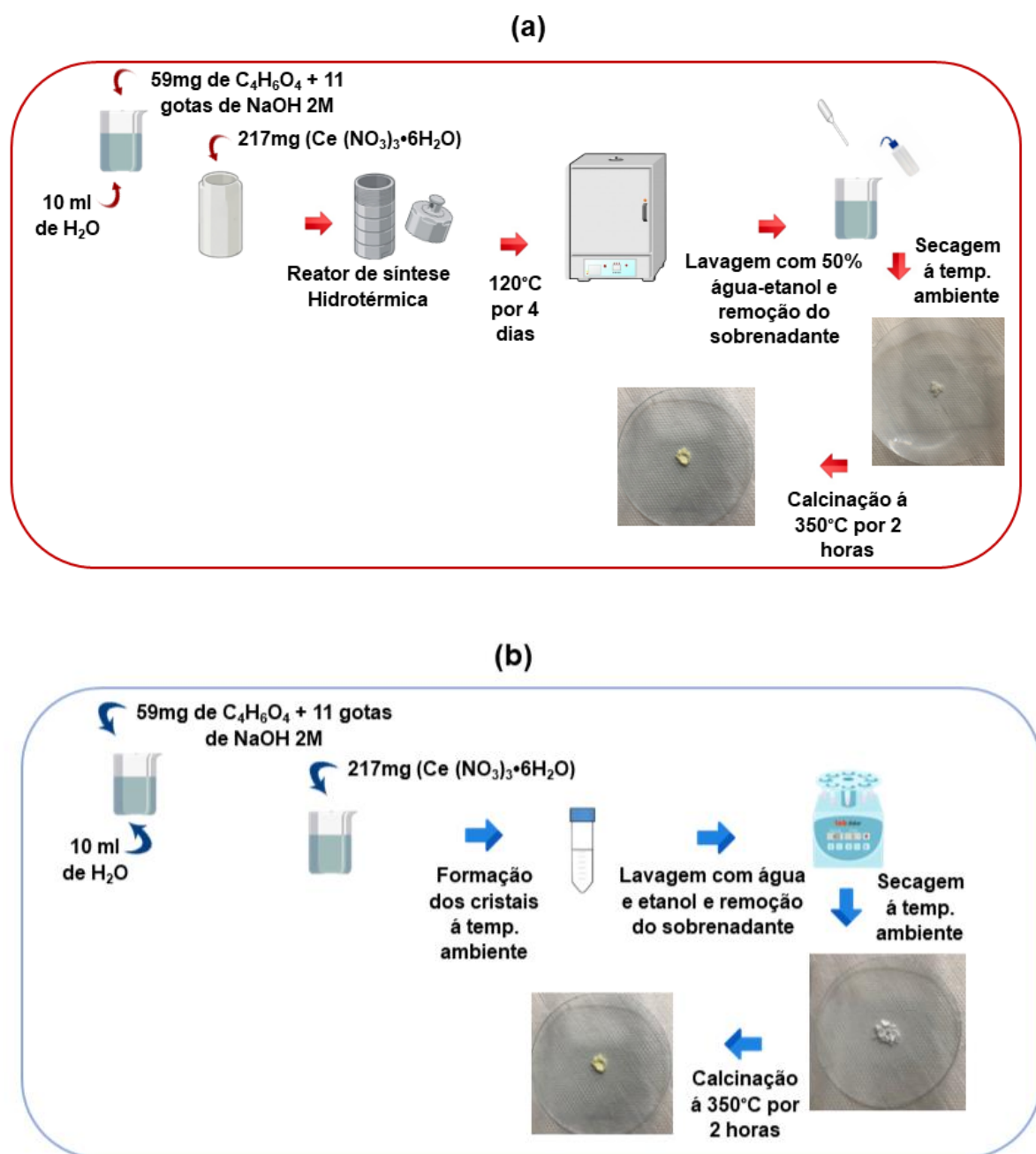
3.2.1 Síntese da MOF-Ce.

Primeiramente foi pesado 59 mg (0,5 mmol) de ácido succínico em um béquer de 50 ml e transferiu-se 10 ml de água deionizada para dissolução. O pH da solução foi ajustado para aproximadamente 5,0 utilizando 11 gotas de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol L^{-1} . O nitrato de cério (217 mg, 0,5 mmol) foi pesado em um recipiente de teflon de 25 ml e a solução de ácido succínico foi adicionada a este recipiente que posteriormente foi selado em um retor de síntese hidrotérmica de 25 ml e colocado na mufla a 120°C por 4 dias. Após esse processo, o reator foi esfriado à temperatura ambiente e os cristais foram coletados em um béquer com o auxílio de uma espátula e lavados com solução 50% água deionizada-etanol (20 ml). Subsequentemente, os cristais foram secos a temperatura ambiente. Após esse procedimento, os cristais foram colocados em um forno mufla SP-1200 à temperatura de 350°C por duas horas para calcinação.

Uma rota sintética diferente também foi realizada, pesando ácido succínico em um béquer de 50 ml e transferiu-se 10 ml de água deionizada para dissolução. O pH da solução foi ajustado para aproximadamente 5,0 utilizando 11 gotas de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol L^{-1} . O nitrato de cério (217 mg, 0,5mmol) foi pesado em um béquer. A solução contendo ácido succínico foi transferida para o béquer contendo o nitrato de cério e deixado a temperatura ambiente por 1 semana para formação dos cristais, posteriormente foi transferido para um tubo Falcon e

colocados em centrífuga com 8 ml de etanol e depois com 8 ml de água deionizada por 5 min a 3500 rpm para lavagem e deixado por 1 semana a temperatura ambiente para secagem. Após o procedimento, o sólido foi calcinado a 350 °C por 2 horas. O esquema 1 ilustra os processos sintéticos descritos em (a) síntese hidrotérmica e (b) síntese a temperatura ambiente.

Esquema 1 - Processo sintético em (a) síntese hidrotérmica e (b) síntese à temperatura ambiente.



3.3 Caracterização estrutural, química e morfológica.

3.3.1 Difração de raios-X (DRX).

Todos os compostos sintetizados neste trabalho foram analisados no Núcleo de Pesquisa e Extensão – Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) do Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). O difratômetro utilizado é da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com potência de 2 kVA, voltagem 30 kV, corrente de 30 mA, e radiação $K\alpha Cu$ ($\lambda = 1,54^\circ$), a uma taxa de varredura de 2θ , com passo de $0,05^\circ \text{ min}^{-1}$ e velocidade de 2° s^{-1} . Foi utilizado uma taxa de varredura de 5 a 80° e velocidade de 1° s^{-1} .

3.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR).

Os espectros de infravermelho (FTIR) de todos os compostos sintetizados foram analisados no NPE-LACOM, utilizando o instrumento da marca Shimadzu, modelo IR PRESTIGE-21. As leituras dos espectros foram realizadas na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . As análises das amostras foram feitas utilizando pastilhas contendo as amostras e KBr (na proporção de 1mg de amostra para 100 mg de KBr) em um almofariz de ágata e prensadas em prensa hidráulica com pressão de 80 kN/mm^2 .

3.3.3 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta- Visível (UV-Vis).

A técnica de espectroscopia de absorção molecular na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) foi empregada para caracterizar as propriedades ópticas dos eletrocatalisadores sintetizados a partir da análise das bandas de absorção e da energia de banda (*bandgap*). Foi usado um espectrofotômetro Shimadzu. A faixa de comprimento de onda utilizada foi de 1100-190 nm e o método de análise aplicado foi a diluição das amostras em sulfato de bário (BaSO_4).

3.3.4 Espectroscopia Raman.

As análises de espectroscopia Raman foram efetuadas à temperatura ambiente, utilizando como fonte de excitação um laser de 532 nm, com potência

mantida em 1 mW com tempo de aquisição de 10 s para acumulação. Foi empregado o espectrômetro Raman da marca HORIBA modelo LabRAM-HR Evolution.

3.3.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X foi utilizada para determinar a composição semiquantitativa das duas amostras de óxidos de Cério empregando o software CasaXPS. Foi extraído de todos os espectros o fundo Shirley e a linha C1s foi usada para a calibração dos espectros BE (energia de ligação dos elétrons) (285 eV). Foi empregado um espectrômetro XPS convencional (ScientaOmicron ESCA+) com um analisador hemisférico de alto desempenho (EAC2000) com radiação monocromática Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV). como fonte de excitação. A pressão operacional na câmara de ultra-alto vácuo (UHV) durante a análise foi de cerca de 10^{-9} Pa. Os espectros de alta resolução XPS foram registrados com energia de passagem constante de 20 eV com 0,05 eV por etapa para os espectros de alta resolução. Um neutralizador de carga (CN10) foi usado para excluir os efeitos de carga superficial.

3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As caracterizações elementares e morfológicas das MOF-Ce (H) e MOF-Ce (TA) e dos eletrocatalisadores CeO₂ (H) e CeO₂ (TA) foram realizadas por um microscópio eletrônico de varredura Thermo scientific Phenom Pro Desktop SEM. Foi utilizada uma pressão de 60 Pa.

3.4 Caracterização eletroquímica.

As medidas eletroquímicas foram feitas no laboratório do Grupo de Estudos Avançados em Química analítica (GEAQA) na UFPB. As medições foram executadas empregando uma célula eletroquímica com três eletrodos; o eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3.0 mol L⁻¹), o eletrodo de trabalho o qual é preparado utilizando o material eletrocatalisador a ser analisado (CeO₂) e por fim, um contra eletrodo de placa de platina (Pt). Os três eletrodos foram ligados a um potenciostato/galvanostato da marca Metrhom Autolab PGSTAT 101.

3.4.1 Preparação do eletrodo.

Para o preparo dos eletrodos de trabalho, foi utilizado espumas de níquel comercial com 98,8% de níquel em sua composição, com porosidade $\geq 95\%$ e área geométrica útil de $1,0 \text{ cm}^2$. Primeiro, foi realizada o tratamento das espumas de níquel em ultrassom por aproximadamente 10 minutos empregando solução de HCl concentrado, em seguida uma solução de isopropanol ou acetona e por último água deionizada. Após o tratamento, as espumas foram secas a temperatura ambiente.

O preparo dos eletrodos de trabalho foi feito a partir da produção de tintas catalíticas, misturando cerca de 5 mg do electrocatalisador em solução com $500 \mu\text{L}$ de isopropanol e $50 \mu\text{L}$ de Nafion. A suspensão que se formou, passou por homogeneização ultrassônica. Por fim, a tinta catalítica foi depositada sobre a espuma de níquel e seca a temperatura ambiente por 24 horas.

3.4.2 Voltametria de varredura linear (LSV).

Através da voltametria de varredura linear é possível determinar a eficiência do electrocatalisador na reação de evolução de oxigênio e analisar a cinética da reação a partir do cálculo do sobrepotencial e da análise da inclinação de Tafel respectivamente. Para isso, as medidas dos potenciais são corrigidas a fim de eliminar a resistência do eletrólito e posteriormente convertidos ao eletrodo reversível de hidrogênio, utilizando a equação de Nernst (equação 3.0), onde o pH utilizado foi 13,6 resultante da solução de 1 mol L^{-1} de KOH; além disso a corrente obtida é corrigida para mA.

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,059 \text{ pH} + 0,1976 \quad (3.0)$$

A partir dos valores dos potenciais convertidos, foi calculado o sobrepotencial para a reação de evolução de oxigênio utilizando a equação 3.1.

$$\eta = E_{\text{RHE}} - 1,23 \text{ V} \quad (3.1)$$

Para análise das curvas da inclinação de Tafel utiliza-se a equação 3.2.

$$\eta = b \log(i) + a \quad (3.2)$$

No qual η é o sobrepotencial (dado em mV), i é a densidade de corrente, a é uma constante e $b = \eta \log^{-1}(i)$ é a inclinação de Tafel (dada em mV dec⁻¹).

3.4.3 Voltametria cíclica (CV).

A técnica de voltametria cíclica ou CV (*Cyclic Voltammetry*) é utilizada para determinar a capacitância de dupla camada elétrica (C_{DL} - *Capacitance Double Layer*), cujo os valores são empregados para determinação da área eletroquimicamente ativa do eletrocatalisador. Com isso, foi aplicado uma variação do potencial em função do tempo com taxa de varredura de 10-100 mV s⁻¹ para medir a oxirredução das espécies eletroativas. O valor de C_{DL} é obtido a partir da relação linear entre os picos de corrente anódica (i_a) gerados.

3.4.3.1 Área eletroquimicamente ativa (ECSA).

A área eletroquimicamente ativa ou (ECSA) (*Electrochemically active Surface Area*) é obtida através do resultado da C_{DL} a partir da equação (4.3), sendo empregada para determinar a área superficial do material exposta ao eletrólito.

$$ECSA = C_{DL}/CS \quad (3.3)$$

onde CS é o valor de capacitância específica já estabelecido na literatura para materiais eletrocatalisadores em meio alcalino (0,040 mF cm⁻²) [43;44] e C_{DL} foi calculado para cada amostra através da técnica de voltametria cíclica.

3.4.4 Cronopotenciometria (CP).

Para avaliar a estabilidade dos eletrocatalisadores foi empregada a cronopotenciometria (CP). Os Materiais são submetidos a uma variação de potencial em função do tempo em determinada densidade de corrente [51] (10 mA cm⁻²). O tempo total da análise foi de 24 horas. Para o estudo foi utilizado solução alcalina de KOH 1,0 mol L⁻¹ e temperatura ambiente.

3.4.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica.

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica ou EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) permite analisar os processos cinéticos e catalíticos dos eletrocatalisadores. Dessa forma, é realizada a polarização dos eletrodos de trabalho em três potenciais (1,30 V; 1,50 V e 1,60 V), medidos antes, durante e após da OER. Foi utilizado uma faixa de frequência de 0,01 Hz a 10 KHz com amplitude de 10 mV. Os espectros de EIS foram adquiridos através do software Z-View® usando o modelo de circuito equivalente e procedimento não linear de encaixe por mínimos quadrados.

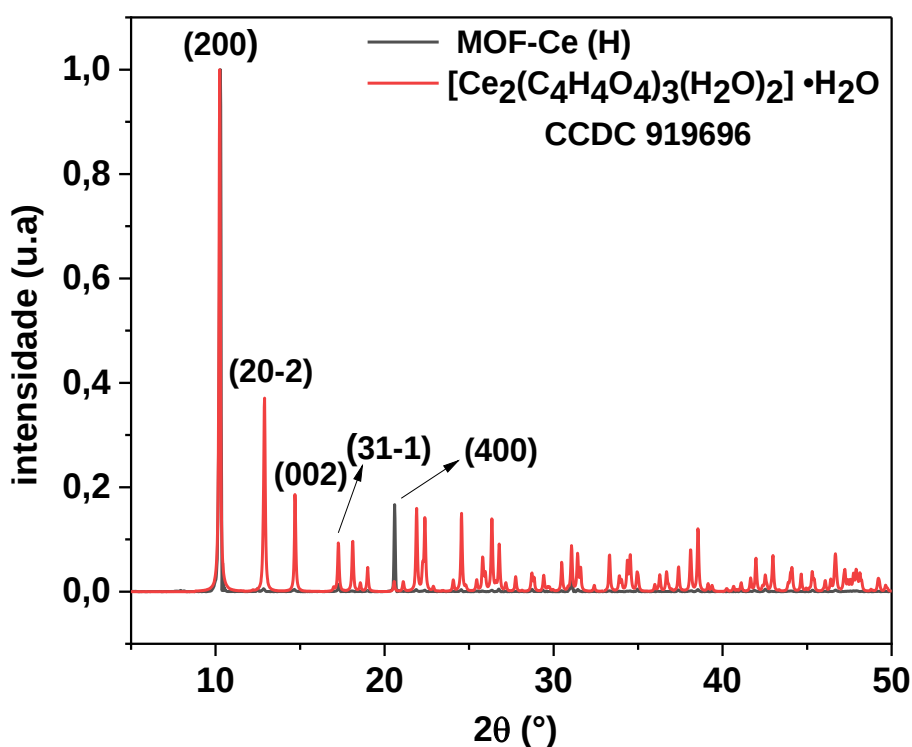
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização química e morfológica da MOF-Ce.

