



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ANTONIO LOPES DE SOUTO NETO

**INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA CRISTALINA E DA TEMPERATURA NA
OBTENÇÃO DE CeO_2 DERIVADO DE METAL-ORGANIC FRAMEWORKS E SEU
DESEMPENHO ELETROCATALÍTICO NA OER**

João Pessoa - PB

2024

ANTONIO LOPES DE SOUTO NETO

**INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA CRISTALINA E DA TEMPERATURA NA
OBTENÇÃO DE CeO₂ DERIVADO DE METAL-ORGANIC FRAMEWORKS E SEU
DESEMPENHO ELETROCATALÍTICO NA OER**

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE.

Orientador: Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva

Coorientador: Ary da Silva Maia

João Pessoa-PB

2024

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S728i Souto Neto, Antonio Lopes de.

Influência da estrutura cristalina e da temperatura na obtenção de CeO₂ derivado de metal-organic frameworks e seu desempenho eletrocatalítico na OER / Antonio Lopes de Souto Neto. - João Pessoa, 2024.
111 f. : il.

Orientação: Fauston Fred da Silva.

Coorientação: Ary da Silva Maia.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Química. 2. Water splitting. 3. Eletrocatalisador. 4. Céria. 5. Óxido de cério. 6. CeO₂. 7. MOFs. 8. OER. 9. Hidrogênio verde. I. Silva, Fauston Fred da. II. Maia, Ary da Silva. III. Título.

UFPB/BC

CDU 54(043)

Influência da estrutura cristalina e da temperatura na obtenção de CeO₂ derivado de Metal-Organic Frameworks e seu desempenho eletrocatalítico na OER.

Dissertação de Mestrado apresentada pelo discente **Antonio Lopes de Souto Neto** e aprovada pela banca examinadora em 27 de setembro de 2024.

Documento assinado digitalmente
 **FAUSTON FRED DA SILVA**
Data: 07/10/2024 08:48:00-0300
Verifique em <https://validar.jti.gov.br>

Prof. Dr. Fauston Fred da Silva
DQ/UFPB
Orientador/Presidente

Documento assinado digitalmente
 **ARY DA SILVA MAIA**
Data: 09/10/2024 20:05:31-0300
Verifique em <https://validar.jti.gov.br>

Prof. Dr. Ary da Silva Maia
DQ/UFPB
Co-Orientador

Documento assinado digitalmente
 **CHRISTIANE DE ARRUDA RODRIGUES**
Data: 07/10/2024 16:15:21-0300
Verifique em <https://validar.jti.gov.br>

Profa. Dra. Christiane de Arruda Rodrigues
UNIFESP/Diadema-SP
Examinadora

Documento assinado digitalmente
 **ERCULES EPAMINONDAS DE SOUSA TEOTONIO**
Data: 09/10/2024 13:09:57-0300
Verifique em <https://validar.jti.gov.br>

Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio
DQ/UFPB
Examinador

Fortis Fortuna Adiuvat
(A sorte favorece os corajosos)

À DEUS TODA HONRA E TODA GLÓRIA!

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela dádiva de cada saber e experiência que adornaram meu caminho, pela clareza que ilumina meus passos, pela saúde que sustenta minha jornada e pela vida que é meu maior presente.

À minha família — ao meu pai, minha irmã e meus sobrinhos — que são as âncoras nos mares turbulentos e nas manhãs radiantes da minha existência.

À minha companheira, que, com seu apoio inabalável, caminha ao meu lado nesta travessia.

Aos meus mentores, Professor Dr. Fausthon e Professor Dr. Ary, faróis de inspiração e sabedoria, por terem erguido o alicerce que me permitiu explorar o vasto universo da química. Agradeço também a todos os outros professores, cujos ensinamentos moldaram o percurso da minha formação acadêmica.

Aos laboratórios de pesquisa Multiquim, LCCQS, LaCom, GEAQA e GIME, pela generosidade de cederem seus espaços e por tornarem possível a realização deste trabalho através das análises essenciais.

Aos órgãos de fomento à pesquisa brasileira — Capes, CNPq e FINEP — e em especial, à Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba (FAPESQ, termo nº 16/2022), pelo suporte indispensável que permitiu o avanço desta pesquisa e a continuidade da minha trajetória acadêmica.

E, finalmente, a você, caro leitor, que dedicou seu tempo a este trabalho. Que a minha jornada possa acender em você a chama da curiosidade e do desejo de explorar novos horizontes. Que juntos possamos expandir nossos limites, em busca de novas descobertas.

RESUMO

A demanda global por energia está crescendo devido à expansão econômica e ao aumento populacional, enfrentando desafios climáticos causados pelos gases de efeito estufa (GEE). O hidrogênio é uma alternativa sustentável, especialmente quando produzido por "water splitting", mas este processo é energeticamente custoso. Para viabilizar a produção de hidrogênio verde, é necessário desenvolver eletrocatalisadores econômicos e eficientes. O CeO_2 é promissor como eletrocatalisador devido à sua capacidade de modulação de carga e exploração de defeitos estruturais. Combinado com estruturas metal-orgânicas (MOFs), que modulam a área superficial e a porosidade, pode-se criar eletrocatalisadores eficientes. Este estudo obteve partículas puras de CeO_2 a partir de duas Ce-MOFs baseadas no ligantes 1,4-bezenodicarboxílico (BDC) e 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC), comprovados por análises de DRX. Técnicas como espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X e espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho indicaram a presença de carbono residual, e a análise termogravimétrica verificou a estabilidade térmica das MOFs até sua transformação completa em CeO_2 . Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que as MOFs mantêm morfologias semelhantes após tratamento térmico, embora com maior aglomeração. A microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução verificou o tamanho nanométrico das partículas. Nos ensaios de evolução de oxigênio, os testes eletroquímicos com voltametria de varredura linear em KOH 1 M mostram melhor valor de sobrepotencial na densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} de 316 mV e inclinação favorável de Tafel de $52,80 \text{ mV dec}^{-1}$ para CeBTC calcinada em temperatura de 700°C . Enquanto os dados cinéticos realizados a 1,5 V vs. ERH, através da espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram resistência de solução eletrolítica e de transferência de carga de 0,39 e $18,1 \Omega$, respectivamente, e capacitância de dupla camada de 67,8 mF. Os resultados expostos neste trabalho, indicam uma eficiência superior comparada a materiais de CeO_2 puro previamente reportados. Além disso, a cronopotenciometria demonstrou ótima estabilidade dos óxidos ao longo de 24 horas.

Palavras-chave: Water splitting, Eletrocatalisador, Céria, CeO_2 , MOFs, OER.

ABSTRACT

Global energy demand is growing due to economic expansion and population growth, facing climate challenges caused by greenhouse gases (GHG). Hydrogen is a sustainable alternative, especially when produced by water splitting, but this process is energy-intensive. To make green hydrogen production viable, it is necessary to develop cost-effective and efficient electrocatalysts. CeO₂ is promising as an electrocatalyst due to its ability to modulate charge and exploit structural defects. Combined with metal-organic frameworks (MOFs), which modulate surface area and porosity, efficient electrocatalysts can be created. This study obtained pure CeO₂ particles from two Ce-MOFs based on 1,4-benzenedicarboxylic acid (BDC) and 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (BTC) ligands, verified by XRD analysis. Techniques such as X-ray photoelectron spectroscopy and infrared molecular absorption spectroscopy indicated the presence of residual carbon, and thermogravimetric analysis verified the thermal stability of the MOFs until their complete transformation into CeO₂. Scanning electron microscopy images showed that the MOFs maintain similar morphologies after heat treatment, although with greater agglomeration. High-resolution transmission electron microscopy verified the nanometric size of the particles. In the oxygen evolution tests, electrochemical tests with linear sweep voltammetry in 1 M KOH show a better overpotential value at a current density of 10 mA cm⁻² of 316 mV and a favorable Tafel slope of 52.80 mV dec⁻¹ for CeBTC calcined at a temperature of 700°C. While the kinetic data performed at 1.5 V vs. ERH, through electrochemical impedance spectroscopy, showed electrolytic solution resistance and charge transfer resistance of 0.39 and 18.1 Ω, respectively, and double layer capacitance of 67.8 mF. The results presented in this work indicate a superior efficiency compared to previously reported pure CeO₂ materials. In addition, chronopotentiometry demonstrated excellent stability of the oxides over 24 hours.

Keywords: Water splitting, Electrocatalyst, Ceria, CeO₂, MOFs, OER.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Capítulo II

Figura 2.1 – Representação da célula eletroquímica no processo de water splitting via eletrólise.....	26
Figura 2.2 – Mecanismo de reação para OER em meio ácido (vermelho) e meio básico (roxo).....	29
Figura 2.3 – Estrutura cristalina cúbica de face centrada da céria, de grupo espacial Fm-3m, com oxigênio em vermelho (sítios tetraédricos) e cério em roxo (sítios octaédricos).....	31
Figura 2.4 – Estrutura química dos ácidos H ₂ BDC (à esquerda) e H ₃ BTC (à direita).....	37

Capítulo III

Esquema 1 – Procedimento de síntese para Na ₂ BDC, o precursor de BDC para preparo da MOF CeBDC.....	40
Esquema 2 – Procedimento de síntese para MOF CeBDC via ultrassom.....	41
Esquema 3 – Procedimento de síntese para MOF CeBTC via ultrassom.....	42
Figura 3.1 – Ilustração esquemática da célula eletroquímica utilizada acoplada a um potenciostato/galvonostato Metrohm Autolab.....	46

Capítulo IV

Figura 4.1 – Difractogramas de CeBDC e CeBTC em comparação com suas referências cristalográficas TbBDC (CCDC 1241234 e LaBTC (CCDC 290771).....	51
Figura 4.2 – Estrutura cristalina para Ce ₂ (BDC) ₃ (H ₂ O) ₄ com base na MOF de TbBDC.....	52
Figura 4.3 – Estrutura cristalina para CeBTC(H ₂ O) ₆ com base na MOF de LaBTC.....	52
Figura 4.4 – Padrão de raios-X e refinamento Rietveld para o conjunto de amostras D3, D5 e D7 indexados com a referência cristalográfica ICSD 61595.....	53

Figura 4.5 – Padrão de raios-X e refinamento Rietveld para o conjunto de amostras T3, T5 e T7 indexados com a referência cristalográfica ICSD 61595.....	54
Figura 4.6 – Espectro de XPS <i>survey</i> para as amostras D3, D7, T3 e T7.....	56
Figura 4.7 – Espectro de emissão de linha de XPS do Ce3d para amostra D3.....	58
Figura 4.8 – Espectro de emissão de linha de XPS do Ce3d para amostra D7.....	58
Figura 4.9 – Espectro de emissão de linha de XPS do Ce3d para amostra T3.....	59
Figura 4.10 – Espectro de emissão de linha de XPS do Ce3d para amostra T7.....	59
Figura 4.11 – Espectro FTIR comparativo entre CeBDC em vermelho e Na ₂ BDC (sal precursor) em azul.....	62
Figura 4.12 – Espectro FTIR comparativo da MOF CeBTC.....	63
Figura 4.13 – Espectro FTIR das amostras D3 (em rosa), D5 (em laranja), D7 (em lilás), T3 (em preto), T5 (em vermelho) e T7 (em azul).....	64
Figura 4.14 – Curva termogravimétrica do CeBDC.....	65
Figura 4.15 – Curva termogravimétrica do CeBTC.....	66
Figura 4.16 – Imagens de MEV para CeBDC (A e B), D3 (C e D), D5 (E e F) e D7 (G e H).....	68
Figura 4.17 – Imagens de MEV para CeBTC (A e B), T3 (C e D), T5 (E e F) e T7 (G e H).....	69
Figura 4.18 – Micrografias em baixa ampliação para D3 (a), D7 (c), T3 (e) e T7 (g). Micrografias em alta ampliação para D3 (b), D7 (d), T3 (f) e T7 (h).....	72
Figura 4.19 – Estimativa do tamanho médio das partículas de CeO ₂ de D3, D7, T3 e T7.....	73
Figura 4.20 – Medições de distância entre planos cristalográficos para D3 (a), D7 (b), T3 (c) e T7 (d) e ajuste dos anéis obtidos por SAED para D3 (e), D7 (f) e T3 (g).....	74
Figura 4.21 – Curva de polarização anódica para D3, D5 e D7, em taxa de varredura de 5 mV s ⁻¹ em solução de KOH 1M.....	76
Figura 4.22 – Curva de polarização anódica para T3, T5 e T7, em taxa de varredura de 5 mV s ⁻¹ em solução de KOH 1M.....	76
Figura 4.23 – Inclinação de Tafel para D3 (em rosa), D5 (em laranja) e D7 (em lilás).....	78
Figura 4.24 – Inclinação de Tafel para T3 (em preto), T5 (em vermelho) e T7 (em azul).....	78

Figura 4.25 – Ajuste linear da curva anódica em função da taxa de varredura (10-100 mV s ⁻¹) para D3, D5 e D7.....	80
Figura 4.26 – Ajuste linear da curva anódica em função da taxa de varredura (10-100 mV s ⁻¹) para T3, T5 e T7.....	80
Figura 4.27 – Valores de ECSA para D3, D5, D7, T3, T5 e T7.....	82
Figura 4.28 – Cronopotenciograma para os eletrodos baseados em óxido de cério D3 (em rosa), D7 (em lilás), T3 (em preto) e T7 (em azul) em J = 10 mA cm ⁻² e solução de KOH 1M.....	84
Figura 4.29 – Gráfico de Bode para D3, D5, D7, T3, T5 e T7.....	86
Figura 4.30 – Modelo de circuito equivalente utilizado no ajuste dos espectros de impedância.....	87
Figura 4.31 – Gráfico de Nyquist para D3, D5, D7, T3, T5 e T7.....	89

LISTA DE TABELAS

Capítulo II

Tabela 2.1 – Dados comparativos dos diferentes tipos de hidrogênio em relação ao método de produção, fonte energética, fonte matéria-prima, emissão de CO₂ e custo de produção.....24

Tabela 2.2 – Materiais previamente reportados na literatura para CeO₂ puro ou combinado com outros materiais na reação de OER em meio básico e ácido.....33

Capítulo IV

Tabela 4.1 – Refinamento Rietveld para D3, D5 e D7, utilizando a referência cristalográfica ICSD 61595.....55

Tabela 4.2 – Refinamento Rietveld para T3, T5 e T7, utilizando a referência cristalográfica ICSD 61595.....55

Tabela 4.3 – Semiquantificação dos elementos presentes nas amostras.....57

Tabela 4.4 – Quantidades relativas dos elementos presentes na superfície das amostras.....60

Tabela 4.5 – Comparação do desempenho eletrocatalítico de materiais baseados em CeO₂ na OER.....81

Tabela 4.6 – Valores de potenciais em função do tempo observado.....84

Tabela 4.7 – Valores obtidos do ajuste dos espectros de impedância eletroquímica.....90

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

η	Sobrepotencial
BDC	Ácido 1,4-Bezenodicarboxílico ou ácido tereftálico
BTC	Ácido 1,3,5-Bezenotricarboxílico ou ácido trimésico
C_{DL}	<i>Capacitance Double Layer</i> ou Capacitância de dupla camada elétrica, [mF]
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Center</i>
CeBDC	Estrutura metal-orgânica composta pelo centro metálico Ce ³⁺ e o ligante BDC ²⁻ .
CeBTC	Estrutura metal-orgânica composta pelo centro metálico Ce ³⁺ e o ligante BTC ³⁻ .
CeMOFs	<i>Cerium Metal-organic Frameworks</i> ou estruturas metal-orgânicas de cério
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
CP	Cronopotenciometria
C_s	Capacitância Específica [mF cm ⁻²]
CV	<i>Cyclic Voltammetry</i> ou voltametria cíclica
DRX	Difração de raios-X
ECSA	<i>Electrochemically Surface Active Area</i> , área superficial eletroquimicamente ativa [cm ²]
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> ou espectroscopia de impedância eletroquímica
HER	<i>Hydrogen Evolution Reaction</i> ou reação de evolução do hidrogênio
HRTEM	<i>High-Resolution Transmission Electron Microscopy</i> ou microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

i_a	Corrente anódica [A]
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Data</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> ou espectroscopia por transformada de Fourier
J	Densidade de corrente [A cm ⁻²]
LSV	<i>Linear Sweep Voltammetry</i> ou voltametria de varredura linear
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOFs	<i>Metal Organic Frameworks</i> ou estruturas metal-orgânicas
Na₂BDC	Tereftalato de sódio; 1,4-benzenodicarboxilato de dissódio, sal precursor do ligante BDC ²⁻
OER	<i>Oxygen Evolution Reaction</i> ou reação de evolução de oxigênio
Q_{CPE}	<i>Q-Parameter Constant Phase Element</i> ou Q-Parâmetro de elemento de fase constante
RHE	<i>Reversible Hydrogen Electrode</i> ou eletrodo reversível de hidrogênio (ERH)
R_{CT}	Resistência de transferência de carga [Ω]
R_s	Resistência da solução eletrolítica [Ω]
TGA	<i>Thermogravimetric Analise</i> ou análise termogravimétrica
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> ou Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X
ZIF	<i>Zeolitics Imidazolate Framework</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
1.1 OBJETIVOS.....	20
1.1.2 OBJETIVOS GERAIS.....	20
1.1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1 O HIDROGÊNIO COMO VETOR ENERGÉTICO: UM FUTURO PROMISSOR?.....	21
2.2 PRODUÇÃO DE H ₂ : O ARCO-ÍRIS DE CORES E MÉTODOS DE OBTENÇÃO.....	22
2.3 ELETRÓLISE DA ÁGUA.....	25
2.3.1 REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DO OXIGÊNIO.....	27
2.4 ÓXIDO DE CÉRIO COMO ELETROCATALISADOR PARA OER.....	30
2.5 MOFs COMO ESTRATÉGIA PARA O MELHORAMENTO ELETROCATALÍTICO.....	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1 MATERIAIS E REAGENTES EMPREGADOS NO PROCESSO DE SÍNTESE DAS MOFs.....	39
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	39
3.2.1 SÍNTESE DO PRECURSOR Na ₂ BDC.....	39
3.2.2 SÍNTESE DA MOF CeBDC.....	40
3.2.3 SÍNTESE DA MOF DE CeBTC.....	41
3.2.4 OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE CÉRIO (IV) DERIVADO DE CeBDC E CeBTC.....	42
3.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, QUÍMICA E MORFOLÓGICA.....	43
3.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	43
3.3.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X.....	43
3.3.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	43
3.3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	44

3.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA À ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA.....	44
3.3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO.....	44
3.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	45
3.4.1 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS.....	46
3.4.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	47
3.4.2.1 ÁREA ELETROQUIMICAMENTE ATIVA.....	47
3.4.3 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR.....	48
3.4.5 CRONOPOTENCIOMETRIA.....	49
3.4.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	50
4.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	50
4.1.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X.....	56
4.1.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	61
4.1.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	65
4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	67
4.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	67
4.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO.....	70
4.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	75
4.3.1 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR.....	75
4.3.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	79
4.3.2.1 CAPACITÂNCIA DE DUPLA CAMADA.....	79
4.3.2.2 ÁREA ELETROQUIMICAMENTE ATIVA.....	82
4.3.3 CRONOPOTENCIOMETRIA.....	83
4.3.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	85
5 CONCLUSÃO.....	91
REFERÊNCIAS.....	92
APÊNDICE A.....	102
APÊNDICE B.....	104

APÊNDICE C.....105
APÊNDICE D.....106
APÊNDICE E.....109
APÊNDICE F.....111

1 INTRODUÇÃO

Anualmente, a demanda global por energia tem aumentado, impulsionada principalmente pela constante expansão econômica dos países e pelo crescimento da população mundial [1]. Embora existam atualmente diversas formas de obtenção de energia, o cenário continua desafiador devido às preocupações com as mudanças climáticas causadas pelos gases de efeito estufa (GEE) [1], [2].

Os combustíveis fósseis, como petróleo, gás natural e carvão mineral, desempenham um papel significativo no suprimento das demandas energéticas globais. Sua versatilidade, facilidade de armazenamento e os investimentos já realizados no setor contribuem para um custo final de produção relativamente baixo. No entanto, os subprodutos químicos diversos, incluindo os GEE, gerados desde a produção até o consumo final, tornam essa fonte de energia menos atrativa do ponto de vista da sustentabilidade [2], [3].

Aumentar o uso da eletricidade como energia final, utilizando fontes renováveis de baixa emissão de carbono, é crucial para reduzir a dependência dos combustíveis fósseis. Além disso, as preocupações com a qualidade do ar e a segurança energética reforçam a necessidade de buscar alternativas a esses combustíveis [2], [4].

Neste contexto de produção energética sustentável, destaca-se o hidrogênio, especialmente quando gerado a partir de fontes renováveis, sendo considerado por muitos estudiosos como "o combustível do futuro" devido ao seu potencial como vetor energético [5]. A capacidade de converter a energia química do hidrogênio (H₂) em energia elétrica, por meio de células a combustível, tem atraído grande interesse, particularmente da indústria de transporte, um dos principais emissores de GEE [4], [5], [6], [7].

Embora seja abundante no universo, a obtenção de hidrogênio na forma gasosa apresenta desafios significativos. A maneira mais promissora para obter hidrogênio de forma sustentável é a "*water splitting*" (traduzido do inglês, quebra da água) via eletrólise [8]. A água pode ser convertida em gás hidrogênio através da seguinte reação: $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. No entanto, a reação inversa ocorre espontaneamente devido à estabilidade termodinâmica da molécula de água. Para decompor a água em seus gases constituintes, é necessária uma energia livre de Gibbs de +237 kJ mol⁻¹, o que implica em uma alta demanda de energia elétrica para

viabilizar esse processo, impactando diretamente o custo final de produção de H₂ [9], [10].

A alta demanda de energia nesse processo é devido às semirreações envolvidas na eletrólise, especificamente a reação de evolução do hidrogênio (HER, do inglês *Hydrogen Evolution Reaction*) e a reação de evolução do oxigênio (OER, do inglês *Oxygen Evolution Reaction*). A OER, em particular, envolve uma série de etapas para a formação de O₂ gasoso, resultando em uma cinética de reação mais lenta e, conseqüentemente, maior consumo de energia elétrica [11].

Diante desse cenário, cientistas têm concentrado esforços significativos para melhorar a eficiência energética dessas semirreações, especialmente na OER, utilizando eletrocatalisadores metálicos [12]. Atualmente, a indústria de produção de H₂ já emprega eletrocatalisadores comerciais; no entanto, estes são frequentemente baseados em óxidos de metais nobres como platina, paládio e rutênio [13]. Apesar de serem eficazes na redução do consumo de energia elétrica, esses eletrocatalisadores apresentam um custo elevado e baixa durabilidade, o que é desvantajoso para a produção constante e em larga escala de H₂.

Como alternativa, a literatura tem destacado óxidos metálicos com grande potencial para aplicações em eletrocatalise, particularmente na OER [14]. Um exemplo é o uso de partículas de óxido de cério (IV) derivadas de estruturas metal-orgânicas (MOFs, ou *Metal Organic Frameworks*) [15]. O CeO₂ é especialmente interessante devido à possibilidade de modulação de carga entre as espécies Ce³⁺ e Ce⁴⁺, permitindo a exploração de defeitos estruturais por meio das vacâncias de oxigênio [16]. Por outro lado, as MOFs geralmente apresentam fácil modulação de área superficial e porosidade [11], [17]. Quando combinadas, essas características podem ser cruciais para o desenvolvimento de um eletrocatalisador com muitos sítios ativos, estrategicamente posicionados pela área superficial e porosidade das MOFs [11], [15].

Sirati *et. al* prepararam partículas de Ce-MOF e Ce-MOF-NH₂, utilizando como ligante o ácido 1,4-benzenodicarboxílico (H₂BDC) ou sua amina derivada. Ao avaliar o material proposto na OER em meio básico, os autores observaram um desempenho notável, com sobrepotenciais de 348 e 328 mV, para Ce-MOF e Ce-MOF-NH₂, respectivamente, e inclinações de Tafel de 69 e 89 mV dec⁻¹ [18]. Por outro lado,

Nagajyothi e colaboradores prepararam uma MOF de cério utilizando ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (H₃BTC) como ligante. O óxido derivado dessa MOF foi testado na OER em condições alcalinas, apresentando um sobrepotencial de 420 mV e inclinação de Tafel de 261 mV dec⁻¹ [19].

Os ligantes ácidos 1,4-benzenodicarboxílico como o 1,3,5-benzenotricarboxílico se diferenciam apenas pela adição de mais uma carboxila à estrutura do benzeno. Mas as MOFs produzidas em cada caso, possuem suas próprias peculiaridades em relação à escolha do ligante e ao método de síntese, que podem conferir características únicas e até mesmo resultar em MOFs com estruturas e morfologias diferentes. Entender a relação dos óxidos de cério gerados de diferentes MOFs frente ao seu desempenho eletrocatalítico ainda não é uma tarefa bem compreendida na comunidade científica.

1.1 OBJETIVOS

1.1.2 OBJETIVOS GERAIS

Diante das perspectivas apresentadas, este trabalho tem por objetivo estudar partículas de óxido de cério (CeO₂) utilizando diferentes estruturas metal-orgânicas (MOFs) como precursoras, além de avaliar o comportamento morfológico e efeito da temperatura de calcinação dessas partículas em detrimento de seu desempenho eletrocatalítico na reação de evolução do oxigênio.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos para alcançar o objetivo geral são:

- Sintetizar as MOFs [Ce₂(BDC)₃(H₂O)₄]_n e [CeBTC(H₂O)₆]_n através do método de precipitação direta em solução via ultrassom, partindo do nitrato de cério (III) e dos ligantes ácido 1,4-benzenotricarboxílico e ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico.
- Obter partículas de óxido de cério através da calcinação das MOFs sintetizadas, variando as temperaturas de tratamento térmico.
- Realizar a caracterização estrutural, morfológica e elemental por meio das técnicas de difração de raios-X, refinamento Rietveld, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, espectroscopia de absorção molecular infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e termogravimetria.
- Investigar o desempenho eletrocatalítico das partículas de óxido de cério na reação de evolução do oxigênio utilizando as técnicas de voltametria cíclica, voltametria de varredura linear, espectroscopia de impedância eletroquímica e cronopotenciometria.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 O HIDROGÊNIO COMO VETOR ENERGÉTICO: UM FUTURO PROMISSOR?

O hidrogênio, o elemento mais abundante do universo e o mais simples que existe na tabela periódica, é facilmente encontrado em diversas substâncias químicas presentes na crosta terrestre. No entanto, no que tange às aplicações e os interesses humanos, sua forma gasosa é a que mais se destaca pela possibilidade de aplicações no setor energético. Incolor, não tóxico, possuindo uma massa molar de 2 g mol⁻¹ e uma densidade de 0,08 kg m⁻³ em temperatura ambiente de 25 °C, o gás dihidrogênio ou simplesmente gás hidrogênio (H₂) apresenta cerca de 3 vezes mais teor energético (141,9 MJ kg⁻¹) que o gás natural (53,6 MJ kg⁻¹) ou a gasolina (47,5 kJ g⁻¹), possuindo uma densidade gravimétrica quase 7 vezes maior que a densidade dos combustíveis fósseis [5], [7], [20].

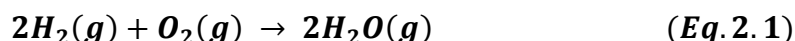
Muito se discute na literatura acerca do futuro do gás hidrogênio como um combustível alternativo aos finitos combustíveis fósseis. Sua possibilidade de se tornar um vetor energético sustentável é o que move grandes expectativas no setor energético [1], [2], [3], [4], [5]. Por sua vez, um vetor energético pode ser compreendido como um transportador de energia, recebendo energia de uma fonte primária que pode ser solar, eólica, térmica etc., e armazenada em uma forma que possa ser transportada (convertida em hidrogênio gasoso ou líquido) e utilizada de acordo com as necessidades sociais e econômicas [2], [5].

A utilização do gás hidrogênio é particularmente promissora quando combinada sinergicamente com outros sistemas. Por exemplo, a energia solar pode ser utilizada para gerar eletricidade, que, por sua vez, pode promover a eletrólise da água, produzindo H₂ verde [6], [21]. Este gás pode ser reconvertido em eletricidade conforme a necessidade de integração de energias renováveis à rede elétrica de uma determinada região, além de melhorar a capacidade de armazenamento energético [22]. A principal vantagem desse sistema é a capacidade de armazenar energia em forma química (moléculas de H₂), dispensando a necessidade de sistemas de armazenamento como baterias.

No entanto, o armazenamento de gás hidrogênio apresenta desafios significativos devido às particularidades associadas a cada localidade em relação à sua produção, ao transporte e utilização final [23]. Esses aspectos contribuem para o

aumento dos custos associados ao H₂. Contudo, as tecnologias de armazenamento e transporte têm tido avanços contínuos, o que oferece perspectivas promissoras para o cenário econômico do hidrogênio sustentável [23], [24].

Além de um vetor energético, o H₂ emerge como uma das possíveis soluções para mitigar os problemas relacionados à emissão de poluentes na atmosfera, que tanto afetam as mudanças climáticas, além de trazer sérios problemas de saúde à sociedade proveniente da qualidade do ar [7], [25]. Tal pretensão de utilização do gás hidrogênio se deve a reação com oxigênio gasoso, a qual libera como produto apenas água (Equação 2.1), trazendo à tona a proposta de utilização desta reação em motores de combustão interna e aplicações em células combustíveis, propiciando de maneira eficiente e sustentável a diminuição de GEE [1], [2].



Para que a diminuição da dependência dos combustíveis fósseis a nível mundial venha a se concretizar em um futuro próximo, é necessário a produção em larga escala de gás hidrogênio de maneira flexível, sobretudo limpa, sustentável, e economicamente viável, a fim de popularizar sua adoção como combustível acessível a toda poluição mundial.

2.2 PRODUÇÃO DE H₂: O ARCO-ÍRIS DE CORES E MÉTODOS DE OBTENÇÃO

A obtenção de gás hidrogênio pode ser realizada através de diversos métodos, cada um apresentando vantagens e desvantagens em termos de sustentabilidade, emissões de CO₂ durante a produção e custo final. Na literatura, esses métodos são frequentemente associados a cores específicas que representam a forma de produção, sendo elas: preto, marrom, cinza, azul, rosa, branco, turquesa, amarelo ou laranja e verde [21]. Alguns trabalhos da literatura podem apresentar pequenas divergências quanto às cores em relação ao método de produção, este fato se deve à falta de alinhamento da comunidade científica com as convenções de hidrogênio.

O hidrogênio preto e marrom é produzido por meio da gaseificação de combustíveis fósseis como carvão ou lenhite, uma rocha sedimentar combustível semelhante ao carvão [26]. Esses processos são altamente prejudiciais ao meio

ambiente devido à emissão de CO₂ e ao uso de recursos não renováveis.

O hidrogênio cinza, o mais comum, é obtido pela reforma a vapor do metano ou pela reforma autotérmica, processos que quebram o gás natural em CO₂ e H₂ [21], [27]. O dióxido de carbono gerado é liberado diretamente na atmosfera, o que torna essa forma de produção insustentável.

O hidrogênio azul também é produzido por meio da reforma ou gaseificação do metano, mas inclui a captura e armazenamento de CO₂, tornando-o mais ecológico em comparação com o hidrogênio cinza [27], [28], [29].

O hidrogênio rosa, também conhecido como roxo ou carmesim, é gerado a partir de fontes de energia nuclear que alimentam o processo de eletrólise da água [21]. A utilização do calor gerado pelos reatores nucleares pode aumentar a eficiência desse processo.

O hidrogênio branco é obtido naturalmente de reservas subsuperficiais de hidrogênio. No entanto, atualmente não há planos significativos para o uso dessas reservas [21].

O hidrogênio turquesa é produzido pela pirólise do metano, resultando em carbono sólido e gás hidrogênio [21], [26]. Embora esse processo gere resíduos de carbono, estes são mais facilmente manejáveis em sua forma sólida, e há a possibilidade de usar energia renovável para alimentá-lo.

O hidrogênio amarelo ou laranja é produzido via eletrólise da água utilizando a eletricidade proveniente de energia solar ou uma matriz mista de energias renováveis (como solar e eólica, por exemplo) e combustíveis fósseis [22].

Finalmente, o hidrogênio verde é amplamente aceito pela comunidade científica como a melhor alternativa aos combustíveis fósseis [2], [22], [30]. É obtido pela eletrólise da água, que gera gás hidrogênio e gás oxigênio, liberando apenas oxigênio no ambiente. Este método utiliza-se de 100% de fontes de energia renováveis, tornando-o extremamente limpo em termos de sustentabilidade ambiental. Contudo, o custo de produção é muito alto devido à quantidade significativa de energia elétrica necessária, principalmente devido à lenta cinética da reação de evolução do oxigênio [31].

A Tabela 2.1 resume os dados e compara as diferentes formas de hidrogênio, levando em consideração o custo de produção e a emissão de dióxido de carbono. É

importante salientar que os valores de emissão de CO₂ variam consideravelmente, sendo fortemente influenciados pela fonte de hidrogênio e pela energia utilizada no processo. De maneira semelhante, o custo final também pode ser afetado, pois diferentes países possuem particularidades em suas matrizes energéticas, resultando em custos mais baixos ou mais elevados dependendo da fonte de energia utilizada. Em síntese, os valores apresentados representam uma média dos preços praticados e idealizados nos relatórios e convenções sobre hidrogênio [26], [28].

Tabela 2.1 – Dados comparativos dos diferentes tipos de hidrogênio em relação ao método de produção, fonte energética, fonte matéria-prima, emissão de CO₂ e custo de produção.

