



OBTENÇÃO DE HOMOJUNÇÃO DE FOSFATO DE BISMUTO E INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES SUPERCAPACITIVAS

Renata Q. S. Lopes¹

Iara A. Monteles²

Weliton S. Fonseca³

Marcio A. P. Almeida⁴

Auro A. Tanaka⁵

Palavras-chave: BiPO₄; Estrutura monoclinica/hexagonal; Hidrotermal; Homojunção; Supercapacitor.

1. Introdução

Nos últimos anos, o desenvolvimento de tecnologias para obtenção de energias renováveis tem aumentado significativamente dando destaque para energia solar e energia eólica. Isso é necessário devido a alta demanda energética no mundo [1]. No entanto, ao mesmo tempo, é necessário desenvolver sistemas de armazenamento de energia elétrica, como baterias e capacitores eletroquímicos, também chamados de supercapacitores. Os supercapacitores podem fornecer alta entrega de energia ou absorção em um curto intervalo de tempo quando desejado [2]. Eles podem ser classificados em dois tipos, (i) camada dupla elétrica, onde a energia armazenada ocorre na superfície dos eletrodos, e (ii) pseudocapacitor, onde a energia armazenada é principalmente devido à transferência de elétrons entre o eletrólito e o eletrodo.

Entre vários semicondutores, o BiPO₄ exibe estruturas cristalinas monoclinicas e hexagonais e um candidato surpreendente para aplicação como eletrodo para supercapacitor [3]. Os métodos de síntese são a chave para ajustar os parâmetros estruturais e, portanto, melhorar as propriedades eletroquímicas (supercapacitivas) do fosfato de bismuto [4]. Dependendo da estratégia de síntese específica, diferentes valores de capacitância específica são alcançados, o que mostrou a potencialidade da abordagem de síntese para melhorar as propriedades supercapacitivas. O aprimoramento nas propriedades eletroquímicas ocorre devido às mudanças estruturais resultando em diferentes morfologias com superfícies ativas [5]. No entanto, a maioria dos métodos usados para sintetizar BiPO₄ usou altas temperaturas de síntese e tempos de reação mais longos, o que torna o protocolo de síntese muito demorado, caro e inviável para uso comercial.

Aqui, uma abordagem de modelo simples é usada com o objetivo de ajustar as morfologias do BiPO₄ controlando a arquitetura de modelo específica, bem como seu comportamento de automontagem. Em grande parte, no método do modelo, a interação do modelo com os precursores ocorre por ligações não covalentes fracas, como interações eletrostáticas ou de Vander Waals e ligações de hidrogênio [6].

¹ Graduanda, estudante, Universidade Federal do Maranhão, quaresma.renata@discente.ufma.br.

² Mestre, Analista de Meio Ambiente, Universidade Federal do Maranhão, iaraamonteles@gmail.com.

³ Doutor, pesquisador, Universidade de Poitiers, welitonfonseca310@gmail.com.

⁴ Doutor, professor, Universidade Federal do Maranhão, almeida.marcio@ufma.br.

⁵ Doutor, professor, Universidade Federal do Maranhão, tanaka.auro@ufma.br.



2. Objetivos

Neste trabalho foi investigado a influência de mudanças estruturais de BiPO_4 nas propriedades supercapacitivas.