4.1.1 Difração de raios-X.

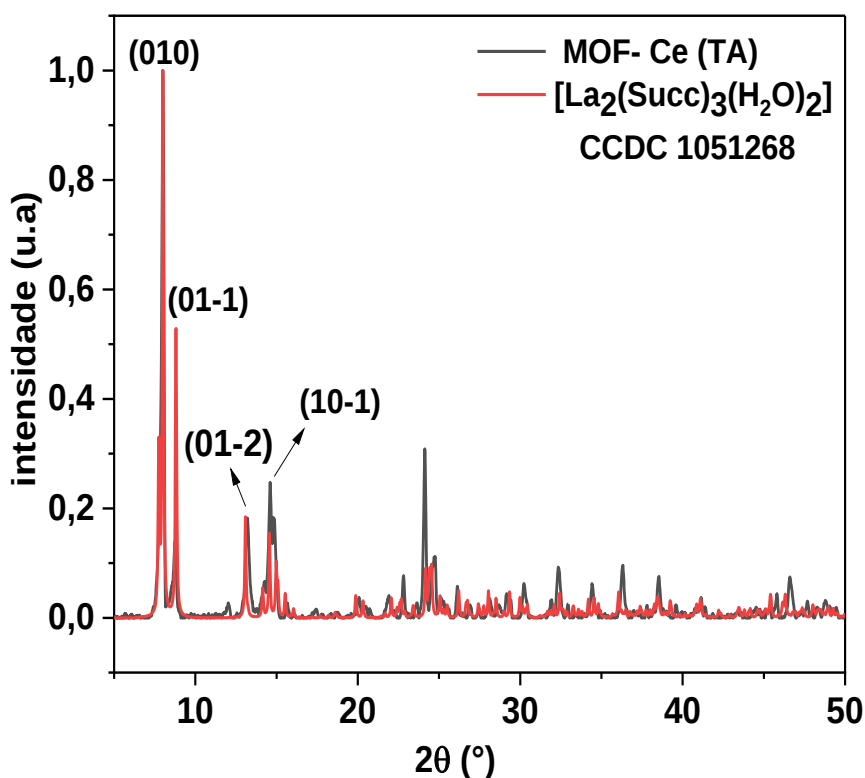
A figura 4.1 ilustra o difratograma obtido na síntese da MOF-Ce pelo método hidrotérmico (MOF-Ce (H)). Os padrões de difração foram comparados através da referência cristalográfica teórica CIF (*Crystallographic Information File*) – CCDC 919696 [39] para a MOF cuja fórmula estrutural é $[\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, com estrutura monoclinica e grupo espacial C/2c. É observado na análise do DRX uma sobreposição dos picos em torno de $10,2^\circ$; $12,9^\circ$; $14,7^\circ$; $17,3^\circ$ e $0,5^\circ$ referentes aos planos (200); (20-2); (002); (31-1) e (400) respectivamente em relação a referência cristalográfica. Além disso, outros picos também foram identificados de acordo com a CIF, indicando, portanto, a presença predominante da estrutura cristalina monocíclica da MOF-Ce $[\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Figura 4.1 - Padrão de difração de raios X obtido da síntese de MOF-Ce (em preto) comparado com a referência cristalográfica XEZVOP, n° de depósito 919696 (em vermelho)



A figura 4.2 ilustra o difratograma da MOF-Ce obtida pela síntese a temperatura ambiente (MOF-Ce (TA)). Os padrões de difração obtidos foram comparados com a referência cristalográfica com CCDC 1051268 [50] de um succinato de lantânio diidratado com fórmula estrutural $[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ de estrutura cristalina triclinica e grupo espacial P-1. De acordo com a análise de DRX é verificado a sobreposição dos picos em torno de 8° ; $8,8^\circ$; 13° e $14,6^\circ$ referentes aos planos (010); (01-1); (01-2) e (10-1) respectivamente. Outros picos também foram sobrepostos conforme a referência cristalográfica, indicando a presença da MOF-Ce semelhante ao composto $[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

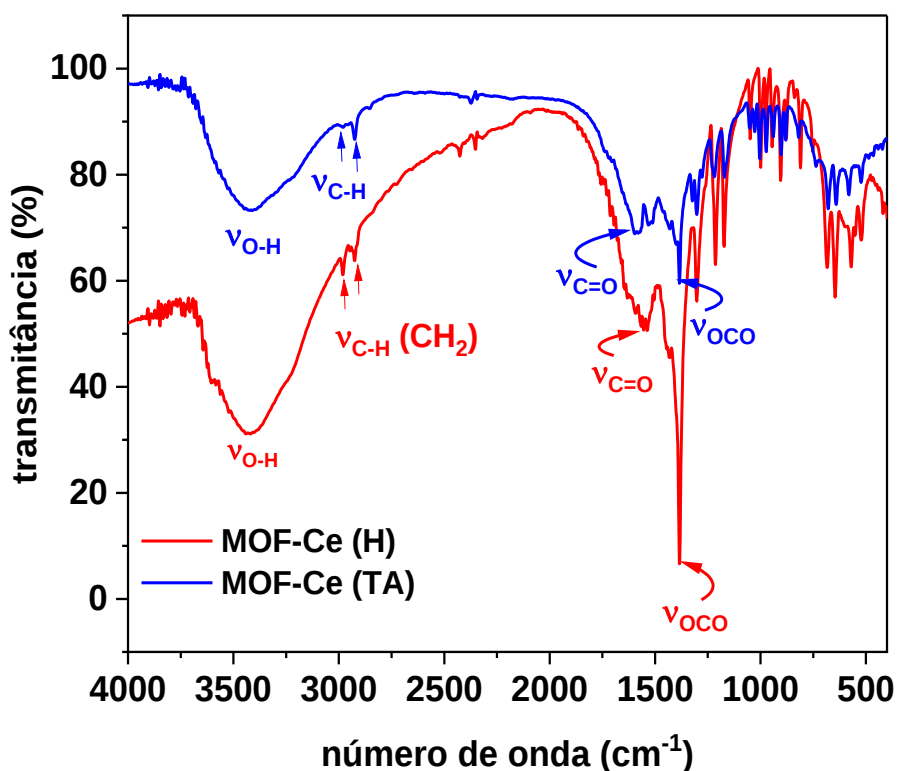
Figura 4.2 - Padrão de difração de raios X obtido da síntese de MOF-Ce (em preto) comparado com a referência cristalográfica CCDC 1051268 (em vermelho).



4.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

As medidas da análise do infravermelho foram realizadas na faixa de 4000 – 400 cm^{-1} . A figura 4.3 ilustra o espectro de infravermelho obtido para a MOF-Ce (H) e (TA). A banda larga na região em torno de 3600 e 3200 cm^{-1} indica absorção condizente com estiramento O-H. Os sinais correspondentes em 2983 e 2930 cm^{-1} (MOF-Ce (H)) e 2981 e 2927 cm^{-1} (MOF-Ce (TA)) indicam estiramentos simétricos e assimétricos respectivamente dos grupos CH_2 presentes no ligante. O sinal em aproximadamente 1384 cm^{-1} (para as duas MOFs-Ce) representa o estiramento simétrico da carboxila. Os sinais em torno de 1550 e 1580 cm^{-1} para as duas amostras indicam os estiramentos assimétricos do grupo C=O . [39;7].

Figura 4.3 - Espectros de infravermelho da MOF-Ce (H) (em vermelho) e da MOF-Ce (TA) (em azul) na região de 4000 a 400 cm^{-1} .



4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As figuras 4.4 (a) e 4.4 (b) ilustram a análise morfológica da MOF-Ce (H) e as figuras 4.5a e 4.5b a da MOF-Ce (TA). Observa-se nas imagens MEV da MOF-Ce (H),

que as partículas tem formato de blocos pouco irregulares com tamanho médio de 80 μm , as partículas brancas observadas na superfície são cristais menores. Já para a MOF-Ce (TA) as imagens MEV mostram que as partículas possuem formato de bastões com tamanho médio de 50 μm .

Figura 4. 4 - Imagens de MEV nas magnificações 410x (a) e 1900x (b) da MOF-Ce (H).

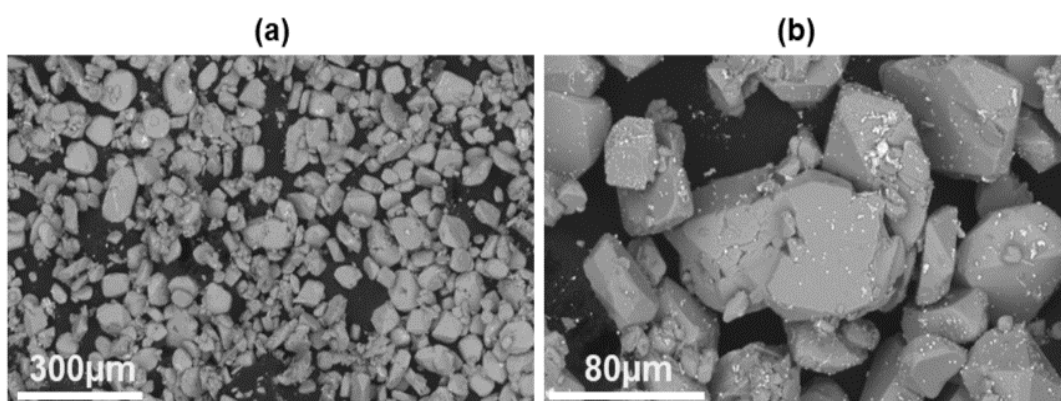
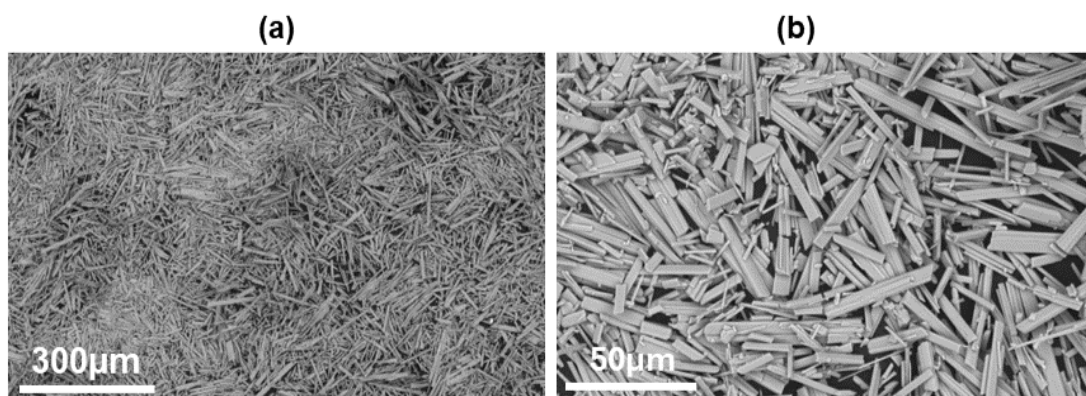


Figura 4. 5 - Imagens de MEV nas magnificações 430x (a) e 2500x (b) da MOF-Ce (TA).



4.2 Caracterização química e morfológica CeO_2 .

4.2.1 Difração de raios-X.

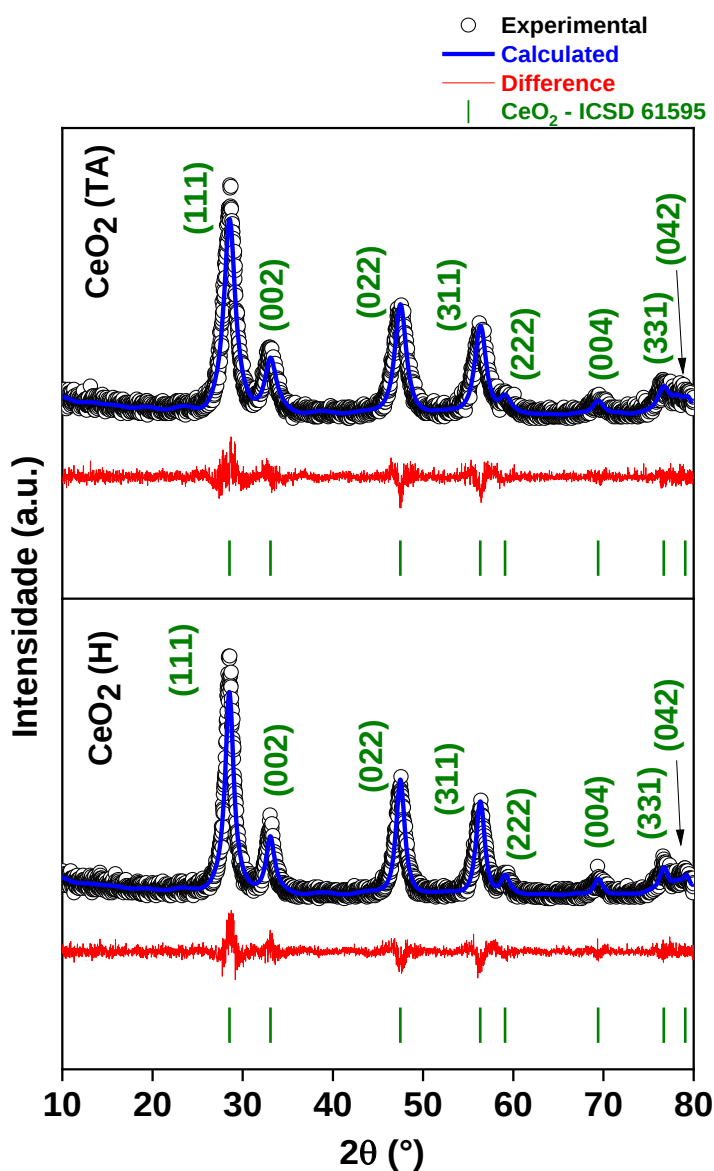
A figura 4.6 ilustra os difratogramas obtidos na síntese do CeO_2 (H) e CeO_2 (TA). Os padrões de difração foram comparados através da referência cristalográfica teórica CIF ICSD-61595 para o CeO_2 com estrutura cristalina cúbica de face centrada. É observado na análise do DRX uma sobreposição dos picos em torno de 28.4° , 32.7° , 47.3° , 56.51° referentes aos planos (111), (002), (022), (311) respectivamente em relação a referência cristalográfica, confirmando, portanto, a estrutura cristalina do

CeO₂ (H) e CeO₂ (TA). Os dados do refinamento Rietveld mostraram que os parâmetros de rede foi $a=b=c=5,41\text{\AA}$ e o tamanho médio do cristalito obtido a partir da equação de Scherrer (equação 5.1) para o CeO₂ (H) foi de 8,3 nm e para o CeO₂ (TA) foi 6,2 nm.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (5.1)$$

onde λ é o comprimento de onda ($K\alpha\text{Cu}$), K uma constante, β é a largura de meia altura do pico de difração e θ é o ângulo de difração.

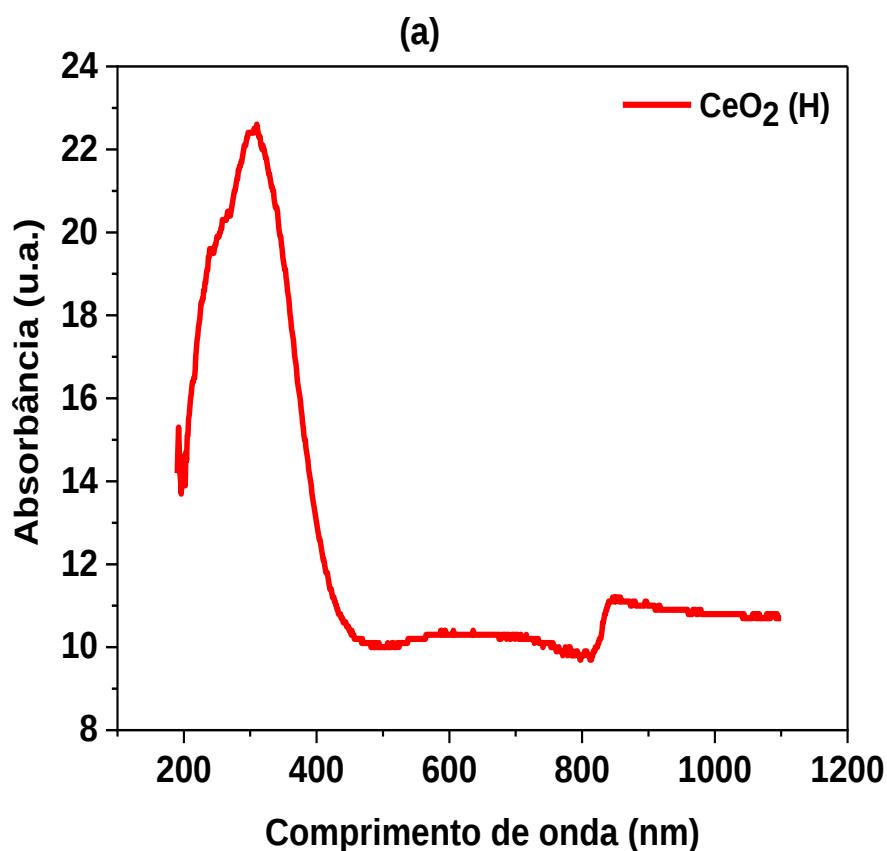
Figura 4. 6 - Padrões de difração de raios X obtidos das sínteses de CeO₂ (H) e CeO₂ (TA) (em preto) com refinamento Rietveld.