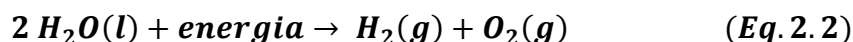
Cor	Método de produção	Fonte de energia	Fonte de hidrogênio	Emissão de CO ₂ (kgCO ₂ /kgH ₂)	Custo de produção H ₂ (\$/kg)
Preto	Gasificação	-	Carvão	18,0 – 25,0	1,3 – 2,5
Marrom			Lenhite		
Cinza			Gás natural	7,5 – 13,0	0,7 – 2,3
Azul	Reforma de CH ₄	-		0,8 – 4,8	1,4 – 3,2
Rosa	Eletrólise/termólise	Nuclear	Água	0,1 - 0,6	3,8 – 7,0
Branco	-	-	Reserva natural	-	-
Turquesa	Pirólise	-	Gás natural	1,9 – 4,8	1,6 – 3,4
Amarelo/ Laranja	Eletrólise	Energia renováveis + combustíveis fósseis	Água	1,7	7,9-8,4
Verde		Energia renovável		Próximo de zero	1,9 – 8,2

Fonte: Adaptado e baseado nos estudos de Incer-Valverde *et al.* (2023). [28]

A produção de hidrogênio verde por meio da eletrólise da água é amplamente considerada promissora devido à sua capacidade de gerar hidrogênio de alta pureza, sem emissão de poluentes na maioria das etapas do processo. Todavia, apenas 4% da produção mundial de hidrogênio é derivada da eletrólise da água, em virtude dos elevados custos associados à eletricidade e à infraestrutura necessárias para este método [27]. Apesar desses desafios, pesquisas contínuas visam aumentar a eficiência e reduzir os custos, com o objetivo de estabelecer a eletrólise como uma fonte principal de hidrogênio no futuro [20], [32], [33].

2.3 ELETRÓLISE DA ÁGUA

O termo *water splitting* em tradução direta do inglês, significa quebra da água. Esse processo químico no qual a água (H₂O) é decomposta em gás hidrogênio (H₂) e gás oxigênio (O₂) se dá pelo emprego de energia, conforme mostra a equação 2.2. A energia para promover a reação pode se dar de duas principais formas, através de incidência fotônica (fotólise da água) ou por emprego de corrente elétrica (eletrolise da água)[34], [35].



Na eletrólise da água, fontes renováveis de energia e/ou de baixíssima emissão de carbono podem ser utilizadas, tornando a produção de H₂ mais ecológica e eficiente. No entanto, o demasiado gasto energético provindo da estabilidade termodinâmica da água, limita a produção contínua em grande escala para o gás hidrogênio verde. Para que a reação descrita na equação 2.1 ocorra por meio da eletrólise é necessário vencer a barreira energética de $\Delta G^\circ = +237,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, necessitando de $\Delta E^\circ = -1.23 \text{ V vs. RHE}$ (do inglês, Reversible Hydrogen Electrode, ou eletrodo reversível de hidrogênio), eletrodecompondo a água em H₂ no catodo (eletrodo negativo) e O₂ no anodo (eletrodo positivo) [11], [35]. A Figura 2.1, esboça o processo de *water splitting* via eletrólise.

O processo de eletrólise é governado basicamente por duas semirreações: a reação de evolução do hidrogênio (HER) e a reação de evolução do oxigênio (OER). Em meio básico a 25 °C e pressão atmosférica de 1 atm, a HER ocorre no catodo com

a redução de quatro moléculas de água, resultando em quatro espécies hidroxila em meio aquoso e a liberação de hidrogênio gasoso (Equação 2.3). Já na OER, em mesmas condições, quatro espécie hidroxilas são oxidadas no anodo, resultando em duas moléculas de água mais quatro elétrons para o meio reacional e o despendimento de gás oxigênio (Equação 2.3). Ao final do processo reacional, o gasto de energia $\Delta E = -1,23 \text{ V vs. RHE}$, conforme é ilustrado na Equação 2.5.

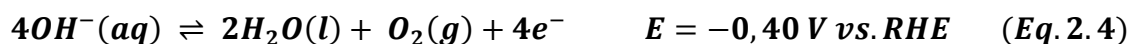
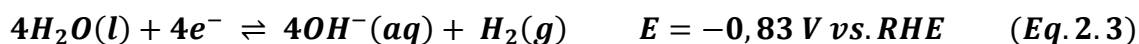
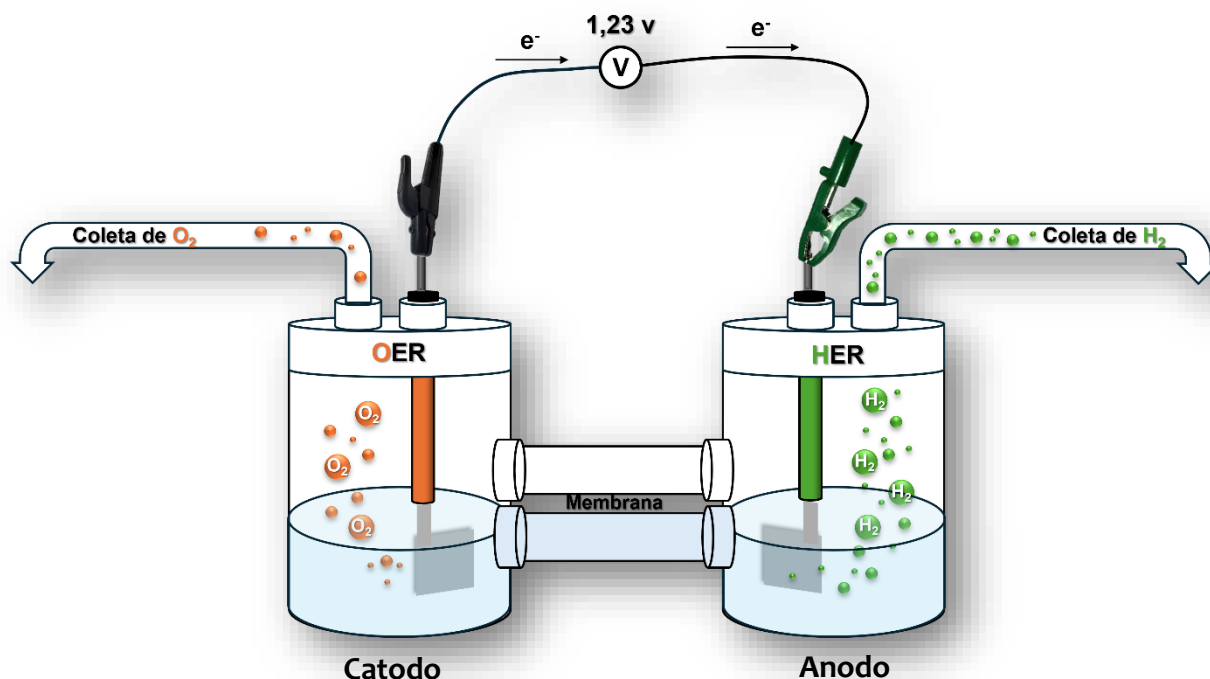


Figura 2.1 – Representação da célula eletroquímica no processo de *water splitting* via eletrólise.



Fonte: Autoria própria, 2024.

Para que as semirreações ocorram é necessária uma energia mínima, da ordem de 1,23 V, considerando a pressão no nível do mar e a temperatura ambiente de 25°C. Todavia, o processo de eletrólise é bem mais complexo e envolve uma energia adicional que deve ser considerada devido aos vários fatores que podem ocorrer durante o processo de evolução do hidrogênio e do oxigênio, tais como resistência interna, cinética de reação, concentração do eletrólito, polarização iônica nas proximidades dos eletrodos, ativação de reação entre outros. A energia adicional é chamada de sobrepotencial (η) [35], [36].

Nesse sentido, a incorporação de eletrocatalisadores se mostra interessante para superar as barreiras energéticas para diminuir o sobrepotencial e reduzindo consumo energético, viabilizando o processo de *water splitting* na produção de H₂ em larga escala [35], [36], [37].

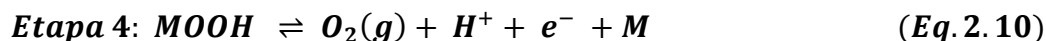
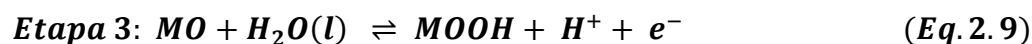
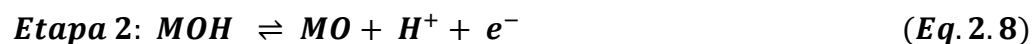
2.3.1 REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DO OXIGÊNIO

A semirreação da água evoluída no anodo envolve quatro processos de transferência de cargas que em virtude disso resulta em uma cinética lenta [38]. Para tornar o processo factível, frequentemente recorre-se aos eletrocatalisadores, pois, para que a geração de hidrogênio ocorra, é necessário que a geração de oxigênio ocorra simultaneamente, conforme a premissa da eletrólise da água [39].

A reação de evolução do oxigênio é estritamente dependente do pH. Frequentemente é realizada em meio básico, utilizando uma solução de KOH, que possui alta condutividade [36]. Todavia, condições ácidas também podem ser empregadas, oferecendo vantagem como a minimização da perda de tensão em elevada densidade de corrente, além de menor resistência eletrolítica da solução [31], [36]. Em meio básico quatro íons hidroxila são oxidados a uma molécula de água e O₂, ao passo em que libera elétrons para o meio reacional. Já em condições ácidas, duas moléculas de água são oxidadas resultando oxigênio molecular e quatro pares H⁺/e⁻. As Equações 2.4 e 2.6 representam o processo de OER em condições básicas e ácidas, respectivamente.

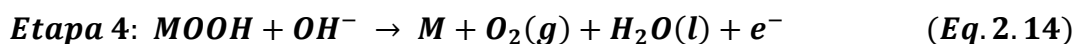
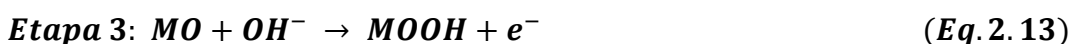
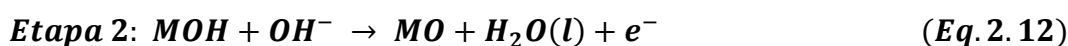


Em condições ácidas, o mecanismo que descreve o processo de OER se dá mediante quatro etapas (Equações 2.7 – 2.10) [36], [40]:



Em cada etapa ocorre a liberação de um par de próton/elétron (H^+/e^-), que potencializam a transferência de carga do eletrocatalisador. Inicialmente, na primeira etapa a hidroxila proveniente da água é adsorvida na superfície do sítio ativo M, formando o intermediário MOH liberando o primeiro par de cargas. Em seguida, a espécie MOH é desprotonada, originando o intermediário MO e liberando o segundo par próton/elétron. Na terceira etapa, MO é combinado com a hidroxila proveniente da água formando o último intermediário MOOH, que na última etapa é desprotonado gerando MO-O, que sofre dessorção na forma de O₂ liberando para o meio outro par de cargas e regenerando o sítio ativo.

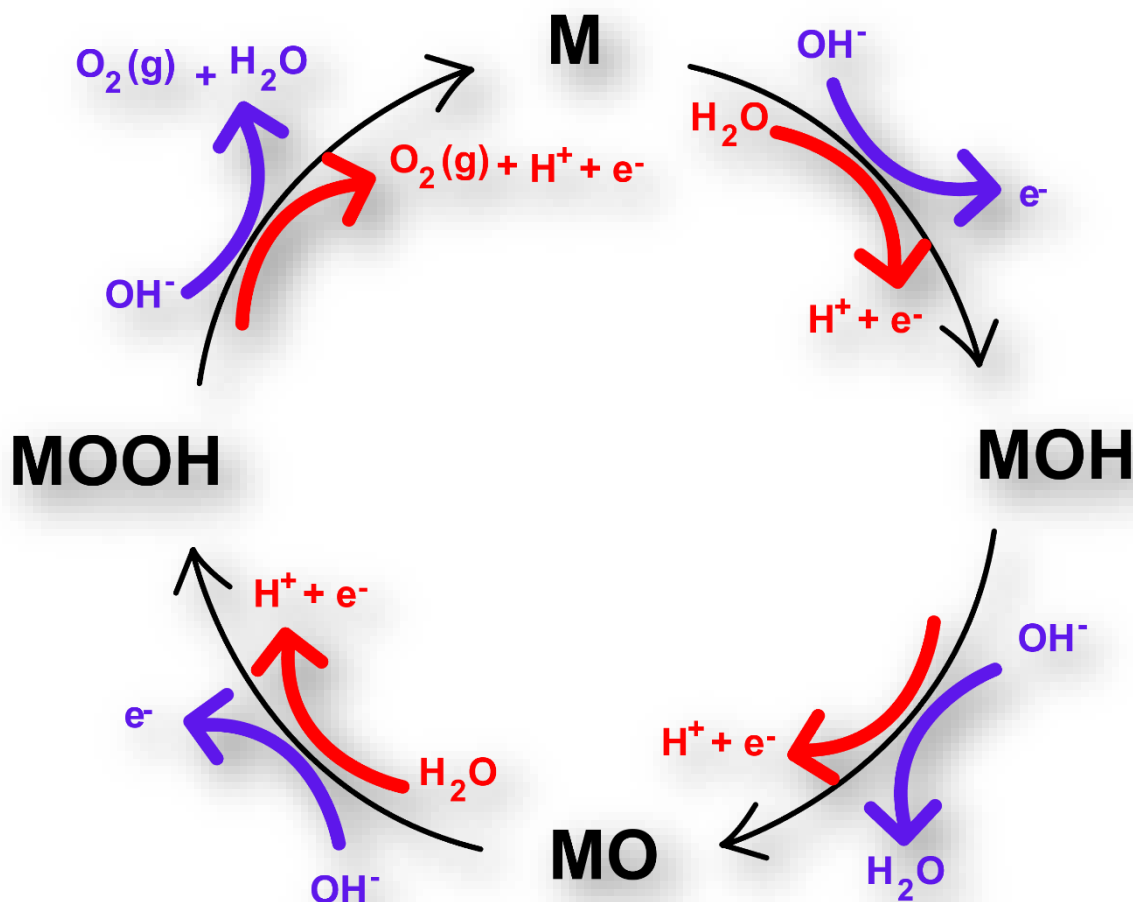
Por outro lado, em ambiente alcalino o mecanismo geralmente segue as etapas fundamentais (Equações 2.11 – 2.14) [36], [40]:



Em todas as etapas, ocorre a reação com espécies hidroxilas do ambiente químico, resultando sempre na liberação de um elétron que alimenta a potencialização do eletrocatalisador. Na primeira etapa, espécies hidroxilas proveniente do meio reacional são adsorvidas na superfície do eletrocatalisador (M), resultando na liberação de um elétron. Na próxima etapa, ocorre a reação entre intermediário MOH e outra hidroxila do meio, originando água, um elétron e a espécie MO. Seguidamente,

MO é combinado com OH⁻, resultando no intermediário MOOH reagindo novamente com a hidroxila liberando uma carga eletrônica e originando H₂O, O₂ e recuperando M. Para um melhor entendimento, uma representação esquemática do mecanismo de reação é ilustrada na Figura 2.2.

Figura 2.2 – Mecanismo de reação para OER em meio ácido (vermelho) e meio básico (azul).



Fonte: Autoria própria, 2024.

O mecanismo de evolução do oxigênio, tanto em meio ácido quanto em meio básico, origina-se de um processo intrinsecamente complexo, que envolve múltiplas etapas e resulta em uma cinética de reação notoriamente lenta [38], [39], [40]. Nesse contexto, torna-se imprescindível o desenvolvimento de eletrocatalisadores que combinem alta eficiência, baixo custo, durabilidade e que permitam uma compreensão aprofundada dos mecanismos envolvidos no processo eletrolítico [36]. Tais avanços

tecnológicos na elaboração desses materiais representam um dos maiores desafios para a comunidade científica atual.

2.4 ÓXIDO DE CÉRIO COMO ELETROCATALISADOR PARA OER

A céria, ou óxido de cério (IV), tem sido objeto de numerosos estudos recentes em diversas aplicações, como células a combustível [41], sensores [42], fotocatalise [43], [44], eletrocatalise [44], [45], e até mesmo outros ramos como a biomedicina [46] e a biotecnologia [47]. Ademais, a possibilidade de combinação com outros materiais pode ampliar seu uso como uma alternativa aos custosos eletrocatalisadores comerciais baseados em IrO_2 e RuO_2 utilizados na catálise da reação de evolução de oxigênio [15].

Os eletrocatalisadores baseados em metais nobres, como rutênio e irídio, são reconhecidos como os melhores catalisadores comerciais para OER devido ao seu alto desempenho, resultante do baixo sobrepotencial e da baixa inclinação de Tafel. No entanto, a escassez desses metais nobres, sua durabilidade limitada e seu elevado custo restringem a produção em larga escala de hidrogênio verde via eletrólise da água [44].

Em contraste, o cério é um elemento do bloco f, pertencente à classe dos lantanídeos. A química envolvendo o cério e seus orbitais f confere propriedades tecnológicas únicas de ligação e interação com espécies intermediárias [48]. Além disso, o cério é o mais abundante entre os chamados elementos "terras-raras". Em aplicações comuns na eletrocatalise, o cério é utilizado na forma de óxido (CeO_2), que tipicamente cristaliza em uma estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita, com grupo espacial $\text{Fm}3\text{m}$. A estrutura fluorita é frequentemente valorizada em processos catalíticos devido à rápida difusão de íons, sendo considerada um condutor iônico rápido [15].

Na estrutura fluorita, ilustrada na Figura 2.3, os íons de cério e oxigênio possuem coordenações 8 e 4, respectivamente. Cada íon Ce^{4+} está rodeado por 8 ânions O^{2-} . Por sua vez, cada ânion O^{2-} está cercado por 4 cátions Ce^{4+} , situados no sítio tetraédrico [45]. Devido à presença de múltiplos octaedros com espaços relativamente vazios, a estrutura fluorita pode apresentar defeitos estruturais, dependendo das condições de pressão parcial de O_2 no meio reacional [48]. Isso

resulta em processos redox na superfície do catalisador entre as espécies Ce⁴⁺ e Ce³⁺, ocasionando a formação de vacâncias de oxigênio [44], conforme demonstrado na Equação 2.15 abaixo:

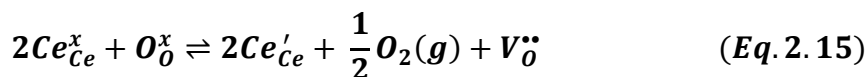
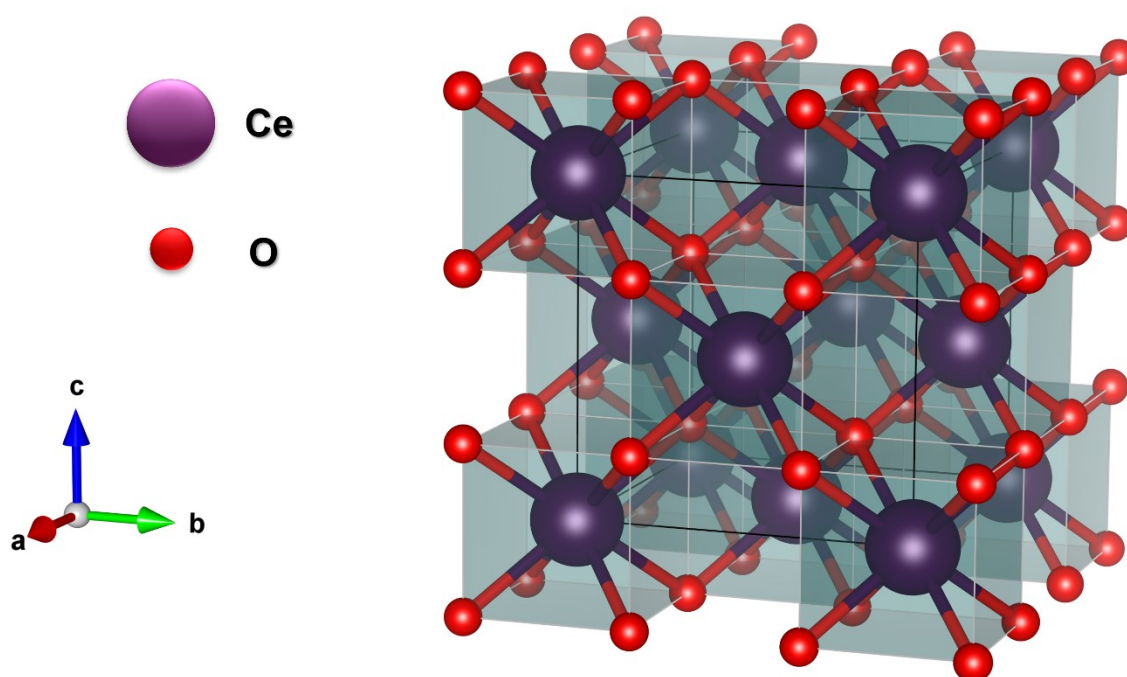


Figura 2.3 – Estrutura cristalina cúbica de face centrada da céria, de grupo espacial Fm-3m, com oxigênio em vermelho (sítios tetraédricos) e cério em roxo (sítios octaédricos).



Fonte: Adaptada da referência cristalográfica ICSD 61595.

A estrutura fluorita mantém-se estável mesmo com as modificações redox. Quando o sistema defeituoso é submetido a um ambiente rico em oxigênio, tende a retornar à configuração padrão, resultando em CeO₂ rico em Ce⁴⁺ [45]. O principal motivo pelo qual a fluorita de cério é amplamente estudada reside justamente nessa capacidade inerente de gerar vacâncias de oxigênio.

Além das vacâncias de oxigênio, a fácil modulação dos pares Ce³⁺/Ce⁴⁺ permite que a multivalência do cério proporcione interações eletrônicas únicas com as espécies intermediárias próximas à zona de contato do eletrodo [48]. Isso faz com que

os íons próximos interajam de maneira mais eficiente com a superfície do eletrodo, melhorando a eficiência do processo de transferência de carga e permitindo uma melhor condutividade elétrica [16], [44], [45], [49].

Outro fator relevante em favor ao CeO₂, é sua estabilidade em meio severamente alcalino. Por ser resistente à corrosão em pH elevado, o óxido de cério é frequentemente incorporado a óxidos ou hidróxidos de metais de transição ou até mesmo a óxidos de metais nobres (Ru, Ir, Pt) seja por meio de dopagem, recobrimento *core shell*, ou elaboração de compósitos [48], [50], [51].

A título de exemplo, Obata e Takanabe desenvolveram um eletrocatalisador para OER do tipo NiFeO_x altamente ativo, porém pouco estável em meio alcalino devido a reações redox com ferro [52]. Os autores verificaram que ao realizar a deposição anódica de uma fina camada de nanopartículas de CeO_x, este recobrimento apresenta permissividade sobre as espécies OH⁻ e O₂, permitindo a passagem dessas espécies intermediárias e impedindo, em especial, a passagem de íons Fe do catalisador para o eletrólito, desse modo, resultando em um eletrodo seletivo de evolução do oxigênio. Essa estratégia além de aumentar a interação de interface por meio das vacâncias de oxigênio do CeO_x, também aumentou consideravelmente a durabilidade destes materiais, uma vez que preserva os sítios ativos do NiFeO_x durante a polarização anódica.

Na literatura é possível encontrar diversos outros materiais combinados com cério, a Tabela 2.2 relaciona alguns desses materiais em detrimento do desempenho eletrocatalítico gerado durante a reação de evolução do oxigênio em meio básico e em meio ácido.

Tabela 2.2 – Materiais previamente reportados na literatura para CeO₂ puro ou combinado com outros materiais na reação de OER em meio básico e ácido.

Material	Sobrepotencial η_{10} (mV)	Tafel (mV dec ⁻¹)	Condições	Referência
CeO ₂ /Co ₃ O ₄	366	92,6		[11]
CeO ₂ /NiFeCo	260	52		
CeO ₂ /B	330	99		
CeO ₂ /P	300	123		
CeO ₂ /Ni	390	-		[53]
CeO ₂ /NiFe	316	-		
CeO ₂	350	136		
CeO ₂ /C	450	106		
Ag-CeO ₂ /C	415	90,3		[54]
CeO ₂ /Co ₃ O ₄ /C	380	86,1		
CeO ₂ /NiFe-LDH	243	65		[55]
20-NiO@CeO ₂	287	156		
CeO ₂	497	252		[56]
S-CeO ₂	190	83	KOH 1M	
N-CeO ₂	220	98		
P-CeO ₂	230	102		[57]
B-CeO ₂	250	121		
CeO ₂	260	142		
AuNPs-decorated				
CeO ₂ (HCA)	310	30,2		[58]
CeO ₂ (HC)	320	87,8		
Co ₃ O ₄ /CeO ₂ HSs	258	36		
NiO/CeO ₂ HSs	265	38		[59]
CeO ₂ NFs	592	-		
Te-CeO ₂	227	77		
CeO ₂	302	43		[60]
Gd-CeO ₂	396	211		[61]
Ti ₂ O ₃ -CeO ₂	244	31		[62]
CeO ₂ /CuO	410	60,2		[63]
CeO ₂ /NiO-2	320	69,9		
CeO ₂	420	124,7	KOH 0,1M	[64]
CeO _x /CeO ₂ /RGO	360	86		[65]
C@CeO ₂ /Co ₃ O ₄	425	98,5		[66]
CeO ₂ /Co ₃ O ₄	489	173,6	H ₂ SO ₄	
IrO _x /CeO ₂	217	144	0,5M	[67]
CeO ₂	-	361		

Fonte: Autoria própria, 2024.

Dentre os fatores que determinam o desempenho dos eletrocatalisadores, destacam-se a condutividade elétrica, a atividade e a disponibilidade dos sítios ativos [16]. Segundo o princípio de Sabatier, um bom eletrocatalisador para a reação de evolução de oxigênio (OER) em meio básico deve possuir uma energia de ligação com as espécies intermediárias MOH, MO e MOOH (Equações 2.11-2.13) e com os sítios ativos de forma moderada. Isso significa que a energia de ligação não deve ser tão forte a ponto de impedir a liberação de gás, nem tão fraca que as espécies intermediárias não interajam adequadamente com a superfície do eletrodo [48].

Consequentemente, uma estratégia frequentemente explorada na literatura para o aprimoramento catalítico é a promoção de sítios multiativos [48], que adsorvem diversas espécies intermediárias simultaneamente, acelerando a reação. Assim, a exposição de sítios ativos pode ser aumentada através de estratégias adequadas. Algumas maneiras de alcançar essa maior disponibilização incluem o aumento da área superficial, utilizando-se estruturas porosas, ou a modulação da morfologia [15].

Em busca da otimização do desempenho eletrocatalítico, uma estratégia que tem atraído a atenção da comunidade científica é o uso de materiais à base de cério em estruturas metalorgânicas [49]. Isso se deve às suas propriedades de modulação de porosidade e área superficial, baixo custo e facilidade de produção por meio de rotas sintéticas adequadas. As partículas de CeO₂ derivada de MOFs podem herdar tais características, permitindo uma maior mobilização dos sítios ativos.

Um exemplo disso é o estudo de Malik e colaboradores [68], que prepararam uma Ce-MOF usando precipitação solvotermal com o ligante ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico e nitrato de cério (III) hexahidratado, e investigaram a mistura desta MOF com óxido de grafeno (GO). Os ensaios eletroquímicos na reação de OER em meio alcalino e densidade de corrente de 10 mA cm⁻² mostraram que Ce-MOF apresentou desempenho inferior em relação ao composto GO@Ce-MOF, cujos valores expressam o quantitativo de 316 mV e 311 mV, respectivamente, em relação a inclinação de Tafel a diferença é mais significativa, com 96 mV dec⁻¹ para Ce-MOF e 68 mV dec⁻¹ para GO@Ce-MOF. Não obstante a calcinação a 500°C revelou sobrepotenciais de 309 e 287 mV para Ce-MOF-calcinada (CeO₂) e GO@Ce-MOF-calcinada, com inclinações de Tafel de 58 e 39 mV dec⁻¹, respectivamente. Os autores sugerem que a calcinação pode ter melhorado a atividade eletrocatalítica devido à

maior exposição dos sítios ativos [68].

Estudos como os de Malik e colaboradores são interessantes, pois fornecem novas ideias e perspectivas para explorar potencialidades de novos materiais eletrocatalisadores.

Embora as partículas de cério sejam mais frequentemente estudadas em combinações com óxidos, hidróxidos, MOFs de metais de transição e entre outros materiais, seu principal objetivo é conferir durabilidade, estabilidade e propriedades sinérgicas [48], [49], [69]. Entretanto, em muitos trabalhos presentes na literatura as MOFs são derivadas de metais de transição, e poucos estudos exploram o uso de CeO₂ puro derivado de estruturas metalorgânicas ou até mesmo o próprio uso de Ce-MOFs em processos eletrocatalíticos. Sendo assim, torna-se imprescindível compreender o comportamento das MOFs de cério em relação ao grande potencial de utilização dessas estruturas.

2.5 MOFs COMO ESTRATÉGIA PARA O MELHORAMENTO ELETROCATALÍTICO

Na literatura científica, é comum encontrar trabalhos que utilizam os termos polímeros de coordenação e MOFs (Metal-Organic Frameworks) de forma equivalente. No entanto, neste estudo, adotamos a recomendação da IUPAC publicada em 2013, que diferencia sutilmente essas classes de materiais [70]. De acordo com essa perspectiva, polímeros de coordenação são compostos de coordenação que podem ou não apresentar cristalinidade, com entidades de coordenação que podem se estender de maneira unidimensional (1D), bidimensional (2D) ou tridimensional (3D). Já as MOFs são polímeros de coordenação restritos à bidimensionalidade e tridimensionalidade, geralmente envolvendo ligantes orgânicos com alto potencial vazio, conferindo-lhes características notáveis de porosidade e área superficial.

As primeiras concepções acerca das MOFs foram feitas por volta de 1989, com os estudos iniciais de Robson e colaboradores, que propuseram uma nova classe de materiais com estruturas semelhantes a "andaimes" [71]. Desde então, diversos estudos têm sido empregados para explorar o potencial das MOFs em diferentes condições de síntese. Em 1999, Li et al. produziram a MOF-5, um material altamente poroso baseado em Zn²⁺ e ligantes BDC²⁻, com fórmula estrutural [Zn₄O(BDC)₃] [72].

Nos anos seguintes, diversas outras MOFs foram sintetizadas utilizando metais de transição do bloco d e outros ligantes orgânicos, como a ZIF-8 e ZIF-67, com fórmulas Zn(Hmin)₂ e Co(Hmin)₂, respectivamente [73].

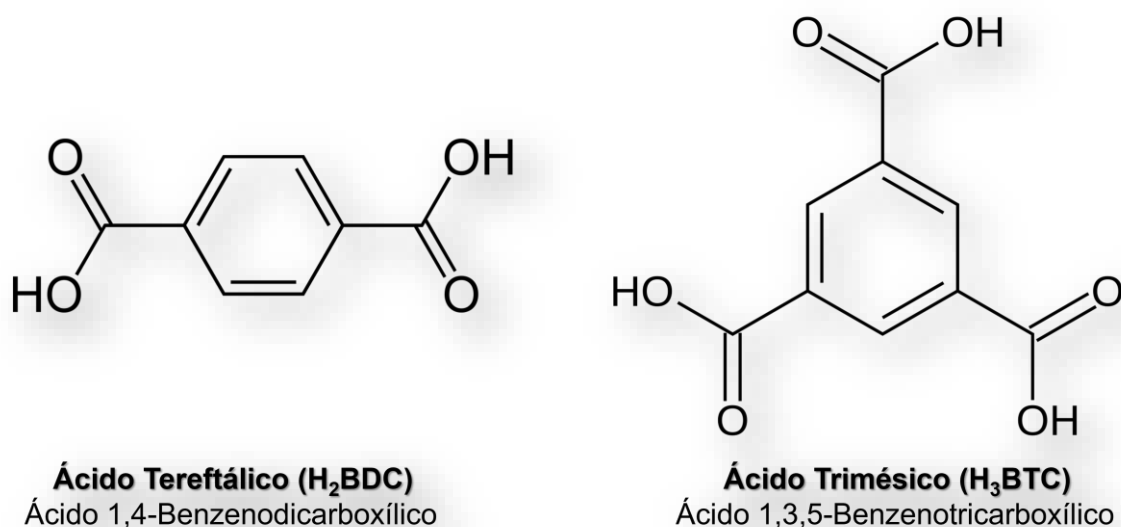
As MOFs têm despertado grande interesse na comunidade científica devido à vasta gama de aplicações derivadas de suas características únicas, como separação de gases, adsorção de gases, condutividade e liberação controlada de fármacos [74]. Isso se deve às suas propriedades distintivas de alta área superficial, estabilidade térmica e mecânica, além da facilidade de modulação da porosidade [73], [74], [75]. Ademais, os óxidos obtidos via pirólise dessas MOFs tendem a herdar suas características, ampliando a exploração deste campo nos ramos da fotocatalise, eletrocatalise, células combustíveis, baterias íon-lítio [19], [76].

MOFs baseadas em terras raras também têm sido amplamente exploradas na literatura, especialmente aquelas envolvendo íons Ln (III). Dentre as terras raras, as Ce(III)-MOFs merecem destaque, apresentando números de coordenação variáveis entre 6 e 12 [77]. Nos últimos anos, a pesquisa envolvendo Ce-MOFs cresceu rapidamente, impulsionada pelas reservas relativamente abundantes de sais de cério e pelas diversas aplicações potenciais em larga escala [76], [77].