3. Metodologia

3.1. Materiais e Síntese do BiPO_4

Nitrato de bismuto (III) penta-hidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 98% puro), di-hidratado de potássio (KH_2PO_4 , Sigma-Aldrich 99%), Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), dodecil sulfato de sódio (SDS), e etilenoglicol (EG) foram de grau analítico e utilizados sem qualquer purificação adicional. **Síntese do BiPO_4 .** Em 60 mL de água deionizada foi adicionado 2 mmol (0.9899 g) de nitrato de bismuto (III) penta-hidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 98% puro), solução A. Em outro frasco, foi adicionado 2 mmol (0.2735 g) de di-hidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4 , Sigma-Aldrich 99%) em 40 mL de água deionizada, a solução foi agitada até tornar-se transparente (*solução B*). A solução B foi adicionada lentamente à solução A e agitada por 1 hora à 60°C. A suspensão foi transferida para uma autoclave de 100 mL Teflon-lined, selada e aquecida à 140°C por 12 horas. O produto (denominado BiPO_4) foi separado, lavado com água deionizada e etanol e seco em um forno à 60°C durante a noite. Para obtenção de BiPO_4 usando templates (CTAB, SDS e EG), a mesma metodologia usada anteriormente para BiPO_4 foi usada com adição de quantidades estequiométrica de templates. Para a estruturas BiPO_4 (BPO) obtidas com templates foi usado a terminação CTAB, SDS e EG.

3.2. Caracterizações dos materiais e Medidas eletroquímicas

Os padrões de difração de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X (D8 Advance, Bruker) usando $\text{Cu-K}\alpha$ como fonte de radiação ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio EVO HD 15 Zeiss. Medidas eletroquímicas. As medidas eletroquímicas foram obtidas em um potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT 302 N). Nos experimentos eletroquímicos foram conduzidos em solução 2 M KOH como eletrólito e usando três eletrodos: eletrodo de trabalho (BiPO_4), contra eletrodo (Pt) e Ag/AgCl como eletrodo de referência.

4. Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os padrões de difração de raios X para BPO, BPO-CTAB, BPO-SDS e BPO-EG. Para BPO, todos os picos de difração são indexados como uma fase monoclinica (PCPDF 74-1635), enquanto para BPO-EG140, BPO-SDS e BPO-CTAB, foi observado uma fase hexagonal (PCPDF-15-0766) [7]. Curiosamente, para BPO-EG90, é observada multifase que contém picos de estruturas monoclinicas e hexagonais (Fig. 1IIb). Isso mostra que as condições de quantidade de EG e temperatura podem ditar as estruturas de BPO, de modo que ambas podem coexistir. A Figura 2(a,b) mostra as imagens MEV de BPO com morfologia de nanobastões irregular facetada. Para a amostra obtida com CTAB e SDS, pode-se ver claramente a morfologia semelhante a uma nanoagulha (Figura 2(c,d)), enquanto que para BPO-EG, a nanoagulha começa a se aglomerar para formar uma morfologia semelhante a espigas de milho (Figura 1(e, f)).

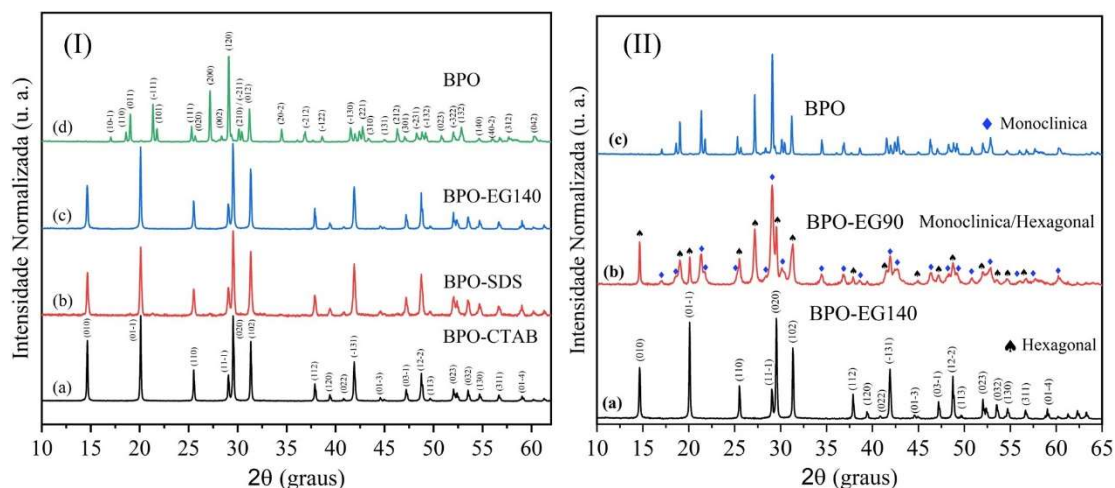


Figura 1. Padrão de difração de raios X para: (I) (a) BPO-CTAB, (b) BPO-SDS, (c) BPO-EG140 e (c) BPO. (II) (a) BPO-EG140, hexagonal, (b) BPO-EG90 monoclinica/hexagonal, (c) BPO.