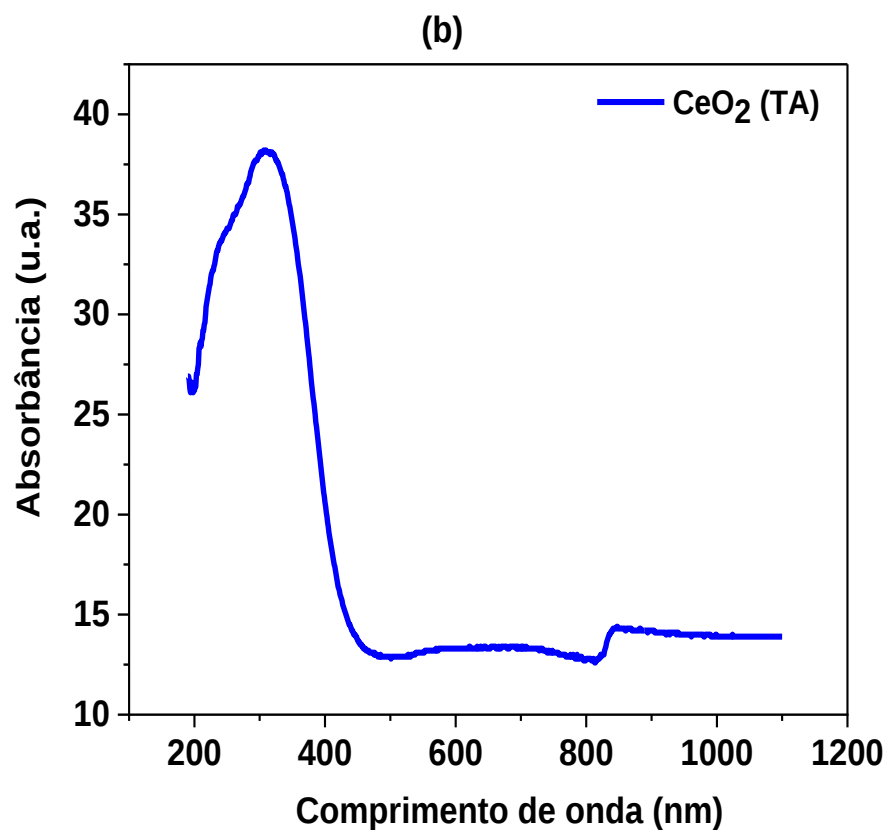


4.2.2 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).

A técnica da espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível foi utilizada na faixa de 1100-190 nm com o objetivo de analisar as propriedades ópticas do material sintetizado (CeO_2) como as transições eletrônicas e calcular a energia de banda (*bandgaps*). As figuras 4.7 (a) e 4.7 (b) expressam os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) do CeO_2 (H) e CeO_2 (TA) respectivamente. Observa-se uma forte absorção em torno da região de 250-350 nm (região do ultravioleta) associada a transferência de carga dos elétrons 2p do ligante (O^{2-}) para o orbital 4f do metal (Ce^{4+}) denominada banda de transferência de carga ligante-metal (TCLM) [18,45].

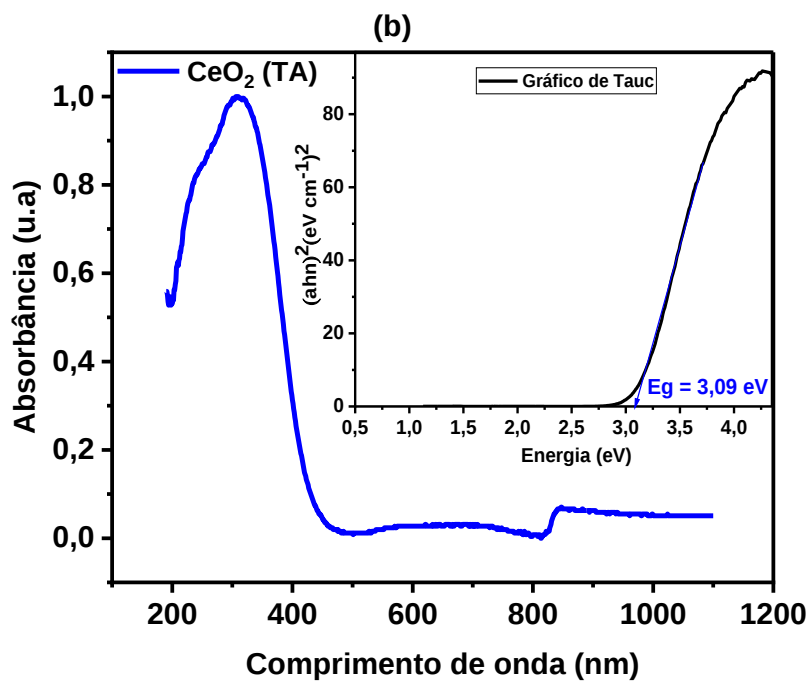
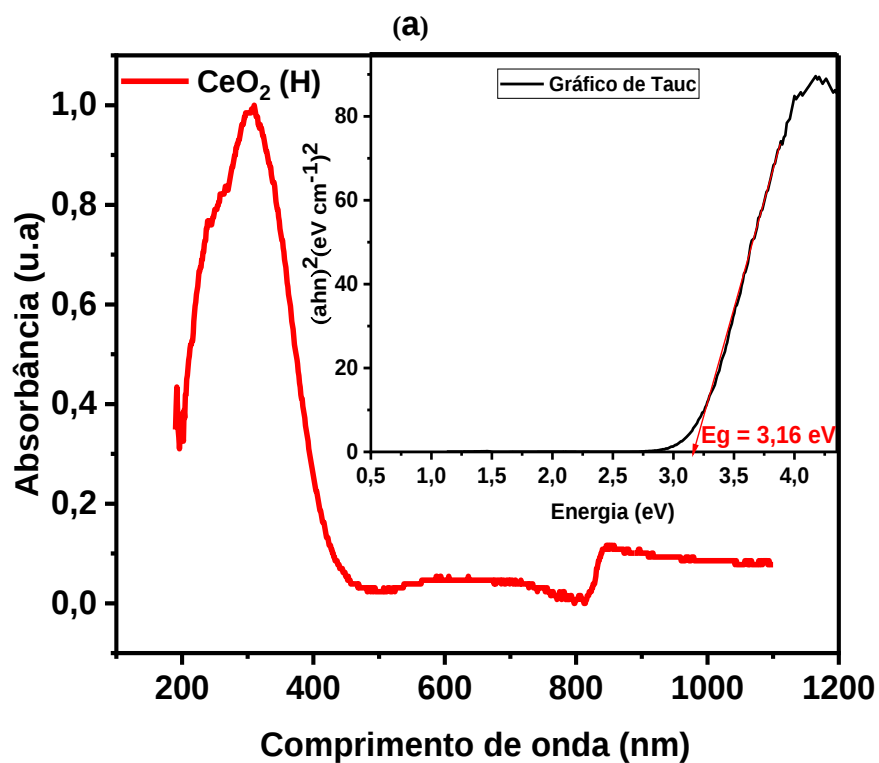
Figura 4. 7- Espectros de absorção na região do UV-Vis do CeO_2 (H) em (a) e CeO_2 (TA) em (b).





A partir dos espectros de absorção UV-Vis foram calculadas as energias de bandgaps (E_g) através do método de Tauc, cujo os valores foram 3,16 eV (CeO_2 (H)) e 3,09 eV (CeO_2 (TA)), como é ilustrado nas figuras 4.8 (a) e 4.8 (b).

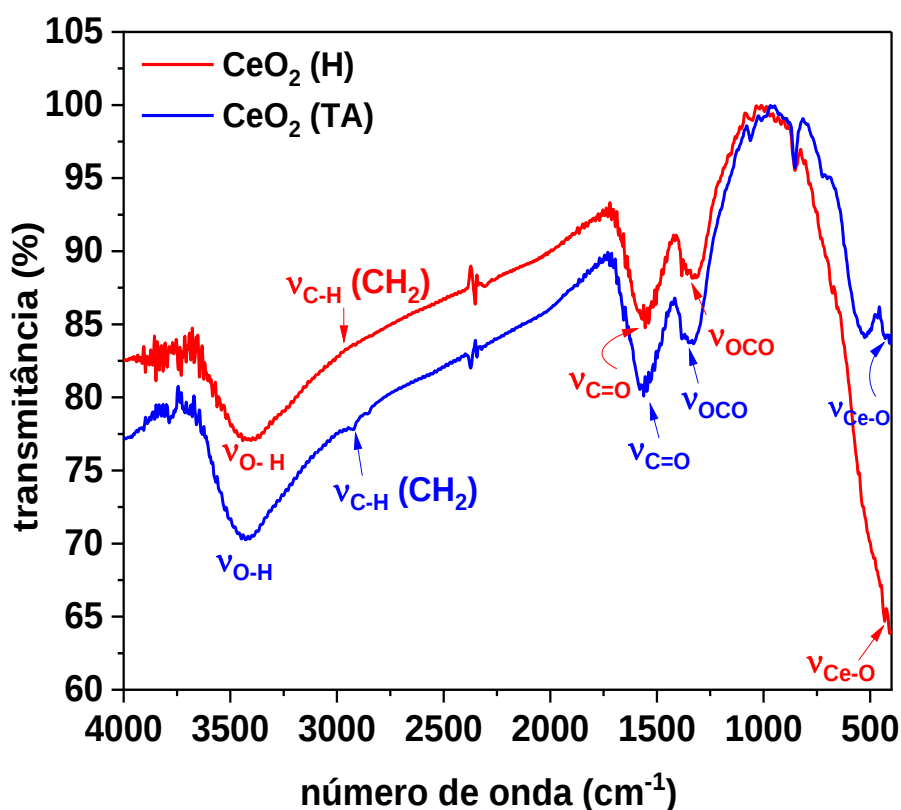
Figura 4. 8 - Energias de bandgaps (E_g) para o CeO_2 (H) em (a) e CeO_2 (TA) em (b).



4.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

As medidas da análise do infravermelho foram realizadas na faixa de 4000 – 400 cm^{-1} . A figura 4.9 ilustra o espectro de infravermelho obtido para o CeO_2 (H) (em vermelho) e o CeO_2 (TA) (em azul). A banda larga na região em torno de 3600 e 3200 cm^{-1} indica absorção condizente com estiramento O-H. Os sinais correspondentes as bandas em torno de 2985 e 2930 cm^{-1} indicam os estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos C-H. Os sinais em torno de 1384 e 1340 cm^{-1} (CeO_2 (H)) e CeO_2 (TA)) representam os estiramentos simétrico da carboxila. Os sinais em torno de 1540 e 1580 cm^{-1} para os dois óxidos de cério indicam os estiramentos assimétricos do grupo C=O. Os sinais em 430 e 406 cm^{-1} (CeO_2 (H)) e em 428 e 408 cm^{-1} (CeO_2 (TA)) se referem aos estiramentos do Ce-O.

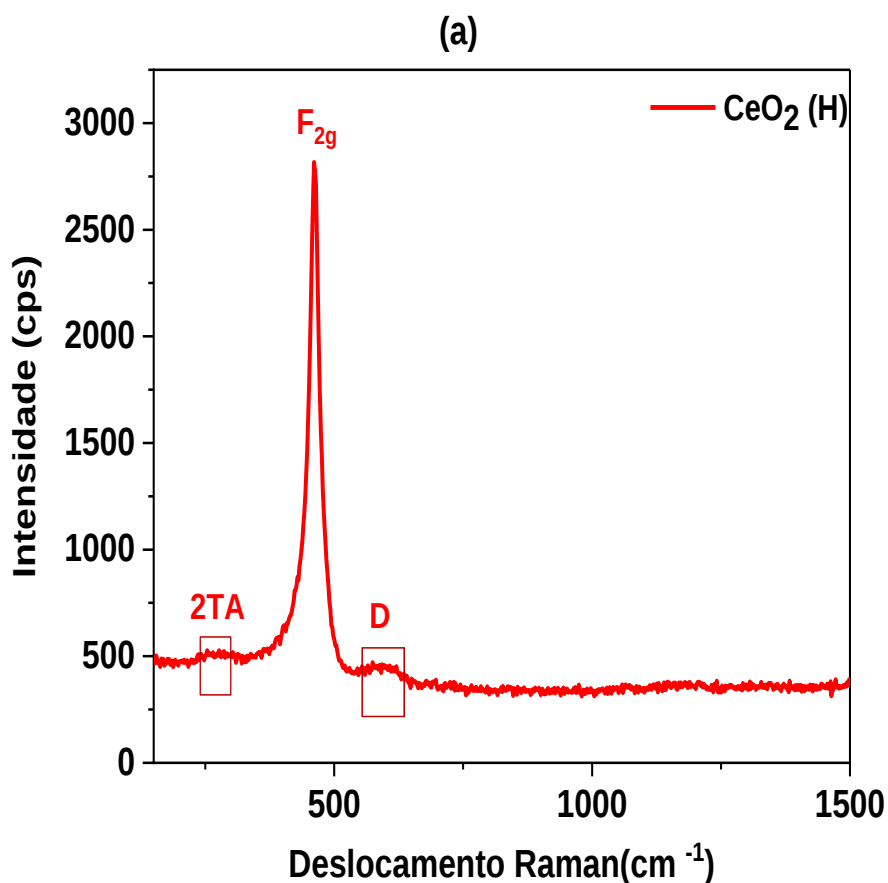
Figura 4. 9 - espectros de absorção molecular na região do infravermelho do CeO_2 (H) e CeO_2 (TA).

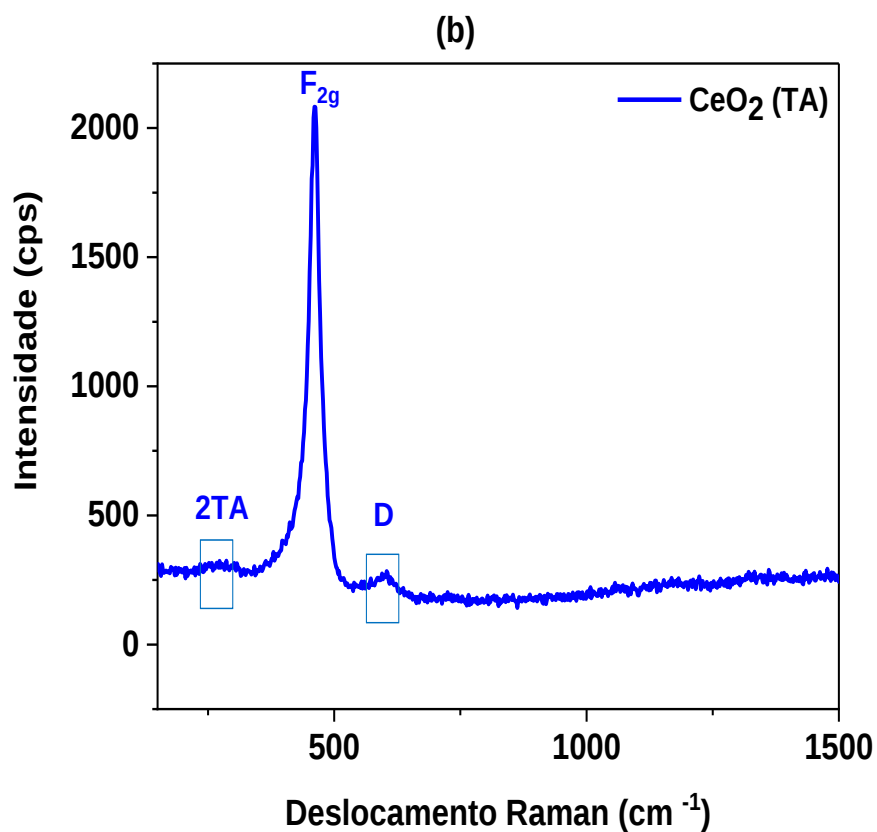


4.2.4 Espectroscopia Raman

As figuras 4.10 (a) e 4.10 (b) representam respectivamente os espectros Raman dos eletrocatalisadores CeO_2 (H) e CeO_2 (TA). É observado três sinais característicos que correspondem aos modos vibracionais ativos no Raman em diferentes números de onda; 2TA (banda acústica transversal de segunda ordem) ou oxigênios deslocados da rede em torno de 273 cm^{-1} , em torno de 590 cm^{-1} (D) atribuída as vacâncias de oxigênio e os sinais em torno de 462 cm^{-1} (F_{2g}) associado ao modo vibracional de estiramento simétrico da unidade (Ce-O_8) [53,61-64].

Figura 4. 10 - Espectros Raman para o CeO_2 (H) em (a) e CeO_2 (TA) em (b).