Para produzir uma MOF, são necessários um ácido e uma base de Lewis. No caso das Ce-MOFs, o ácido é o metal Ce (III) ou Ce (IV), e a base é o ligante orgânico. As inúmeras possibilidades de utilização de ligantes orgânicos e condições sintéticas, como temperatura e pH, além dos métodos sintéticos que podem ser solvotermal, hidrotermal, micro-ondas, sonificação, precipitação em temperatura ambiente, entre outros, possibilitam a fabricação de diversas MOFs [78], [79]. A escolha do ligante e da rota sintética é fundamental para modular as propriedades intrínsecas das MOFs.

Nos últimos anos, os ligantes mais explorados na literatura para Ce-MOFs foram os ácidos tereftálico (H₂BDC) e trimésico (H₃BTC), ou ácido 1,4-benzenodicarboxílico e 1,3,5-benzenotricarboxílico, respectivamente [78]. Ambos os ácidos possuem grupos carboxila (-COOH) ligados ao anel aromático, diferindo na quantidade e nas posições destes grupos. O H₂BDC possui duas carboxilas em posições orto e para (1,4) do anel benzeno em relação ao grupo carboxila, enquanto o H₃BTC possui três grupos carboxila em posições meta (1,3,5). As estruturas químicas de ambos os ácidos são mostradas na Figura 2.4.

Figura 2.4 – Estrutura química dos ácidos H₂BDC (à esquerda) e H₃BTC (à direita).



Fonte: Autoria própria, 2024.

Quando desprotonados, esses ácidos tornam-se ligantes orgânicos potenciais, com posições valiosas do ponto de vista de ligação química. Diferentes ligantes podem gerar diferentes morfologias, resultando em variados graus de porosidade que podem ser explorados de forma seletiva de acordo com condições sintéticas e a aplicação final.

Liu e colaboradores sintetizaram uma MOF de cério a partir de Ce³⁺ e o ligante 1,3,5-BTC sob diversas condições experimentais [80]. O estudo avaliou o impacto de variáveis como tempo de reação, concentração, temperatura, quantidade de surfactante, tipo de solvente, reações estáticas e tratamento ultrassônico na morfologia da fase cristalina [CeBTC(H₂O)₆]. Observou-se transições significativas entre morfologias como flor, feixe de palha, trigo, canudo, pacote, ouriço e nanobastões. A diversidade morfológica observada abre novas possibilidades para explorar parâmetros sintéticos e aplicar morfologias específicas conforme a necessidade prática.

Considerando as discussões supracitadas, este trabalho propõe estudar os óxidos derivados de Ce-MOFs, avaliando o impacto dos ligantes H₂BDC e H₃BTC na morfologia final das micro/nanopartículas de óxido de cério (IV) geradas pela pirólise

das Ce-MOFs, assim como verificar a atividade eletrocatalítica na reação de evolução do oxigênio. Com base nos capítulos anteriores, acreditamos que as propriedades das MOFs melhoram as características das partículas de CeO₂, promovendo maior disponibilização de sítios ativos e área superficial, além de possibilitar a formação de vacâncias de oxigênio por meio dos pares Ce³⁺/Ce⁴⁺ [75], [77], [78], [79], [81], [82], [83].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS E REAGENTES EMPREGADOS NO PROCESSO DE SÍNTESE DAS MOFs

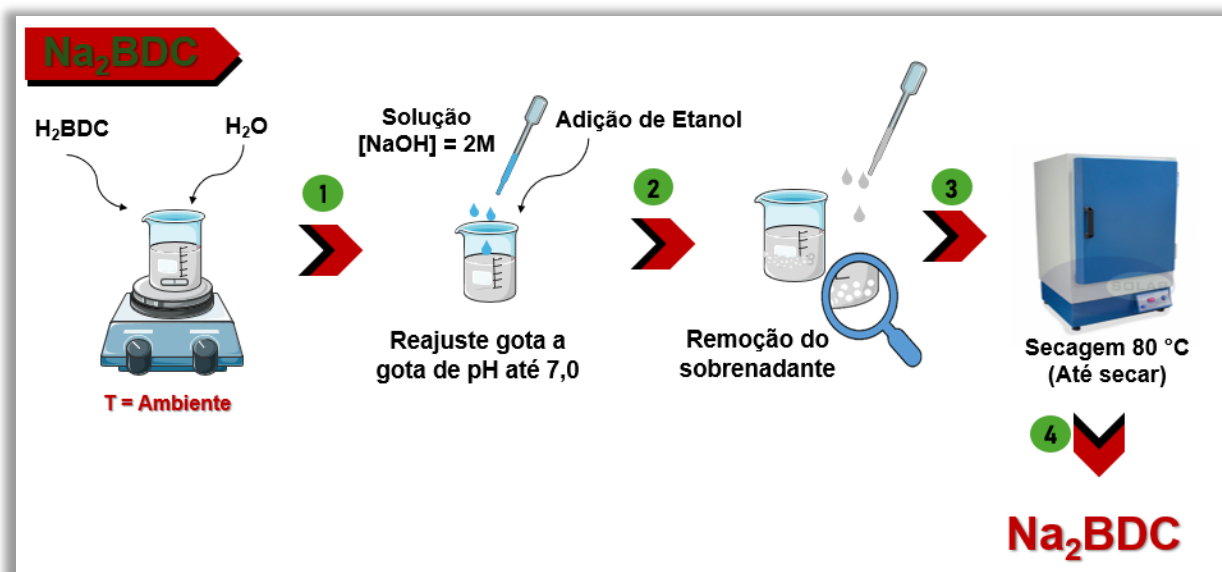
Na produção do material precursor Na₂BDC, foi utilizado o ácido 1,4-benzenodicarboxílico (ácido tereftálico, PTA, H₂BDC, 98%, Sigma-Aldrich), hidróxido de sódio (99%, Dinâmica Química), água deionizada (Milli-Q H₂O) e Etanol P.A (CH₃CH₃OH, 99%, Dinâmica Química). Já para as MOFs, preparadas via ultrassom (Geneng, modelo G-031S, com potência de 180W, frequência de 40 KHz), foram empregados os reagentes nitrato de cério (III) hexahidratado (Ce(NO₃)₃•6H₂O, 99%, Sigma-Aldrich), Na₂BDC (sintetizado na etapa anterior) ou ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (ácido trimésico, TMA, H₃BTC, 95%, Sigma Aldrich). Os reagentes empregados durante o processo de síntese foram consumidos sem prévia purificação. Nas etapas finais, uma centrífuga (Hitachi, Himac CT 4D) e uma estufa (SOLAB, modelo SL-100) de secagem foram utilizadas para Na₂BDC e para MOFs a fim de remover o excesso de água. Já a calcinação foi realizada em uma mufla com controle de temperatura eletrônico (NOVUS, N1200).

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 SÍNTESE DO PRECURSOR Na₂BDC

Em um primeiro momento, foi adicionado em um béquer 0,01 mol (1,66 g) de ácido 1,4-benzenodicarboxílico e 50 mL de água deionizada. Sob agitação magnética e temperatura de 60 °C, o pH da solução foi ajustado para aproximadamente 7,0 através do gotejamento de NaOH com concentração de 2 mol L⁻¹. Em seguida, a temperatura foi ajustada a 130 °C, até que o volume fosse reduzido para 1/3 do volume inicial. Imediatamente, a adição de 20 mL de etanol P.A resultou na precipitação de Na₂BDC na forma de suspensão esbranquiçada, que foi centrifugada a 3500 RPM durante 5 minutos. Após a remoção do sobrenadante, os cristais foram coletados e secos em estufa a 80 °C. O processo citado é apresentado no Esquema 1.

Esquema 1 – Procedimento de síntese para Na₂BDC, o precursor de BDC para preparo da MOF CeBDC.



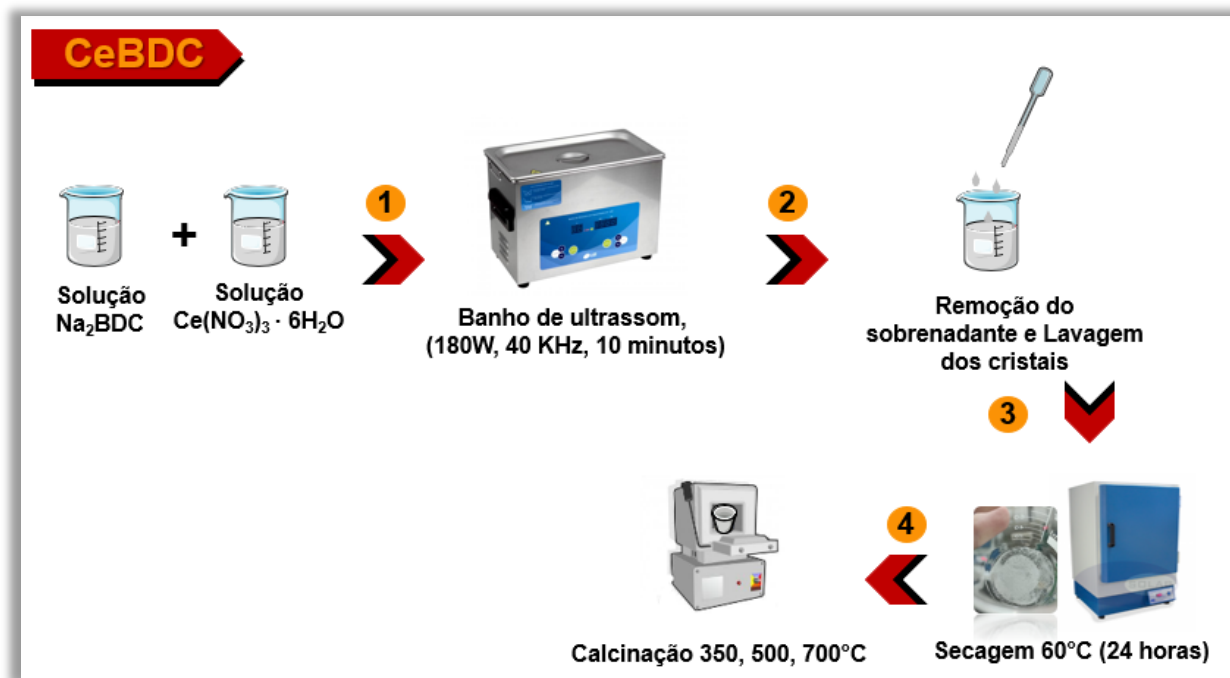
Fonte: Autoria própria, 2024.

3.2.2 SÍNTESE DA MOF CeBDC

A síntese da MOF de CeBDC se baseou em uma adaptação da rota sintética proposta no estudo idealizado por Calado e colaboradores durante a síntese de EuBDC (uma MOF isoestrutural) que utilizava a sal precursor de Na₂BDC e Eu(III) [84]. Assim, a MOF de cério em questão foi produzida através da precipitação direta em solução via ultrassom. Partindo da proporção molar 1:1 (Ce³⁺:BDC²⁻), foram solubilizados em um béquer 0,5 mmol (105 mg) de Na₂BDC em 15 mL de água deionizada. Em outro béquer foi preparada uma solução contendo 0,5 mmol (217 mg) de Ce(NO₃)₃·6H₂O e 50 mL de água de ionizada. As soluções dos béqueres foram misturas e imediatamente direcionadas ao ultrassom por 10 minutos. Após o período de operação, uma suspensão leitosa se formou. A suspensão foi mantida estável e sem perturbação por aproximadamente 30 minutos até que ocorresse a decantação do sólido. Posteriormente, o sobrenadante foi removido. Os sólidos foram então submetidos a duas lavagens com água deionizada, repetindo-se o processo de decantação e remoção do sobrenadante em cada ciclo de lavagem. Na etapa final do processo, os sólidos obtidos foram submetidos a secagem em uma estufa a uma temperatura de 60 °C por aproximadamente 24 horas. Ao final do experimento, foi

obtido um rendimento de 92,4%. Para uma compreensão mais clara, o procedimento de síntese é apresentado no Esquema 2.

Esquema 2 – Procedimento de síntese para MOF CeBDC via ultrassom.

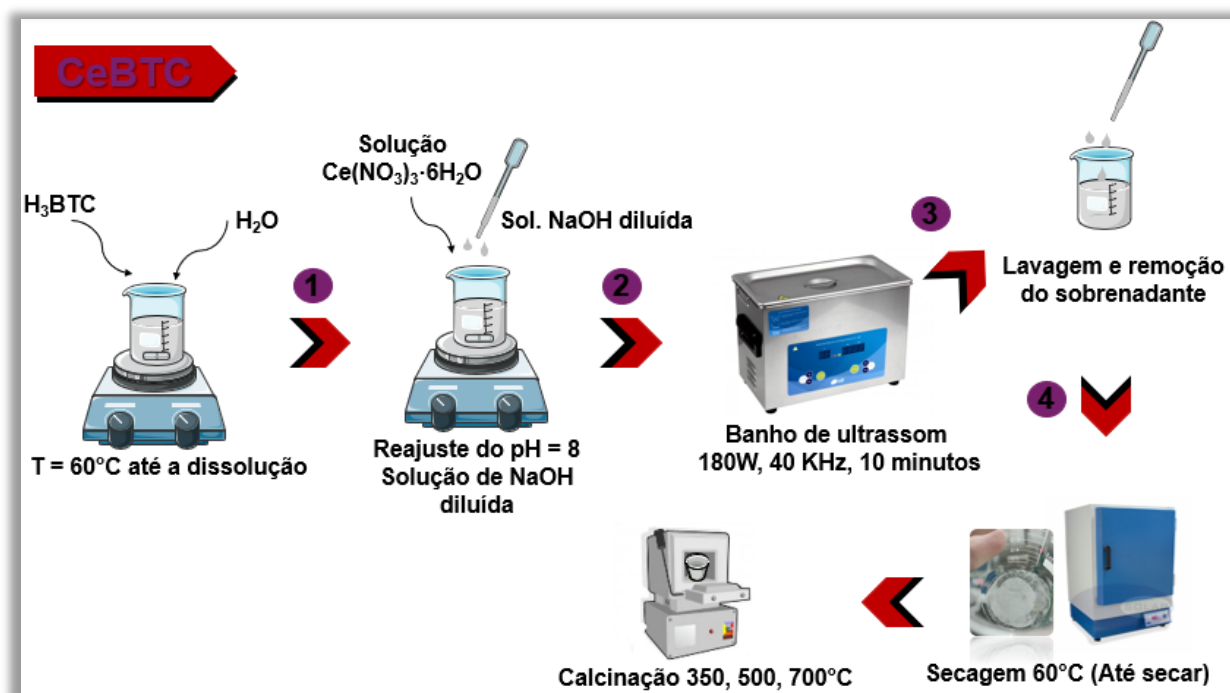


Fonte: Autoria própria, 2024.

3.2.3 SÍNTESE DA MOF DE CeBTC

A MOF CeBTC foi preparada de maneira semelhante à CeBDC. Foi utilizado as mesmas proporções molares de 1:1 (Ce³⁺:BTC), com 0,5 mmol Ce³⁺:BTC. Em um béquer, 15 mL de água deionizada foram aquecidos a 60°C acrescido de 105 mg de H₃BTC, e mantidos sob agitação magnética. Após a completa dissolução, o aquecimento foi desligado e a agitação mantida. Após o resfriamento para a temperatura abaixo de 30 °C, o pH da solução foi reajustado para 8,0 através de gotejamento por uma solução de NaOH diluída. O béquer contendo a solução de ligante BTC³⁻ foi despejado no béquer contendo 219 mg de Ce(NO₃)₃·6H₂O, e imediatamente colocado em banho de ultrassom, por 10 minutos. Após este tempo, uma suspensão leitosa foi obtida. O procedimento de coleta dos sólidos foram os mesmos precedidos na síntese da MOF de CeBDC. A esquematização a seguir (Esquema 3) sugere a rota sintética realizada.

Esquema 3 – Procedimento de síntese para MOF CeBTC via ultrassom.



Fonte: Autoria própria, 2024.

3.2.4 OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE CÉRIO (IV) DERIVADO DE CeBDC E CeBTC

As MOFs de CeBDC e CeBTC foram submetidos a tratamento térmico em mufla a 350, 500 e 700 °C, por um período de 2 horas, em atmosfera de ar, com o propósito de produzir nanopartículas de CeO₂. Os óxidos resultantes foram denominados D3, D5 e D7, para designar o CeO₂ derivado de CeBDC nas temperaturas de 350, 500 e 700 °C, respectivamente. Por outro lado, as nanopartículas de CeO₂ provenientes do CeBTC foram denominadas T3, T5 e T7, correspondendo às temperaturas de 350, 500 e 700 °C, respectivamente. Após o processo de calcinação, os pós de coloração ligeiramente amarelada foram coletados e submetidos a análises estruturais, morfológicas e eletroquímicas.

3.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, QUÍMICA E MORFOLÓGICA

3.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Todos os compostos sintetizados neste estudo foram submetidos à análise de difração de raios-X (DRX) no Núcleo de Pesquisa e Extensão Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LaCoM), situado no Departamento de Química, da Universidade Federal da Paraíba. O instrumento empregado na análise consistiu em um difratômetro da marca Shimadzu, de modelo XRD-6000. A potência utilizada foi de 2kVA, operando a uma voltagem de 30 kV e uma corrente de 30 mA. A difração de raios-X foi realizada utilizando radiação K α Cu ($\lambda = 1,54^\circ$), com uma taxa de varredura de 2θ e um passo de $0,05^\circ \text{ min}^{-1}$, enquanto a velocidade de varredura foi de 2° s^{-1} . Os refinamentos Rietveld foram conduzidos por meio do software TOPAS V4, utilizando amostras de pó de óxido de cério e o padrão ICSD n° 61595. Este procedimento empregou os parâmetros estruturais cristalinos e os fatores de concordância necessários para realizar os refinamentos com precisão.

3.3.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X

Os óxidos derivados de CeO₂, denominados como D3, D7, T3 e T7, foram submetidos à análise por espectrofotometria de raios-X (XPS), utilizando o espectrômetro Scienta-Omicron ESCA+, que se caracteriza pela presença de um monocromador, uma fonte de raios-X baseada em K α Al (com energia de fóton $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$), acompanhado por um analisador hemisférico de alto desempenho (modelo EAC-2000) e uma fonte de elétrons de baixa energia, utilizada com o intuito de atenuar os efeitos de carregamento superficial em materiais isolantes.

3.3.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os dados gerados pelo espectro de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) foram obtidos através do emprego do instrumento Shimadzu, modelo IR PRESTIGE-21, no laboratório LaCoM. Para investigação das amostras, inicialmente preparou-se as pastilhas utilizando uma mistura de 1 mg da amostra com 100 mg de brometo de potássio (KBr) em almofariz de ágata. Após homogeneização, a mistura foi submetida à prensagem em

prensa hidráulica, sob pressão de 80 kN/mm². Nos espectros foram realizadas 20 acumulações. Os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹.

3.3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise da estabilidade térmica das estruturas metalorgânicas (MOFs) foi conduzida mediante emprego de técnica termogravimétrica, utilizando um analisador termogravimétrico Shimadzu, modelo TGA60/60H, munido de um suporte de amostra confeccionado em alumina. O experimento foi conduzido sob um fluxo controlado de ar sintético a uma taxa de 50 mL min⁻¹, enquanto a temperatura foi elevada de forma gradual a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, abrangendo a faixa de temperatura de ambiente até o limite de 1000 °C.

3.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A caracterização por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada com o objetivo de avaliar as características morfológicas das MOFs e dos óxidos derivados desses precursores. Para tal, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo Vega, originário da República Tcheca. As amostras foram analisadas com magnificações variando de 500 a 20.000x, conforme as características e limitações específicas de cada uma, enquanto a energia utilizada variou entre 5 e 10 keV, também de acordo com o perfil característico de cada amostra. A análise foi realizada no Laboratório LAMAB, localizado no Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba (CT/UFPB).

3.3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO

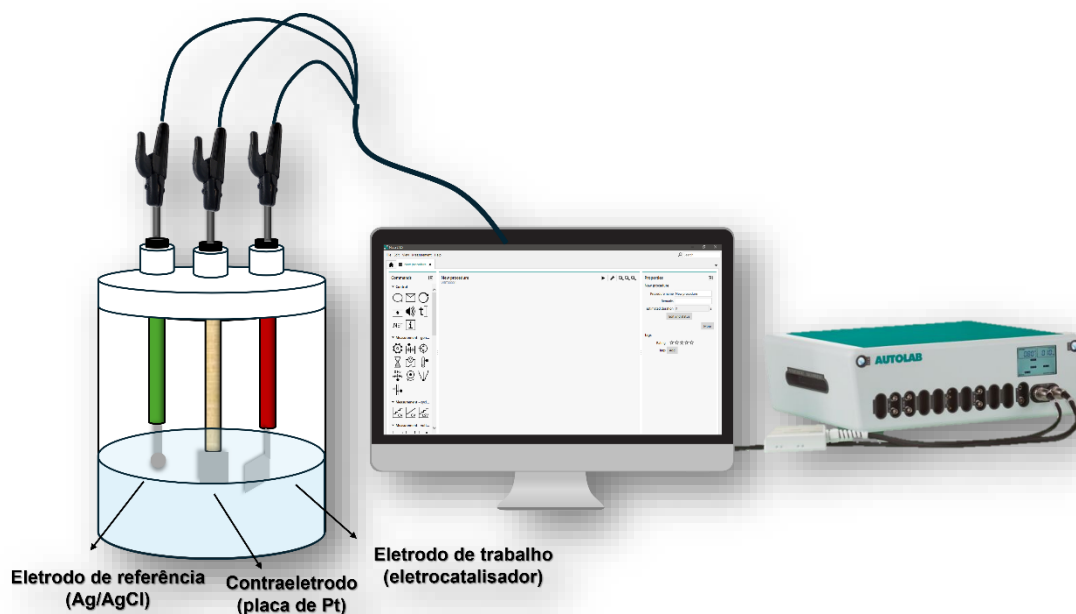
As imagens de alta resolução foram obtidos por meio do emprego da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), esta técnica objetivou a compreensão mais detalhada das partículas de CeO₂ calcinadas em diferentes temperaturas e proveniente de diferentes MOFs. Nesse sentido, foi empregado um microscópio da marca Jeol, cujo modelo é o JEM-2100, de origem Tóquio, Japão. O feixe eletrônico utilizado é composto por filamento de hexaborato de lantânio (LaB₆), com tensão de 200 e 100 kV, com resolução em 200 kV: 2,5 Å. A câmera utilizada constitui o modelo

ORIOUS™ SC 1000 CCD, da marca Gatan, cujo software onde as imagens foram processadas é o DigitalMicrograph. Adicionalmente o equipamento conta com um detector de espectroscopia de energia dispersiva da Thermo Scientific, modelo NSS Spectral Imaging. A análise foi realizada no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMiC), da Universidade Federal de Goiás (UFG). Para estimar o tamanho médio das partículas foi utilizado o *software* de processamento e análise de imagens em java: ImageJ. Foi utilizada uma taxa de 50 medições por amostra analisada.

3.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

As medições eletroquímicas foram desempenhadas no laboratório do Grupo de Estudos Avançados em Química Analítica (GEAQA), na UFPB. O instrumento utilizado foi um potenciostato/galvonostato da marca Metrohm Autolab, de modelo PGSTAT302 e módulo de impedância FRA32M. Todas as medições foram feitas em temperatura ambiente, utilizando a solução de KOH 1 mol L⁻¹ como eletrólito. Para a condução da análise, utilizou-se de um sistema composto por três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho as amostras de óxido de cério calcinadas, o eletrodo de referência composto por Ag|AgCl (KCl 3M) e como contraeletrodo um fio ou placa de platina. A Figura 3.1, mostrada a seguir ilustra esquematicamente a célula eletroquímica utilizada nas medições.

Figura 3.1 – Ilustração esquemática da célula eletroquímica utilizada acoplada a um potenciostato/galvonostato Metrohm Autolab.



Fonte: Autoria própria, 2024.

3.4.1 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS

Na elaboração dos eletrodos de trabalho, utilizaram-se espumas de níquel comercial (com teor de níquel de 98,8%, porosidade $\geq 95\%$, e área geométrica de 1,0 cm²), as quais foram submetidas a um processo de tratamento por imersão em uma solução concentrada de ácido clorídrico (HCl) sob ultrassom, por um período de 10 minutos. Posteriormente, foram submetidas a um processo de lavagem com acetona e água deionizada, durante 10 minutos cada, respectivamente. As espumas tratadas foram então secas à temperatura ambiente até a completa evaporação dos solventes utilizados no tratamento, sendo posteriormente reservadas para a preparação subsequente dos eletrodos.

A confecção dos eletrodos de trabalho teve início com a mistura de aproximadamente 5 mg de óxido de cério, 500 μ L de isopropanol e 50 μ L de Nafion. Após a obtenção de uma suspensão homogênea, esta foi submetida a um processo de homogeneização adicional por ultrassom, durante 10 minutos. A suspensão homogeneizada resultante constituiu a tinta eletrocatalítica, a qual foi aplicada sobre

as espumas de níquel tratada e posteriormente seca por um período de 5 horas à temperatura ambiente.

3.4.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA

As medições conduzidas por meio da técnica de voltametria cíclica (*Cyclic Voltammetry*, CV), foram realizadas para determinação da capacitância da dupla camada elétrica (C_{DL}). Uma vez obtidos os valores da C_{DL} , torna-se viável a estimativa da área eletroquimicamente ativa do material eletrocatalítico em questão. A taxa de varredura utilizada foi de 10 a 100 mV s⁻¹. Importante ressaltar que todas as medições de CV foram realizadas em uma região não faradaica.

3.4.2.1 ÁREA ELETROQUIMICAMENTE ATIVA

A determinação da área eletroquimicamente ativa (*Electrochemically Active Surface Area*, ECSA) foi conduzida com base em medições de voltametria cíclica, seguidas pela ajustagem da curva gerada pelos picos anódicos para a obtenção da capacitância de dupla camada (C_{DL}). Neste procedimento, adotou-se uma capacitância específica (C_s) de 0,04 mF cm⁻², valor que representa a média da capacitância específica apresentada por eletrocatalisadores heterogêneos em meio básico para a OER [85]. A expressão matemática (Equação 3.2) empregada para estimar os valores de ECSA é apresentada a seguir:

$$ECSA = \frac{C_{DL}}{C_s} \quad (Eq. 3.2)$$

onde C_{DL} representa a capacitância de dupla camada, expressa em mF, e C_s a capacitância específica, expressa em mF cm⁻².

3.4.3 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR

A análise da polarização anódica foi conduzida através da técnica de voltametria de varredura linear (Linear Sweep Voltammetry, LSV). Antecedendo as medições de LSV, procedeu-se com 20 ciclos de voltametria cíclica, utilizando uma taxa de varredura de 100 mV s⁻¹ na faixa de potencial de 0 a 0,5 V em relação ao eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl (sat), KCl 3 mol L⁻¹), com o propósito de ativar o catalisador. As leituras posteriores foram realizadas com uma taxa de varredura de 5 mV s⁻¹, abrangendo a faixa de potencial de 0,2 a 1,6 V em relação ao eletrodo de Ag/AgCl. Os potenciais obtidos foram corrigidos pela resistência do eletrólito a fim de compensar a queda ôhmica (*i*RS) gerada durante o processo de OER. Para obtenção da resistência do eletrólito, foi realizada uma medida preliminar de espectroscopia de impedância eletroquímica. Por fim, os potenciais medidos foram convertidos para o potencial em relação ao Eletrodo de Hidrogênio Reversível (RHE), utilizando-se a equação de Nernst (Equação 3.3), conforme expressa a seguir.

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,059 pH + 0,1976 \quad (Eq. 3.3)$$

A inclusão do fator de pH na equação proposta deriva diretamente das características da solução utilizada durante o processo de OER, com um pH de 13,6, resultante da solução de KOH a uma concentração de 1,0 mol L⁻¹.

Tendo em vista o valor da conversão, torna-se viável calcular o sobrepotencial associado à OER mediante a seguinte expressão, Equação 3.4:

$$\eta = E_{RHE} - 1,23 V \quad (Eq. 3.4)$$

onde η é o sobrepotencial estimado em V.

Além disso, também é possível estimar a inclinação de Tafel, para fins de estudo sobre o comportamento cinético do material eletrocatalisador (Equação 3.5).

$$\eta = a + b \log(j) \quad (Eq. 3.5)$$

sendo η o sobrepotencial, a um valor constante enquanto b representa a inclinação de Tafel (em mV dec⁻¹), e pode ser estimado por como $\log(j)$ vs η .

3.4.5 CRONOPOTENCIOMETRIA

Com a finalidade de investigar a estabilidade dos eletrocatalisadores mediante a variação de potencial em função do tempo, procedeu-se às medições de cronopotenciometria (CP) [11], [86]. Durante esses ensaios, empregou-se uma densidade de corrente constante de 10 mA cm⁻² ao longo de um período de estudo total de 24 horas, em uma solução alcalina de KOH com concentração de 1,0 mol L⁻¹, em temperatura ambiente e sem agitação do sistema.

3.4.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Com o propósito de investigar os fenômenos cinéticos e o mecanismo catalítico subjacente, bem como compreender as diversas etapas de interação eletroquímica durante o processo de evolução do oxigênio, foi empregada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS). Esta abordagem foi aplicada no contexto de um eletrodo de trabalho confeccionado com óxido de cério, sujeito a medidas em potenciais de 1,3; 1,5 e 1,6 V, representando, respectivamente, estágios prévios, durante e pós-reação de evolução do oxigênio (OER).

O experimento foi conduzido em uma faixa de frequência variando de 0,01 Hz a 10 kHz, com uma amplitude de tensão de 10 mV. Os dados provenientes da espectroscopia de impedância eletroquímica foram processados utilizando o software Z-View®, versão 2, empregando-se um modelo de circuito equivalente que se assemelha ao circuito de Randles ($R_s(R_{CT}Q_{CPE})$) [87], [88].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

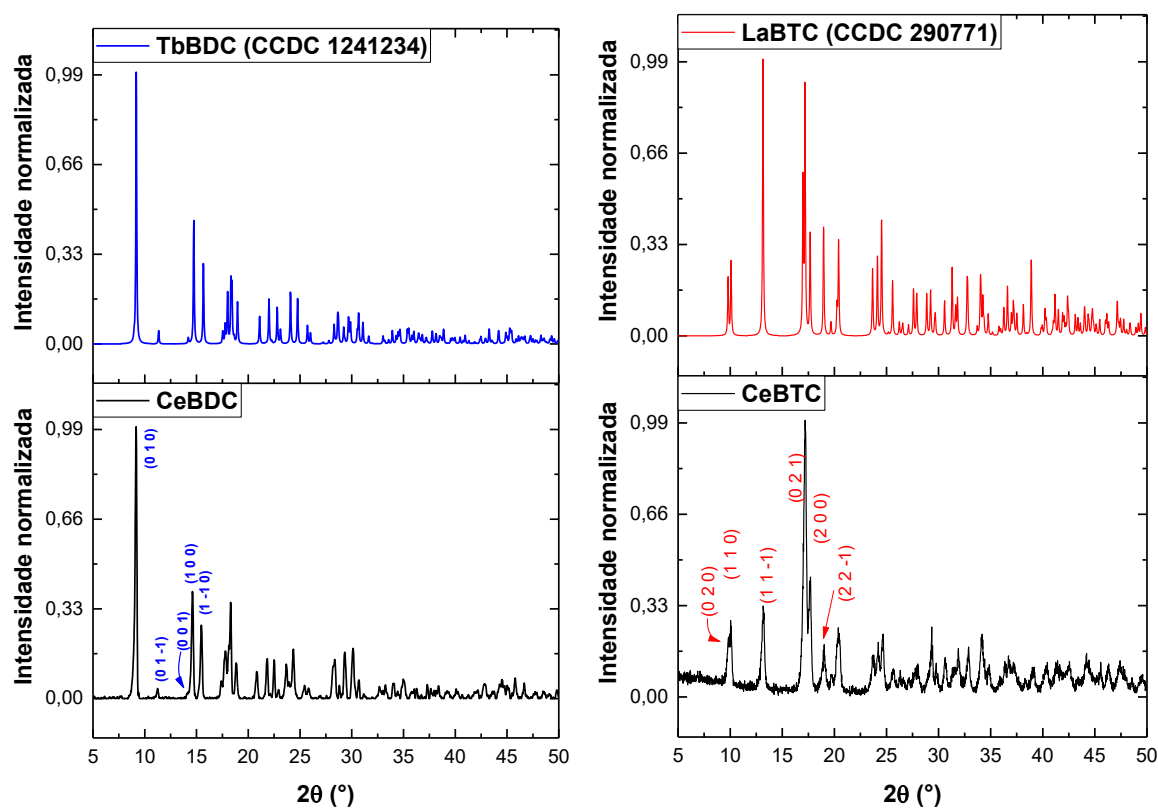
4.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 4.1, apresentada a seguir, ilustra os difratogramas das MOFs de Cério, sintetizadas por meio de ultrassom. Ambas as MOFs (CeBDC e CeBTC) exibem um sistema cristalino semelhante aos observados em materiais previamente reportados na literatura, como o TbBDC (QACTUJ, CCDC 1241234) [89] e LaBTC (KEBSOA, CCDC 290771) [90]. Essa semelhança é mais evidente em baixos ângulos, onde os picos das MOFs sintetizadas coincidem com as posições dos picos das referências cristalográficas, obtidas a partir do *Crystallographic Information File* (CIF). Esse alinhamento de posição tende a se desordenar à medida que se avança para ângulos maiores. Acreditamos que esse comportamento seja devido a defeitos estruturais gerados por diferenças intrínsecas à utilização do Cério, resultantes de seu raio iônico e quantidade de elétrons [91].

A tabela de dados, mostrado no apêndice A, traz uma comparação das posições dos picos indexados em até 30°, entre as referências cristalográficas e os materiais obtidos experimentalmente nesse estudo.