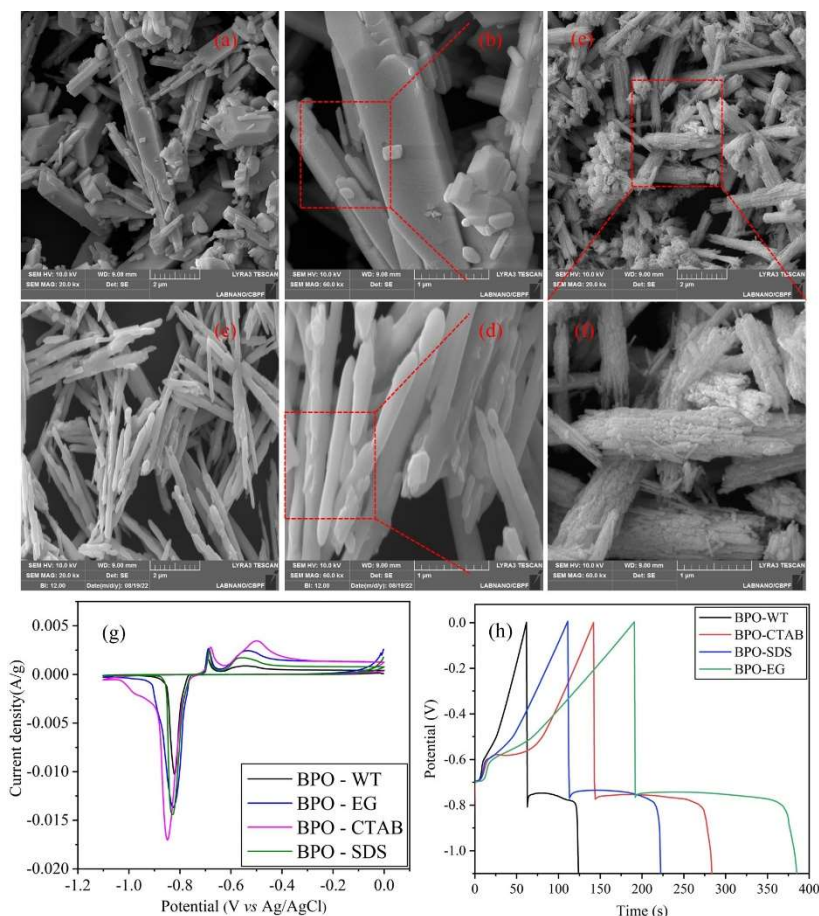


Figura 2. Imagem de microscopia eletrônica de varredura para. (a, b) BiPO_4 , (c, d) BiPO_4 -CTAB, (e, f) BiPO_4 -EG. Curva de carga/descarga para BiPO_4 em 1 A.g^{-1} de densidades de corrente.

Todos os materiais exibiram dois picos de oxidação e um pico de redução que podem estar ligados à parte inorgânica do material, ou seja, BPO. Isso mostra que o surfactante não está afetando o comportamento do pico de assinatura do BPO; no entanto, o alargamento do pico é afetado principalmente e, conseqüentemente, varia suas propriedades eletroquímicas. A reação reversível do BPO com espécies eletrolíticas hospedeiras (KOH) é responsável pelo armazenamento de energia, conforme relatado por [8]. O desempenho eletroquímico também



foi verificado utilizando análises de carga-descarga galvanostática (GCD). A Figura 2h ilustra as análises de GCD da nanoestrutura BPO em uma densidade de corrente de 1 Ag^{-1} . Em uma densidade de corrente mais baixa, há um tempo de descarga mais longo de eletrodos modificados, mas declina conforme se move em direção à densidade de corrente mais alta. O tempo de descarga mais longo em baixa densidade de corrente é devido a um valor mais alto de capacidade específica. O comportamento não triangular da curva de descarga retrata o comportamento Faradic de todos os materiais preparados, o que concorda com os resultados de CV [9]. O comportamento de carga rápida dos supercapacitores pode ser atribuído às propriedades intrínsecas do material do eletrodo [10].