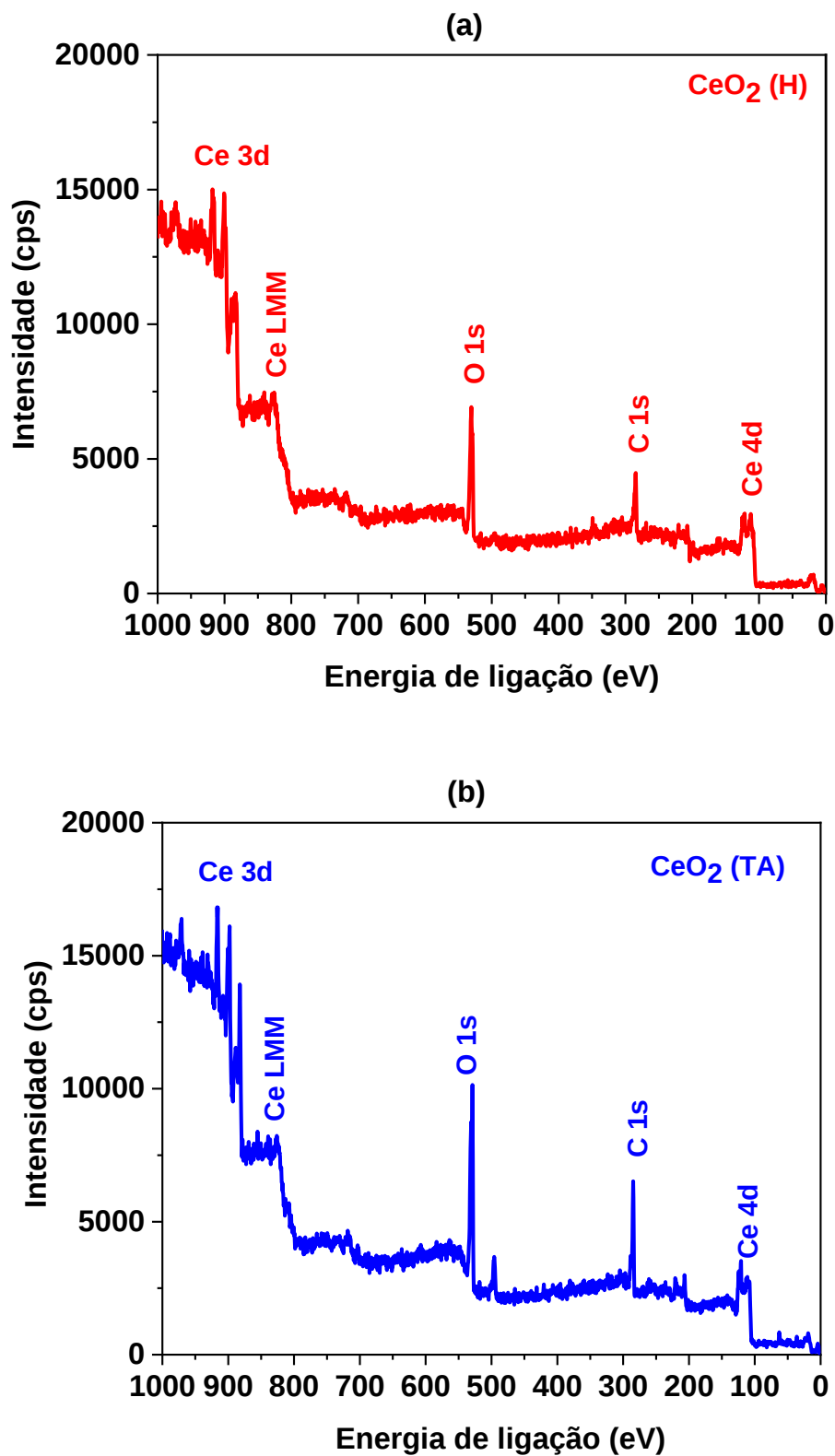




4.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Os espectros de XPS estão representados nas figuras 4.11(a) para o CeO_2 (H) e 4.11(b) para o CeO_2 (TA) que indicam a presença dos elementos Ce, O e C na superfície dos eletrocatalisadores. A presença de Carbono na superfície dos materiais é devido aos resquícios de grupos orgânicos oriundos do ligante succinato, como observado nos resultados da espectroscopia de infravermelho.

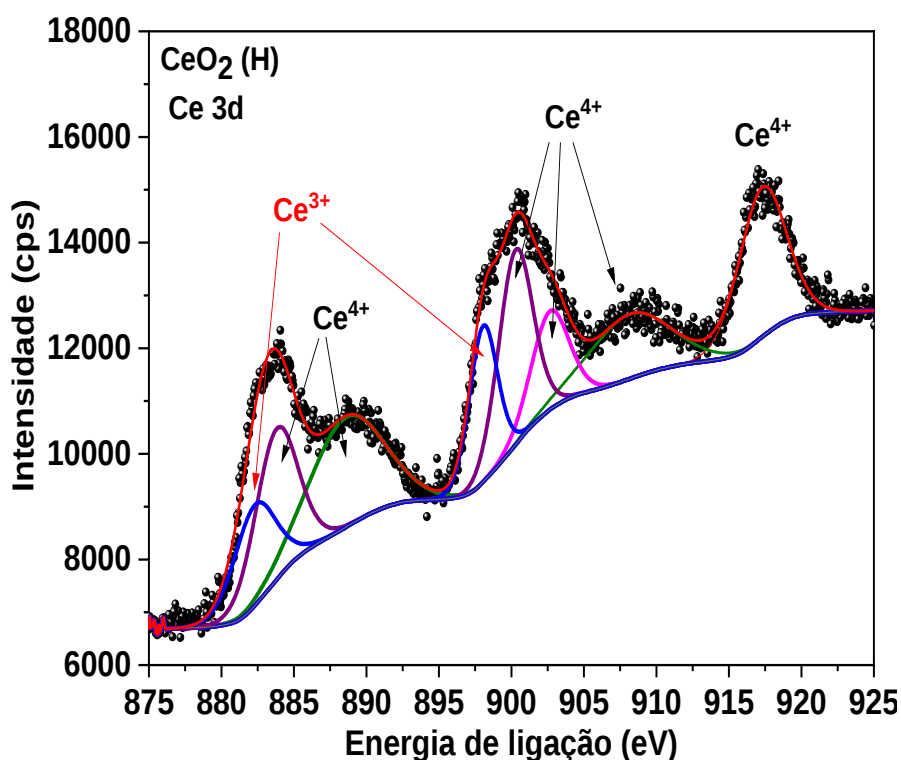
Figura 4. 11 - Espectros de XPS CeO_2 (H) em (a) e CeO_2 (TA) em (b).



A figura 4.12 exibe os espectros XPS de alta resolução que mostram as linhas de emissão Ce 3d, O 1s e C 1s para o CeO_2 (H) e a figura 4.13 representa os espectros

XPS de alta resolução nas linhas Ce 3d, O1s e C1s para o CeO₂ (TA). Nos espectros de Ce 3d é observado seis picos bem definidos para as espécies Ce⁴⁺ relacionados aos dupletos 3d^{5/2} e 3d^{3/2} e dois picos para o Ce³⁺. Quando existem cátions misto de Ce⁴⁺/ Ce³⁺ pode haver um alargamento do espectro, tornando a análise mais complexa. Os espectros Ce 3d exibem sinais em torno de 876-896 eV, 895-914 eV e em aproximadamente 924 eV. Após a subtração do fundo Shirley, os espectros foram deconvoluídos em multipletos em componentes Gaussian-Lorentzian. A Tabela 4.1 lista todos os picos deconvoluídos para os dois óxidos de cério. Os picos em 884,35 e 903,18 eV para o CeO₂ (H) e 884,97 e 902,38 eV para o CeO₂ (TA) referente aos componentes 3d^{5/2} e 3d^{3/2} estão relacionados com a maior concentração de Ce⁴⁺. Já para os cátions Ce³⁺, as componentes 3d^{5/2} e 3d^{3/2} estão localizadas em 882,77 e 898,58 eV para o CeO₂ (H), e 883,66 e 899,02 eV para o CeO₂ (TA) respectivamente [65-67].

Figura 4. 12 - Espectros XPS de alta resolução para Ce 3d, O1s e C1s para o CeO₂ (H).



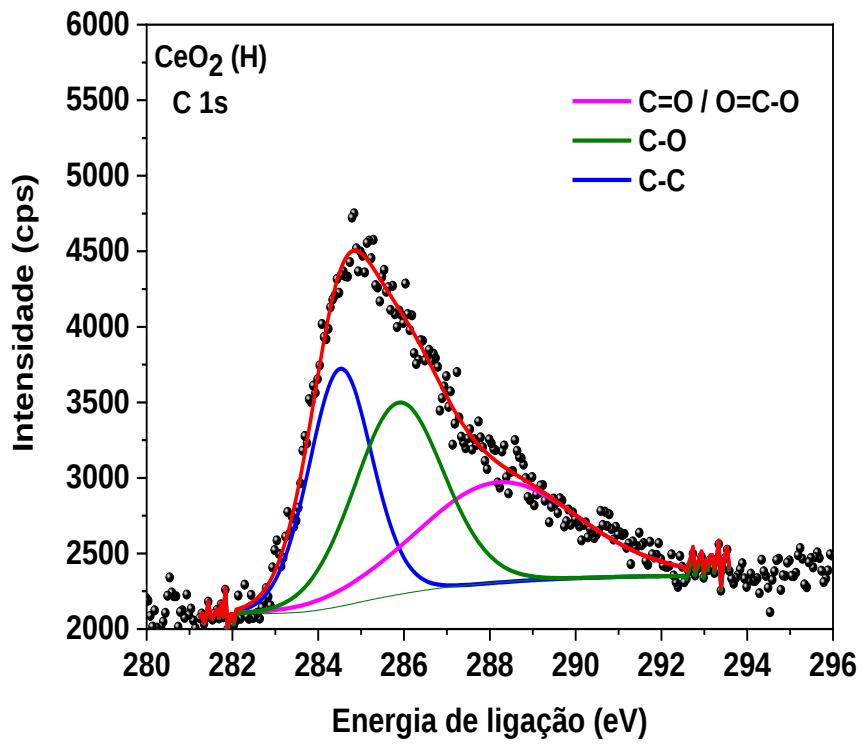
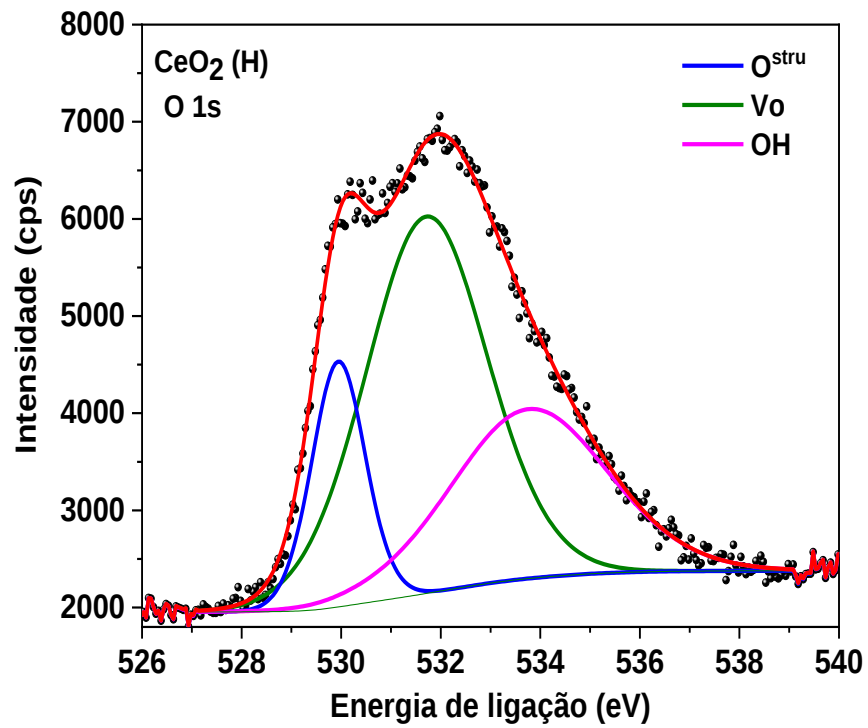
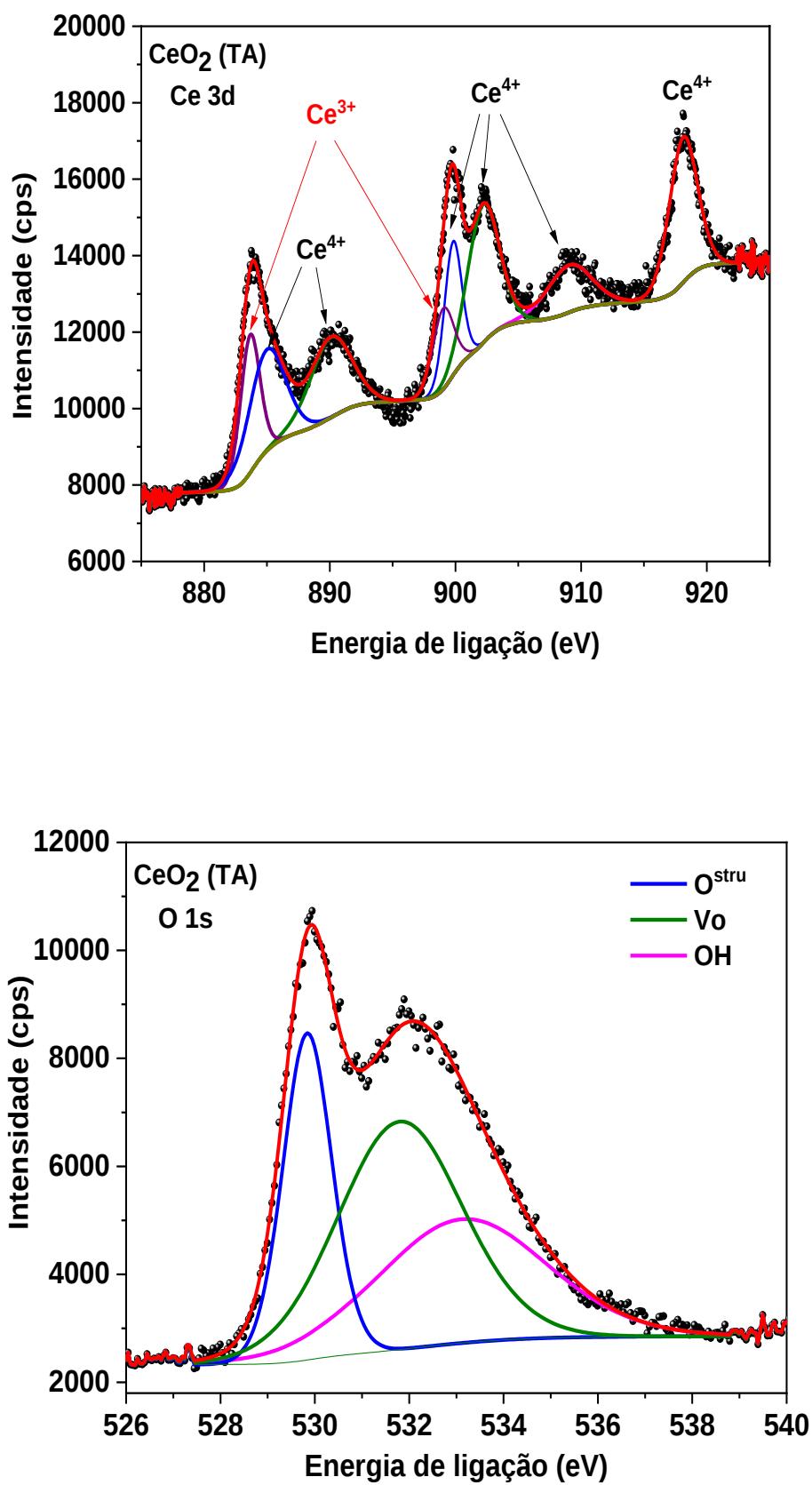
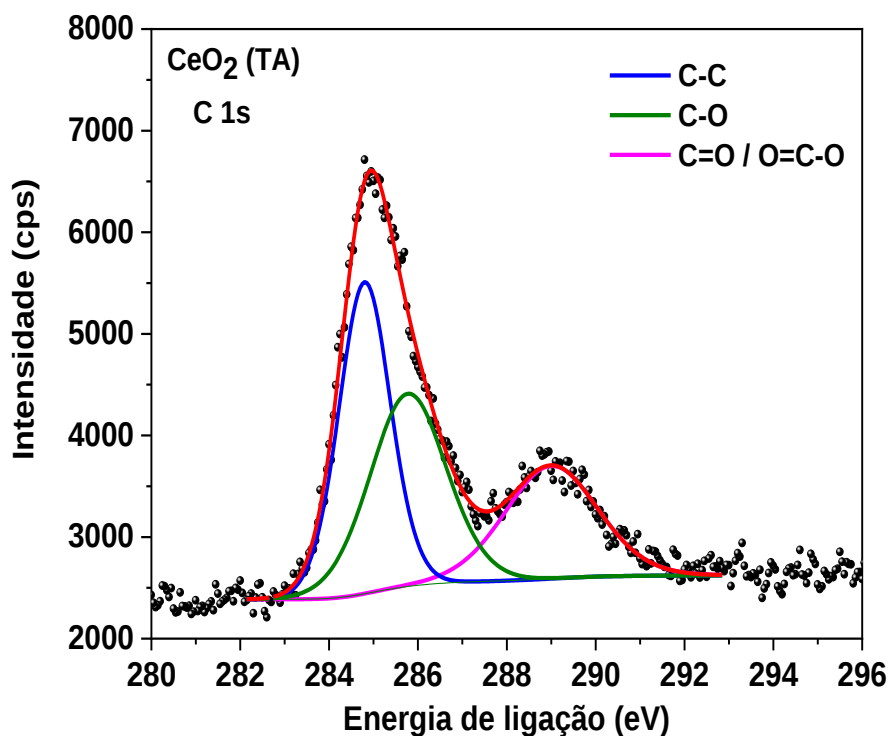


Figura 4. 13 - Espectros XPS de alta resolução para Ce 3d, O1s e C1s para o CeO₂ (TA).