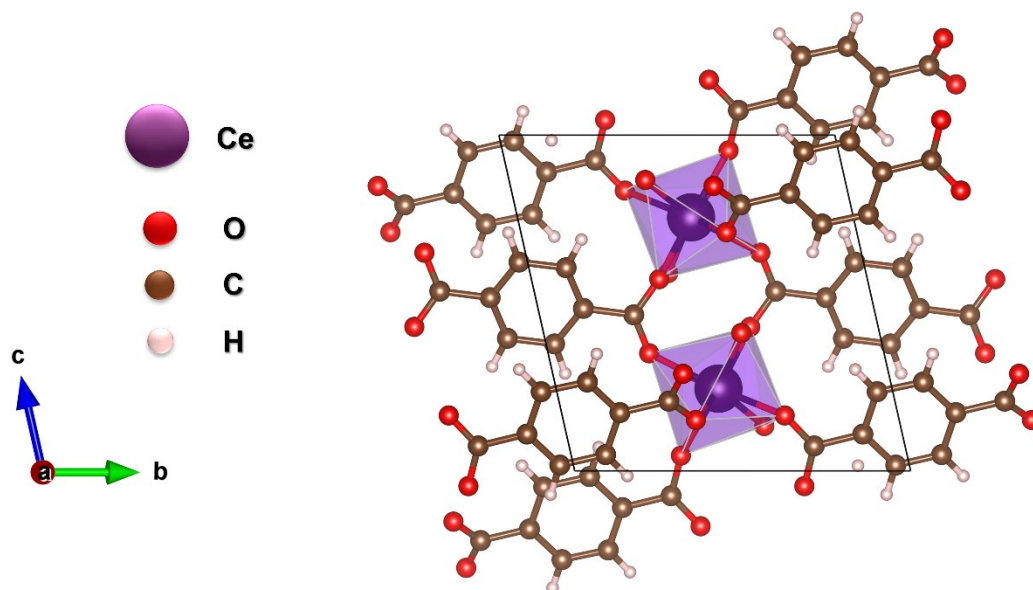
Assim, a MOF CeBDC, descrita pela fórmula estrutural [Ce₂(BDC)₃(H₂O)₄]_n, apresenta-se como uma estrutura triclinica, com grupo espacial P-1. Por sua vez, a MOF CeBTC, descrita pela fórmula [CeBTC(H₂O)₆]_n, apresenta um sistema monoclinico, com grupo espacial Cc. Para fins de visualização, a Figura 4.2 e 4.3, simulam uma estrutura química de CeBDC e CeBTC.

Figura 4.1 – Difratogramas de CeBDC e CeBTC em comparação com suas referências cristalográficas TbBDC (CCDC 1241234) e LaBTC (CCDC 290771).



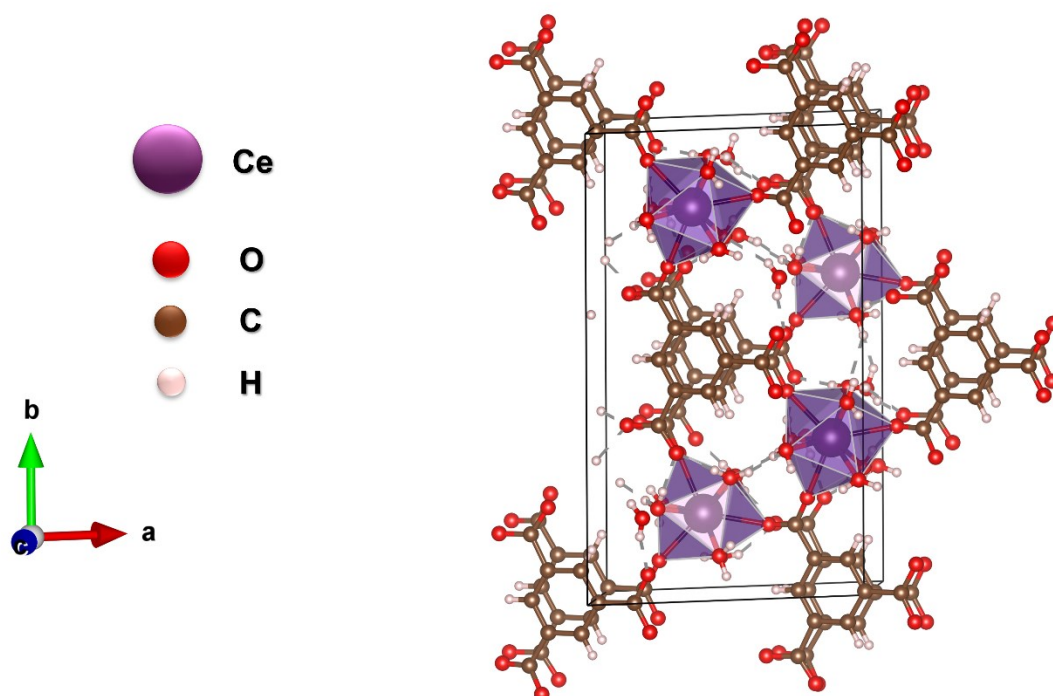
Fonte: Autoria própria, 2024.

Figura 4.2 – Estrutura cristalina para $\text{Ce}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ com base na MOF de TbBDC.



Fonte: Adaptado do CIF (CCDC 1241234) [89].

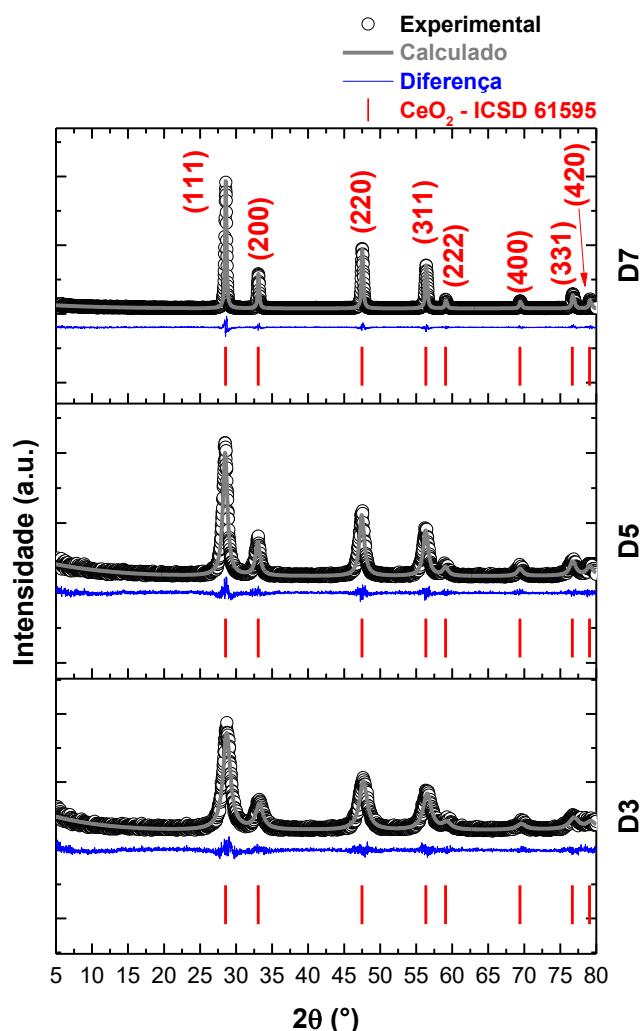
Figura 4.3 – Estrutura cristalina para $\text{CeBTC}(\text{H}_2\text{O})_6$ com base na MOF de LaBTC.



Fonte: Adaptado do CIF (CCDC 290771) [90].

O óxido de cério (CeO₂) derivado dessas MOFs também foram avaliados por difração de raios X. A Figura 4.4 apresenta o ajuste de refinamento Rietveld obtido para as amostras D3, D5 e D7, a partir da calcinação da MOF CeBDC nas temperaturas de 350, 500 e 700°C, respectivamente. A Figura 4.5 exibe os dados das amostras T3, T5 e T7, originárias da CeBTC, submetidas às mesmas temperaturas mencionadas. Ambos os padrões de raios X foram indexados com base na referência cristalográfica do CeO₂ cúbico tipo fluorita (ICSD 61595), pertencente ao grupo espacial Fm-3m.

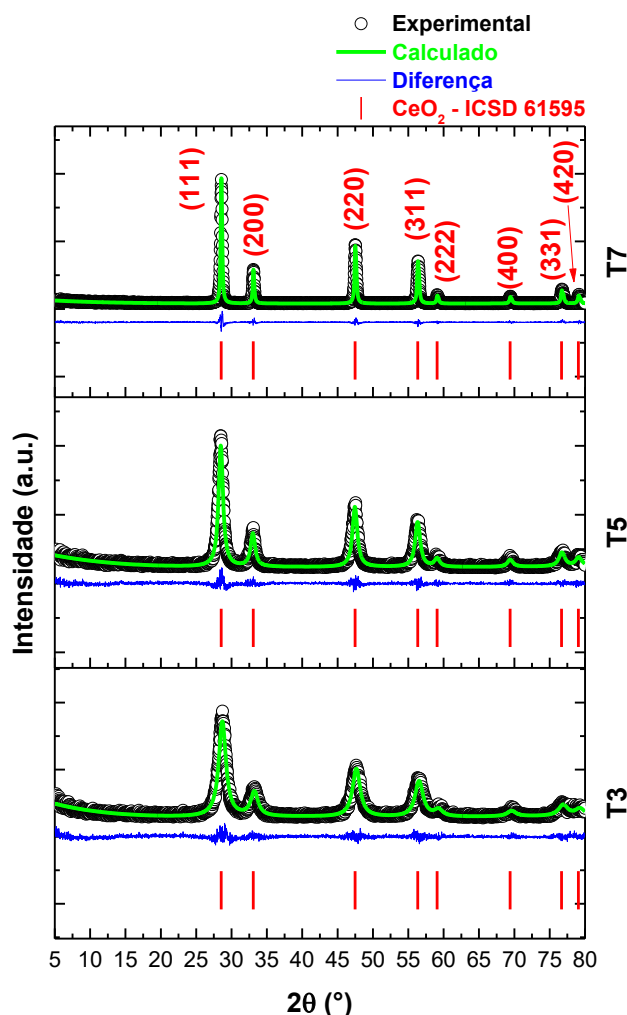
Figura 4.4 – Padrão de raios-X e refinamento Rietveld para o conjunto de amostras D3, D5 e D7 indexados com a referência cristalográfica ICSD 61595.



Fonte: Autoria própria, 2024.

Embora apresentem o mesmo sistema cristalino e tenham sido submetidas ao mesmo tratamento térmico, os difratogramas dos conjuntos de amostras D e T (apêndice B) mostram diferenças notáveis na intensidade dos picos de difração. Especificamente, a comparação direta entre os conjuntos revela que D3 possui maior intensidade que T3, D5 maior que T5, e D7 maior que T7. Notavelmente, a diferença de intensidade entre D7 e T7 no plano (1 1 1) é de aproximadamente 81%, podendo este efeito estar atribuído a características intrínsecas da utilização de cada MOF como material de sacrifício para a formação das partículas de CeO₂.

Figura 4.5 – Padrão de raios-X e refinamento Rietveld para o conjunto de amostras T3, T5 e T7 indexados com a referência cristalográfica ICSD 61595.



Fonte: Autoria própria, 2024.

O tamanho de cristalito médio das partículas foi estimado através de Refinamento Rietveld dos difratogramas das amostras D e T, utilizando a mesma sequência de etapas para todos os refinamentos. Os valores de concordância representados pelo χ^2 , descrevem a soma dos desvios quadrados entre os valores observados experimentalmente (R_{EXP}) e os valores calculados (R_{WP}), valores próximos a 1,0 indicam um bom ajuste entre o modelo teórico e os dados reais. As Tabelas 4.1 e 4.2, sumarizam os resultados dos refinamentos.

Tabela 4.1 – Refinamento Rietveld para D3, D5 e D7, utilizando a referência cristalográfica ICSD 61595.

Amostra	CeO ₂ – ICSD 61595		Fatores de concordância		
	Tamanho (nm)	a (Å)	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	χ^2
CeO ₂ – ICSD 61595	---	5.41	---	---	---
D3 – 350 ° C	7.6	5.41	10.59	9.93	1.07
D5 – 500 ° C	12.4	5.41	11.42	9.88	1.16
D7 – 700 ° C	47.5	5.41	10.71	9.94	1.08

Fonte: Autoria própria, 2024.

Os dados expostos nas tabelas, para ambos os conjuntos de amostras, revelam que o aumento de temperatura contribui significativamente para o aumento de tamanho do cristalito [92], [93].

Tabela 4.2 – Refinamento Rietveld para T3, T5 e T7, utilizando a referência cristalográfica ICSD 61595.

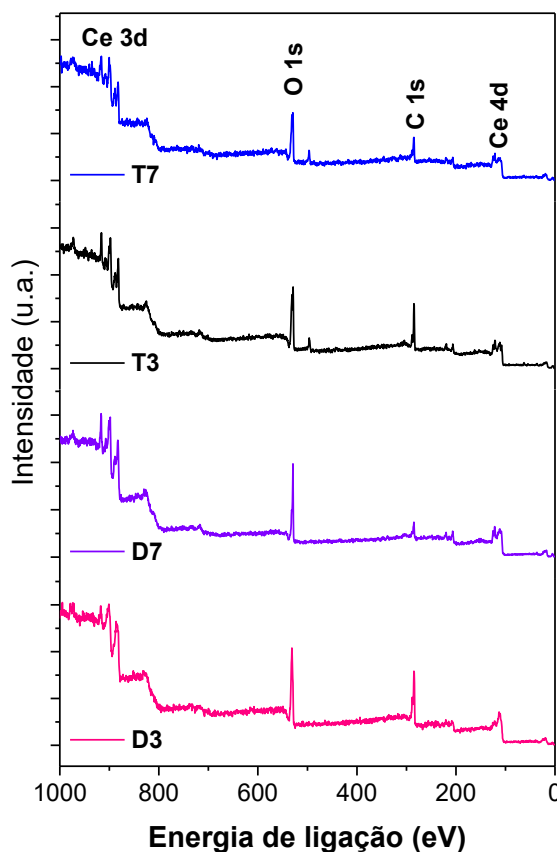
Amostra	CeO ₂ – ICSD 61595		Fatores de concordância		
	Tamanho (nm)	a (Å)	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	χ^2
CeO ₂ – ICSD 61595	---	5.41	---	---	---
T3 – 350° C	7.8	5.41	8.31	13.8	0.60
T5 – 500° C	15.9	5.41	9.10	13.77	0.66
T7 – 700° C	87.8	5.40	7.79	14.27	0.55

Fonte: Autoria própria, 2024.

4.1.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X

Através da deconvolução do espectro de varredura geral (*survey*) (Figura 4.6) foi estimado as quantidades relativas dos elementos presentes na superfície de D3, D7, T3 e T7, conforme apresentam-se resumidas na Tabela 4.3.

Figura 4.6 – Espectro de XPS *survey* para as amostras D3, D7, T3 e T7.



Fonte: Autoria própria, 2024.

Observa-se uma elevada quantidade de carbono nos óxidos obtidos em baixas temperaturas, com uma presença particularmente mais acentuada no óxido derivado de CeBDC. Com o aumento da temperatura de calcinação, verifica-se uma diminuição significativa da quantidade de carbono em D7 e T7. A presença de carbono sugere que alguns grupos orgânicos, provenientes dos ligantes orgânicos, não se decompuseram completamente; entretanto, à medida que a temperatura de calcinação aumenta, a degradação desses grupos ocorre de forma mais efetiva.

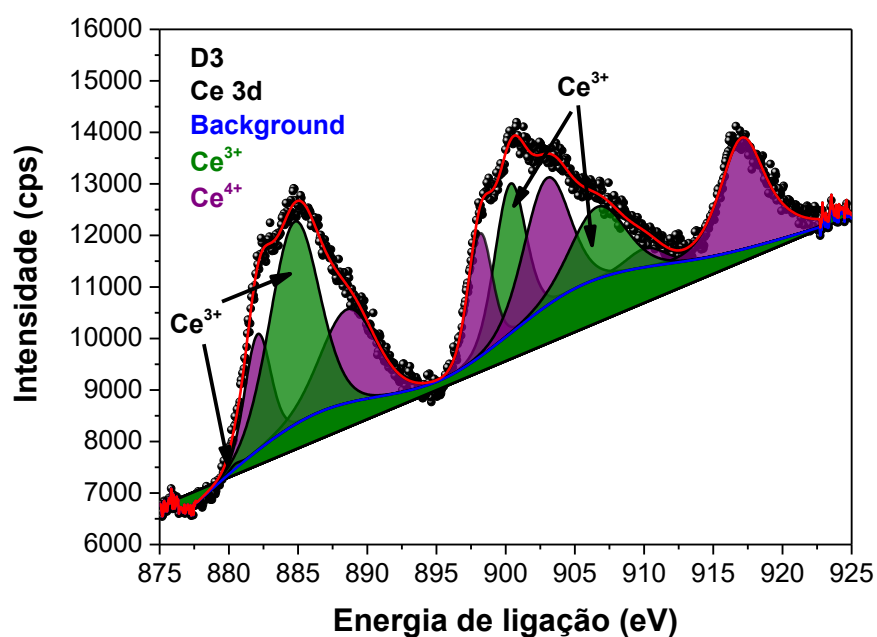
Tabela 4.3 – Quantidades relativas dos elementos presentes na superfície das amostras (% em átomos).

Composição Elementar	Amostras			
	D3	D7	T3	T7
Ce	15,4	34,1	18,9	27,0
O	28,2	39,4	33,3	39,5
C	53,4	26,5	47,7	33,5

Fonte: Autoria própria, 2024

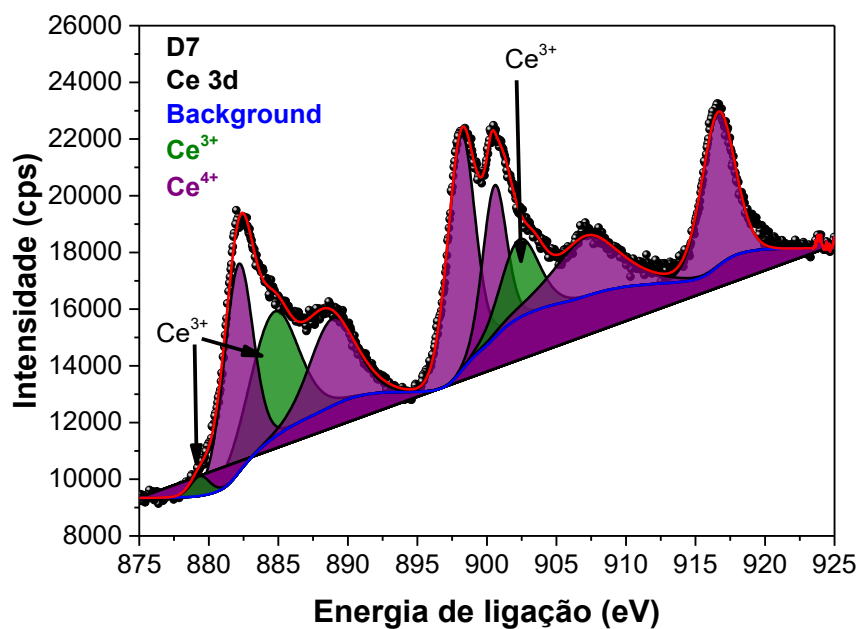
Em relação à quantidade de oxigênio, observa-se um aumento de D3 para D7, enquanto de T3 para T7, a concentração de oxigênio aumenta de forma branda. O aumento da quantidade de oxigênio em D7 pode indicar uma maior conversão de Ce³⁺ para Ce⁴⁺, o que resulta em uma diminuição da quantidade de vacâncias, devido à formação de uma estrutura cristalina mais organizada pela presença de Ce⁴⁺. Por outro lado, a variação mais suave na quantidade de oxigênio de T3 para T7 pode indicar uma estabilização ou mesmo uma diminuição pequena nas quantidades de Ce³⁺ na estrutura cristalina.

Figura 4.7 – Espectro de emissão de linha de XPS do Ce3d para amostra D3.



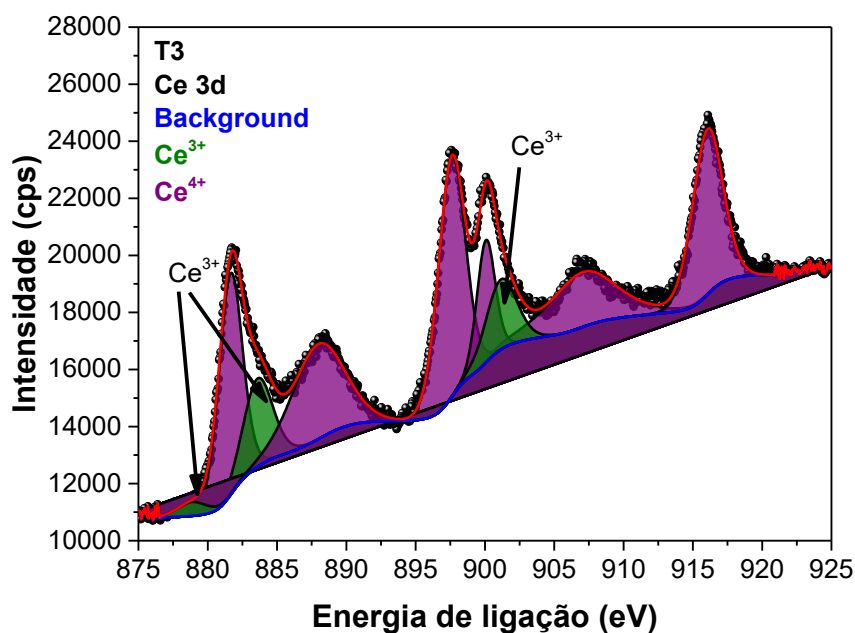
Fonte: Autoria própria, 2024.

Figura 4.8 – Espectro de emissão de linha de XPS do Ce3d para amostra D7.



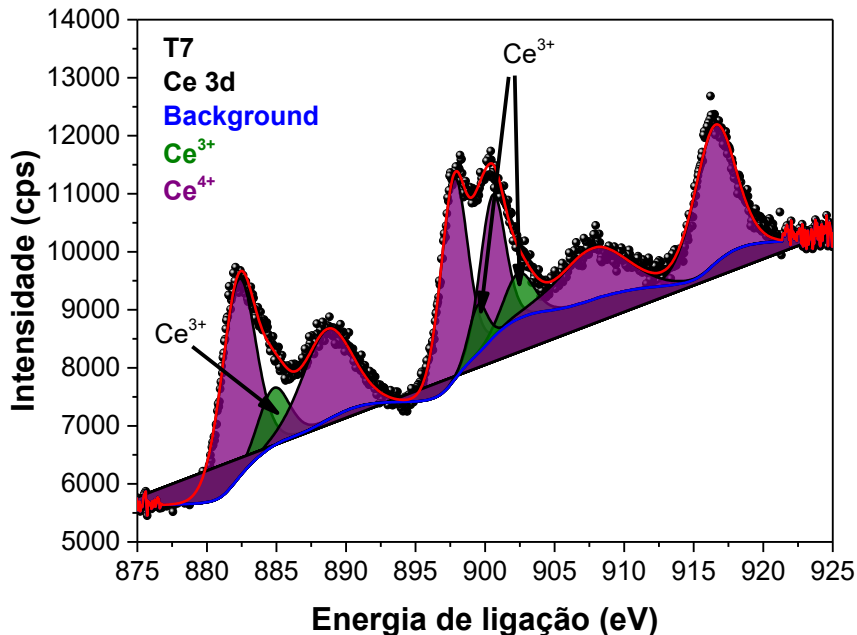
Fonte: Autoria própria, 2024.

Figura 4.9 – Espectro de emissão de linha de XPS do Ce3d para amostra T3.



Fonte: Autoria própria, 2024.

Figura 4.10 – Espectro de emissão de linha de XPS do Ce3d para amostra T7.



Fonte: Autoria própria, 2024.

De forma corroborativa, a deconvolução dos parâmetros de alta resolução para os espectros de emissão de linhas do XPS para Ce3d (espectros ilustrados pelas Figura 4.7 – 4.10) estão disponíveis no Apêndice C. Os dados de percentagem atômica revelam uma diminuição de Ce³⁺ de 43,4% em D3 para 22,1% em D7, o que acarreta a diminuição da concentração de vacâncias. De maneira similar, as amostras T3 e T7 apresentam o mesmo comportamento, demonstrando diminuição da porcentagem de Ce³⁺ de 14,8% para 12,6%. De outro ponto de vista, o aumento de temperatura promove oxidação das espécies de cério, evidenciados pelos aumentos na %Ce⁴⁺. Para uma melhor visualização dos dados, a Tabela 4.4 traz um resumo dos valores citados.

Tabela 4.4 – Percentagens atômicas obtidas dos parâmetros de deconvolução para XPS de alta resolução para Ce3d e O1s das amostras D3, D7, T3 e T7 e concentração relativa de espécies Ce³⁺, Ce⁴⁺, V_O, O_{estrutural} e OH.

Espécie	D3	D7	T3	T7
	(% átomos)			
Ce ³⁺	43.4	22.1	14.8	12.6
Ce ⁴⁺	56.6	77.9	85.2	87.4
V _O	45,3	24,5	33,4	32,5
O _{estrutural}	15,4	44,1	32,9	30,0
OH	39,3	31,4	33,6	37,5

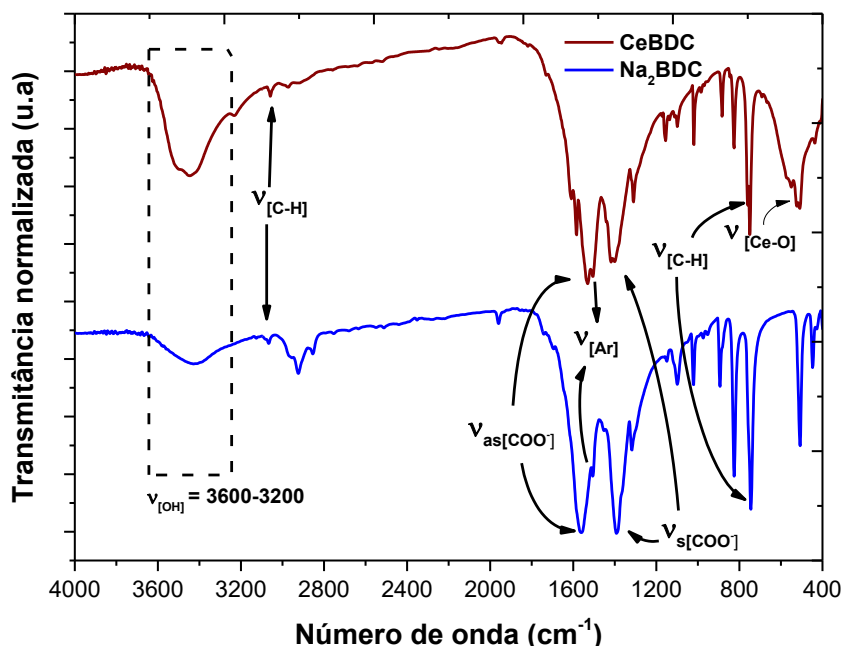
Fonte: Autoria própria, 2024.

A deconvolução do espectro para O1s (Apêndice D) validam as analogias apresentadas anteriormente para as espécies de cério em detrimento das vacâncias de oxigênio. Cujos valores também encontram-se expressos na Tabela 4.5. Demais espectros para carbono C1s encontram-se disponíveis no Apêndice E, e reiteram a premissa da presença de grupos orgânicos residuais presentes nos materiais.

4.1.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho ou FTIR foram obtidos na região de 4000 a 400 cm⁻¹ (Figura 4.11). A banda larga que compreende a região entre 3600 a 3200 cm⁻¹ (região demarcada no gráfico) está atrelada ao estiramento do grupo V[-OH] proveniente das moléculas coordenadas ao centro metálico de CeBDC, de fórmula estrutural [Ce₂(BDC)₃(H₂O)₄]_n. Na região entre 3050 e 3060 cm⁻¹ foram detectadas absorções referentes ao grupo V[C-H] do anel aromático. Outras bandas de estiramento assimétrico (V_{as}[COO⁻]) foram observadas em 1531 e 1396 cm⁻¹, e em 1502 e 1419 cm⁻¹ para estiramento simétrico (V_s[COO⁻]) atribuídos às absorções das carboxilas do ligante BDC²⁻, que sofre absorções próximas similares no sal precursor de Na₂BDC [18]. Demais absorções de estiramento como V[C-C] e V[C-H], ocorrem em 1506 e 748 cm⁻¹, respectivamente, também características do ligante, e são relativas às vibrações do anel aromático (AR) [94], [95]. O sinal em torno de 524 cm⁻¹ corresponde à absorção metal-oxigênio. Em uma comparação direta, CeBDC apresenta sinais levemente deslocados para valores de menor energia, este fato, conforme é observado no trabalho de Barbosa *et. al*, sugere que está ocorrendo a coordenação do ligante ao centro metálico de lantanídeo [96].

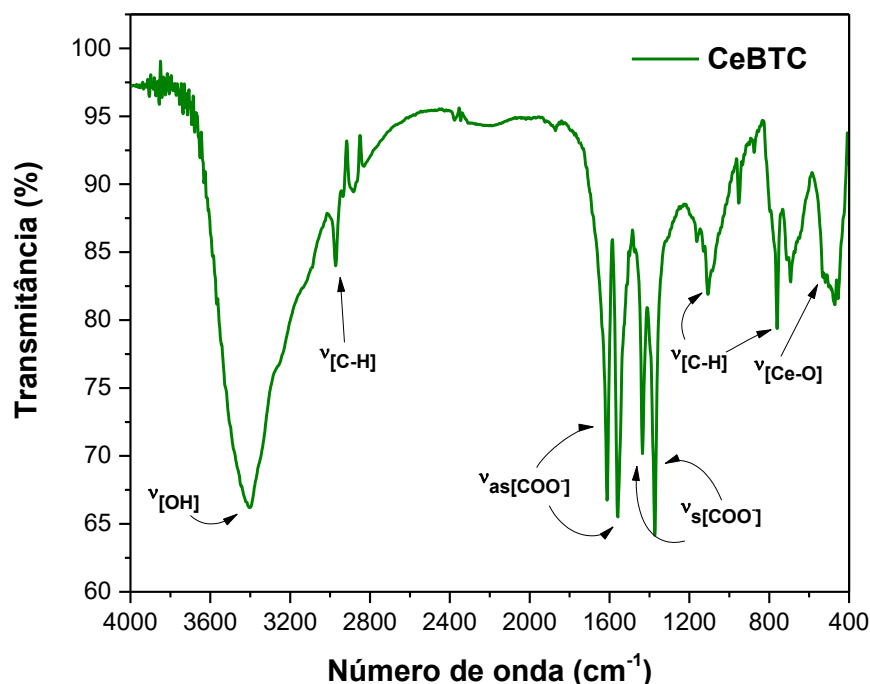
Figura 4.11 – Espectro FTIR comparativo entre CeBDC em vermelho e Na₂BDC (sal precursor) em azul.



Fonte: Autoria própria, 2024.

O espectro para CeBTC (Figura 4.12) mostrou uma forte banda de absorção em torno de 3402 cm⁻¹, que é atribuída ao alongamento da vibração V[O-H] das moléculas de água coordenadas na estrutura de [CeBTC(H₂O)₆]_n [97]. A absorção em 2972 cm⁻¹ evidencia o estiramento V[C-H] do anel aromático trissubstituído do ligante BTC. Inicialmente, as absorções na região de 1720-1608 cm⁻¹ estão geralmente associadas aos estiramentos do ácido carboxílico protonado do H₃BTC. Contudo, ao formar a MOF, essas bandas desaparecem e dão origem a novas bandas de absorção em 1612 e 1558 cm⁻¹, correspondentes ao estiramento assimétrico, e em 1435 e 1373 cm⁻¹, correspondentes ao estiramento simétrico das carboxilas V[COO⁻] [98], [99]. Segundo a literatura, os deslocamentos das bandas de absorção indicam a coordenação efetiva do centro metálico aos grupos carboxilatos [99], [100]. As absorções em 1107 e 761 cm⁻¹ correspondem às vibrações do anel benzênico V[C-H] [101], [102]. Por fim, a banda em 534 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento da ligação metal-oxigênio V[Ce-O] [103].