As porcentagens totais de Ce, O e C; para o CeO₂ (H) são: Ce (24,45%), C (40,95%) e O (34,60%). Para a amostra de CeO₂ (TA), os valores são: Ce (19,71%), C (42,69%) e O (37,60%). As concentrações relativas de (Ce⁴⁺, Ce³⁺) e (O^{stru}, Vo, OH) estão evidenciadas na tabela 4.2. Observa-se que a presença de vacâncias de oxigênio corrobora com os resultados do Raman.

Tabela 4.1 - Parâmetros de deconvolução para espectro XPS de alta resolução na linha de emissão Ce3d do CeO₂ (H) e CeO₂ (TA).

<i>Ce 3d</i>	CeO ₂ (H) Posição (eV)	CeO ₂ (TA) Posição (eV)
Ce ³⁺	882.77	883.66
Ce ³⁺	898.58	899.02
Ce ⁴⁺	884.35	884.97
Ce ⁴⁺	889.08	890.10
Ce ⁴⁺	900.81	899.81
Ce ⁴⁺	903.18	902.20
Ce ⁴⁺	908.71	909.03
Ce ⁴⁺	917.84	918.11

É possível afirmar que a maior concentração de Ce³⁺ (18,25%) na superfície do CeO₂ (H) está associada a maior quantidade de vacâncias de oxigênio (48,79%) em relação ao CeO₂ (TA), cuja concentração de Ce³⁺ foi de 12,45% e Vo (43,56%).

Tabela 4.2 - Concentrações relativas de (Ce³⁺ e Ce⁴⁺) e (O^{stru}, Vo, OH).

Porcentagem (%)	CeO ₂ (H)	CeO ₂ (TA)
Cério		
Ce ³⁺	18,25	12,45
Ce ⁴⁺	81,75	87,55
Oxigênio		
O ^{stru}	14,39	24,51
Vo	48,79	43,56
O-H	36,83	31,93

Apesar da maior concentração de vacâncias de oxigênio (Vo) do CeO₂ (H), os resultados da voltametria de varredura linear, voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e cronopotenciometria, evidenciam o melhor desempenho

eletrocatalítico do CeO_2 (TA), sugerindo que o Ce^{4+} interage melhor com os íons hidroxila na OER.

4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As caracterizações morfológicas dos eletrocatalisadores CeO_2 (H) e CeO_2 (TA) são ilustradas nas figuras 4.14 (a e b) e 4.15 (a e b) respectivamente. Verifica-se nas imagens MEV que a morfologia foi alterada, resultando em partículas irregulares, em virtude do aumento da temperatura, favorecendo a formação de cavidades que promovem melhor desempenho. A mudança morfológica, proveniente da rota sintética escolhida pode influenciar na atividade eletrocatalítica. Verifica-se que o eletrocatalisador CeO_2 (TA) possui superfície bastante porosa em relação ao CeO_2 (H), levando ao aprimoramento do desempenho eletrocatalítico como observado nos resultados da voltametria de varredura linear e da voltametria cíclica.

Figura 4. 14 - Imagens de MEV nas ampliações 470x (a) e 4200 (b) do CeO_2 (H).

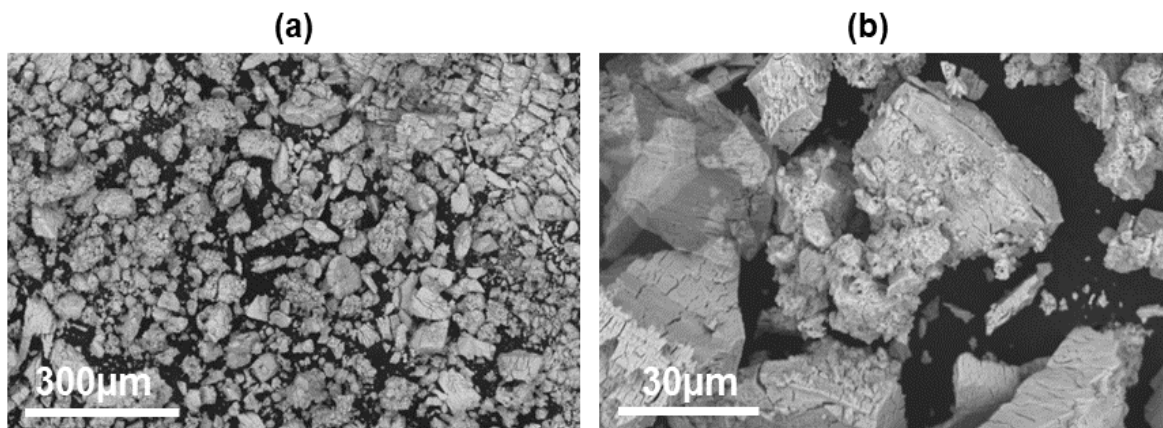
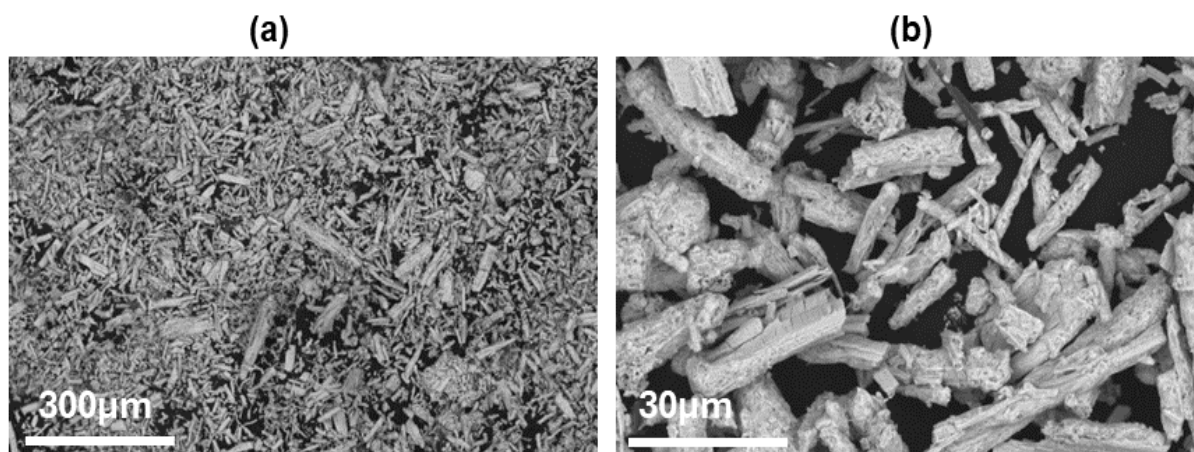


Figura 4. 15 - Imagens de MEV nas magnificações 430x (a) e 4700 (b) do CeO_2 (TA).



4.3 Caracterização eletroquímica

4.3.1 Voltametria de varredura linear (LSV)

As medidas eletroquímicas foram realizadas em meio básico e os resultados da voltametria de varredura linear para o composto CeO_2 estão representados nas figuras 4.16 (a) e (b). No gráfico representado na figura 4.16 (a) é exibido o valor do sobrepotencial ($\eta = E_{\text{RHE}} - 1,23 \text{ V}$) do CeO_2 (H), que apresentou um $\eta = 326 \text{ mV}$ para a reação de evolução de oxigênio utilizando uma densidade de corrente de $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$. Para CeO_2 (TA) foi obtido um sobrepotencial de $\eta = 319 \text{ mV}$ como mostrado na figura 4.16 (b). De acordo com a tabela 4.3, os sobrepotenciais para ambas as amostras de CeO_2 são considerados excelentes.

Figura 4. 16 - Sobrepotenciais do eletrocatalisador CeO_2 (H) em (a) e CeO_2 (TA) em (b).

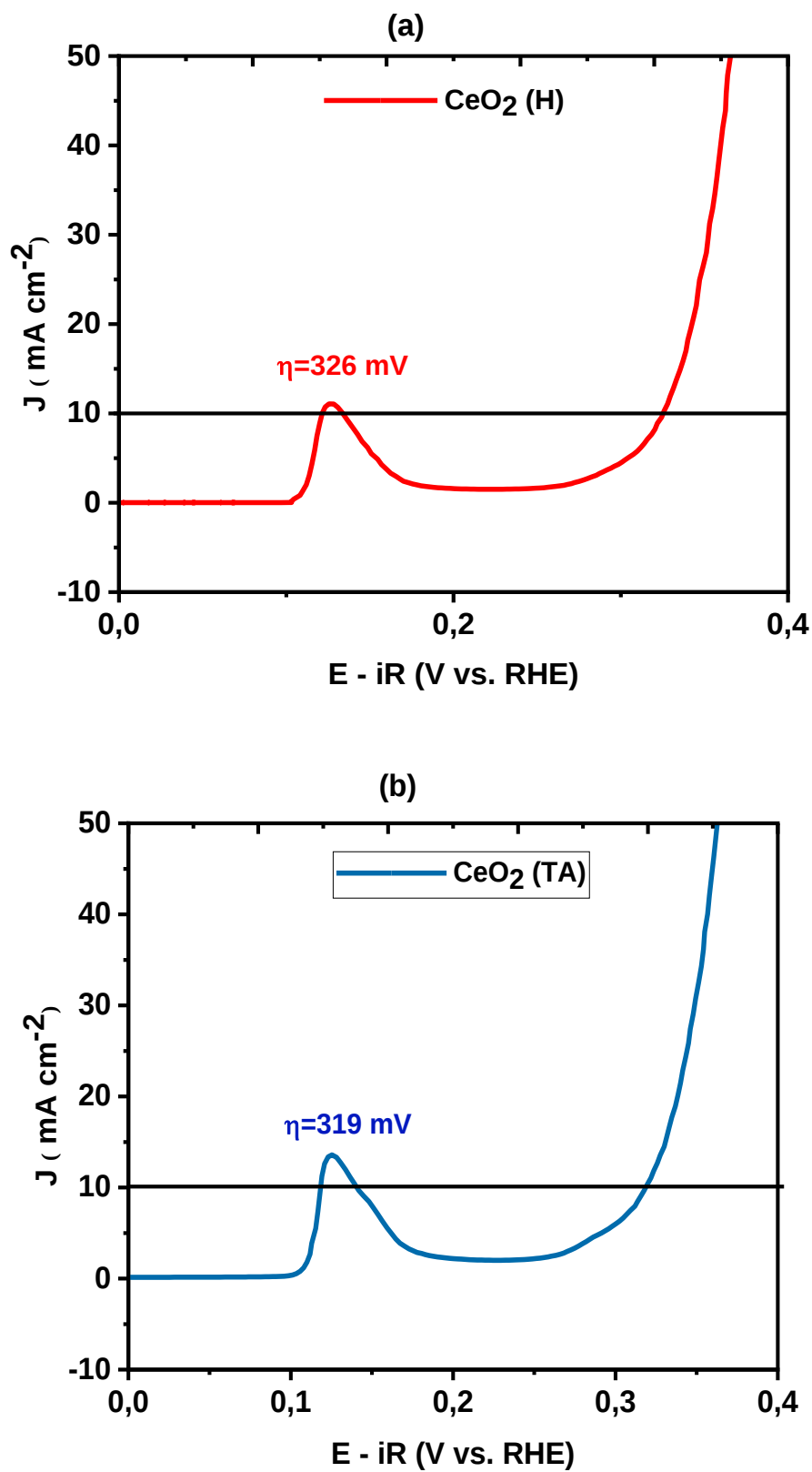


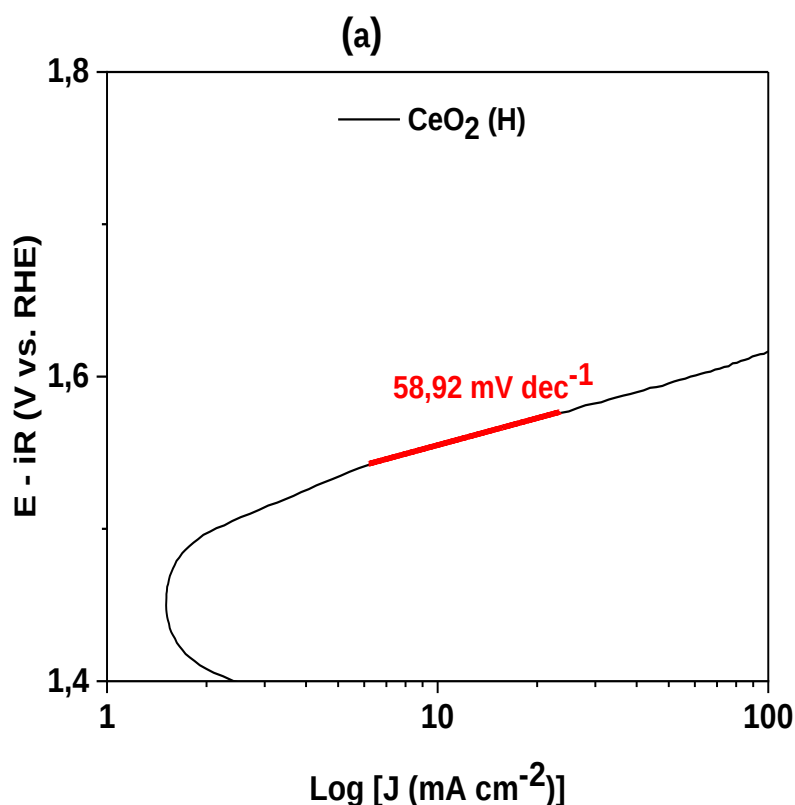
Tabela 4. 3 - Classificação do eletrocatalisador.

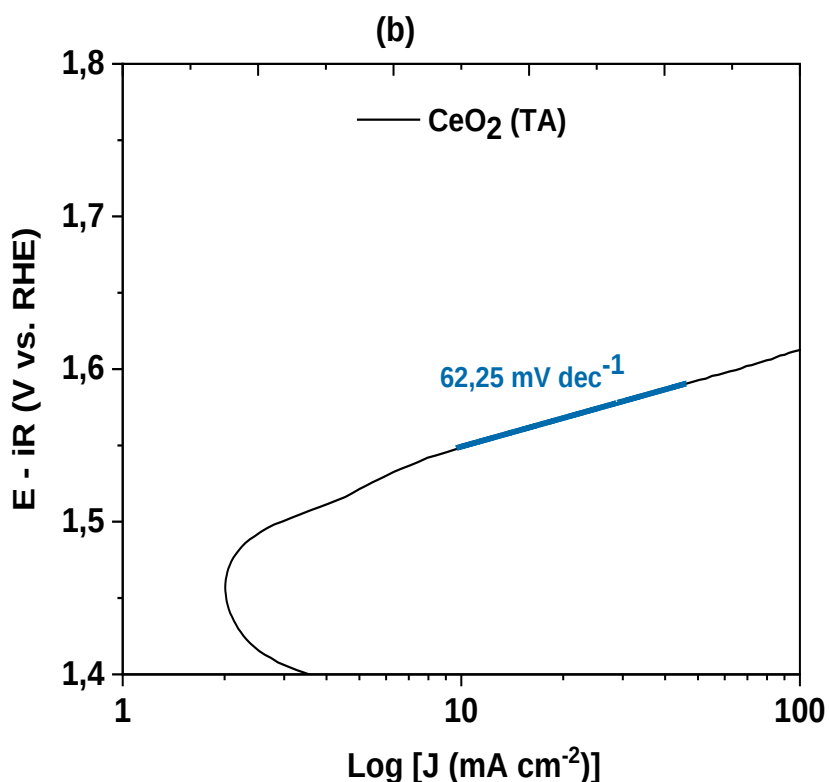
Sobrepotencial (J = 10 mA cm ⁻² (mV))	Classificação do eletrocatalisador
200 – 300	Ideal
300 – 400	Excelente
400 – 500	Bom
500 – 600	Satisfatório

Fonte: Lopes, Antônio et al. 2023 [7].

Os gráficos da inclinação de Tafel para os eletrocatalisadores (figura 4.17) estão relacionados com a cinética da reação. Para o CeO₂ (H) a inclinação de Tafel foi de 58,92 mV dec⁻¹ como indicado em (a). Para o CeO₂ (TA) o valor da inclinação de Tafel foi de 62,25 mV dec⁻¹ como indicado em (b).

Figura 4. 17 - Curvas da inclinação de Tafel através da técnica LSV para os eletrocatalisadores CeO₂ (H) em (a) e CeO₂ (TA) em (b).





A partir das equações abaixo, propostas por Krasil'shchikov, as quais indicam a cinética de reação do eletrocatalisador, é estabelecido a etapa determinante da reação comparando com os valores da inclinação de Tafel.



Fundamentado nos valores obtidos das inclinações de Tafel para o CeO_2 (H) e para o CeO_2 (TA), a cinética da reação demonstrada acima, confirma que a equação (5.1) é a etapa determinante da reação eletrocatalítica, na qual íons hidroxila presentes no meio são adsorvidos pela espécie química intermediária (MOH).

Através de um método de síntese semelhante à síntese relatada para o CeO_2 (TA) (a temperatura ambiente) deste trabalho, Huang, X e colaboradores obtiveram

um sobrepotencial para a reação de evolução de oxigênio de nanobastões de CeO_2 - δ de $\eta = 630$ mV. Já Lia, M et al, através da uma síntese hidrotérmica semelhante a síntese realizada para o CeO_2 (H), obtiveram um sobrepotencial $\eta = 628$ mV. Isso evidencia que as duas sínteses relatadas neste trabalho, alcançou melhor desempenho eletrocatalítico para OER comparado a alguns estudos. A tabela 5 traz alguns resultados comparativos do sobrepotencial do CeO_2 de alguns estudos utilizando métodos semelhantes de obtenção.

Tabela 4.4 - Comparação do sobrepotencial do CeO_2 de alguns estudos a 10 mA cm^{-2} .

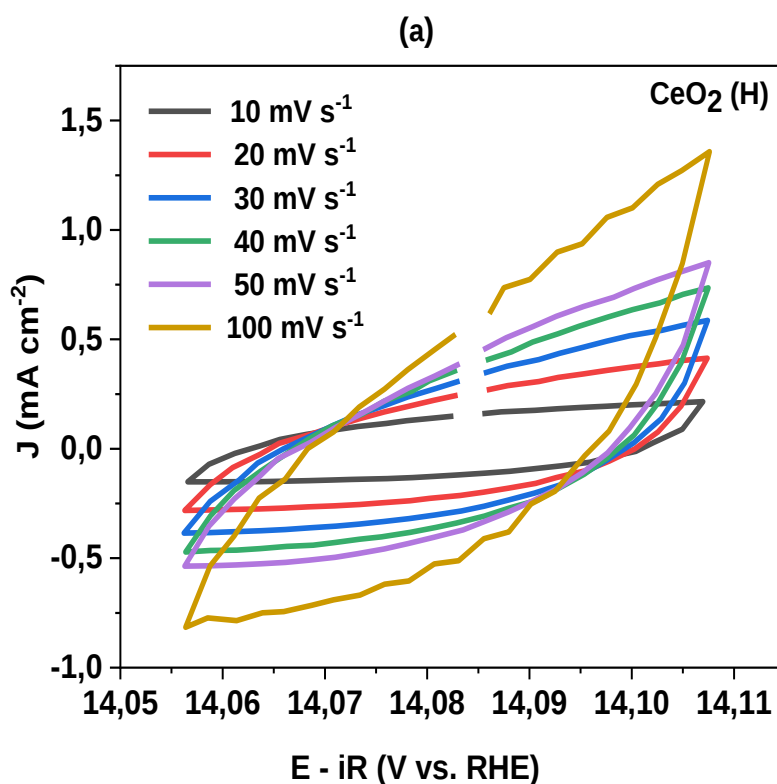
Eletrocatalisador	η_{10} vs. RHE (mV)	Tafel (mV dec⁻¹)	Síntese	Eletrólito	Referência
CeO_2/SS	353	99	Sol-Gel	1.0 M KOH	[18]
CeO_2/CC	530	76,2	-	1.0 M KOH	[16]
CeO_2	326	58,92	Hidrotérmica	1.0 M KOH	Este trabalho
CeO_2	319	62,25	Temp. ambiente	1.0 M KOH	Este trabalho
CeO_2-δ	630	288	Temp. ambiente	1.0 M KOH	[42]
CeO_2	628	158,6	Hidrotérmica	1.0 M KOH	[41]
CeO_2 (HC)	320	61,6	Hidrotérmica	1.0 M KOH	[20]
CeO_2/C	297	46	Hidrotérmica	1.0 M KOH	[32]
CeO_2	580	131	Hidrotérmica	1.0 M KOH	[49]

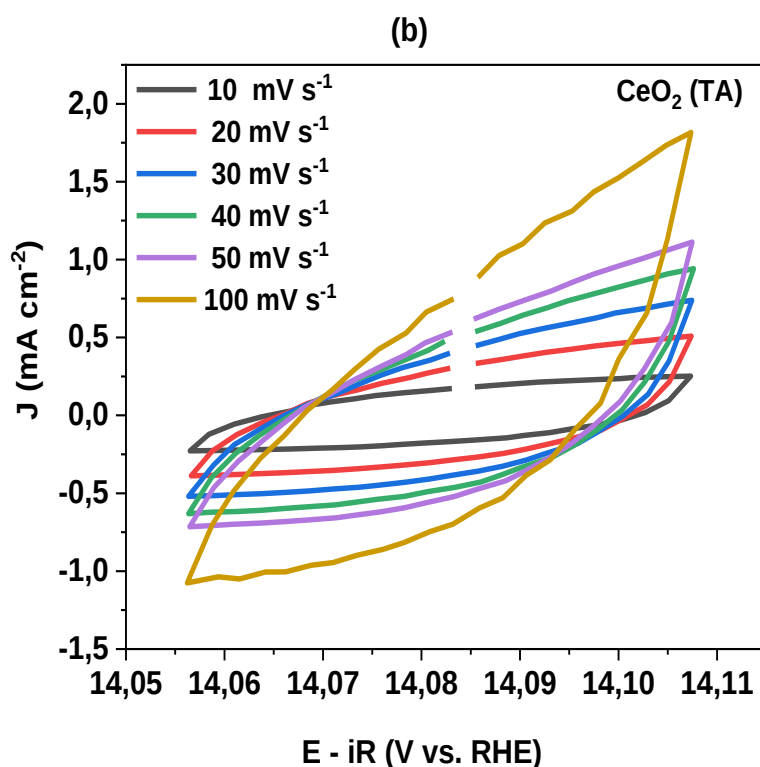
5.3.2 Voltametria cíclica (CV)

A técnica da voltametria cíclica foi empregada para estimar a área eletroquimicamente ativa (ECSA) do CeO_2 (H) e do CeO_2 (TA) fundamentada nos valores da C_{DL} conforme demonstrado na equação 4.3. Para tanto é estabelecido uma relação linear entre cada valor utilizado na taxa de varredura (10, 20, 30, 40, 50 e 100

mV s^{-1}) em uma região livre de corrente faradáica, com os picos anódicos de cada voltamograma obtido. A figura 4.18 (a) e 4.18 (b) expressam os voltamogramas do CeO_2 (H) e do CeO_2 (TA) respectivamente, que aumentam proporcionalmente com a taxa de varredura. Para o CeO_2 (H) é exibido o valor de $C_{\text{DL}} = 12,28 \text{ mF}$ e para o CeO_2 (TA) o valor de $C_{\text{DL}} = 16,92 \text{ mF}$ como apresentados nas figuras 4.19 (a) e (b) respectivamente. O valor estimado da área eletroquimicamente ativa do CeO_2 (H) foi de $\text{ECSA} = 307 \text{ cm}^2$ e para o CeO_2 (TA) $\text{ECSA} = 423 \text{ cm}^2$.

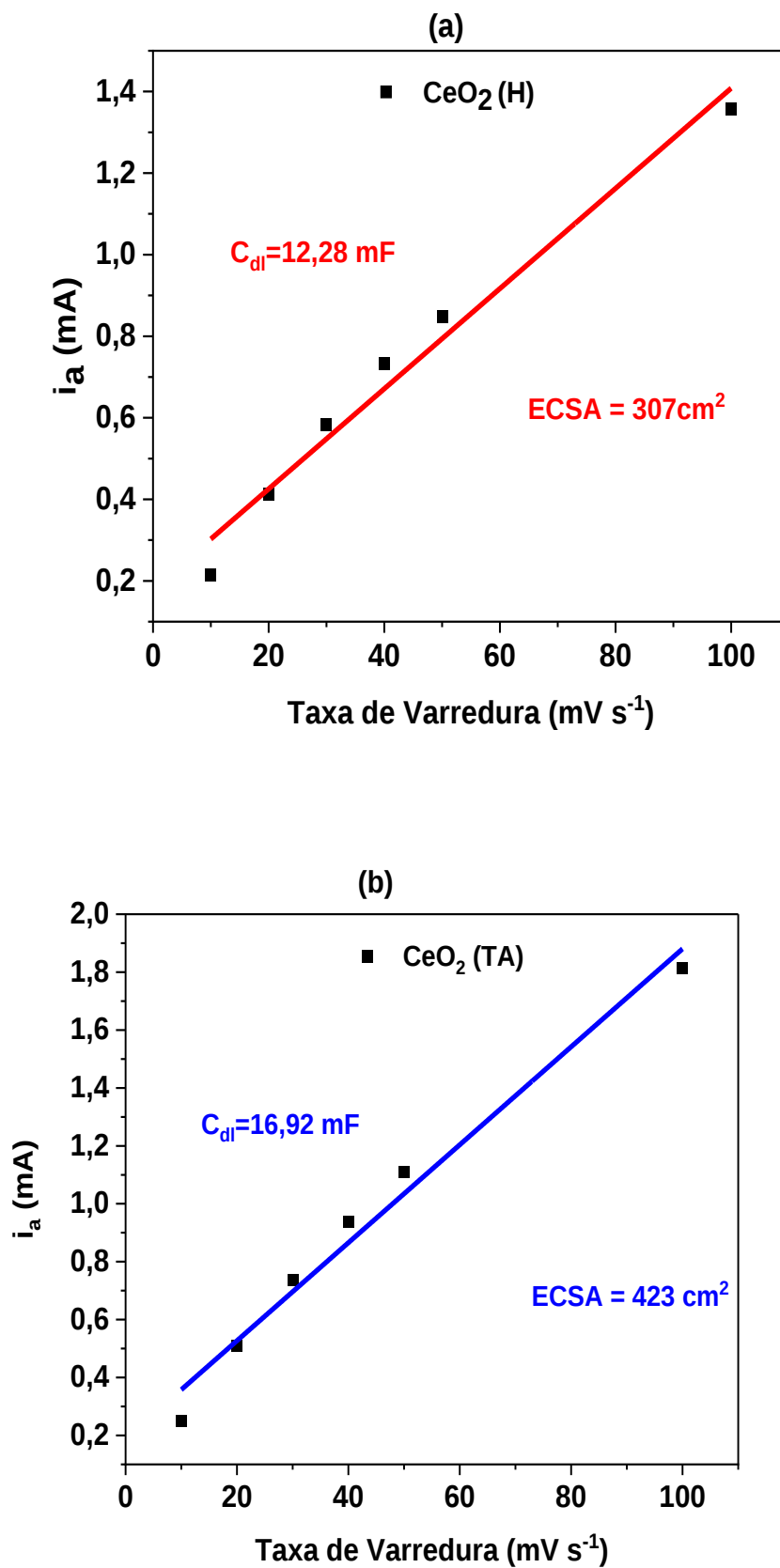
Figura 4.18 - 5.9-Voltamogramas dos eletrocatalisadores CeO_2 (H) (a) e CeO_2 (TA) (b) na faixa de varredura (10-100 mV).





Quanto maior o valor da capacitância da dupla camada elétrica, consequentemente, maior o valor da área eletroquimicamente ativa, ou seja, maior a quantidade de sítios ativos na superfície do material eletrocatalisador; isso implica diretamente em uma melhor atividade eletrocatalítica do material. Nesse contexto, é observado que o $\text{CeO}_2 \text{ (TA)}$ exibiu melhor desempenho eletrocatalítico do que $\text{CeO}_2 \text{ (H)}$. Entretanto, outros fatores influenciam diretamente na atividade eletrocatalítica como por exemplo, a condutividade e a morfologia.

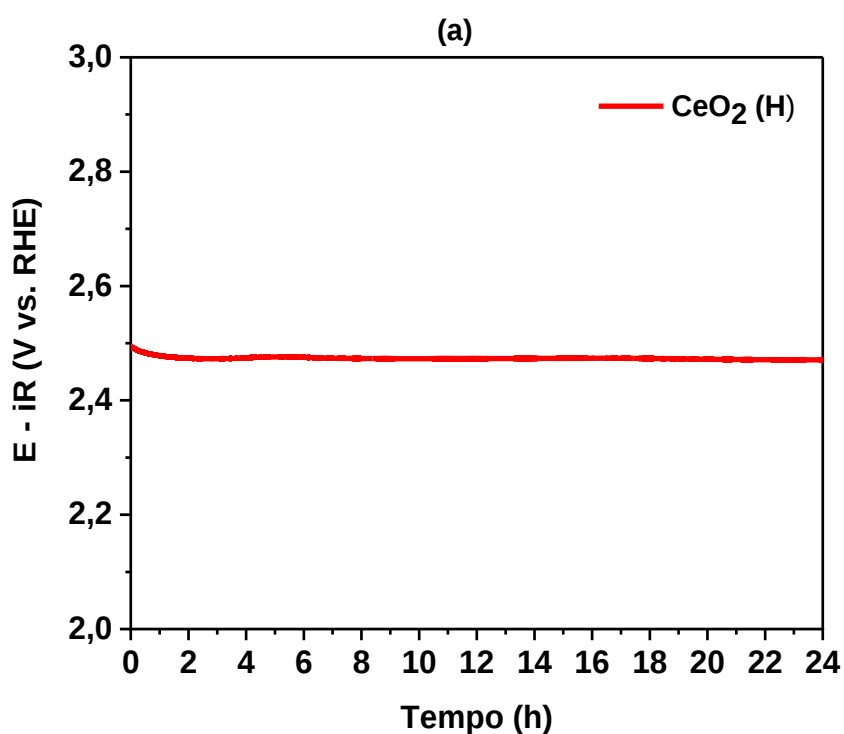
Figura 4.19- Obtenção da C_{DL} e da ECSA a partir da corrente anódica (i_a) em função da taxa de varredura para o CeO_2 (H) em (a) e CeO_2 (TA) em (b).

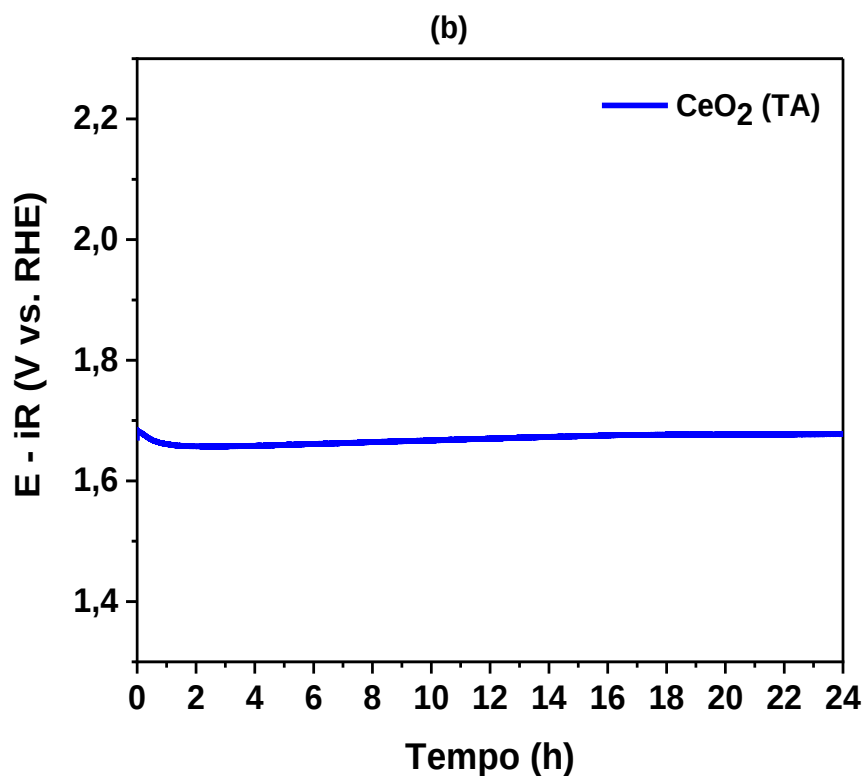


4.3.3 Cronopotenciometria (CP)

Os cronopotenciogramas ilustrados nas figuras 4.20 (a) para o CeO_2 (H) e 4.20 (b) para o CeO_2 (TA) indicam uma ótima estabilidade dos eletrodos produzidos com os materiais eletrocatalisadores, apresentando uma variação de potencial de 0,01V em um tempo total de 24 horas. Conforme as análises cronopotenciométricas, o potencial inicial do eletrocatalisador CeO_2 (H) é de 2,48721 V vs. RHE e decai para 2,48325 V após a primeira hora, após a segunda hora o potencial decai para 2,4753 V. Essa queda do potencial pode estar associada a um desgaste do eletrodo. Já para o eletrocatalisador CeO_2 (TA), o potencial inicial é 1,66681 V vs. RHE e após uma hora de análise, decai para 1,661 V. Após a segunda hora, o potencial decai para 1,6573 V. Depois desse período, ocorre um leve aumento do potencial, o que pode estar relacionado a formação e liberação de bolhas de O_2 , necessitando, portanto, de um potencial maior para que a OER continue [7].