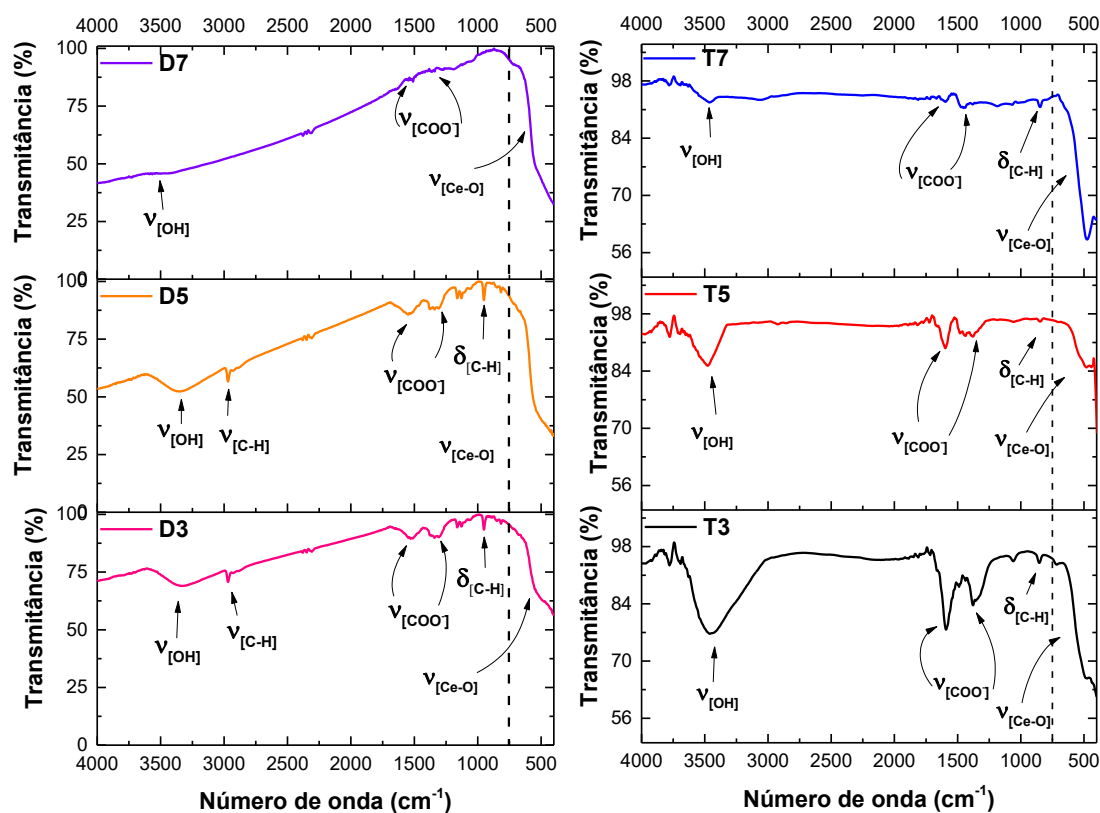
Figura 4.12 – Espectro FTIR comparativo da MOF CeBTC.



Fonte: Autoria própria, 2024.

Para os óxidos D3, D5, D7, T3, T5 e T7 (Figura 4.13), observa-se uma banda larga que compreende a faixa 3600-3200 cm⁻¹, tendo seu máximo de absorção em torno de 3450 cm⁻¹, relativos ao estiramento $\nu[\text{OH}]$. Acredita-se que as absorções próximas da região de 1610-1550 cm⁻¹, seja relativa à vibração assimétrica de íon carboxilato que pode estar sobreposto à absorção de deformação $\delta[\text{OH}]$, enquanto a região de 1420-1350 cm⁻¹ seja relativa à vibração simétrica. A presença de $\nu[\text{COO}^-]$ indica a presença de grupo carboxila residuais, provenientes da degradação incompleta dos ligantes orgânicos, BDC²⁻ e BTC³⁻ das MOFs. Com o aumento de temperatura, estas bandas tendem a diminuir a intensidade em ambos os conjuntos de amostras, desse modo, sugere que a degradação ocorre mais fortemente em temperaturas mais elevadas. Essas observações corroboram com a porcentagem de carbono residual na superfície do material, conforme discutido na análise de XPS. A forte absorção a partir de 760 cm⁻¹, é devido as vibrações Ce-O [104], [105].

Figura 4.13 – Espectro FTIR das amostras D3 (em rosa), D5 (em laranja), D7 (em lilás), T3 (em preto), T5 (em vermelho) e T7 (em azul).

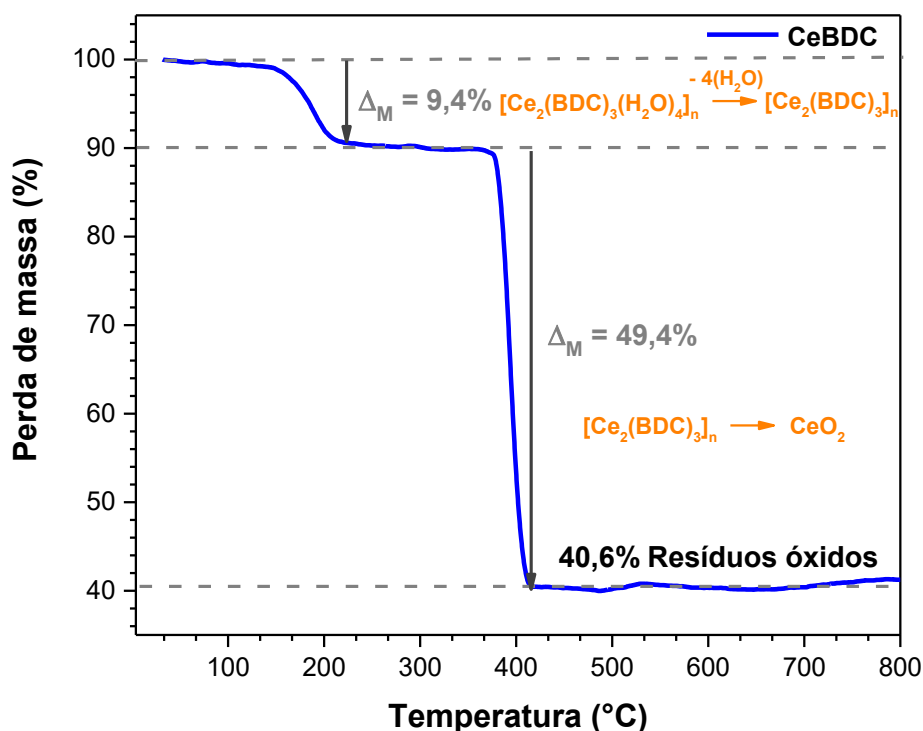


Fonte: Autoria própria, 2024.

4.1.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada neste estudo com o intuito de investigar a estabilidade térmica e a dinâmica de degradação das Ce-MOFs, assim como compreender os eventos de perda de massa em relação a fórmula estrutural à qual se aproximam. Nesse sentido, a Figura 4.14 e 4.15, representam os gráficos obtidos através do experimento citado para CeBDC e CeBTC, respectivamente.

Figura 4.14 – Curva termogravimétrica do CeBDC.

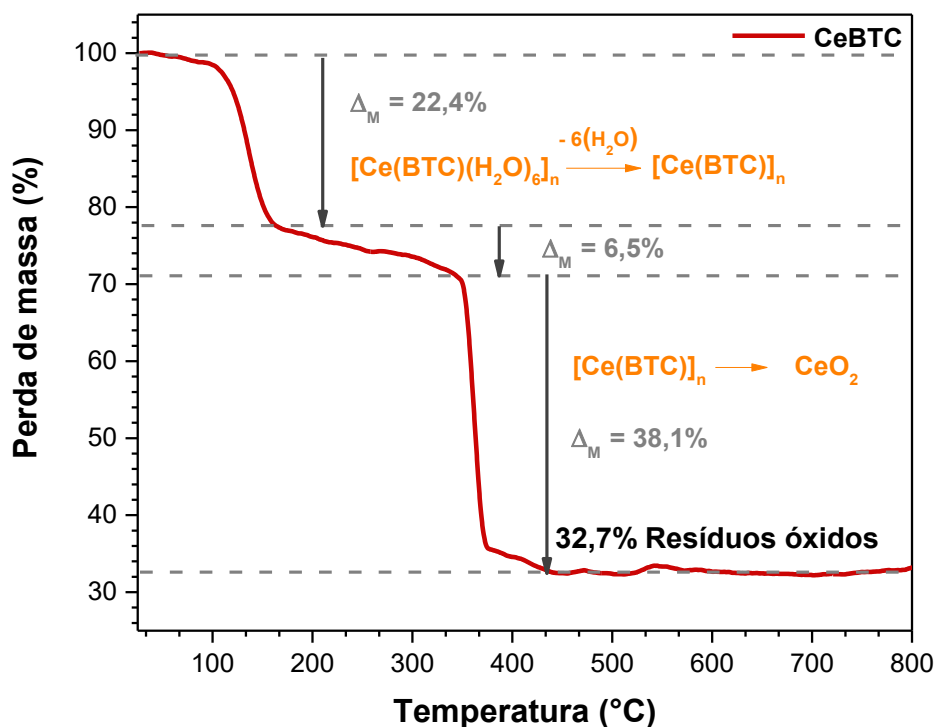


Fonte: Autoria própria, 2024.

Em CeBDC observa-se dois principais eventos de perda de massa, sendo o primeiro ocorrendo na faixa de temperatura de 32 a 220 °C, correspondente a perda de 9,4% (8,5% calculado) da massa inicial. Este evento está atribuído à perda de quatro moléculas de água presentes na esfera de coordenação de [Ce₂(BDC)₃(H₂O)₄]. O segundo evento, se sucede na variação de temperatura de 352 a 414 °C, com uma variação de 49,4% (49,8% calculado) de massa, é atribuído à decomposição térmica dos ligantes orgânicos BDC²⁻ e formação da fase cristalina de CeO₂ [94]. Ao final do processo, foi observada a estabilidade térmica da fase de CeO₂ até a temperatura

final do experimento, em 800° C, e 40,6% (41,7% calculado) de resíduos óxidos. Os valores experimentais estão em linha com o observado nas estimativas teóricas para a fórmula molecular de [Ce₂(BDC)₃(H₂O)₄]_n.

Figura 4.15 – Curva termogravimétrica do CeBTC.



Fonte: Autoria própria, 2024.

Para o complexo CeBTC, o primeiro evento térmico ocorre na faixa de temperatura de 27°C a 163°C, com uma variação de massa de aproximadamente 22,4% (23,6% calculado). Esse evento está associado à eliminação de moléculas de água na esfera de coordenação, podendo ainda uma pequena quantidade ser proveniente de moléculas de água adsorvida na superfície ou na cavidade porosa da MOF. Subsequentemente, o segundo evento térmico apresenta uma variação de massa mais sutil, de 6,5%, ocorrendo na faixa de temperatura de 163°C a 346°C. Este evento pode ser atribuído à resíduos de moléculas de água aprisionadas nas cavidades e à degradação gradual dos ligantes orgânicos, culminando no terceiro evento logo em seguida. O terceiro evento, que se inicia aos 347°C e termina aos 437°C, corresponde à degradação efetiva dos ligantes BTC³⁻. A variação total em relação a degradação dos ligante foi de 44,6% (45,8% calculado). No final do

processo, observa-se a estabilidade térmica do CeO₂ até 800°C, com resíduos óxidos totalizando 32,7% (30,6% calculado). Esses resultados são comparáveis ao estudo desenvolvido por Serra *et al.* para a fase cristalina de [CeBTC(H₂O)₆]_n, embora os valores apresentem pequenas diferenças, compreensíveis devido às particularidades das rotas sintéticas empregadas [106].

4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

4.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA À ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

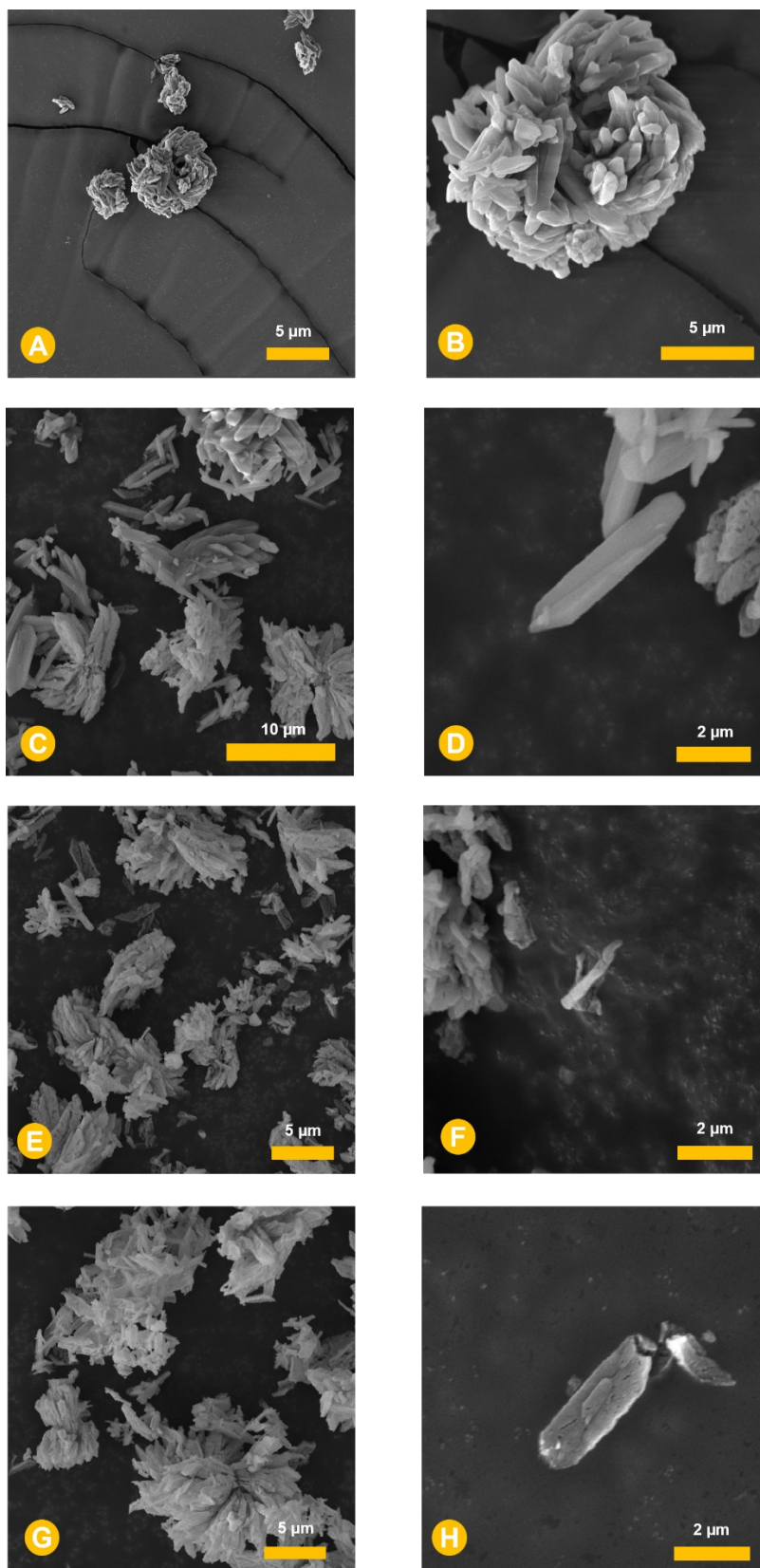
As imagens obtidas através do MEV para o conjunto de amostras do CeBDC e seus respectivos óxidos são apresentadas na Figura 4.16. A MOF CeBDC é exibida nas imagens A e B. O aspecto morfológico das partículas de CeBDC se assemelha a bastões irregulares com tamanhos variados, que partem de 2,4 µm e podem atingir valores maiores de até 6,1 µm. As partículas tendem a formar aglomerado. Os óxidos calcinados a 350, 500 e 700 °C são ilustrados nas imagens C-D, E-F e G-H, respectivamente.

É evidente que a morfologia das partículas de CeO₂ apresentam grandes semelhanças em relação a sua estrutura de origem (a MOF), além disso é observado que ocorre um aumento no grau de aglomeração em detrimento do aumento da temperatura de calcinação.

De outro lado, o conjunto de amostras da MOF CeBTC e seus respectivos óxidos também foram analisados por MEV e suas imagens encontram-se expostas na Figura 4.17, mostrada a seguir.

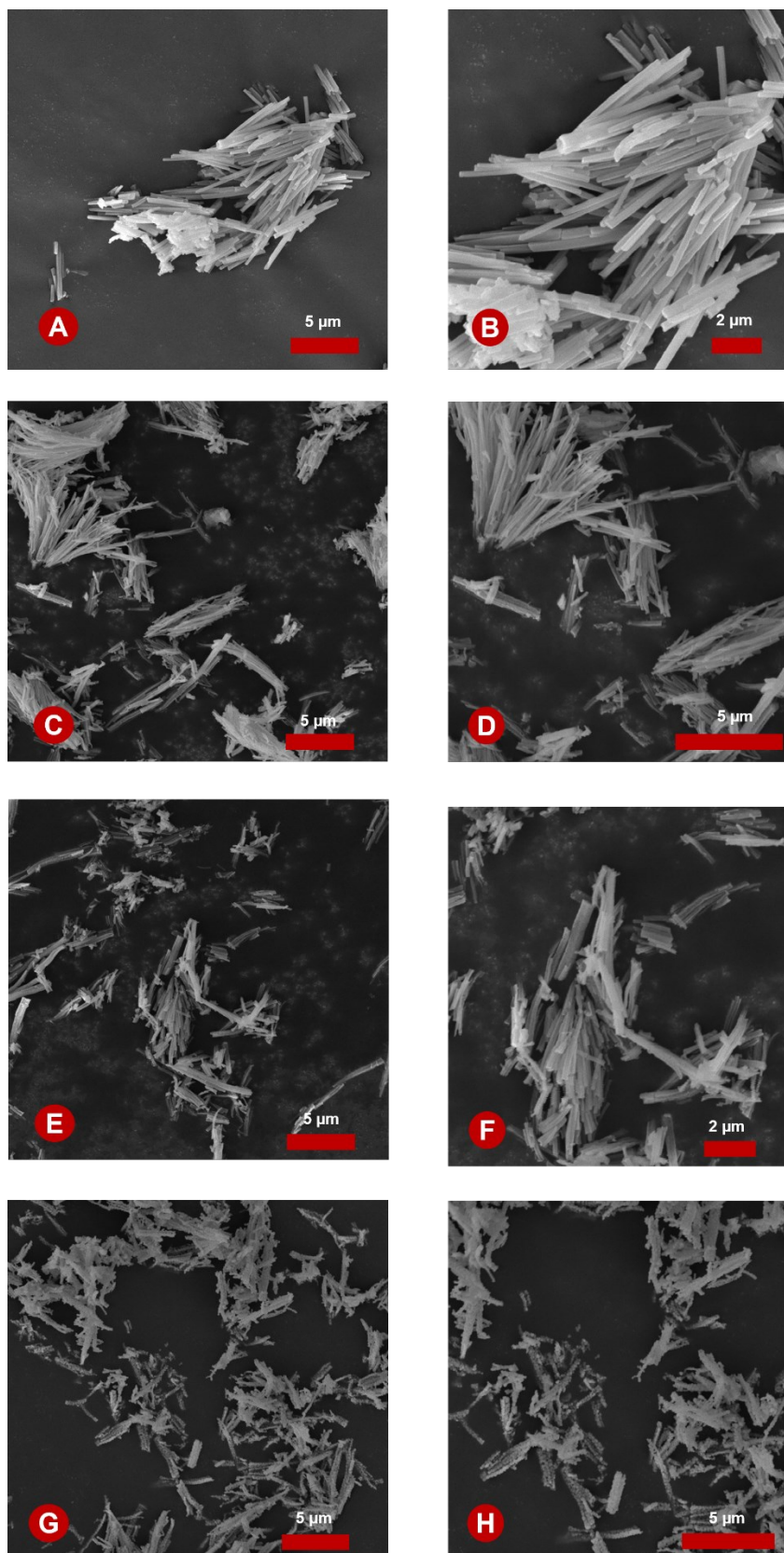
Em uma comparação direta entre as MOFs, é pertinente observar as diferenças nos aspectos morfológicos das partículas. Enquanto CeBDC apresenta partículas predominantemente na forma de bastões, o CeBTC exhibe partículas que se assemelham a agulhas finas. Mas de uma maneira geral, em ambas as MOFs, é notável a formação constante de aglomerados de partículas. Este fenômeno pode ser atribuído ao método de síntese empregado e às quantidades molares utilizadas.

Figura 4.16 – Imagens de MEV para CeBDC (A e B), D3 (C e D), D5 (E e F) e D7 (G e H).



Fonte: Autoria própria, 2024.

Figura 4.17 – Imagens de MEV para CeBTC (A e B), T3 (C e D), T5 (E e F) e T7 (G e H).



Fonte: Autoria própria, 2024.

Liu e colaboradores sintetizaram um polímero de coordenação cuja fórmula é Pr(1,3,5-BTC)(H₂O)₆, sendo muito semelhante à MOF de CeBTC desenvolvida neste trabalho. Ao aumentar a concentração molares de 0,05 para 0,5 mmol (em uma proporção 1:1 de metal para ligante) os autores observaram mudanças na morfologia do tipo flor para uma semelhante a um feixe de palha [107]. A morfologia do tipo feixe de palha apresentada pelos cientistas supracitados se assemelha à morfologia encontrada em CeBTC, porém com o grau maior de organização.

Mudanças significativas são encontradas com o acréscimo de temperatura. Ao analisar as imagens com maior ampliação das amostras T3, T5 e T7 (D, F e H, respectivamente), o aumento da temperatura promove maior aglutinação das partículas, similar ao que ocorre nas amostras D3, D5 e D7.

4.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO

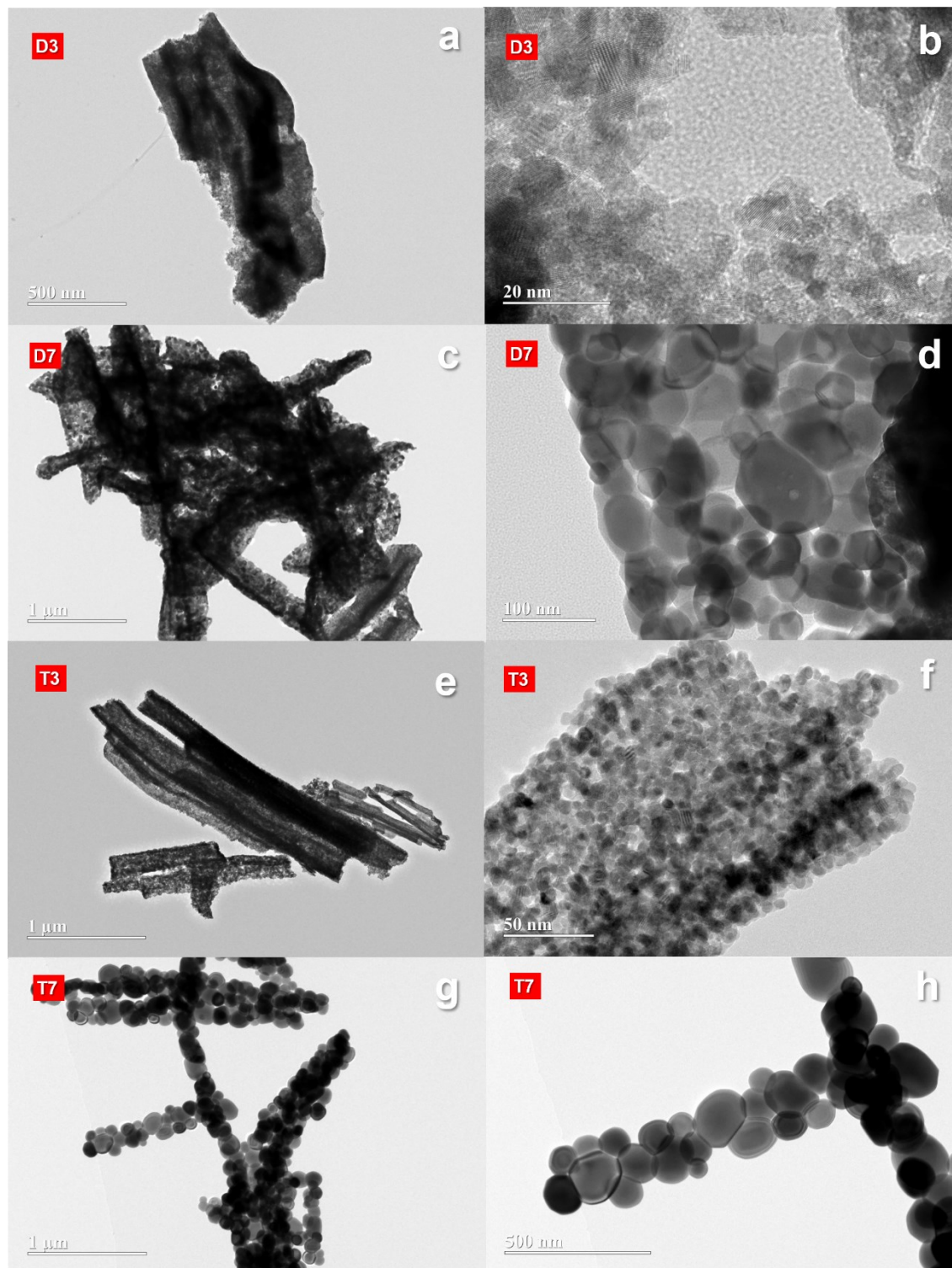
As micrografias obtidas em baixas ampliações, Figura 4.18 (a, c, e, g), indicaram que todas as amostras apresentaram morfologias semelhantes às observadas por microscopia eletrônica de varredura. Entretanto, em ampliações maiores, Figura 4.18 (b, d, f, h), notou-se a presença de partículas esféricas, cuja morfologia se mostrou mais irregular nas amostras D3 e D7 em comparação às amostras T3 e T7. A presença dessas partículas esféricas está em concordância com a literatura sobre nanopartículas de CeO₂ [108], [109], [110], [111], [112], [113].

Com o aumento da temperatura, as partículas exibiram um crescimento de tamanho, evidenciado pela análise dos tamanhos médios (Fig. 4.19), que foram de 9, 49, 8 e 141 nm para as amostras D3, D7, T3 e T7, respectivamente. Valores de tamanho de cristalito, estimados pelo refinamento de Rietveld, também mostraram tendência semelhante ao efeito da temperatura.

A distância entre planos cristalográficos foi medida, sendo que as imagens na Figura 4.20 (a, b, c, d) mostram valores entre 0,30 e 0,31 nm para o plano (111) do CeO₂ cúbico tipo fluorita, em concordância com a referência cristalográfica ICSD 61595 e com a literatura [109], [112], [114]. Além disso, o ajuste dos anéis obtidos pela difração de elétrons de área selecionada (SAED) foi indexado conforme a mesma referência (Figura 4.20 - e, f, g), identificando os planos cristalográficos (111), (200),

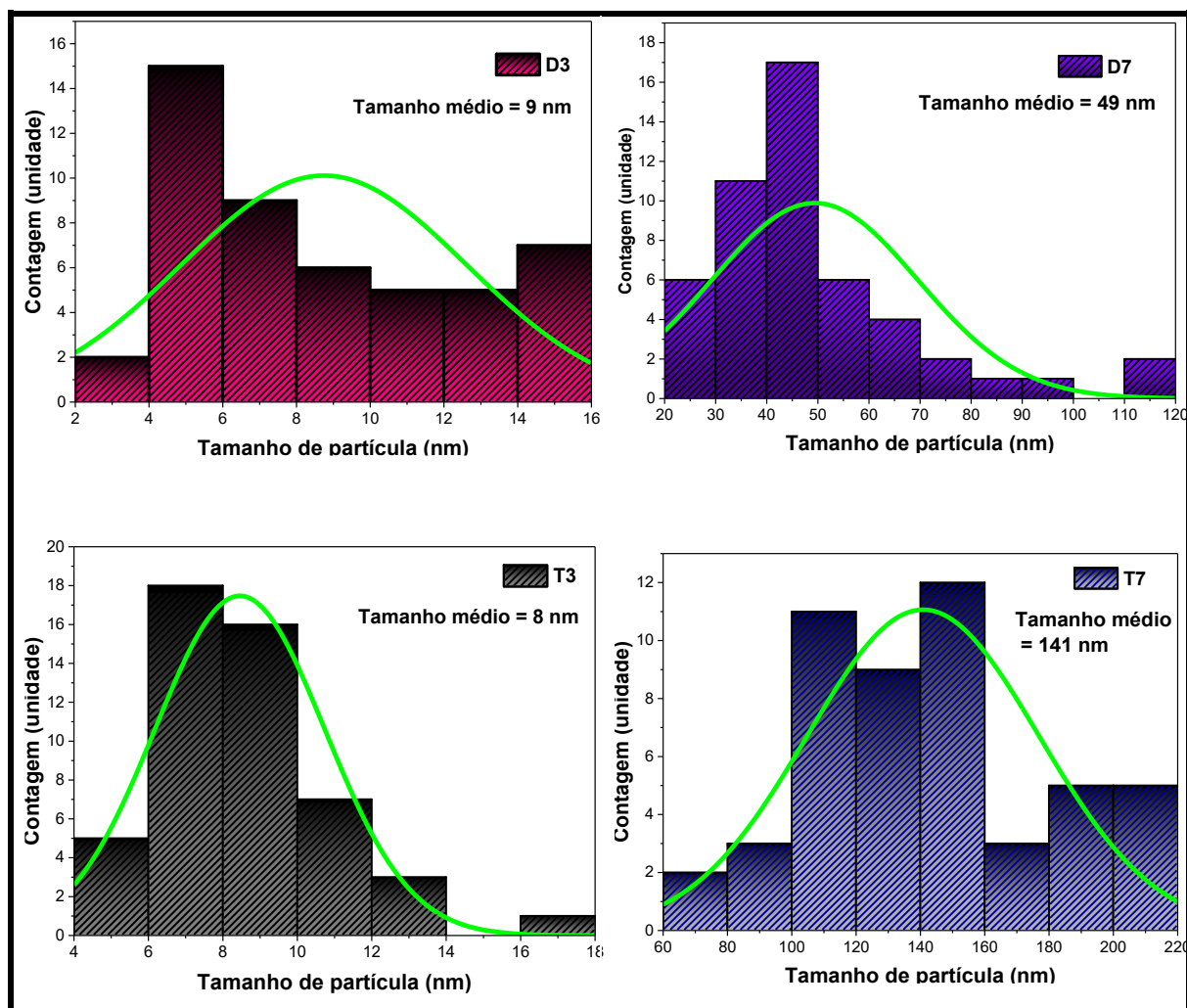
(220) e (311). Esses resultados estão em plena concordância com as observações previamente discutidas na difração de raios-X.

Figura 4.18 – Micrografias em baixa ampliação para D3 (a), D7 (c), T3 (e) e T7 (g). Micrografias em alta ampliação para D3 (b), D7 (d), T3 (f) e T7 (h).



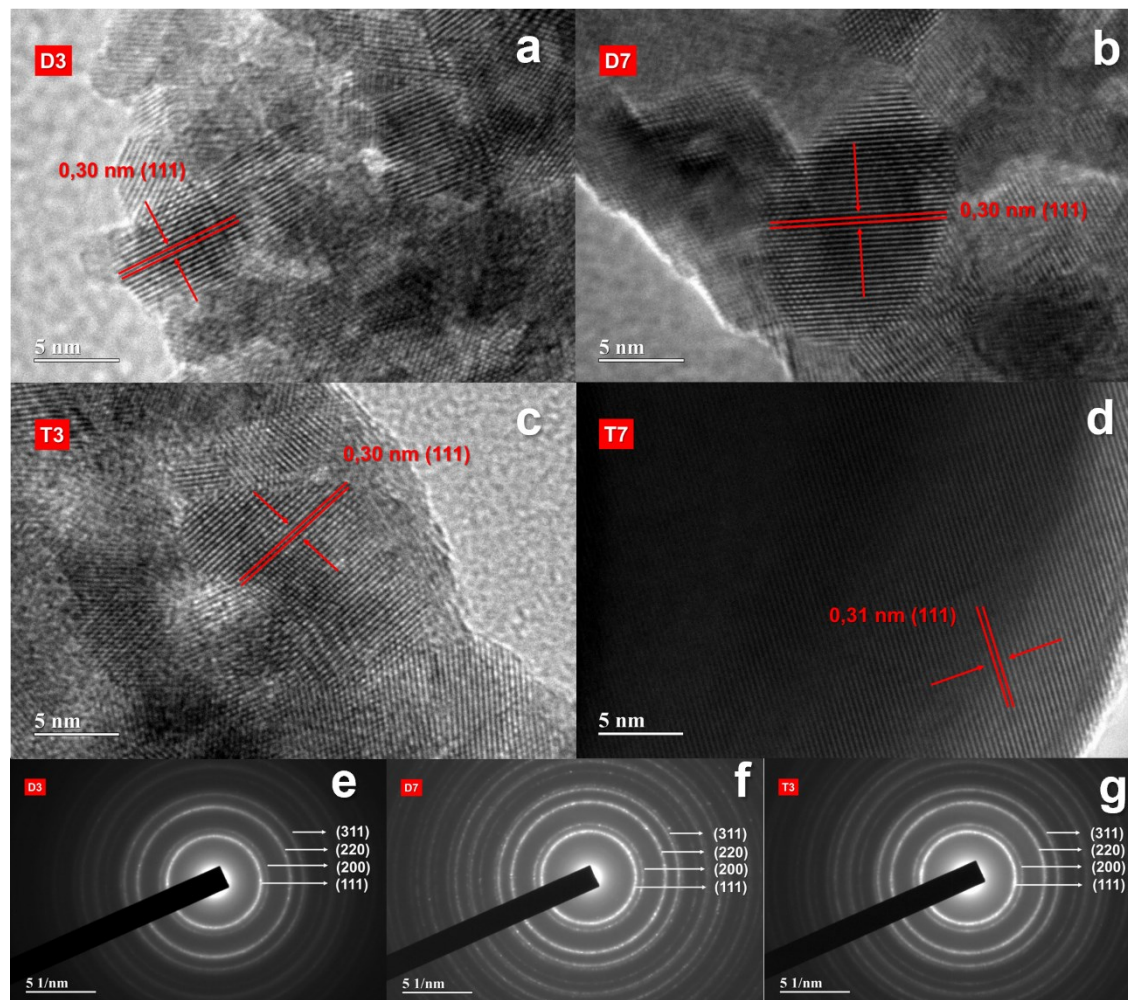
Fonte: Autoria própria, 2024.

Figura 4.19 – Estimativa do tamanho médio das partículas de CeO₂ de D3, D7, T3 e T7.



Fonte: Autoria própria, 2024.

Figura 4.20 – Medições de distância entre planos cristalográficos para D3 (a), D7 (b), T3 (c) e T7 (d) e ajuste dos anéis obtidos por SAED para D3 (e), D7 (f) e T3 (g).