Figura 4. 20 - Análise cronopotenciométrica a 10 mA cm^{-2} dos eletrocatalisadores CeO_2 (H) em (a) e CeO_2 (TA) em (b).





4.3.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A fim de analisar a cinética dos eletrocatalisadores (CeO_2 (H) e CeO_2 (TA)) foi utilizada a espectroscopia de impedância eletroquímica. A figura 4.21 e a figura 4.22 exibem os gráficos de Bode para o CeO_2 (H) e CeO_2 (TA) respectivamente. As figuras 4.23 e 4.24 ilustram os gráficos de Nyquist para o CeO_2 (H) e CeO_2 (TA), obtidos a partir da medida dos potenciais em 1,30; 1,50 e 1,60 V vs. RHE, ou seja, antes, durante e depois da OER.

Figura 4. 21 - Gráfico de Bode para $\text{CeO}_2(\text{H})$.

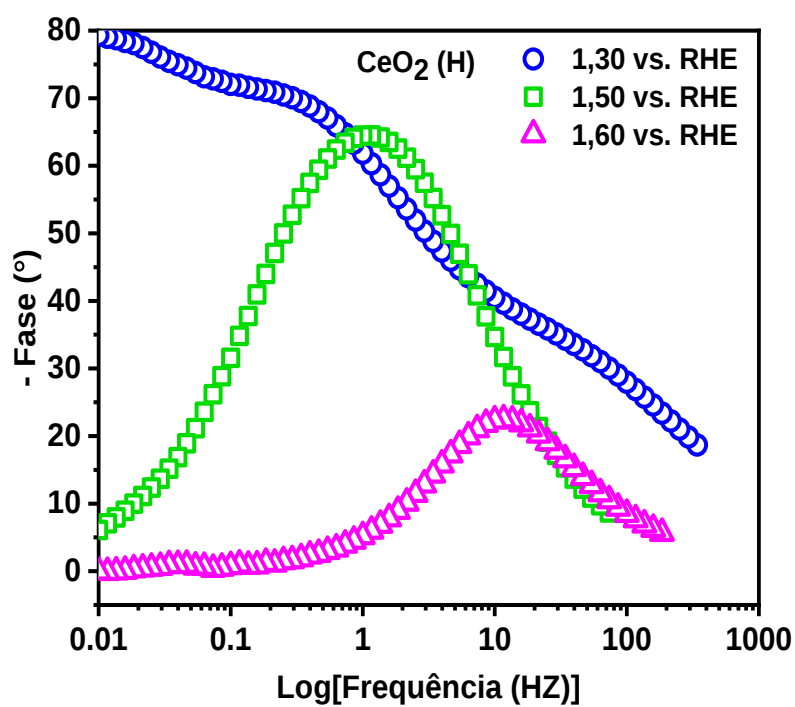
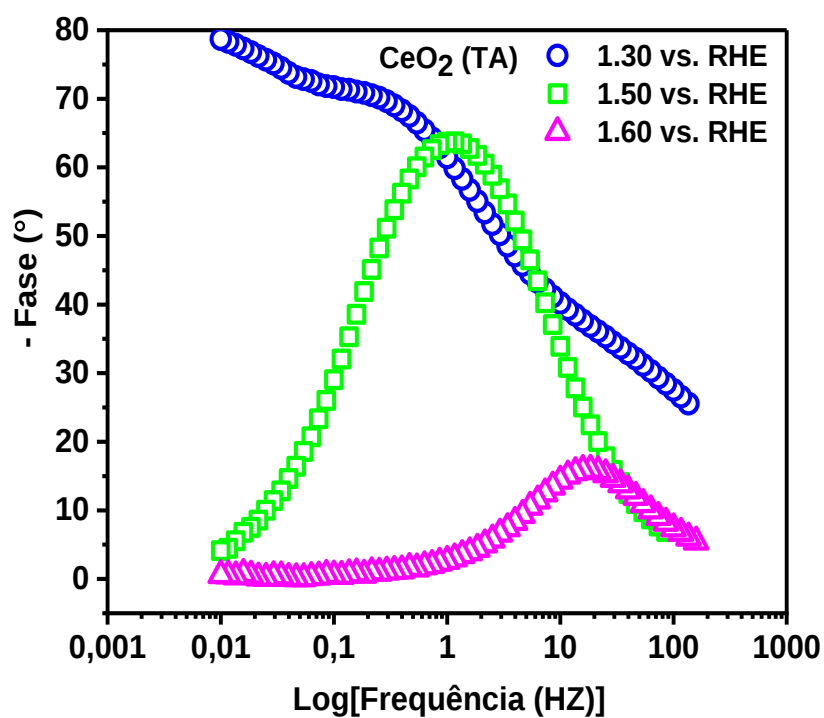


Figura 4. 22 - Gráfico de Bode para $\text{CeO}_2(\text{TA})$.



O gráfico de Bode indica que o processo pode estar ocorrendo em uma única constante de tempo ($\tau = RC$), portanto é adotado um circuito mais simplificado (Circuito de Randles, $(R_s (R_{CT}Q_{CPE}))$) [71]. Neste circuito, R_s corresponde a resistência da solução (eletrólito), R_{CT} é a resistência de transferência de carga e Q_{CPE} é um elemento de fase constante. O circuito equivalente é ilustrado na figura 4.23 e 4.24. Os resultados dos ajustes estão expressos na tabela 4,5.

Figura 4. 23 - Gráfico de Nyquist para o CeO_2 (H).

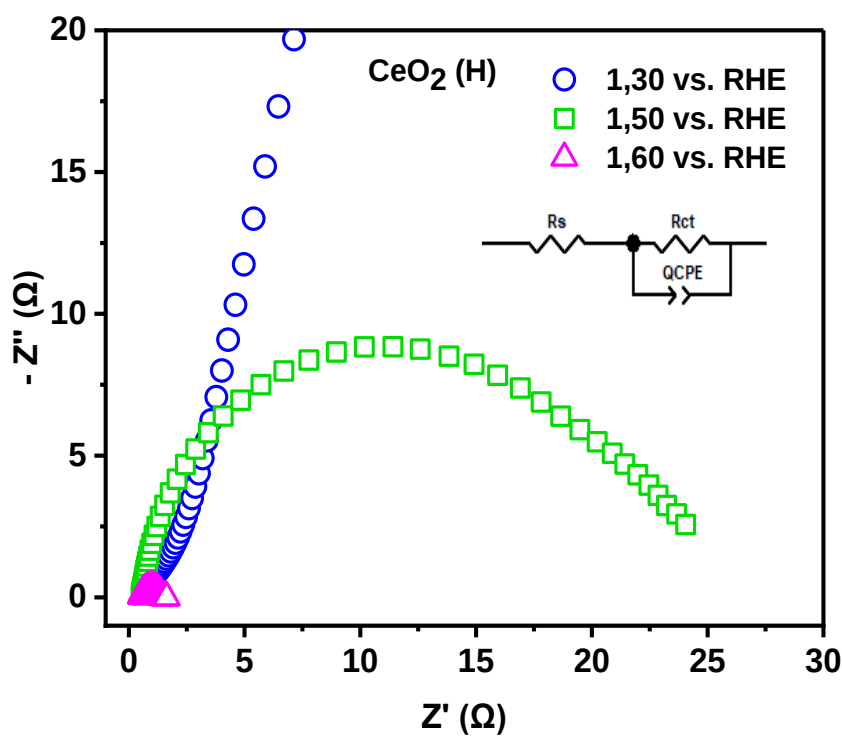
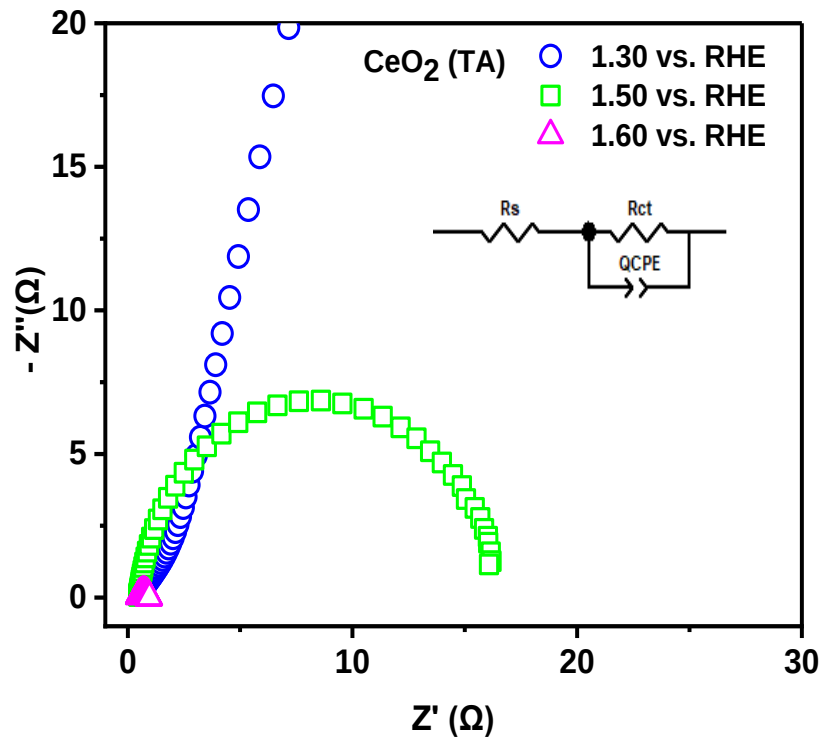


Figura 4. 24 - Gráfico de Nyquist para o CeO₂ (TA).



A partir dos valores de R_{CT} e Q_{CPE} é calculado o valor da capacitância da dupla camada elétrica C_{DL} de acordo com a equação 5.4.

$$C_{DL} = R_{CT}^{(1-n)/n} Q_{CPE}^{1/n} \quad (5.4)$$

Onde Q_{CPE} é utilizado para exemplificar o comportamento de um capacitor imperfeito e n é um expoente variante no intervalo de $0 \leq n \leq 1$ que descreve o semicírculo gerado. Q_{CPE} pode assumir Q_{CPE-DL} . A tabela 4.5 expressa os resultados ajustados.

Tabela 4. 5 - Resultados dos ajustes dos espectros de impedância eletroquímica.

Eletrocatalisador	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	C_{DL} (mF)	n	f (Hz)
CeO₂ (H)					
1,30	0,47	$4,22 \times 10^8$	$1,76 \times 10^8$	0,53	$2,14 \times 10^{15}$
1,50	0,53	20,75	53,3	0,90	$1,44 \times 10^1$
1,60	0,54	0,88	25	0,89	7,21
CeO₂ (TA)					
1,30	0,40	$8,72 \times 10^8$	$4,73 \times 10^8$	0,53	$3,86 \times 10^{16}$
1,50	0,47	15,67	61,5	0,92	$1,65 \times 10^1$
1,60	0,47	0,45	27,6	0,89	12,7

A partir dos resultados dos ajustes de impedância eletroquímica, verifica-se que o eletrodo (CeO₂ (TA) + espuma de níquel), apresentou resistência ôhmica de transferência de carga menor durante a OER (1,50 V), refletindo em uma taxa de transferência de elétrons mais rápida [18] e consequentemente em um melhor desempenho eletrocatalítico.

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foi possível obter com êxito os dois eletrocatalisadores (CeO_2 (H) e CeO_2 (TA)) através da calcinação das MOF-Ce (H) e MOF-Ce (TA) sintetizadas hidrotermicamente e a temperatura ambiente respectivamente. A partir da técnica de DRX foi determinada as estruturas cristalinas dos materiais sintetizados e com o refinamento Rietveld foi obtido os parâmetros de rede e os tamanhos médios de cristalito. As técnicas como FTIR, UV-Vis, Raman e XPS identificaram os picos ou bandas referentes aos materiais obtidos. Além disso, o XPS e o FTIR confirmaram a presença de carbono, proveniente do ligante succinato.

A técnica de XPS também permitiu determinar as concentrações de vacâncias de oxigênio, assim como observado nos resultados dos espectros Raman. As imagens SEM evidenciaram morfologias irregulares para os dois eletrocatalisadores e maior porosidade superficial do CeO_2 (TA), contribuindo para um maior desempenho.

Nos ensaios eletroquímicos, a técnica LSV exibiu os sobrepotenciais de $\eta = 326$ mV (CeO_2 (H)) e $\eta = 319$ mV (CeO_2 (TA)), em densidade de corrente de $j = 10$ mA cm^{-2} e solução de KOH 1 mol L^{-1} . As inclinações de Tafel foram de 58,92 mV dec^{-1} para o CeO_2 (H) e 62,25 mV dec^{-1} para CeO_2 (TA), estabelecendo que o mecanismo de reação ocorre através da adsorção de íons hidroxila por espécies intermediárias nas superfícies dos eletrocatalisadores. A técnica de Voltametria cíclica (CV) viabilizou determinar os valores de $C_{DL} = 12,28$ mF e ECSA = 307 cm^2 para o CeO_2 (H) e $C_{DL} = 16,92$ mF e ECSA = 423 cm^2 para o CeO_2 (TA).

A cronopotenciometria, indicou alta estabilidade para os dois óxidos de cério, em 24 horas. Os resultados dos espectros de impedância eletroquímica permitiram determinar os valores de C_{DL} a partir dos valores de R_{ct} e revelaram que o eletrocatalisador CeO_2 (TA) apresentou menor resistência de transferência de carga.

Os resultados da caracterização eletroquímica demonstraram que o CeO_2 (TA) é mais eficiente para OER. Como perspectiva, deseja-se avaliar o desempenho dos óxidos de cério relatados neste trabalho aplicados a outros materiais eletrocatalisadores.

REFERÊNCIAS

- [1] ZHENG, J. et al. **Current Research Trends and Perspectives on Solid-State Nanomaterials in Hydrogen Storage**. Research: A Science Partner Journal. vol. 2021, p. 1–39, 2021. DOI: 10.34133/2021/3750689.
- [2] TARHAN, C.; ÇIL M. A. **A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods**. J. Energy Storage. vol. 40, p. 102676, 2021, DOI: 10.1016/j.est.2021.102676.
- [3] DA SILVA I. A. **Hidrogênio: Combustível do Futuro**. Ensaios e Ciência C. Biológicas, Agrárias e da Saúde. vol. 20, n. 2, p. 122-126, 2016. DOI: 10.17921/1415-6938.2016v20n2p122-126.
- [4] SULEMAN, F.; DINCER, I.; AGELIN-CHAAB, M. **Development of an integrated renewable energy system for multigeneration**. Energy. vol. 78, p. 196–204, 2014. DOI: 10.1016/j.energy.2014.09.082.
- [5] SUN, Y. et al. **Tailoring magnesium-based materials for hydrogen storage through synthesis: Current state of the art**. J. Energy Storage Materials. vol. 10, p. 168-198, 2018. DOI: 10.1016/j.ensm.2017.01.010.
- [6] AYDIN, M. I.; KARACA, A.E.; QURESHY, A.M.M.I.; DINCER, I. **A comparative review on clean hydrogen production from wastewaters**. J. Environmental Management. vol. 279, p. 111793, 2021. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111793.
- [7] LOPES, A. et al. **Metal-organic frameworks derived CeO₂/Co₃O₄ nanocomposite as a new electrocatalyst for oxygen evolution reaction**. Polyhedron. vol. 238, p 116390. 2023. DOI: 10.1016/j.poly.2023.116390.
- [8] ISHAQ. H.; DINCER, I.; CRAWFORD, C. **A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities**. Int. J. Hydrogen Energy. vol. 47, n. 62, p. 26238-26264, 2022. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.149.
- [9] CARMO, M.; FRITZ, D.L.; MERGEL, J.; STOLTEN, D. **A comprehensive review on PEM water electrolysis**. International Journal of Hydrogen Energy. vol. 38, n. 12, p. 4901-4938, 2013. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.
- [10] TAHIR, M. et al. **Electrocatalytic reaction of oxygen evolution for conversion and storage of energy: a comprehensive review**. Nano Energy. vol. 37, p. 136-157, 2017. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.05.022.
- [11] JAMESH, M.I.; SUN, X. **Recent progress on earth abundant electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting – A review**. Journal of Power Sources. vol. 400, p.31-68, 2018. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.07.125.
- [12] MARKOULAKI I, V.; PAPADAS, I.T.; KORNARAKIS, I.; ARMATAS, G.S. **Synthesis of Ordered Mesoporous CuO/CeO₂ Composite Frameworks as Anode Catalysts**

for Water Oxidation. *Nanomaterials*. vol. 5, n.4, p. 1971-1985, 2015. DOI: 10.3390/nano5041971.