Fonte: Autoria própria, 2024.

4.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

4.3.1 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR

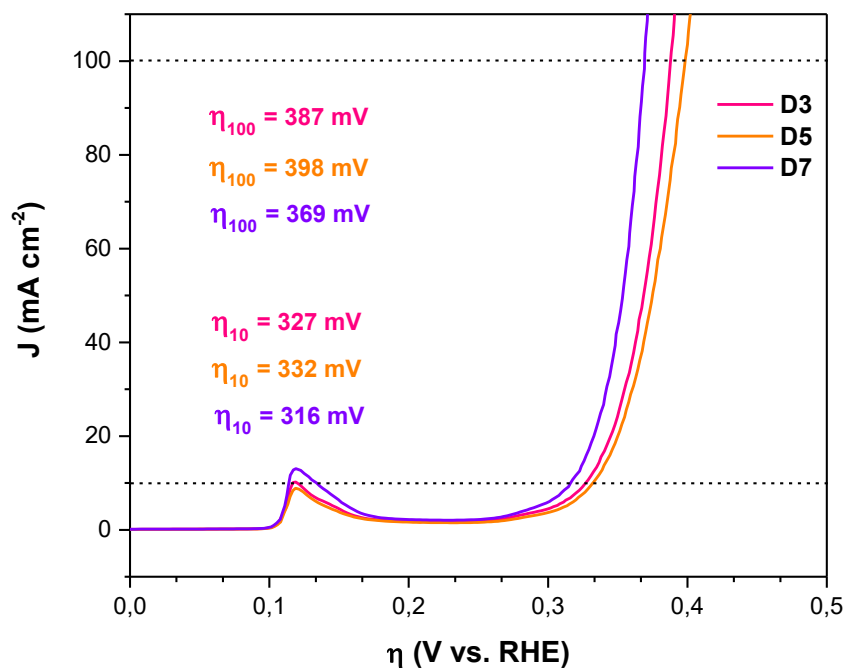
Os ensaios eletroquímicos realizados em meio alcalino foram iniciados por meio de medidas de polarização anódica utilizando voltametria linear de varredura (LSV), conforme representado pelas Figuras 4.21 e 4.22. Os valores de sobrepotencial ($\eta = \text{ERHE} - 1,23 \text{ V}$) obtidos para gerar densidades de corrente de 10 e 100 mA cm⁻² (J_{10} e J_{100}) na reação de evolução do oxigênio foram de 327 e 387 mV para D3, 332 e 398 mV para D5, e 316 e 369 mV para D7, respectivamente. Para T3, os valores foram 332 e 385 mV, para T5 foram 331 e 390 mV, e para T7 foram 332 e 387 mV. Em resumo, um menor sobrepotencial indica uma melhor eficiência energética na eletrocatalise. Com base nos resultados para J_{10} , a ordem de eficiência dos eletrocatalisadores é: $D7 > D3 > T5 \geq D5 \geq T3 \geq T7$.

De acordo com a literatura, um eletrocatalisador que gera um sobrepotencial entre 600 e 500 mV a uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻² é considerado satisfatório, entre 500 e 400 mV é considerado bom, entre 400 e 300 mV é classificado como excelente e abaixo de 300 mV como sendo um catalisador ideal [9].

Nagajyothi et al. desenvolveram um MOF composta por cério e o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico utilizando um método simples que envolveu apenas uma solução de etanol-água e agitação magnética [83]. A partir da calcinação da MOF a 400 °C por 1 hora, foi obtido CeO₂, o qual foi submetido a testes de reação de evolução do oxigênio. Os pesquisadores relataram um sobrepotencial (η) de 420 mV para uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻² em solução de KOH 1M.

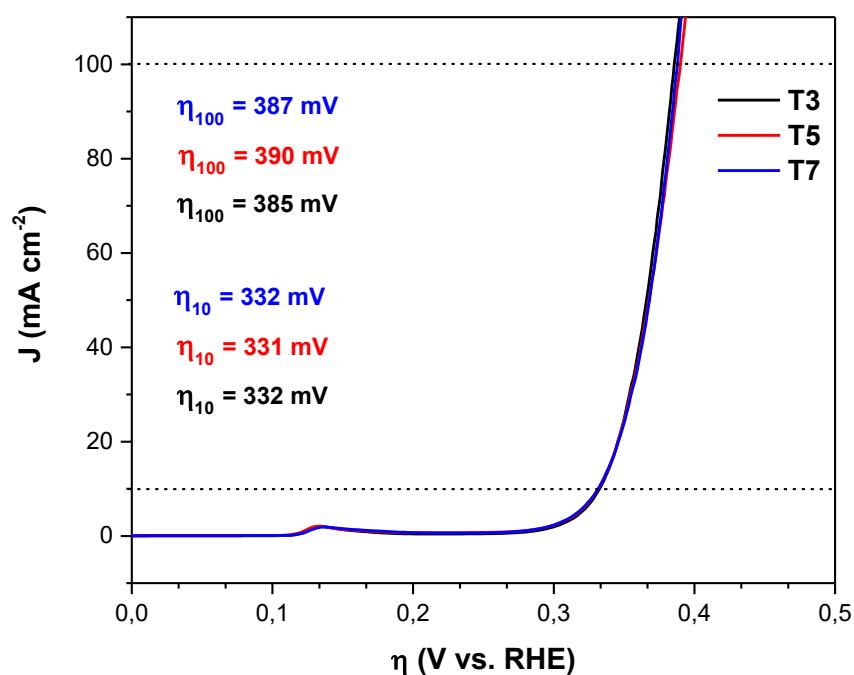
A discrepância entre os valores de sobrepotencial reportados pelos autores e os resultados apresentados pelas amostras D e T neste trabalho, que demonstraram um desempenho significativamente superior, destaca a importância de uma rota sintética estratégica.

Figura 4.21 – Curva de polarização anódica para D3, D5 e D7, em taxa de varredura de 5 mV s⁻¹ em solução de KOH 1M.



Fonte: Autoria própria, 2024.

Figura 4.22 – Curva de polarização anódica para T3, T5 e T7, em taxa de varredura de 5 mV s⁻¹ em solução de KOH 1M.



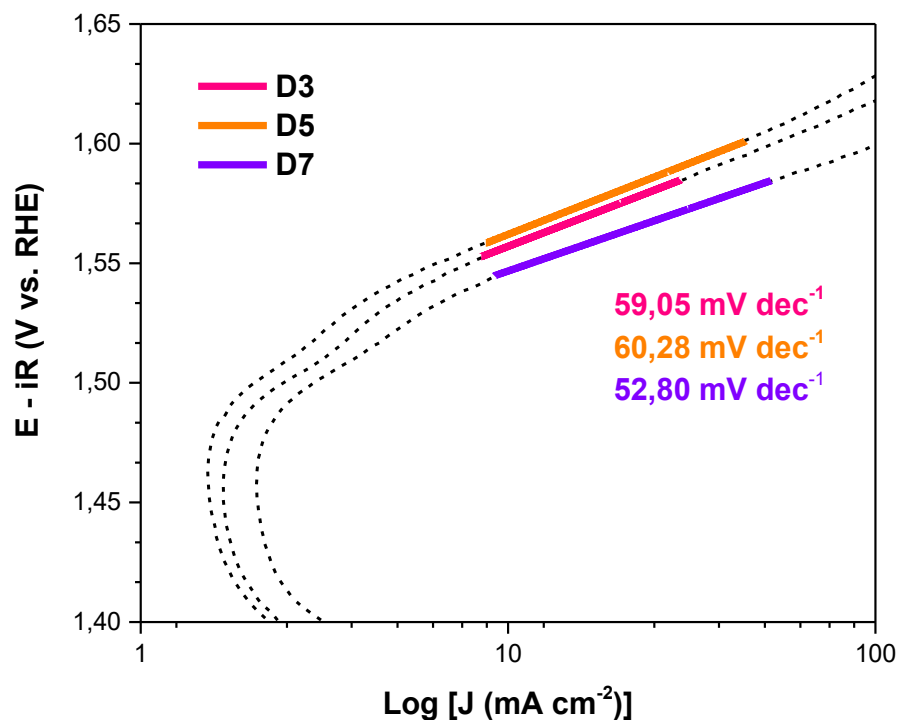
Fonte: Autoria própria, 2024.

A inclinação de Tafel estima a eficiência com que um eletrodo responde a alterações no potencial aplicado, resultando em variações na corrente (ou densidade de corrente, J). Uma menor inclinação de Tafel indica que é necessário um sobrepotencial menor para alcançar uma maior densidade de corrente, implicando em maior eficiência na evolução de oxigênio [31]. A inclinação de Tafel foi estimada com base na equação 3.5, apresentada no capítulo anterior, utilizando a densidade de corrente de troca (J_0) que está associada à taxa de transferência eletrônica em condições de equilíbrio.

A inclinação de Tafel estimadas para D3, D5 e D7 foram de 59,05; 60,62 e 52,80 mV dec⁻¹, respectivamente (Figura 4.23). Em contraste, o conjunto de amostras T (Figura 4.24), apresentou valores ligeiramente inferiores, sendo 44,22; 47,50 e 48,72 mV dec⁻¹ para T3, T5 e T7, respectivamente. Acreditamos que esta diferença esteja relacionada à distinta concentração Ce³⁺/Ce⁴⁺ em cada conjunto de amostra, o que torna a superfície dos eletrocatalisadores únicas, conforme visto no XPS. É interessante notar que as amostras com maior quantidade de Ce⁴⁺, T3 e T7, apresentaram menores valores de inclinação de Tafel em relação à D3 e D7, mas que em geral D7 representa o melhor desempenho gerado pelo sobrepotencial.

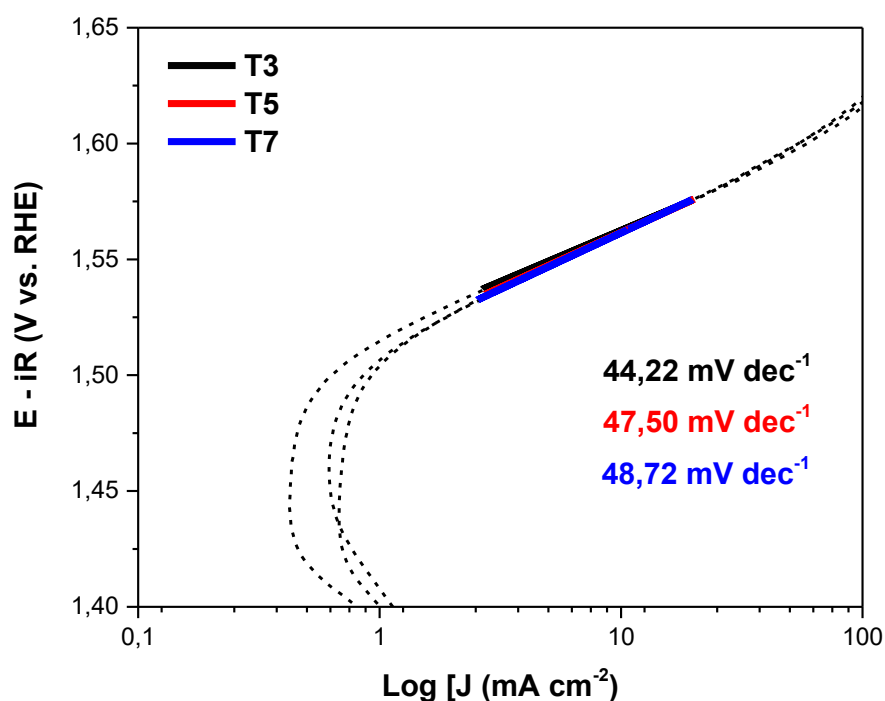
O melhor desempenho (D7) corresponde a uma relação Ce³⁺/Ce⁴⁺ de 22,1%/77,95%. A amostra intermediária (D3) apresenta uma relação de 43,4%/56,6%. As amostras T3 e T7, com relações de 14,8%/85,2% e 12,6%/87,4%, respectivamente, mostram desempenhos semelhantes entre si. Assim, o desempenho eletrocatalítico parece estar associado à concentração de Ce³⁺ e Ce⁴⁺, que promovem diversidade dos defeitos estruturais na estrutura cristalina do CeO₂, conforme essa modulação acontece.

Figura 4.23 – Inclinação de Tafel para D3 (em rosa), D5 (em laranja) e D7 (em lilás).



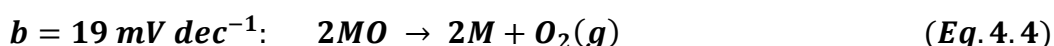
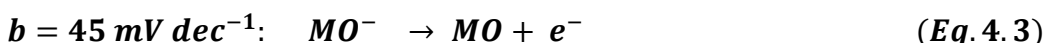
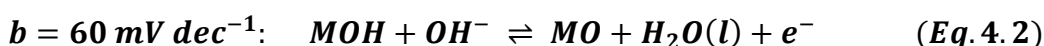
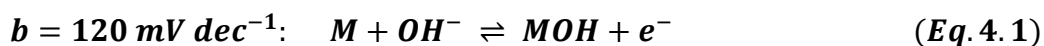
Fonte: Autoria própria, 2024.

Figura 4.24 – Inclinação de Tafel para T3 (em preto), T5 (em vermelho) e T7 (em azul).



Fonte: Autoria própria, 2024.

Além disso, os valores de Tafel revelam detalhes importantes sobre a cinética catalítica do material. O modelo proposto por Krasil'shchikov, um dos mais utilizados para a evolução de oxigênio (OER) em meio básico, considera quatro etapas de transferência de elétrons envolvendo as espécies intermediárias MOH, MO e MOOH [115], [116]. O mecanismo é descrito pelas Equações 4.1 - 4.4, apresentadas abaixo.



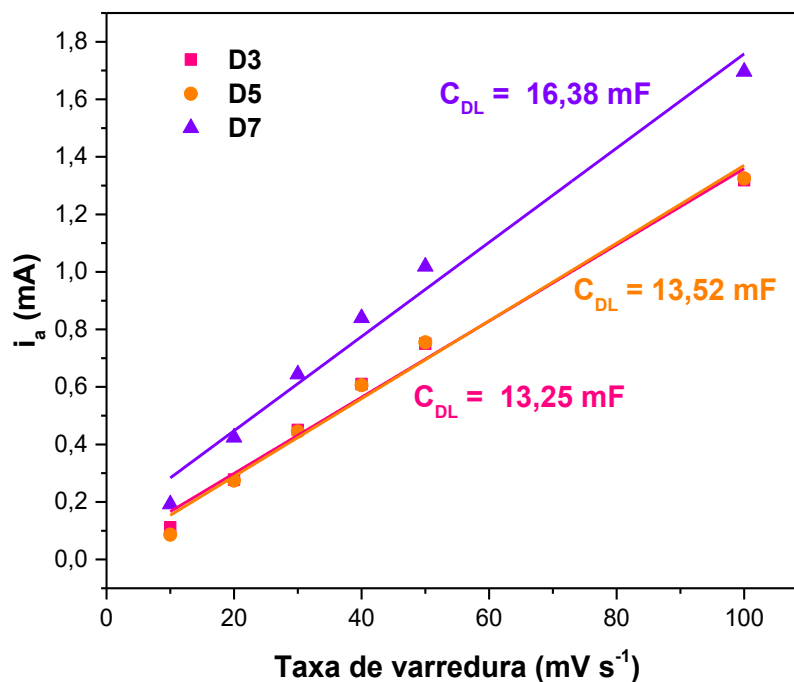
Com base nos valores de Tafel obtidos para os óxidos de cério, as etapas que determinam a cinética da reação se concentram entre as Equações 4.2 e 4.3, com a liberação do intermediário MO como produto em ambas as etapas. Um baixo valor de inclinação de Tafel é desejável, pois resulta em uma menor barreira cinética. Desse modo, os óxidos D3, D5, D7, T3, T5 e T7 apresentam desempenho cinético promissor.

4.3.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA

4.3.2.1 CAPACITÂNCIA DE DUPLA CAMADA

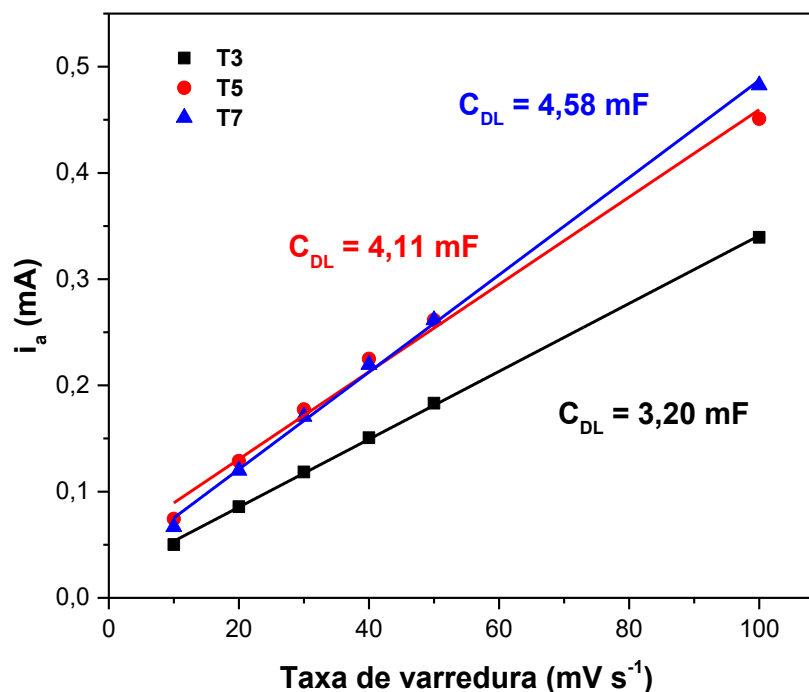
A capacitância de dupla camada (C_{DL}) foi estimada com base nos valores de voltametria cíclica (apêndice F) realizados em uma faixa entre 5 e 200 mV s⁻¹, em uma região livre de influência de corrente faradaica. O valor gráfico de ajuste para C_{DL} das amostras D3, D5 e D7 é apresentado na Figura 4.25, e para T3, T5 e T7, na Figura 4.26. Os valores de C_{DL} estimados através do ajuste linear da zona próxima ao potencial de retorno em 1,25 V vs. RHE em uma faixa de 10 a 100 mV s⁻¹. Os maiores valores de C_{DL} são encontrados no conjunto de amostras D, com 13,25; 13,52 e 16,38 mF para D3, D5 e D7, respectivamente. Por outro lado, T3, T5 e T7 apresentaram 3,20; 4,11 e 4,58 mF. Desse modo, um maior valor de C_{DL} indica uma maior capacidade de armazenar energia elétrica na interface entre o eletrodo e o eletrólito, revelando que as amostras D, possuem uma capacidade maior de realizar tal feito em detrimento das amostras T [36].

Figura 4.25 – Ajuste linear da curva anódica em função da taxa de varredura (10-100 mV s⁻¹) para D3, D5 e D7.



Fonte: Autoria própria, 2024.

Figura 4.26 – Ajuste linear da curva anódica em função da taxa de varredura (10-100 mV s⁻¹) para T3, T5 e T7.



Fonte: Autoria própria, 2024.

A Tabela 4.5 apresenta diversos resultados encontrados na literatura para materiais de composição similar e catalisadores frequentemente usados na reação de evolução de oxigênio (OER), comparando-os com os eletrocatalisadores sintetizados neste estudo. Nota-se que o desempenho eletrocatalítico do óxido de cério D7 é igual ou superior à de materiais similares já documentados na literatura.

Tabela 4.5 – Comparação do desempenho eletrocatalítico de materiais baseados em CeO₂ na OER.

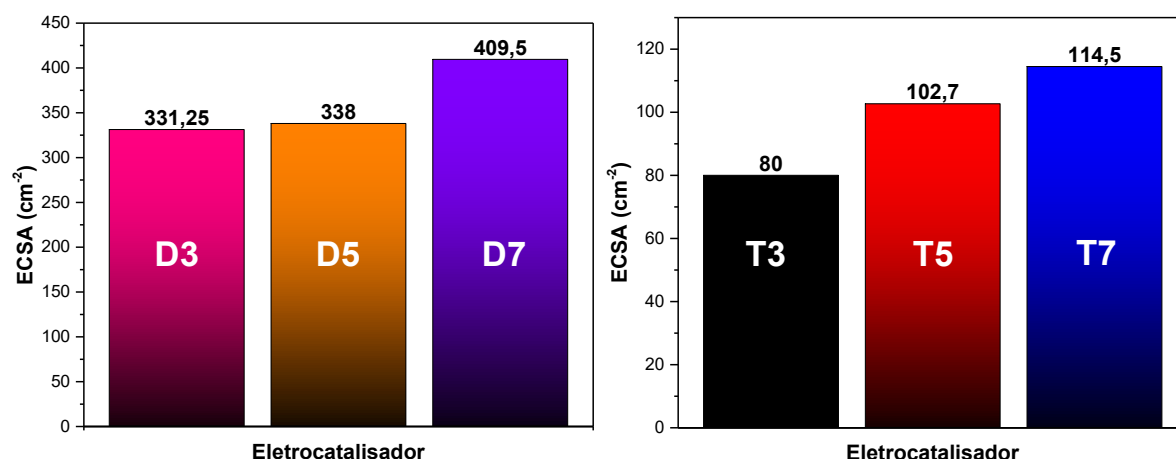
Eletrocatalisador	η_{10} Vs. RHE (mV)	Inclinação de Tafel (mV dec⁻¹)	C_{DL} (mF)	Eletrólito	Referência
D3	327	59,05	13,25	KOH 1 M	Este trabalho
D5	332	60,28	13,52	KOH 1 M	Este trabalho
D7	316	52,80	16,38	KOH 1 M	Este trabalho
T3	332	44,22	3,20	KOH 1 M	Este trabalho
T5	331	47,50	4,11	KOH 1 M	Este trabalho
T7	332	48,72	4,58	KOH 1 M	Este trabalho
CeO ₂	580	131	3,9	KOH 1 M	[117]
CeO ₂	420	124,7	-	KOH 0,1 M	[118]
CeO ₂	320	61,6	2,54	KOH 1 M	[119]
CeO ₂	309	58,0	16,9	KOH 1 M	[68]
CeO ₂	297	59,0	2,3	KOH 1 M	[81]
IrO ₂	410	114,7	-	KOH 0,1 M	[118]
RuO ₂	326	145	-	KOH 1 M	[120]
RuO ₂	390	92	-	KOH 1 M	[121]

Fonte: Autoria própria, 2024.

4.3.2.2 ÁREA ELETROQUIMICAMENTE ATIVA

Diante dos valores de C_{DL} anteriormente estimados, é possível estimar também a área eletroquimicamente ativa (ECSA), com base na Equação 3.1. Os valores de ECSA estão dispostos para ambos os conjuntos de amostra na Figura 4.27.

Figura 4.27 – Valores de ECSA para D3, D5, D7, T3, T5 e T7.



Fonte: Autoria própria, 2024.

Observa-se que os maiores valores de ECSA foram encontrados para o conjunto de amostras D, sendo cerca de três vezes superior à ECSA das amostras T. Dentro do mesmo conjunto, D7 apresentou maior ECSA que D3, o que se traduz também em um menor sobrepotencial em D7 em relação a D3. Já em relação as amostras T, os valores de ECSA são próximos, assim como o sobrepotencial que também apresenta valores similares.

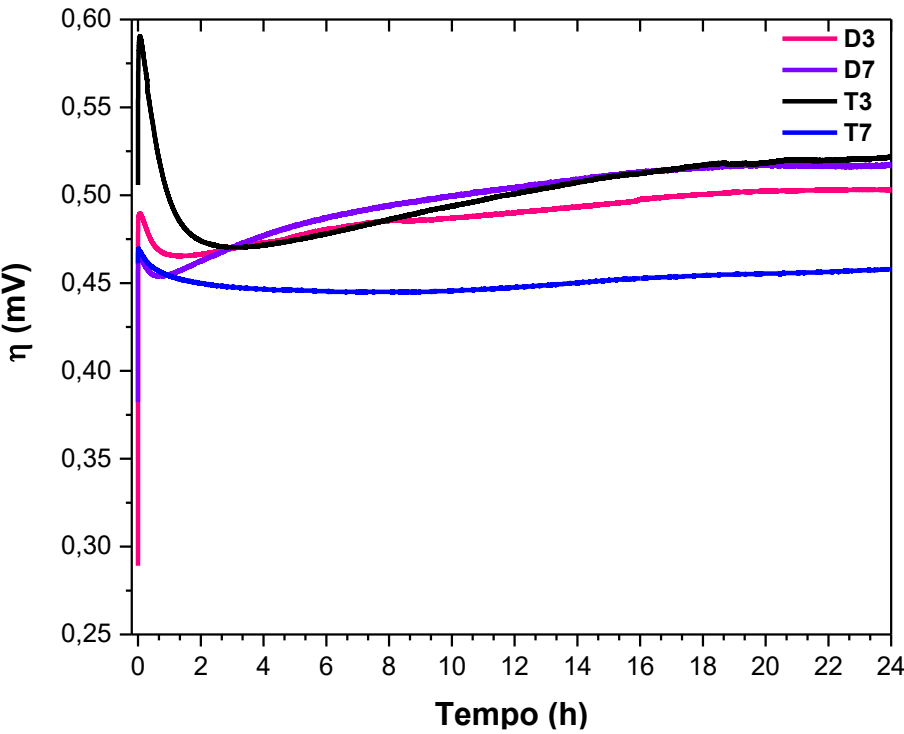
A atividade eletrocatalítica dos materiais está intimamente ligada aos valores de ECSA, uma vez que a quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície dos materiais pode promover uma melhor catálise devido às interações com as espécies intermediárias adsorvidas. Contudo, a ECSA não é o único fator determinante para definir a eficiência de um bom eletrocatalisador. Estratégias morfológicas, porosidade, taxa de modulação dos pares Ce³⁺/Ce⁴⁺ e a cinética de reação também devem ser levadas em consideração [56].

4.3.3 CRONOPOTENCIOMETRIA

A análise cronopotenciométrica foi performada em densidade de corrente de 10 mA cm⁻² e solução de KOH 1M (Figura 4.28) em um estudo de 84.600 segundos (24 horas). Nos segundos iniciais, os eletrocatalisadores D3, D7, T3 e T7 passam por um aumento de potencial, que consequentemente decai rapidamente na primeira hora do estudo, demonstrando excelente estabilidade nas horas seguintes. Este primeiro evento está relacionado a processos de difusão de massa na iminência da reação, onde uma grande quantidade de reagente é consumida rapidamente, gerando em contrapartida um excesso de produto (bolhas de gás). Tal processo resulta em uma saturação de espécies químicas próximas ao eletrodo de trabalho, fazendo com que o potencial sofra um aumento repentino [122].

Após a segunda hora, o potencial tem um decréscimo, o que demonstra uma possível estabilização no equilíbrio de difusão de massa. A partir da sexta hora de experimento ocorre um leve decréscimo de potencial para T3 e T7, enquanto em D3 e D7, o potencial sofre um leve aumento, permanecendo praticamente constante. As medições em 12 e 24 horas, revelaram um sutil aumento do potencial, resultante da formação das bolhas de gás oxigênio na superfície do eletrocatalisador, que tendem a saturar à medida que a reação de OER acontece, necessitando de mais energia para a progressão da reação [56], [122]. Os valores de potenciais em função do tempo de 0, 1, 2, 6, 12 e 24 horas estão sumarizados na tabela 4.6.

Figura 4.28 – Cronopotenciograma para os eletrodos baseados em óxido de cério D3 (em rosa), D7 (em lilás), T3 (em preto) e T7 (em azul) em $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ e solução de KOH 1M.



Fonte: Autoria própria, 2024

Tabela 4.6 – Valores de potenciais em função do tempo observado.

Tempo (h)	D3	D7	T3	T7
	η (mV)			
0	289	382	506	461
1	466	455	498	454
2	466	462	474	450
6	480	487	478	445
12	490	504	501	447
24	503	517	522	458

Fonte: Autoria própria, 2024.

Em suma, todos os eletrocatalisadores demonstraram excelente estabilidade em meio básico. Os resultados já eram esperados devido à natureza intrínseca de resistência a corrosão para materiais baseados em cério [48], [56].

4.3.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foi empregada para investigar o comportamento cinético dos materiais durante o processo de eletrocatalise. A EIS foi obtida a partir dos potenciais aplicados antes (1,3 V vs. RHE), durante (1,5 V vs. RHE) e após (1,6 V vs. RHE) o processo de reação de Evolução de Oxigênio.

Os gráficos de Bode para as amostras D3, D5, D7, T3, T5 e T7, apresentados na Figura 4.29, indicam que o processo catalítico ocorre em torno de uma única constante de tempo ($\tau = RC$). Os valores de impedância foram ajustados de acordo com o modelo de circuito equivalente semelhante ao proposto por Randles, $R_s(R_{CT}Q_{CPE})$, ilustrado na Figura 4.30, onde R_s representa um resistor associado a resistência da solução eletrolítica, R_{CT} é um que se refere a resistência de transferência de carga, e CPE (*Constant Phase Element*, do inglês Elemento de Fase Constante) é um elemento utilizado para descrever o comportamento do capacitor [123]. Juntos, esses componentes caracterizam o comportamento elétrico do catalisador. No circuito adotado, CPE está em paralelo com R_{CT} , esta combinação está por sua vez em série com R_s [123].

A impedância do CPE é dada pela Equação 4.5:

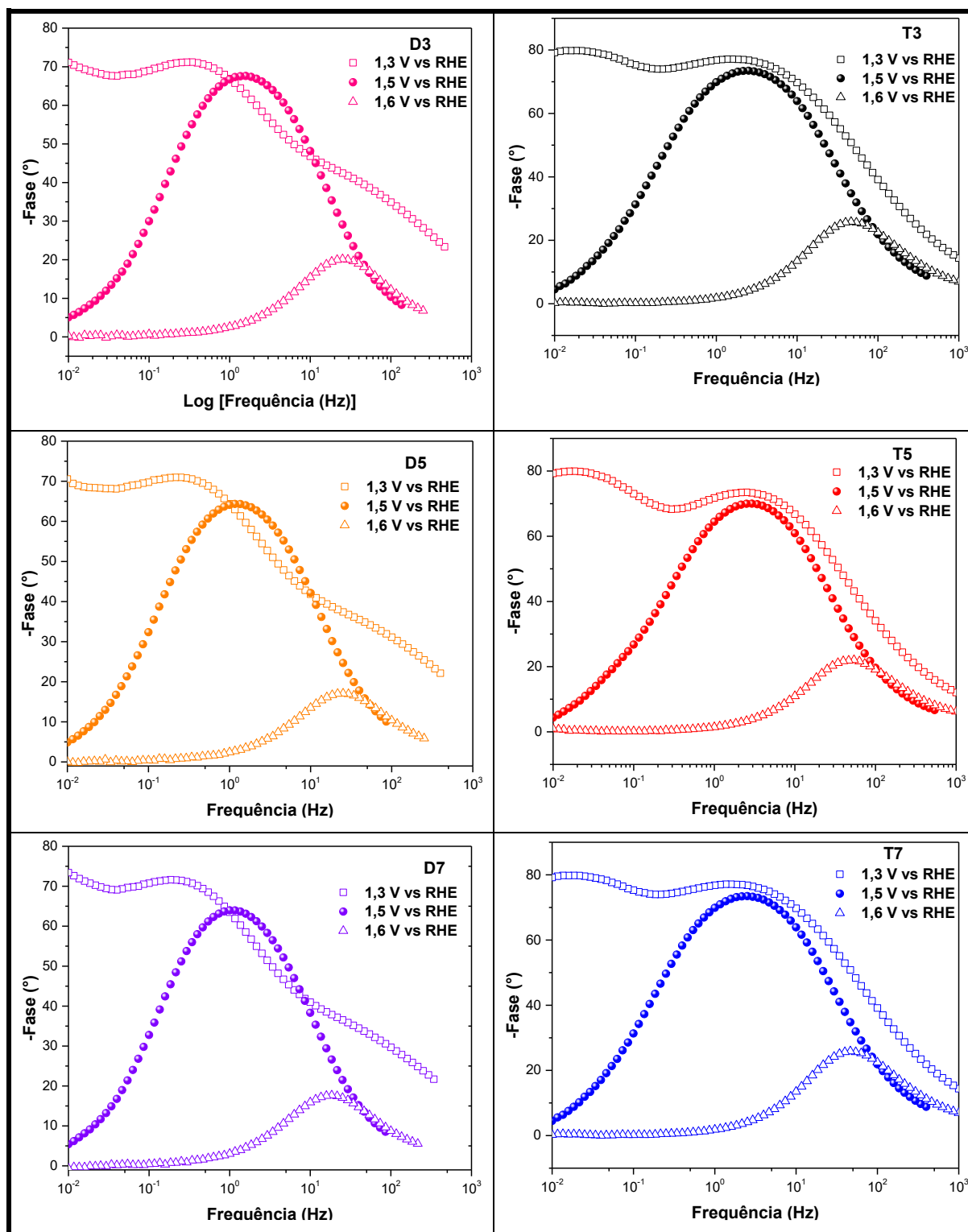
$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_{CPE}(i\omega)^n} \quad (Eq. 4.5)$$

onde Q é um parâmetro de pseudocapacitância e n é uma variável exponencial que varia entre 0 e 1, descrevendo a depressão do semicírculo no gráfico de Nyquist.

Para estimar a capacitância real (C_{Real}) do eletrocatalisador foi utilizada a Equação 4.6.

$$C_{Real} = R^{\frac{(1-n)}{n}} Q_{CPE}^{\frac{1}{n}} \quad (Eq. 4.6)$$

Figura 4.29 – Gráfico de Bode para D3, D5, D7, T3, T5 e T7.