[13] JACOBSEN, J. et al. **The chemistry of Ce-based metal–organic frameworks.** *Royal Society of Chemistry (RSC)*. vol. 49, n. 46 p. 166551-166586, oct, 2020. DOI: 10.1039/d0dt02813d.

[14] VERAS, T.S.; MOZER, T.S.; DOS SANTOS, D.C.R.M.; CÉSAR, A.S. **Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide.** *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 42, n.4, p. 2018-1033, Jan, 2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.219.

[15] MIDILLIA, A.; DINCER, I. **Hydrogen as a renewable and sustainable solution in reducing global consumption of fossil fuels.** *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 33, n.16, p. 4209–4222, 2008. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.05.024.

[16] XIE, H.; GENG, Q.; LIU, X.; MAO, J. **Interface engineering to improve the electrocatalytic reaction of oxygen evolution of CoS/CeO₂ heterostructures.** *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. Vol. 16, p. 376-383, 2022. DOI: 10.1007/s11705-021-2062-x.

[17] YANG, Y. et al. **Effects of morphology on the electrocatalytic activity of CeO₂ nanomaterials.** *Microchemical Journal*. Vol. 148, p. 42–50, 2019. DOI: 10.1016/j.microc.2019.04.051.

[18] MUNAWAR, T. et al. **Core-shell CeO₂@C60 hybrid serves as a dual-functional catalyst: Photocatalyst for organic pollutant degradation and electrocatalyst for oxygen evolution reaction.** *Ceramics International*. Vol. 49, n.5, p. 8447–8462, 2022. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.11.008.

[19] LI, Y.; ZHANG, X.; ZHENG, Z. **A Review of Transition Metal Oxygen-Evolving Catalysts Decorated by Cerium-Based Materials: Current Status and Future Prospects.** *CCS Chemistry*. Vol. 4, n.1, p. 31-53, 2022. DOI: 10.31635/ccschem.021.202101194.

[20] NGUYEN, Q.T. et al. **High-performance oxygen evolution reaction activity at low and higher current densities using nanostructured CeO₂ and Plasma-assisted Bi@CeO₂ electrocatalysts.** *Materials Science and Engineering: B*. vol. 286, p. 116014, 2022. DOI: 10.1016/j.mseb.2022.116014.

[21] DINCER, I.; ACAR, C. **Smart energy solutions with hydrogen options.** *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol.43, n.18, p.8579-8599, 2018. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.120.

[22] CHEN, P. **Hydrogen Storage: Liquid and Chemical.** *Comprehensive Renewable Energy*. Vol. 4, p. 157-177, 2012. DOI: 10.1016/B978-0-08-087872-0.00414-5.

[23] NOUSSAN, M.; RAIMONDI, P.P.; SCITA, R.; HAFNER, M. **The Role of Green and Blue Hydrogen in the Energy Transition — A Technological and Geopolitical Perspective.** *Sustainability*. Vol. 13, n.1, p. 298, 2021. DOI: 10.3390/su13010298.

- [24] WANG, Y.Y. et al. **Recent advances in non-metal doped titania for solar-driven photocatalytic / photoelectrochemical water-splitting**. Journal of Energy Chemistry. Vol. 66. 2021. DOI: 10.1016/j.jechem.2021.08.038.
- [25] HUMAYUN, M. et al. **Perovskite-type lanthanum ferrite based photocatalysts: Preparation, properties, and applications**. Journal of Energy Chemistry. Vol. 66, p. 314-338, 2022. DOI: 10.1016/j.jechem.2021.08.023.
- [26] ZHU, J. et al. **Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles**. Chem Rev. vol.120, p. 851918, 2020. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00248.
- [27] SHEN, L. et al. **Efficient ternary CeFeCoP bifunctional electrocatalyst for overall water splitting**. Journal of Solid-State Chemistry. Vol. 314, p. 123434, 2022. DOI: 10.1016/j.jssc.2022.123434.
- [28] LI, X.; HAO, X.; ABUDULA, A.; GUAN, G. **Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: current state and prospects**. Journal of Materials Chemistry A. vol. 4, n. 31, p. 11973-12000, 2016. DOI: 10.1039/C6TA02334G.
- [29] TAHIR, M. et al. **Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review**. Nano Energy. Vol. 37, p. 136-157, 2017. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.05.022.
- [30] RADWAN, A.; JIM, A.; HE, D.; MU, S. **Design Engineering, Synthesis Protocols, and Energy Applications of MOF-Derived Electrocatalysts**. Nano-Micro Letter. Vol. 13, n. 132, 2021. DOI: 10.1007/s40820-021-00656-w.
- [31] KUPPLER, R.J. et al. **Potential applications of metal-organic frameworks**. Coordination Chemistry Reviews. Vol. 253, p. 3042-3066, 2009. DOI: 10.1016/j.ccr.2009.05.019.
- [32] NAZAR, N. et al. **Metal-organic framework derived CeO₂/C nanorod arrays directly grown on nickel foam as a highly efficient electrocatalyst for OER**. Fuel. Vol. 307, p. 121823, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.121823.
- [33] HOU, R.; WU, J. **Halloysite nanotubes (HNTs)@ZIF-67 composites—a new type of heterogeneous catalyst for the Knoevenagel condensation reaction**. Dalton Transactions. Vol. 49, n.48, p. 17621-17628, 2020. DOI: 10.1039/D0DT03345F.
- [34] HU, L. et al. **In₂S₃ nanoparticles coupled to In-MOF nanorods: The structural and electronic modulation for synergetic photocatalytic degradation of Rhodamine B**. Environmental Research. Vol. 203, p. 111874, 2022. DOI: 10.1016/j.envres.2021.111874.
- [35] WU, T.; LÓPEX, N.; VEGGE, T.; HANSEN, H.A. **Facet-dependent electrocatalytic water splitting reaction on CeO₂: DFT + U study**. Journal of Catalysis. Vol. 388, p. 1-10, 2020. DOI: 10.1016/j.jcat.2020.05.001.

- [36] LI, Q. et al. **A Review on CeO₂-Based Electrocatalyst and Photocatalyst in Energy Conversion**. Advanced Energy and Sustainability Research. Vol. 2, p. 2000063, 2021. DOI: 10.1002/aesr.202000063.
- [37] WANG, J. et al. **The application of CeO₂-based materials in electrocatalysis**. *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, n. 30, p. 17675-17702, 2019. DOI: 10.1039/C9TA04804A.
- [38] YASHIMA, M.; KOBAYASHI, S. **Positional disorder of oxygen ions in ceria at high temperatures**. *Applied Physics Letters*. Vol. 84, n. 4, p. 526-528, 2004. DOI: 10.1063/1.1644053.
- [39] DA SILVA FRED, F. et al. **Synthesis, characterization, luminescent properties and theoretical study of two new coordination polymers containing lanthanide [Ce (III) or Yb (III)] and succinate ions**. *Journal of Molecular Structure*. Vol. 1041, p. 61-67, 2013. DOI: 10.1016/j.molstruc.2013.03.001.
- [40] BATTEN, S.R. et al. **Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)**. *Pure and Applied Chemistry*. Vol. 8, n.8, p. 1715–1724, 2013. DOI: 10.1351/PAC-REC-12-11-20.
- [41] LI, M. et al. **Interface engineering of oxygen-vacancy-rich CoP/CeO₂ heterostructure boosts oxygen evolution reaction**. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 395, p. 125160, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125160.
- [42] HUANG, X.; ZHEMG, H.; LU, G.; WANG, P. **Enhanced Water Splitting Electrocatalysis over MnCo₂O₄ via Introduction of Suitable Ce Content**. *ACS Sustainable Chem. Eng.* p. 1169–1177, 2018. DOI:10.1021/acssuschemeng.8b04814.
- [43] SAGU, J. S.; MEHTA, D.; WIJAYANTHA K. G. U. **Electrocatalytic activity of CoFe₂O₄ thin films prepared by AACVD towards the oxygen evolution reaction in alkaline media**. *Electrochem. Commun.* vol. 87, p. 1–4, 2018, DOI: 10.1016/j.elecom.2017.12.017.
- [44] CONNOR, P.; SCHUCH, J.; KAISER, B.; JAEGERMANN W. **The Determination of Electrochemical Active Surface Area and Specific Capacity Revisited for the System MnOx as an Oxygen Evolution Catalyst**. *Z. Phys. Chem.* vol. 234, n.5, p. 979–994, 2020. DOI: 10.1515/zpch-2019-1514.
- [45] WANG, W. et al. **Use of CeO₂ Nanoparticles to Enhance UV-Shielding of Transparent Regenerated Cellulose Films**. *Polymers*. vol. 11, p. 458, 2019. DOI: 10.3390/polym11030458.
- [46] CAVALCANTE, R. O. **Panorama do hidrogênio no brasil**. Brasília: Ipea, 2022. 61 p. DOI:10.38116/td2787.
- [47] GUTERRES, F.P. et al. **Development and operation of a pilot plant for candiotá mineral coal gasification**. *Brazilian Journal of Development*. v. 6, n.9, p.68591-68595, 2020. DOI: 10.34117/bjdv6n9-341.

- [48] DOS SANTOS, F. M. S. M.; DOS SANTOS, F. A. C. M. DOS. **O Combustível “hidrogênio”**. Millenium. vol. 31, 2005.
- [49] GALANI, S. M.; MONDAL, A.; SRIVASTAVA, D.N.; PANDA, A.B. **Development of RuO₂/CeO₂ heterostructure as an efficient OER electrocatalyst for alkaline water splitting**. International Journal of Hydrogen Energy. vol. 45, n.37, p. 18635-18644, 2020. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.026.
- [50] VRIES, F. R.; CAMPS, I.; ELLENA, J. **Exploring the System Lanthanide/Succinate in the Formation of Porous Metal–Organic Frameworks: Experimental and Theoretical Study**. Cryst. Growth Des. v 15, p. 3015–3023, 2015. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00426.
- [51] LI, H. et al. **IrO₂ deposited on RuO₂ as core-shell structured RuO₂@IrO₂ for oxygen evolution reaction in electrochemical water electrolyzer**. Molecular Catalysis. vol. 551, p. 113619, 2023.
- [52] ZHONG, Y.; XU, X.; WANG, W.; SHAO, Z. **Recent advances in metal-organic framework derivatives as oxygen catalysts for zinc-air batteries**. Batteries e Supercaps. vol. 1, n.4 p 272–289, 2018. DOI: 10.1002/batt.201800093.
- [53] MANSINGH, S.; SULTANA, S.; SWAIN, G.; SUBUDHI, S. **Cerium-Based Metal-Organic Framework Nanorods Nucleated on CeO₂ Nanosheets for Photocatalytic N₂ Fixation and Water Oxidation**. ACS Appl. Nano Materials. vol. 4, p. 9635-9652, 2021. DOI: 10.1021/acsnm.1c02043.
- [54] MIDILLI, A.; AY, M.; DINCER, I.; ROSEN, M. A. **On hydrogen and hydrogen energy strategies: current status and needs**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. vol. 9, n.3, p. 255-271, 2005. DOI: 10.1016/j.rser.2004.05.003.
- [55] ABE, J.O.; POPOOLA, P.; AJENIFUJA, E.; POPOOLA, O.M. **Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation**. International Journal of Hydrogen Energy. vol. 44, p. 15072-15086, 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.068.
- [56] SAEEDMANESH, A.; KINNON, M.M.; BROUWER, J. **Hydrogen is essential for sustainability**. Current Opinion in Electrochemistry. Vol. 12, p. 166-181, 2018. DOI: 10.1016/j.coelec.2018.11.009.
- [57] BAYKARA, S. Z. **Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact**. International Journal of Hydrogen Energy. vol. 43, n. 23, p. 10605 – 10614, 2018. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.022.
- [58] DAWOOD, F.; ANDA, M.; SHAFIULLAH, G.M. **Hydrogen production for energy: An overview**. International Journal of Hydrogen Energy. vol. 45, n. 7, p. 3847-3869, 2020. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.059.
- [59] VALVERDE, J.I.; KORAYEM, A.; TSATSARONIS, G.; MOROSUK, T. **“Colors” of hydrogen: Definitions and carbon intensity**. Energy Conversion and Management. vol. 291, p.117294, 2023.

- [60] YAGHI, O.M. et al. **Reticular synthesis and the design of new materials**. Nature. vol. 423, p. 705-714, 2003.
- [61] SAITZEK, S.; BLACH, J.F.; VILLAIN, S.; GAVARRI, J.R. **Nanostructured ceria: a comparative study from X-ray diffraction, Raman spectroscopy and BET specific surface measurements**. Phys. Stat. sol. vol. 205, n. 7, p. 1534-1539, 2008. DOI: 10.1002/pssa.200723419.
- [62] MANSINGH, S.; PADHI, D.K.; PARIDA, K.M. **Enhanced visible light harnessing and oxygen vacancy promoted N, S co-doped CeO₂ nanoparticle: a challenging photocatalyst for Cr (VI) reduction**. Catalysis Science Technology. vol. 7, p. 2772-2781, 2017. DOI: 10.1039/c7cy00499k.
- [63] KOSACKI, I.; SUZUKI, T.; ANDERSON, H.U.; COLOMBAN, P. **Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO₂ thin films**. Solid State Ionics vol. 149, p.99-105, 2002.
- [64] MANSINGH, S.; KANDI, D.; DAS K.K.; PARIDA, K. **A Mechanistic Approach on Oxygen Vacancy-Engineered CeO₂ Nanosheets Concocts over an Oyster Shell Manifesting Robust Photocatalytic Activity toward Water Oxidation**. American Chemical Society. vol. 5, p. 9789-9805, 2020. DOI: 10.1021/acsomega.9b04420.
- [65] MASLAKOV, K.I. et al. **XPS study of ion irradiated and unirradiated CeO₂ bulk and thin film samples**. Applied Surface Science. vol. 448, p. 154-162, 2018. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.04.077.
- [66] YANG, C. et al. **Surface Faceting and Reconstruction of Ceria Nanoparticles**. Angew. Chem. Int. Ed. vol. 56, p. 375-379. DOI: 10.1002/anie.201609179.
- [67] WANG, B.; ZHU, B.; YUN, S.; ZHANG, W. **Fast ionic conduction in semiconductor CeO_{2-δ} electrolyte fuel cells**. NPG Asia Materials, 2019. DOI: 10.1038/s41427-019-0152-8.
- [68] CHAKTHRANONT, P.; KIBSGAARD, J.; GALLO, A.; SOKARAS, D. **Effects of Gold Substrates on the Intrinsic and Extrinsic Activity of High-Loading Nickel-Based Oxyhydroxide Oxygen Evolution Catalysts**. ACS Catalysis. vol. 7, n. 8, p. 5399-5409, 2017. DOI: 10.1021/acscatal.7b01070.
- [69] CHEN, P. et al. **Recent progress of transition metal carbides/nitrides for electrocatalytic water splitting**. J. Alloys Compd., vol. 883, p. 160833, 2021, DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160833.
- [70] PATLOLLA, S.R. et al. **A review of methane pyrolysis technologies for hydrogen production**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 181, p. 113323. 2023. DOI: 10.1016/j.rser.2023.113323.
- [71] CHAKTHRANONT, P. et al. **Effects of Gold Substrates on the Intrinsic and Extrinsic Activity of High-Loading Nickel-Based Oxyhydroxide Oxygen Evolution Catalysts**. ACS Catalysis, v.7, n.8, p. 5399-5409, 2017. DOI: 10.1021/acscatal.7b01070.