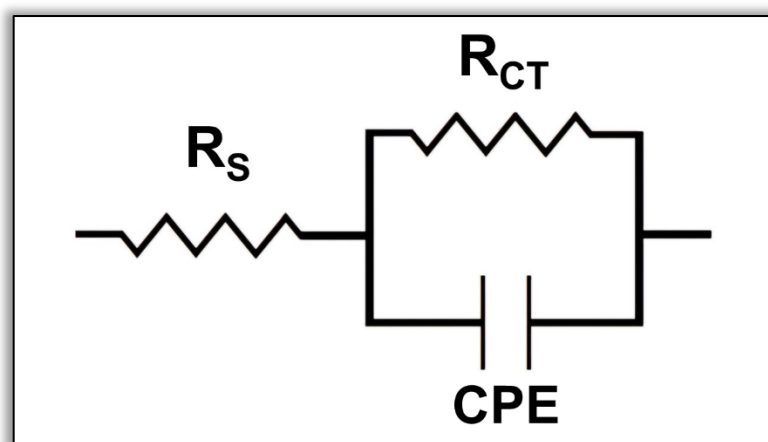


Fonte: Autoria própria, 2024.

Com a capacitância real determinada, também é possível estimar a frequência de relaxação, que corresponde aos valores próximos à frequência de pico do semicírculo. A relação entre C_{Real} e a frequência de relaxação é estabelecida pela Equação 4.7:

$$f = \frac{1}{2\pi R_{CT} C_{real}} \quad (\text{Eq. 4. 7})$$

Figura 4.30 – Modelo de circuito equivalente utilizado no ajuste dos espectros de impedância.



Fonte: Autoria própria, 2024.

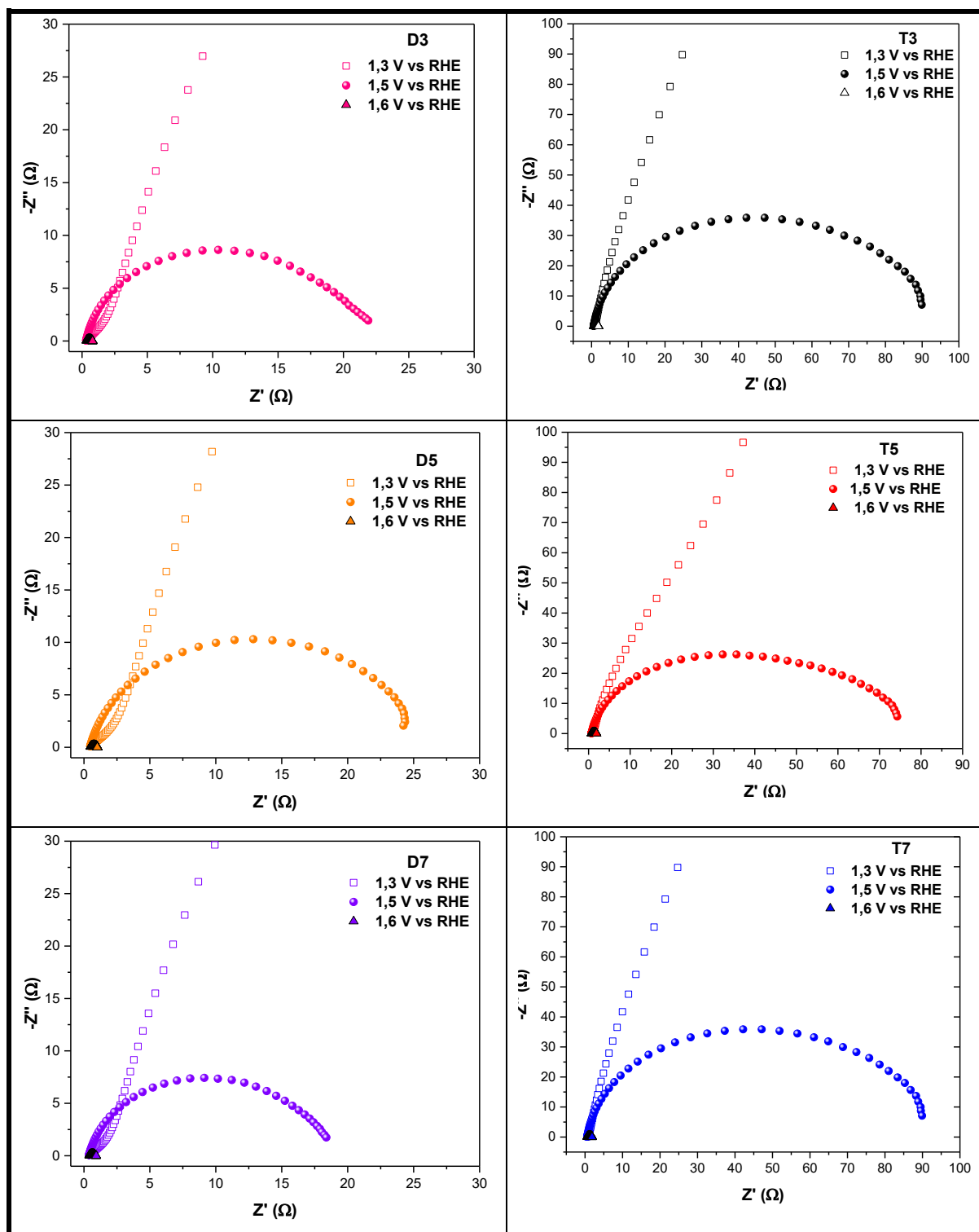
Com base nos valores ajustados de R_{CT} obtidos dos espectros de impedância eletroquímica (vide Tabela 4.7), o desempenho dos materiais a 1,5 V vs. RHE segue a sequência: D7 > D3 > D5 > T7 > T5 > T3. O menor valor de R_{CT} observado para as amostras da série D, corroborado pelo diâmetro reduzido dos semicírculos no gráfico de Nyquist (Figura 4.31), sugere maior facilidade na mobilidade de carga eletrônica desse conjunto em comparação com o conjunto T [124], [125], [126]. Em polarizações mais altas, os valores de R_{CT} de todos os materiais diminuem acentuadamente (abaixo de 1,3 Ω), o que é esperado à medida que a reação se aproxima da taxa limite da OER [126].

Adicionalmente, é notável que os óxidos calcinados a 700 °C apresentam menores valores de R_{CT} em relação aos obtidos a 350 °C, indicando que o aumento da atividade catalítica pode estar associado à redução da quantidade de Ce³⁺, como evidenciado pela análise de XPS. Para fomentar esta analogia, nesse contexto, Yu *et al.* investigaram, via DFT, a atividade catalítica dos sítios de céria em três condições distintas: rica em Ce³⁺, rica em Ce⁴⁺ e mista Ce³⁺/Ce⁴⁺ [124]. Concluíram que os sítios catalíticos mais eficientes são aqueles compostos por uma mistura de Ce³⁺ e Ce⁴⁺, pois apresentam energias livres adequadas, promovendo uma interação intermediária com as espécies reativas, ao contrário das interações excessivamente fortes no caso de Ce³⁺ puro ou muito fracas no de Ce⁴⁺ puro [124]. Nessa perspectiva, a quantidade ideal de Ce³⁺ na amostra D7, inferida pelos valores de R_s , R_{CT} e C_{DL} a 1,5 V vs. RHE, parece estar mais próxima da condição otimizada para o desempenho catalítico.

A C_{DL} foi determinada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), utilizando a Equação 4.6, onde a C_{DL} (EIS) representa a capacitância real. Comparando diretamente, os valores de C_{DL} obtidos por voltametria cíclica são menores do que aqueles calculados por EIS, possivelmente devido à maior exposição dos sítios ativos sob a aplicação de 1,5 V vs. RHE durante a OER. O melhor valor de C_{DL} (EIS) foi observado no conjunto de amostras D, com destaque para a amostra D7, enquanto as amostras T3, T5 e T7 apresentaram valores próximos entre si, comportamento semelhante ao observado na C_{DL} obtida por voltametria cíclica.

Os valores mais elevados de C_{DL} (EIS) foram registrados durante a OER a 1,5 V vs. RHE, o que era esperado, uma vez que em polarizações mais baixas (1,3 V vs. RHE) ocorrem limitações no processo difusivo, relacionadas à adsorção de espécies intermediárias na superfície do eletrocatalisador [127]. Entretanto, em polarizações mais altas, a formação de bolhas pode limitar o transporte de massa e expor os sítios ativos [128], [129].

Figura 4.31 – Gráfico de Nyquist para D3, D5, D7, T3, T5 e T7.



Fonte: Autoria própria, 2024.

Tabela 4.7 – Valores obtidos do ajuste dos espectros de impedância eletroquímica.

Eletrocatalisador	E (V vs. RHE)	R _s (Ω)	R _{CT} (Ω)	C _{DL} (mF)	n -	f (Hz)
D3	1,3	0,82	927	6,29	0,89	0,027
	1,5	0,30	21,3	55,5	0,88	0,148
	1,7	0,34	0,46	21,3	0,88	16,22
D5	1,3	1,84	744	38,7	0,85	0,006
	1,5	0,50	24,7	47,2	0,89	0,137
	1,7	0,48	0,54	17,8	0,87	16,58
D7	1,3	1,53	570	52,4	0,86	0,005
	1,5	0,39	18,1	67,8	0,89	0,130
	1,7	0,40	0,47	28,1	0,86	12,00
T3	1,3	0,86	861	6,12	0,89	0,030
	1,5	0,52	84,6	12,1	0,90	0,156
	1,7	0,59	1,27	4,68	0,89	26,94
T5	1,3	0,92	333	6,50	0,88	0,074
	1,5	0,55	65,7	11,9	0,87	0,203
	1,7	0,72	1,16	4,47	0,88	30,71
T7	1,3	0,68	724	9,64	0,85	0,023
	1,5	0,51	36,6	10,6	0,87	0,409
	1,7	0,60	0,83	4,21	0,88	45,31

Fonte: Autoria própria, 2024.

5 CONCLUSÃO

A partir da rota sintética empregada neste estudo, foram obtidas partículas nanométricas de cério em sua fase pura a partir das MOFs de CeBTC e CeBDC, conforme evidenciado pelas análises de DRX, refinamento Rietveld e HRTEM. Adicionalmente, técnicas como XPS e FTIR indicaram a presença de carbono derivado de resquícios de ligante orgânico, enquanto a TG permitiu verificar o comportamento térmico das MOFs até sua completa transformação na fase cristalina de CeO₂.

As imagens de MEV, revelam uma morfologia semelhante entre as MOFs, porém com suas devidas peculiaridades devido aos ligantes utilizados. Após o tratamento térmico e a mudança no sistema cristalino, os óxidos derivados de ambas as MOFs tendem a apresentar morfologias semelhante à das MOFs de origem, mas com aumento no grau de aglomeração conforme evidenciado com o aumento de temperatura. Ampliações maiores proporcionadas pelo HRTEM confirmam o tamanho nanométrico e a presença de partículas esféricas de CeO₂ que se aglomeram formando uma estrutura maior.

Já na OER, os ensaios eletroquímicos iniciados pela LSV em solução de KOH 1 M demonstram excelentes sobrepotenciais para D3, D5, D7, T3, T5 e T7, com η_{10} = 327, 332, 316, 332, 331, 332 mV, respectivamente. Ao passo que o valor da inclinação de Tafel foi de 59,05; 60,28; 52,80; 44,22; 47,50 e 48,72 mV dec⁻¹, respectivamente, demonstrando eficiência e cinética mais rápida que os materiais previamente reportados a base de CeO₂. Ademais, a cronopotenciometria realizada sobre 24 horas demonstrou boa estabilidade para todos os óxidos. Os dados cinéticos obtidos por meio da EIS, demonstram valores de R_s , C_{DL} e um R_{CT} satisfatórios. A amostra de menor sobrepotencial, D7, também apresentou melhor comportamento cinético de seu conjunto, onde acredita-se ter composição mais próxima do ideal de Ce³⁺/Ce⁴⁺.

Dessa forma, a obtenção de CeO₂ na temperatura de 700°C a partir de CeBDC proporciona um caminho promissor para o desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes e econômicos, fundamentais para a produção sustentável de hidrogênio verde. As propriedades estruturais e eletroquímicas dos materiais desenvolvidos neste estudo mostram potencial significativo para superar os desafios atuais na produção de hidrogênio por "water splitting".

REFERÊNCIAS

- [1] J. Zheng *et al.*, “Current Research Trends and Perspectives on Solid-State Nanomaterials in Hydrogen Storage”, *Research*, vol. 2021, jan. 2021, doi: 10.34133/2021/3750689.
- [2] J. D. Fonseca, M. Camargo, J. M. Commenge, L. Falk, e I. D. Gil, “Trends in design of distributed energy systems using hydrogen as energy vector: A systematic literature review”, *Int J Hydrogen Energy*, p. 9486–9504, abr. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.177.
- [3] J. E. Garzón Baquero e D. Bellon Monsalve, “From fossil fuel energy to hydrogen energy: Transformation of fossil fuel energy economies into hydrogen economies through social entrepreneurship”, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 54, p. 574–585, fev. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.06.123.
- [4] T. da Silva Veras, T. S. Mozer, D. da Costa Rubim Messeder dos Santos, e A. da Silva César, “Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide”, 26 de janeiro de 2017, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.219.
- [5] C. Tarhan e M. A. Çil, “A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods”, 1º de agosto de 2021, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.est.2021.102676.
- [6] Z. Abdin, A. Zafaranloo, A. Rafiee, W. Mérida, W. Lipiński, e K. R. Khalilpour, “Hydrogen as an energy vector”, 1º de março de 2020, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.rser.2019.109620.
- [7] M. C. Dragassi, L. Royon, M. Redolfi, e S. Ammar, “Hydrogen Storage as a Key Energy Vector for Car Transportation: A Tutorial Review”, 1º de dezembro de 2023, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/hydrogen4040051.
- [8] X. Y. Zhang, S. M. Hu, H. G. Xu, H. G. Yang, e P. F. Liu, “Integrated Electrolytic Hydrogen Production for Boosting Energy Utilization”, *ChemCatChem*, 2024, doi: 10.1002/cctc.202400345.
- [9] M. Tahir *et al.*, “Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review”, *Nano Energy*, vol. 37, nº May, p. 136–157, 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.05.022.
- [10] J. E. Lee *et al.*, “Mini review on H₂ production from electrochemical water splitting according to special nanostructured morphology of electrocatalysts”, *Fuel*, vol. 308, jan. 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.122048.
- [11] A. L. de Souto Neto, A. de A. Lourenço, R. B. Silva, R. A. Raimundo, D. A. Macedo, e F. F. da Silva, “Metal-organic frameworks derived CeO₂/Co₃O₄ nanocomposite as a new electrocatalyst for oxygen evolution reaction”, *Polyhedron*, vol. 238, p. 116390, jul. 2023, doi: 10.1016/J.POLY.2023.116390.
- [12] M. I. James e X. Sun, “Recent progress on earth abundant electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting – A review”, 1º de outubro de 2018, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.07.125.
- [13] J. Zhu, L. Hu, P. Zhao, L. Y. S. Lee, e K. Y. Wong, “Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles”, 22 de janeiro de 2020, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00248.
- [14] X.-Z. Song, J.-C. Ni, Y.-X. Luan, X.-F. Wang, Z. Tan, e X.-Z. Song, “Mapping current high-entropy materials for water electrolysis: from noble metal to transition metal”, *J Mater Chem A Mater*, 2024, doi: 10.1039/d4ta01747a.

- [15] G. Li, P. Wang, M. He, X. Yuan, L. Tang, e Z. Li, “Cerium-based nanomaterials for photo/electrocatalysis”, 1º de agosto de 2023, *Science Press (China)*. doi: 10.1007/s11426-023-1592-x.
- [16] J. Yu *et al.*, “Mini Review on Active Sites in Ce-Based Electrocatalysts for Alkaline Water Splitting”, 2 de dezembro de 2021, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c02087.
- [17] Z. Gao, C. Wang, J. Li, Y. Zhu, Z. Zhang, e W. Hu, “Conductive Metal-Organic Frameworks for Electrocatalysis : Achievements, Challenges, and Opportunities”, *Acta Physico Chimica Sinica*, vol. 0, n° 0, p. 2010025–0, 2020, doi: 10.3866/pku.whxb202010025.
- [18] M. M. Sirati *et al.*, “Single-step hydrothermal synthesis of amine functionalized Ce-MOF for electrochemical water splitting”, *Journal of Taibah University for Science*, vol. 16, n° 1, p. 525–534, dez. 2022, doi: 10.1080/16583655.2022.2079310.
- [19] P. C. Nagajyothi, K. Pavani, R. Ramaraghavulu, e J. Shim, “Ce–Metal–Organic Framework-Derived CeO₂–GO: An Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction”, *Inorganics (Basel)*, vol. 11, n° 4, abr. 2023, doi: 10.3390/inorganics11040161.
- [20] I. Dincer e C. Acar, “Smart energy solutions with hydrogen options”, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, n° 18, p. 8579–8599, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.120.
- [21] B. Reda, A. A. Elzamar, S. AlFazzani, e S. M. Ezzat, “Green hydrogen as a source of renewable energy: a step towards sustainability, an overview”, 2024, *Springer Science and Business Media B.V.* doi: 10.1007/s10668-024-04892-z.
- [22] “Perspective of the role of hydrogen in the 21st century energy transition - ScienceDirect”. Acessado: 28 de junho de 2024. [Online]. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0196890421010748?via%3DiHub>
- [23] M. J. Adams, M. D. Wadge, D. Sheppard, A. Stuart, e D. M. Grant, “Review on onshore and offshore large-scale seasonal hydrogen storage for electricity generation: Focusing on improving compression, storage, and roundtrip efficiency”, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 73, p. 95–111, jul. 2024, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2024.05.421.
- [24] X. Xu, Y. Dong, Q. Hu, N. Si, e C. Zhang, “Electrochemical Hydrogen Storage Materials: State-of-the-Art and Future Perspectives”, *Energy and Fuels*, vol. 38, n° 9, p. 7579–7613, maio 2024, doi: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.3C05138/ASSET/IMAGES/LARGE/EF3C05138_0010.JPEG.
- [25] S. Z. Baykara, “Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact”, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, n° 23, p. 10605–10614, jun. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.022.
- [26] UNECE, “Technology Brief Hydrogen”, United Nations Economic Commission for Europe Task Force on Hydrogen. Acessado: 28 de junho de 2024. [Online]. Disponível em: https://unece.org/sites/default/files/2021-10/Hydrogen%20brief_EN_final_0.pdf
- [27] N. Muradov, “Low to near-zero CO₂ production of hydrogen from fossil fuels: Status and perspectives”, 18 de maio de 2017, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.101.

- [28] J. Incer-Valverde, A. Korayem, G. Tsatsaronis, e T. Morosuk, “‘Colors’ of hydrogen: Definitions and carbon intensity”, 1º de setembro de 2023, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.enconman.2023.117294.
- [29] S. Keiyinci e K. Aydin, “Progress in carbon emission reduction technology in fossil fuel-based hydrogen production”, *Advances in Environmental Research*, vol. 10, nº 2, p. 2234–1730, 2021, doi: 10.12989/aer.2021.10.2.147.
- [30] S. Harichandan e S. K. Kar, “An empirical study on motivation to adopt hydrogen fuel cell vehicles in India: Policy implications for stakeholders”, *J Clean Prod*, vol. 408, p. 137198, jul. 2023, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2023.137198.
- [31] Y. Li *et al.*, “Recent Advances on Water-Splitting Electrocatalysis Mediated by Noble-Metal-Based Nanostructured Materials”, 1º de março de 2020, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/aenm.201903120.
- [32] A. S. de Almeida *et al.*, “Hidrogênio, o combustível do futuro”, *Diversitas Journal*, vol. 4, nº 2, p. 356–366, 2019, doi: 10.17648/diversitas-journal-v4i2.593.
- [33] S. Z. Baykara, “Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact”, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, nº 23, p. 10605–10614, jun. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.022.
- [34] W. K. Chong, B. J. Ng, L. L. Tan, e S. P. Chai, “Recent Advances in Nanoscale Engineering of Ternary Metal Sulfide-Based Heterostructures for Photocatalytic Water Splitting Applications”, 21 de abril de 2022, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.energyfuels.2c00291.
- [35] J. Zhu, L. Hu, P. Zhao, L. Y. S. Lee, e K. Y. Wong, “Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles”, 22 de janeiro de 2020, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00248.
- [36] A. Krishnan, R. Ajay, J. Anakha, e U. S. K. Namboothiri, “Understanding defect chemistry in TMOS involved electrocatalytic OER; an analysis for advancement”, 1º de junho de 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.surfin.2022.101942.
- [37] S. Y. Tee *et al.*, “Recent Progress in Energy-Driven Water Splitting”, 1º de maio de 2017, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/advs.201600337.
- [38] X. Li, X. Hao, A. Abudula, e G. Guan, “Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: Current state and prospects”, 2016, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c6ta02334g.
- [39] E. Fabbri e T. J. Schmidt, “Oxygen Evolution Reaction - The Enigma in Water Electrolysis”, *ACS Catal*, vol. 8, nº 10, p. 9765–9774, 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b02712.
- [40] Y. Lai, Y. Chi, X. Jia -, Q. Liang, G. Brocks, e A. Bieberle-Hütter, “Oxygen evolution reaction (OER) mechanism under alkaline and acidic conditions”, *Journal of Physics: Energy*, vol. 3, nº 2, p. 026001, mar. 2021, doi: 10.1088/2515-7655/ABDC85.
- [41] H. A. Miller, M. Bellini, D. R. Dekel, e F. Vizza, “Recent developments in Pd-CeO₂ nano-composite electrocatalysts for anodic reactions in anion exchange membrane fuel cells”, *Electrochem commun*, vol. 135, fev. 2022, doi: 10.1016/j.elecom.2022.107219.
- [42] F. K. Algethami, H. M. Marwani, A. M. Asiri, e M. M. Rahman, “Comparative performances of phenolic sensors based on various CeO₂-carbon material nanocomposites for environmental safety”, *Sensor Review*, vol. 38, nº 4, p. 467–477, jul. 2018, doi: 10.1108/SR-11-2017-0235.

- [43] Y. Q. Yan *et al.*, “Recent Advances of CeO₂-Based Composite Materials for Photocatalytic Applications”, 2024, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/cssc.202301778.
- [44] X. Wang, J. Wang, Y. Sun, K. Li, T. Shang, e Y. Wan, “Recent advances and perspectives of CeO₂-based catalysts: Electronic properties and applications for energy storage and conversion”, 8 de dezembro de 2022, *Frontiers Media S.A.* doi: 10.3389/fchem.2022.1089708.
- [45] J. Wang, X. Xiao, Y. Liu, K. Pan, H. Pang, e S. Wei, “The application of CeO₂-based materials in electrocatalysis”, *J Mater Chem A Mater*, vol. 7, nº 30, p. 17675–17702, 2019, doi: 10.1039/c9ta04804a.
- [46] H. Li *et al.*, “The advances of ceria nanoparticles for biomedical applications in orthopaedics”, 2020, *Dove Medical Press Ltd.* doi: 10.2147/IJN.S270229.
- [47] M. A. E. Naiel *et al.*, “The applications of cerium oxide nanoform and its ecotoxicity in the aquatic environment: an updated insight”, 2022, *EDP Sciences.* doi: 10.1051/alr/2022008.
- [48] H. Liu *et al.*, “A review on cerium-containing electrocatalysts for oxygen evolution reaction”, 1º de novembro de 2021, *World Scientific.* doi: 10.1142/S1793604721300097.
- [49] H. Zhang, Y. Wang, D. Song, L. Wang, Y. Zhang, e Y. Wang, “Cerium-Based Electrocatalysts for Oxygen Evolution/Reduction Reactions: Progress and Perspectives”, 1º de julho de 2023, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI).* doi: 10.3390/nano13131921.
- [50] X. Z. Song, W. Y. Zhu, X. F. Wang, e Z. Tan, “Recent Advances of CeO₂-Based Electrocatalysts for Oxygen and Hydrogen Evolution as well as Nitrogen Reduction”, 12 de março de 2021, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/celec.202001614.
- [51] G. Li, P. Wang, M. He, X. Yuan, L. Tang, e Z. Li, “Cerium-based nanomaterials for photo/electrocatalysis”, *Science China Chemistry* 2023 66:8, vol. 66, nº 8, p. 2204–2220, jul. 2023, doi: 10.1007/S11426-023-1592-X.
- [52] K. Obata e K. Takanabe, “A Permselective CeO_x Coating To Improve the Stability of Oxygen Evolution Electrocatalysts”, *Angewandte Chemie*, vol. 130, nº 6, p. 1632–1636, fev. 2018, doi: 10.1002/ange.201712121.
- [53] H. You, B. Wang, Y. Wang, Y. Cao, K. Wei, e F. Gao, “Efficient fish-scale CeO₂/NiFeCo composite material as electrocatalyst for oxygen evolution reaction”, *Nanotechnology*, vol. 32, nº 36, set. 2021, doi: 10.1088/1361-6528/abf690.
- [54] T. Li *et al.*, “Interface interaction of Ag-CeO₂-Co₃O₄ facilitate ORR/OER activity for Zn-air battery”, *Surfaces and Interfaces*, vol. 33, p. 102270, out. 2022, doi: 10.1016/J.SURFIN.2022.102270.
- [55] Q. Dong *et al.*, “CeO₂ nanoparticles@ NiFe-LDH nanosheet heterostructure as electrocatalysts for oxygen evolution reaction”, *J Solid State Chem*, vol. 296, p. 121967, abr. 2021, doi: 10.1016/J.JSSC.2021.121967.
- [56] K. B. Patel *et al.*, “Nickel oxide doped ceria nanoparticles (NiO@CeO₂) for boosting oxygen evolution reaction and enhancing stability”, *Appl Surf Sci*, vol. 649, p. 159212, mar. 2024, doi: 10.1016/J.APSUSC.2023.159212.
- [57] A. Rajapriya, S. Keerthana, A. Rebekah, C. Viswanathan, e N. Ponpandian, “Enriched oxygen vacancy promoted heteroatoms (B, P, N, and S) doped CeO₂: Challenging electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) in alkaline medium”, *Int J*

- Hydrogen Energy*, vol. 46, n° 75, p. 37281–37293, out. 2021, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2021.09.003.
- [58] S. Park *et al.*, “Au-nanoparticles-decorated CeO₂ electrocatalyst synthesized by direct growth and wet impregnation for enhanced oxygen evolution reaction”, *Surfaces and Interfaces*, vol. 41, p. 103206, out. 2023, doi: 10.1016/J.SURFIN.2023.103206.
- [59] Y. Zhang, W. Liao, e G. Zhang, “A general strategy for constructing transition metal Oxide/CeO₂ heterostructure with oxygen vacancies toward hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction”, *J Power Sources*, vol. 512, p. 230514, nov. 2021, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2021.230514.
- [60] D. A. Alshammari *et al.*, “Development of Te-CeO₂/NF nanofilm with ultralow overpotential for robust oxygen evolution reaction”, *J Alloys Compd*, vol. 965, p. 171359, nov. 2023, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2023.171359.
- [61] S. Swathi *et al.*, “Gadolinium doped CeO₂ for efficient oxygen and hydrogen evolution reaction”, *Fuel*, vol. 310, p. 122319, fev. 2022, doi: 10.1016/J.FUEL.2021.122319.
- [62] S. Swathi, R. Yuvakkumar, P. S. Kumar, G. Ravi, e D. Velauthapillai, “Investigation of electrochemical performance of an efficient Ti₂O₃–CeO₂ nanocomposite for enhanced pollution-free energy conversion applications”, *J Environ Manage*, vol. 295, p. 113138, out. 2021, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2021.113138.
- [63] D. Ghosh e D. Pradhan, “Effect of Cooperative Redox Property and Oxygen Vacancies on Bifunctional OER and HER Activities of Solvothermally Synthesized CeO₂/CuO Composites”, *Langmuir*, vol. 39, n° 9, p. 3358–3370, mar. 2023, doi: 10.1021/ACS.LANGMUIR.2C03242/ASSET/IMAGES/LARGE/LA2C03242_0009.JPEG.
- [64] D. Ghosh, M. Manikanta Kumar, C. Retna Raj, e D. Pradhan, “Bifunctional Catalytic Activity of Solvothermally Synthesized CeO₂ Nanosphere/NiO Nanoflake Nanocomposites”, *ACS Appl Energy Mater*, vol. 5, n° 5, p. 5666–5679, maio 2022, doi: 10.1021/ACSAEM.1C04036/ASSET/IMAGES/LARGE/AE1C04036_0009.JPEG.
- [65] H. Zhong, L. Alberto Estudillo-Wong, Y. Gao, Y. Feng, e N. Alonso-Vante, “Oxygen vacancies engineering by coordinating oxygen-buffering CeO₂ with CoOx nanorods as efficient bifunctional oxygen electrode electrocatalyst”, *Journal of Energy Chemistry*, vol. 59, p. 615–625, ago. 2021, doi: 10.1016/J.JECHEM.2020.11.033.
- [66] H. J. W. Li *et al.*, “Boosting CeO₂/Co₃O₄ Heterojunctions Acidic Oxygen Evolution via Promoting OH Coverage”, *ACS Appl Energy Mater*, vol. 6, n° 17, p. 8949–8956, set. 2023, doi: 10.1021/ACSAEM.3C01631/ASSET/IMAGES/LARGE/AE3C01631_0005.JPEG.
- [67] H. Zhao, J. Yin, e P. Xi, “High-Efficiency Catalytic Interface IrOx/CeO₂ with Adsorbate Evolution Mechanism Boosts Oxygen Evolution Reaction in Acid Media”, *Transactions of Tianjin University*, vol. 29, n° 5, p. 395–405, out. 2023, doi: 10.1007/S12209-023-00368-9/FIGURES/5.
- [68] W. M. Ahmed Malik *et al.*, “A facile synthesis of CeO₂ from the GO@Ce-MOF precursor and its efficient performance in the oxygen evolution reaction”, *Front Chem*, vol. 10, out. 2022, doi: 10.3389/fchem.2022.996560.
- [69] S. P. Zeng *et al.*, “Lamella-heterostructured nanoporous bimetallic iron-cobalt alloy/oxyhydroxide and cerium oxynitride electrodes as stable catalysts for oxygen evolution”, *Nat Commun*, vol. 14, n° 1, dez. 2023, doi: 10.1038/s41467-023-37597-4.
- [70] S. R. Batten *et al.*, “Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013)”, *Pure and Applied Chemistry*, vol. 85, n°

- 8, p. 1715–1724, jul. 2013, doi: 10.1351/PAC-REC-12-11-20/MACHINEREADABLECITATION/RIS.
- [71] B. F. Hoskins e R. Robson, “Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-like Segments”, *J Am Chem Soc*, vol. 111, n° 15, p. 5962–5964, 1989, doi: 10.1021/JA00197A079/SUPPL_FILE/JA00197A079_SI_001.PDF.
- [72] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, e O. M. Yaghi, “Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework”, *Nature* 1999 402:6759, vol. 402, n° 6759, p. 276–279, nov. 1999, doi: 10.1038/46248.
- [73] D. Saliba, M. Ammar, M. Rammal, M. Al-Ghoul, e M. Hmadeh, “Crystal Growth of ZIF-8, ZIF-67, and Their Mixed-Metal Derivatives”, *J Am Chem Soc*, vol. 140, n° 5, p. 1812–1823, 2018, doi: 10.1021/jacs.7b11589.
- [74] M. Kashif *et al.*, “Functionalization of UiO-66-NH₂ by In-Situ Incorporation of Nanomaterials to Enhance Photocatalytic Efficiency Towards Oxygen Evolution Reaction”, *Catal Letters*, vol. 152, n° 10, p. 3202–3212, out. 2022, doi: 10.1007/s10562-022-03937-0.
- [75] W. Li *et al.*, “Engineering Oxygen Vacancies in IrO_x Clusters Supported on Metal-Organic Framework Derived Porous CeO₂ for Enhanced Oxygen Evolution in Acidic Media”, *Chemistry of Materials*, vol. 35, n° 10, p. 3892–3901, maio 2023, doi: 10.1021/acs.chemmater.2c03723.
- [76] W. Sun, X. Li, C. Sun, Z. Huang, H. Xu, e W. Shen, “Insights into the pyrolysis processes of Ce-MOFs for preparing highly active catalysts of toluene combustion”, *Catalysts*, vol. 9, n° 8, ago. 2019, doi: 10.3390/catal9080682.
- [77] J. Jacobsen, A. Ienco, R. D’Amato, F. Costantino, e N. Stock, “The chemistry of Ce-based metal-organic frameworks”, 14 de dezembro de 2020, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d0dt02813d.
- [78] S. Meng, G. Li, P. Wang, M. He, X. Sun, e Z. Li, “Rare earth-based MOFs for photo/electrocatalysis”, 17 de janeiro de 2023, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d2qm01201d.
- [79] C. Fan, W. Dong, Y. Saira, Y. Tang, G. Fu, e J. M. Lee, “Rare-Earth-Modified Metal-Organic Frameworks and Derivatives for Photo/Electrocatalysis”, 11 de outubro de 2023, *John Wiley and Sons Inc*. doi: 10.1002/sml.202302738.
- [80] K. Liu *et al.*, “Hierarchically nanostructured coordination polymer: Facile and rapid fabrication and tunable morphologies”, *Cryst Growth Des*, vol. 10, n° 2, p. 790–797, fev. 2010, doi: 10.1021/cg901170j.
- [81] N. Nazar *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, jan. 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121823.
- [82] S. Li, R. Wang, M. Xie, Y. Xu, J. Chen, e Y. Jiao, “Construction of trifunctional electrode material based on Pt-Coordinated Ce-Based metal organic framework”, *J Colloid Interface Sci*, vol. 622, p. 378–389, set. 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2022.04.131.
- [83] P. C. Nagajyothi, K. Pavani, R. Ramaraghavulu, e J. Shim, “Ce-Metal-Organic Framework-Derived CeO₂-GO: An Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction”, *Inorganics (Basel)*, vol. 11, n° 4, abr. 2023, doi: 10.3390/inorganics11040161.
- [84] C. M. S. Calado, K. R. M. da Silva, T. V. dos Santos, R. da Silva Viana, S. M. P. Meneghetti, e C. D. A. do Espírito Santo Barbosa, “Green and facile synthesis of EuBDC coordination polymer: Effects of ultrasound and stabilizing agent on

- morphological, structural and photophysical properties”, *Opt Mater (Amst)*, vol. 125, mar. 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112107.
- [85] C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, e T. F. Jaramillo, “Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction”, *J Am Chem Soc*, vol. 135, n° 45, p. 16977–16987, nov. 2013, doi: 10.1021/ja407115p.
- [86] A. A. Lourenço *et al.*, “Metal-organic frameworks as template for synthesis of Mn³⁺/Mn⁴⁺ mixed valence manganese cobaltites electrocatalysts for oxygen evolution reaction”, *J Colloid Interface Sci*, vol. 582, p. 124–136, 2021, doi: 10.1016/j.jcis.2020.08.041.
- [87] P. Chakthranont *et al.*, “Effects of Gold Substrates on the Intrinsic and Extrinsic Activity of High-Loading Nickel-Based Oxyhydroxide Oxygen Evolution Catalysts”, *ACS Catal*, vol. 7, n° 8, p. 5399–5409, ago. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b01070.
- [88] X. Wu, H. Ma, S. Chen, Z. Xu, e A. Sui, “General Equivalent Circuits for Faradaic Electrode Processes under Electrochemical Reaction Control”, *J Electrochem Soc*, vol. 146, n° 5, p. 1847–1853, maio 1999, doi: 10.1149/1.1391854.
- [89] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, e O. M. Yaghi, “From condensed lanthanide coordination solids to microporous frameworks having accessible metal sites”, *J Am Chem Soc*, vol. 121, n° 8, p. 1651–1657, mar. 1999, doi: 10.1021/ja983577d.
- [90] Yao *et al.*, “Synthesis and crystal structure of [La(BTC)(H₂O)₆]_n”, *CHINESE JOURNAL OF STRUCTURAL CHEMISTRY*, vol. 24, n° 12, p. 1440–1444, 2005.
- [91] C. Daiguebonne, O. Guilloa, Y. G. Ârault, A. Lecerf, e K. Boubekur, “Synthesis and crystal structure of two new rare earth trimesate complexes: ErTMA(H₂O)₅ Å3.5H₂O and YTMA(H₂O)₆”.
- [92] X. Yang, Y. Liu, J. Li, e Y. Zhang, “Effects of calcination temperature on morphology and structure of CeO₂ nanofibers and their photocatalytic activity”, *Mater Lett*, vol. 241, p. 76–79, abr. 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.01.006.
- [93] Z. A. Bahtiar, T. Windarti, e D. Hudiayanti, “The Effect of Calcination Temperature on the Characteristics of CeO₂ Synthesized Using the Precipitation Method”, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, vol. 27, n° 5, p. 226–231, maio 2024, doi: 10.14710/jksa.27.5.226-231.
- [94] X. Tang *et al.*, “Structure–performance correlation guided cerium-based metal–organic frameworks: Superior adsorbents for fluoride removal in water”, *Chemosphere*, vol. 312, jan. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.137335.
- [95] P. M. Thabede, N. D. Shooto, e S. J. Modise, “Synthesis of lanthanum metal organic framework using 1,4 benzenedicarboxylic acid”, *Dig J Nanomater Biostruct*, vol. 18, n° 1, p. 157–163, jan. 2023, doi: 10.15251/DJNB.2023.181.157.
- [96] C. D. E. S. Barbosa *et al.*, “Site-selective Eu(III) spectroscopy of highly efficient luminescent mixed-metal Pb(II)/Eu(III) coordination polymers”, *RSC Adv*, vol. 7, n° 10, p. 6093–6101, 2017, doi: 10.1039/c6ra27850g.
- [97] X. Chen, W. Li, G. Zhang, F. Sun, Q. Jing, e H. Pang, “Highly stable and activated Cerium-based MOFs superstructures for ultrahigh selective uranium (VI) capture from simulated seawater”, *Mater Today Chem*, vol. 23, mar. 2022, doi: 10.1016/j.mtchem.2021.100705.
- [98] S. Maiti, T. Dhawa, A. K. Mallik, e S. Mahanty, “CeO₂@C derived from benzene carboxylate bridged metal-organic frameworks: Ligand induced morphology evolution

- and influence on the electrochemical properties as a lithium-ion battery anode”, *Sustain Energy Fuels*, vol. 1, n° 2, p. 288–298, 2017, doi: 10.1039/c6se00026f.
- [99] J. W. Liu, Y. Zhang, X. W. Chen, e J. H. Wang, “Graphene oxide-rare earth metal-organic framework composites for the selective isolation of hemoglobin”, *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 6, n° 13, p. 10196–10204, jul. 2014, doi: 10.1021/am503298v.
- [100] X. Zhang *et al.*, “A strawsheave-like metal organic framework Ce-BTC derivative containing high specific surface area for improving the catalytic activity of CO oxidation reaction”, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 259, p. 211–219, mar. 2018, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.10.019.
- [101] S. Rostamnia e H. Alamgholiloo, “Synthesis and Catalytic Application of Mixed Valence Iron (FeII/FeIII)-Based OMS-MIL-100(Fe) as an Efficient Green Catalyst for the aza-Michael Reaction”, *Catal Letters*, vol. 148, n° 9, p. 2918–2928, set. 2018, doi: 10.1007/s10562-018-2490-5.
- [102] N. Manyani, P. Siwatch, S. Rana, K. Sharma, e S. K. Tripathi, “Study of electrochemical behaviour of binder-free nickel metal-organic framework derived by benzene-1,3,5-tricarboxylic acid for supercapacitor electrode”, *Mater Res Bull*, vol. 165, set. 2023, doi: 10.1016/j.materresbull.2023.112320.
- [103] Y. Yang *et al.*, “Adsorption property of fluoride in water by metal organic framework: Optimization of the process by response surface methodology technique”, *Surfaces and Interfaces*, vol. 28, fev. 2022, doi: 10.1016/j.surfin.2021.101649.
- [104] P. K. Sharma e O. P. Pandey, “Effect of processing parameters on structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles for the removal of crystal violet dye”, *J Solgel Sci Technol*, vol. 99, n° 1, p. 75–91, jul. 2021, doi: 10.1007/s10971-021-05542-w.
- [105] R. Jeyanthi, N. Ramjeyanthi, M. Alagar, e D. Muthuraman, “Effect of Calcination Temperature on the Structural and Optical Properties of Synthesized Ceo 2 Nanoparticles via Chemical Method 1*”. [Online]. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/337440148>
- [106] A. R. Borges Serra *et al.*, “Enhancing photocatalytic tetracycline degradation through the fabrication of high surface area CeO₂ from a cerium-organic framework”, *RSC Adv*, vol. 14, n° 25, p. 17507–17518, maio 2024, doi: 10.1039/d4ra02640c.
- [107] K. Liu, Y. Zheng, G. Jia, M. Yang, Y. Huang, e H. You, “Facile synthesis of hierarchically superstructured praseodymium benzenetricarboxylate with controllable morphologies”, *CrystEngComm*, vol. 13, n° 2, p. 452–458, jan. 2011, doi: 10.1039/c0ce00211a.
- [108] F. G. El Desouky, M. M. Saadeldin, M. A. Mahdy, e I. K. El Zawawi, “Promising CeO₂/NiFe₂O₄ supported polymer nanocomposites: Tuning the structure, morphological, optical, and magnetic properties”, *Mater Sci Semicond Process*, vol. 134, nov. 2021, doi: 10.1016/j.mssp.2021.106010.
- [109] S. Zeng, W. Zhang, M. Śliwa, e H. Su, “Comparative study of CeO₂/CuO and CuO/CeO₂ catalysts on catalytic performance for preferential CO oxidation”, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 38, n° 9, p. 3597–3605, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.030.
- [110] X. C. Zheng, S. P. Wang, S. R. Wang, S. M. Zhang, W. P. Huang, e S. H. Wu, “Preparation, characterization and catalytic properties of CuO/CeO₂ system”, *Materials Science and Engineering C*, vol. 25, n° 4, p. 516–520, jun. 2005, doi: 10.1016/j.msec.2005.03.005.

- [111] R. Bakkiyaraj, R. Subramanian, M. Balakrishnan, e K. Ravichandran, “Biofabrication of CeO₂ nanoparticles, characterization, photocatalytic, and biological activities”, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 2021, doi: 10.1080/24701556.2021.1983841.
- [112] Sonia, A. Kumar, e P. Kumar, “Z-scheme ZnFe₂O₄/CeO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic performance under UV light”, *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 129, nº 10, out. 2023, doi: 10.1007/s00339-023-06959-6.
- [113] A. Nandy, M. Chatterjee, e S. K. Pradhan, “Microstructure mediated weak ferromagnetism in La-doped CeO₂ nanoparticles”, *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 130, nº 4, abr. 2024, doi: 10.1007/s00339-024-07392-z.
- [114] Y. Yue, Y. Li, T. Wang, S. Wang, L. Han, e C. Du, “Enhancement of Methanol Oxidation Performance Over Pd/CeO₂ Derived from MOF and Mechanism Investigation via In Situ Studies”, *Catal Letters*, vol. 152, nº 11, p. 3437–3446, nov. 2022, doi: 10.1007/s10562-021-03901-4.
- [115] G. Li, L. Anderson, Y. Chen, M. Pan, e P. Y. Abel Chuang, “New insights into evaluating catalyst activity and stability for oxygen evolution reactions in alkaline media”, *Sustain Energy Fuels*, vol. 2, nº 1, p. 237–251, 2018, doi: 10.1039/c7se00337d.
- [116] I. C. Man *et al.*, “Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces”, *ChemCatChem*, vol. 3, nº 7, p. 1159–1165, jul. 2011, doi: 10.1002/cctc.201000397.
- [117] S. M. Galani, A. Mondal, D. N. Srivastava, e A. B. Panda, “Development of RuO₂/CeO₂ heterostructure as an efficient OER electrocatalyst for alkaline water splitting”, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, nº 37, p. 18635–18644, jul. 2020, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2019.08.026.
- [118] D. Ghosh, M. Manikanta Kumar, C. Retna Raj, e D. Pradhan, “Bifunctional Catalytic Activity of Solvothermally Synthesized CeO₂ Nanosphere/NiO Nanoflake Nanocomposites”, *ACS Appl Energy Mater*, vol. 5, nº 5, p. 5666–5679, maio 2022, doi: 10.1021/acsaem.1c04036.
- [119] Q. T. Nguyen, U. T. Nakate, J. Chen, Y. Wei, e S. Park, “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, dez. 2022, doi: 10.1016/J.MSEB.2022.116014.
- [120] Q. Dong *et al.*, “CeO₂ nanoparticles@ NiFe-LDH nanosheet heterostructure as electrocatalysts for oxygen evolution reaction”, *J Solid State Chem*, vol. 296, p. 121967, abr. 2021, doi: 10.1016/J.JSSC.2021.121967.
- [121] H. Zhong, L. Alberto Estudillo-Wong, Y. Gao, Y. Feng, e N. Alonso-Vante, “Oxygen vacancies engineering by coordinating oxygen-buffering CeO₂ with CoO_x nanorods as efficient bifunctional oxygen electrode electrocatalyst”, *Journal of Energy Chemistry*, vol. 59, p. 615–625, ago. 2021, doi: 10.1016/J.JECHEM.2020.11.033.
- [122] R. A. Raimundo *et al.*, “Multifunctional solution blow spun NiFe–NiFe₂O₄ composite nanofibers: Structure, magnetic properties and OER activity”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 139, nº December 2019, 2020, doi: 10.1016/j.jpcs.2019.109325.
- [123] N. Sekar e R. P. Ramasamy, “Electrochemical impedance spectroscopy for microbial fuel cell characterization”, 2013, *OMICS Publishing Group*. doi: 10.4172/1948-5948.s6-004.

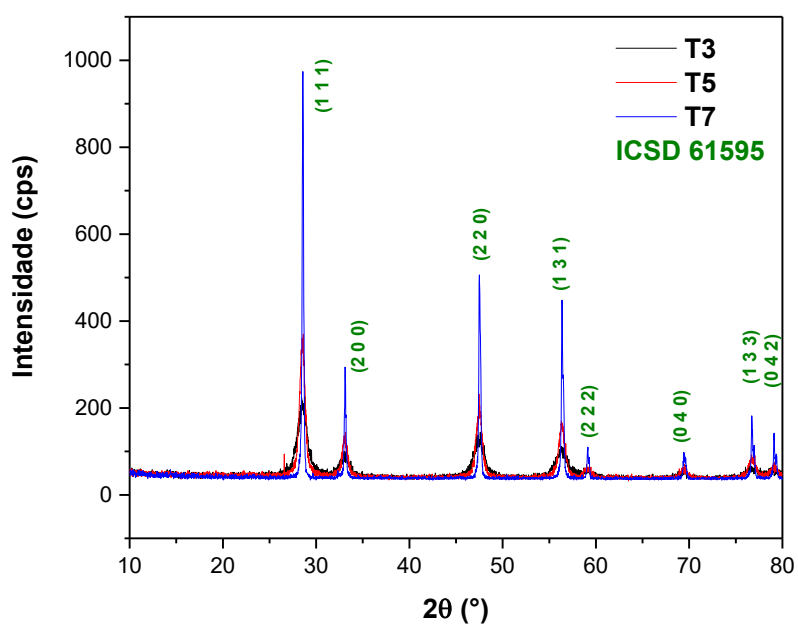
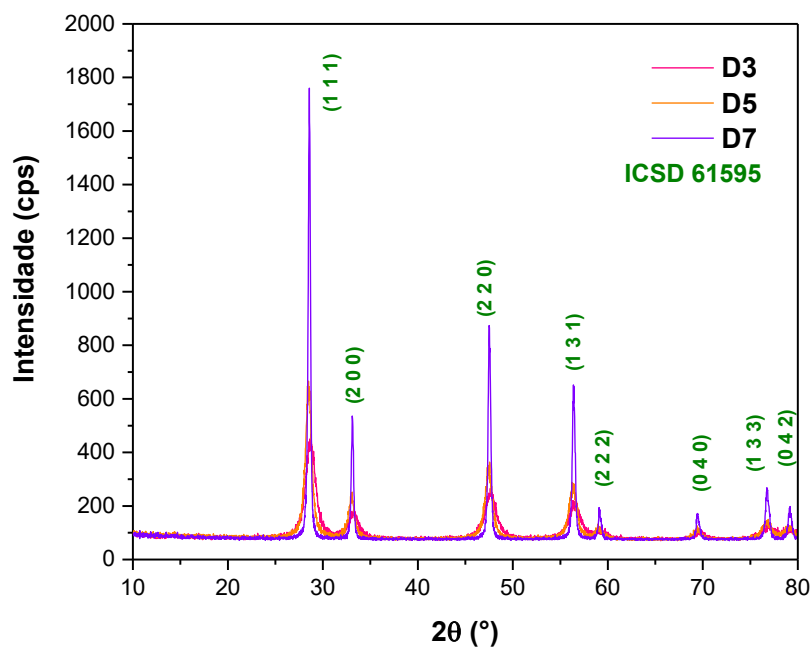
- [124] J. Yu *et al.*, “The Role of Ceria in a Hybrid Catalyst toward Alkaline Water Oxidation”, *ChemSusChem*, vol. 13, n° 19, p. 5273–5279, out. 2020, doi: 10.1002/cssc.202001542.
- [125] J. da Silva Hortêncio, R. A. Raimundo, R. B. da Silva, D. A. Macedo, S. G. Lemos, e F. F. da Silva, “Copper-Nickel Bimetallic Coordination Polymers as Precursors for New Cu-Ni Oxide Electrocatalyst for OER”, *Electrocatalysis* 2024 15:4, vol. 15, n° 4, p. 301–317, maio 2024, doi: 10.1007/S12678-024-00876-9.
- [126] R. L. Doyle e M. E. G. Lyons, “Kinetics and Mechanistic Aspects of the Oxygen Evolution Reaction at Hydrous Iron Oxide Films in Base”, *J Electrochem Soc*, vol. 160, n° 2, p. H142–H154, jan. 2013, doi: 10.1149/2.015303JES/XML.
- [127] J. R. Swierk, S. Klaus, L. Trotochaud, A. T. Bell, e T. D. Tilley, “Electrochemical Study of the Energetics of the Oxygen Evolution Reaction at Nickel Iron (Oxy)Hydroxide Catalysts”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, n° 33, p. 19022–19029, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b05861.
- [128] J. Zhou, Y. Dou, A. Zhou, L. Shu, Y. Chen, e J. R. Li, “Layered Metal-Organic Framework-Derived Metal Oxide/Carbon Nanosheet Arrays for Catalyzing the Oxygen Evolution Reaction”, *ACS Energy Lett*, vol. 3, n° 7, p. 1655–1661, jul. 2018, doi: 10.1021/ACSENERGYLETT.8B00809/ASSET/IMAGES/LARGE/NZ-2018-00809Y_0005.JPEG.
- [129] V. D. Silva, T. A. Simões, J. P. F. Grilo, E. S. Medeiros, e D. A. Macedo, “Impact of the NiO nanostructure morphology on the oxygen evolution reaction catalysis”, *J Mater Sci*, vol. 55, n° 15, p. 6648–6659, 2020, doi: 10.1007/s10853-020-04481-1.

APÊNDICE A – Comparação entre os picos indexados de TbBDC vs CeBDC e LaBTC vs CeBTC

Posição dos picos (2 θ)		h k l
CCDC 1241234 (TbBDC)	CeBDC	
9,18	9,16	(0 1 0)
11,34	11,24	(0 1 -1)
14,2	14,18	(0 1 1)
14,74	14,62	(1 0 0)
15,66	15,62	(1 -1 0)
17,54	17,4	(1 -1 1)
17,78	17,78	(1 0 1)
18	18,14	(0 0 2)
18,34	18,3	(0 1 -2)
18,96	18,84	(1 1 0)
21,1	20,82	(1 -2 0)
22	21,84	(0 1 2)
22,8	22,5	(0 2 -2)
23,12	22,94	(1 -1 2)
24,08	23,68	(1 1 -2)
24,76	24,36	(1 -1 -2)
25,72	25,44	(1 -2 2)
26,02	25,82	(1 2 0)

Posição dos picos (2 θ)		h k l
CCDC 190771 (LaBTC)	CeBTC	
9,8	9,84	(0 2 0)
10,08	10,04	(1 1 0)
13,14	13,16	(1 1 -1)
16,98	17,2	(0 2 1)
17,18	17,62	(1 3 0)
17,68	17,7	(2 0 0)
18,96	19,02	(2 2 -1)
19,66	19,74	(0 4 0)
20,26	20,3	(2 2 0)
20,4	20,38	(1 1 1)
23,66	23,7	(3 1 -1)
24,14	24,22	(0 4 1)
24,54	24,68	(2 0 -2)
25,58	25,68	(2 4 -1)

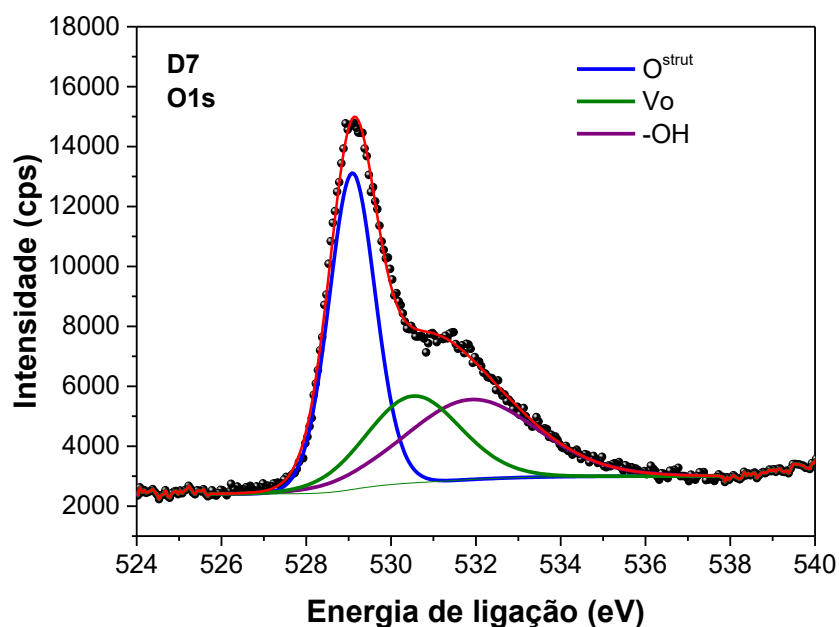
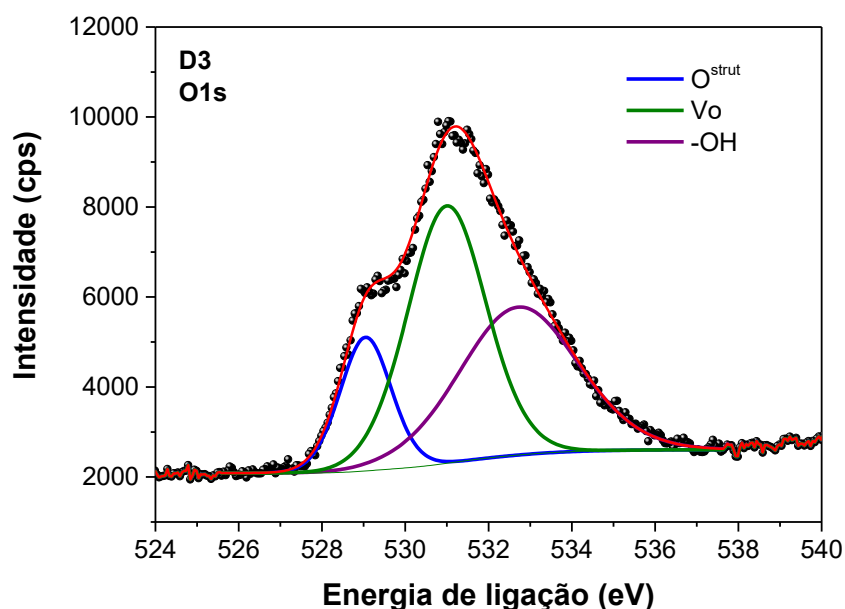
APÊNDICE B – Difratogramas dos óxidos de cério em 350, 500 e 700 °C

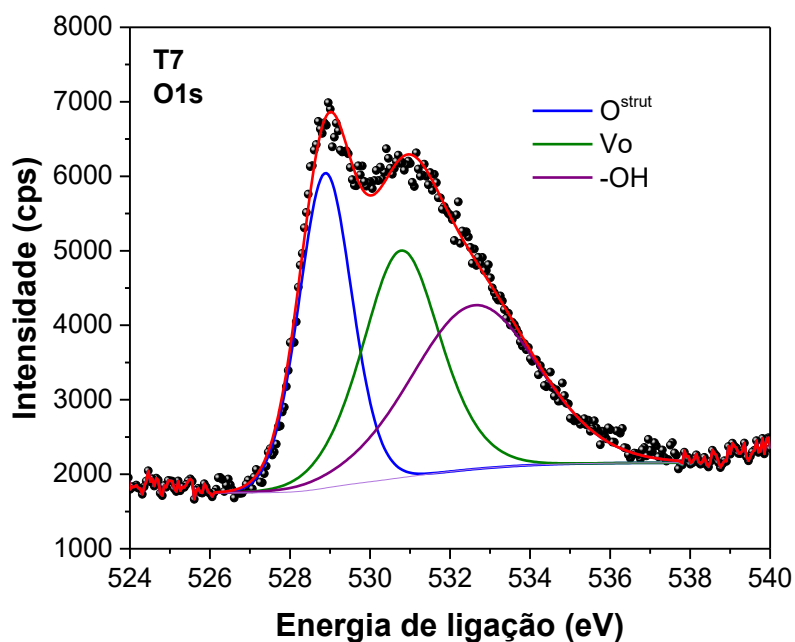
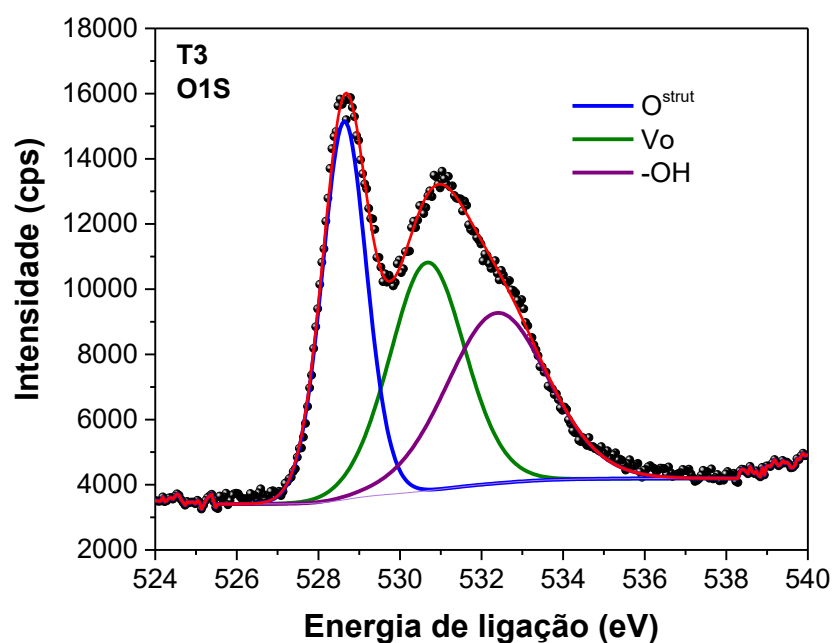


APÊNDICE C – Parâmetros de deconvolução do espectro de emissão de linhas para Ce3d das amostras D3, D7, T3 e T7.

Espécie de Cério	D3	D7	T3	T7
	Posição (eV)			
Ce³⁺	880.44	879.38	878.88	884.80
	884.75	884.68	883.61	899.49
	900.33	902.34	901.16	902.40
	906.67	-	-	-
Ce⁴⁺	882.08	882.13	881.65	882.27
	888.62	888.92	887.97	888.63
	898.15	898.15	897.60	897.77
	902.98	900.55	900.07	900.55
	910.18	907.20	907.05	907.76
	917.11	916.63	916.06	916.50

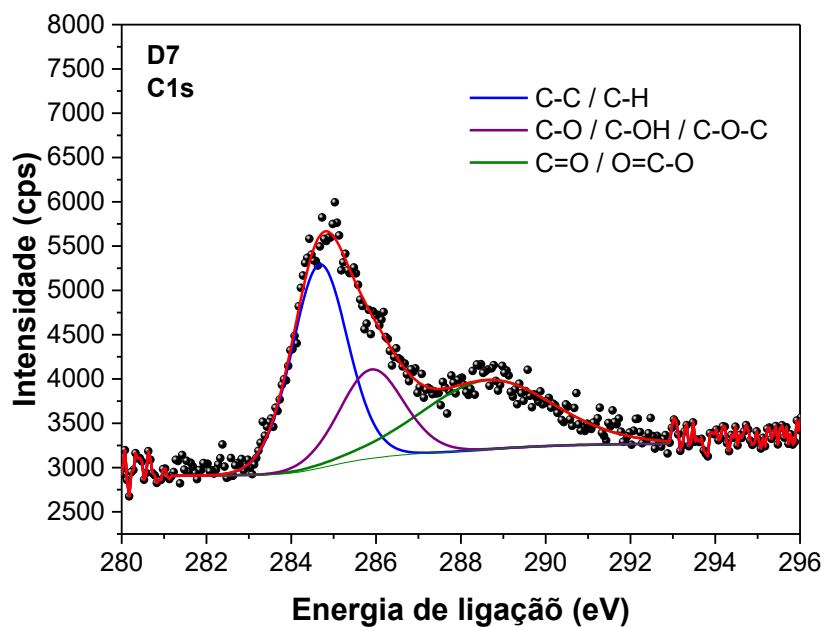
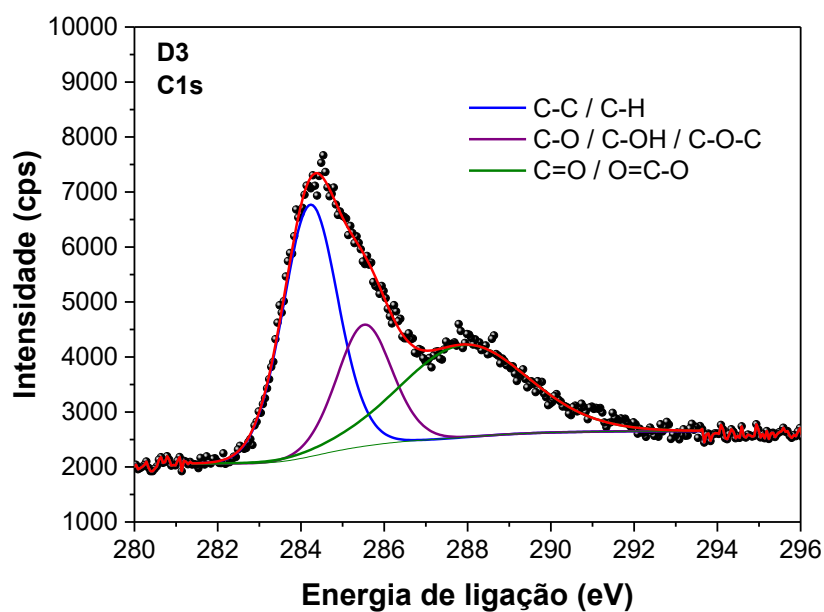
APÊNDICE D – Espectro de emissão de linha do XPS para O1s e parâmetros de deconvolução das amostras D3, D7, T3 e T7.

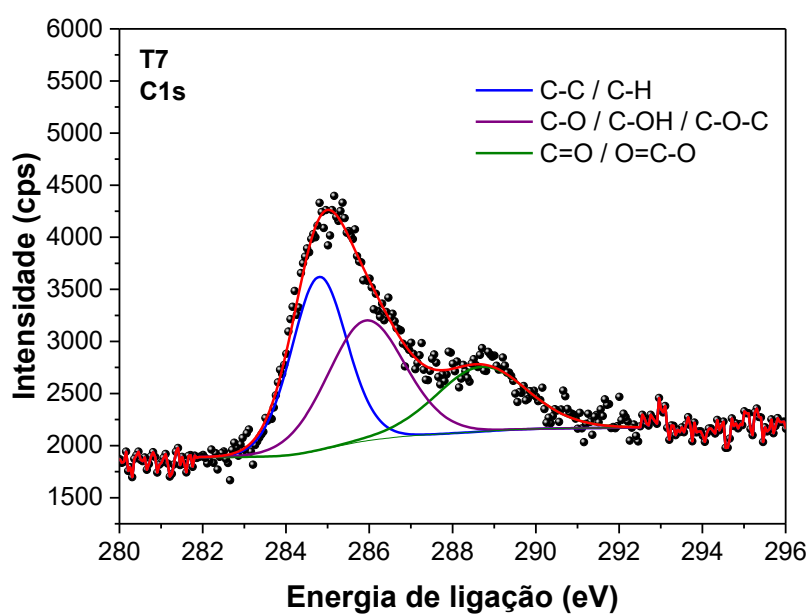
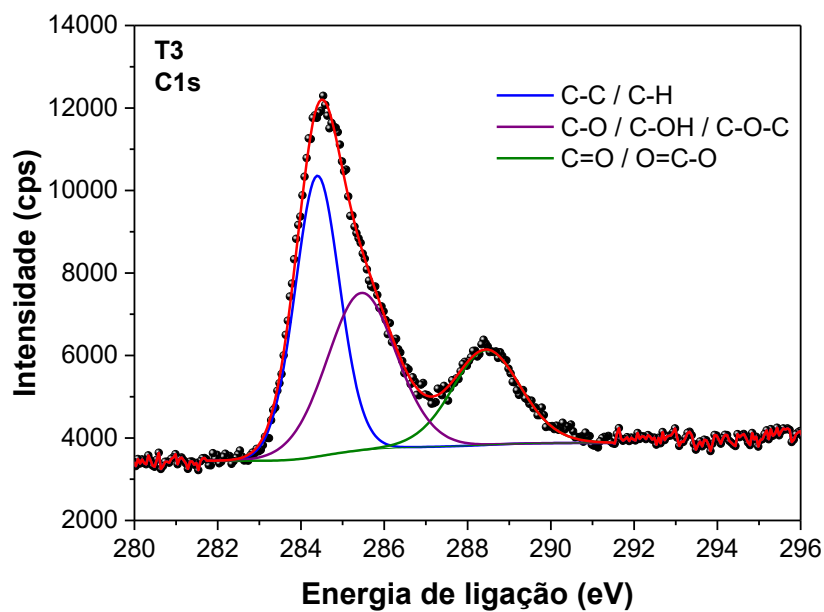




Espécie	D3	D7	T3	T7
	Posição (eV)			
O _{estrutural}	529.05	528.08	528.63	528.88
V _O	530.99	530.53	530.67	530.78
OH	532.71	531.89	532.38	532.62

APÊNDICE E – Espectro de emissão de linha do XPS para C1s e parâmetros de deconvolução das amostras D3, D7, T3 e T7.





APÊNDICE F – Curvas de voltametria cíclica para D3, D5, D7, T3, T5 e T7