A natureza assimétrica observada das curvas de carga e descarga pode frequentemente ser atribuída às diferenças nas taxas de difusão de íons na interface eletrodo-eletrólito em diferentes potenciais [11]. Este fenômeno foi observado em certos materiais de supercapacitores, incluindo aqueles baseados em Bismuto [12], e é frequentemente tomado como uma indicação de capacitância melhorada. A linha reta na curva de descarga pode ser devido à adsorção e dessorção de íons na interface do cátodo, conforme relatado por [13].

5. Conclusão

Os resultados eletroquímicos indicam que o BPO obtido com EG a 90°C apresenta o melhor desempenho de todos os materiais, o que está associado à presença de efeito sinérgico das estruturas monoclinica/hexagonal. O método de Dunn mostra que os materiais sintetizados à base de BPO têm grande contribuição tanto do processo de superfície quanto do processo controlado por difusão. Foi observada uma melhoria na capacitância específica dos nanomateriais obtidos em temperaturas relativamente baixas usando moléculas como CTAB, SDS e EG com template para melhora de superfície e portanto, melhora da capacitância específica. A capacitância específica de $167,15 \text{ C/g}$, $139,42 \text{ C/g}$ e $112,24 \text{ C/g}$ a uma taxa de varredura de 5 mV/s foi observada para BPO-EG90, BPO-CTAB e BPO-SDS, respectivamente, enquanto BPO apresentou um valor de 67 C/g .

6. Agradecimentos

UFMA, CNPq e FAPEMA.

7. Referências

1. Joshi A, Chand P, Singh V (2020) Optical and electrochemical performance of hydrothermal synthesis of BiPO_4 nanostructures for supercapacitor applications. In: 4th International conference on innovative advancement in engineering and technology, pp. 498–503. Elsevier, Jaipur National University, Jaipur
2. Simon P, Gogotsi Y (2008) Materials for electrochemical capacitors. *Nat Mater* 7:845–854
3. Joshi A, Saini S, Chand P (2022) Bismuth phosphate as an efficient electrode material for energy storage device applications. In: Kumar A, Srivastava SC, Singh SN (eds) *Renewable energy towards smart grid*. Springer, Singapore
4. Vadivel S, Maruthamani D, Kumaravel M et al (2017) Supercapacitors studies on BiPO_4 nanoparticles synthesized via a simple microwave approach. *J Taibah Univ Sci* 11:661–666
5. Chand P, Joshi A, Singh V (2020) Impact of phase segregation on optical and electrochemical property of BiPO_4 nanostructures for energy storage applications. *J Mater Sci Mater Electron* 31:16867–16881
6. Poolakkandy RR, Menamparambath MM (2020) Soft-template-assisted synthesis: a promising approach for the fabrication of transition metal oxides. *Nanoscale Adv* 2:5015–5045



I SIMPÓSIO MULTIDISCIPLINAR SOBRE GERAÇÃO DE ENERGIA

05 A 07 DE NOVEMBRO
SÃO LUÍS - MA

7. Arunkumar P, Jayajothi C, Jeyakumar D et al (2012) Structure-property relations in hexagonal and monoclinic BiPO₄:Eu³⁺ nanoparticles synthesized by polyol-mediated method. RSC Adv 2:1477–1485
8. Alam A, Saeed G, Kim KH et al (2022) Sonochemical synthesis of welded titanium dioxide-silver nanocomposite as a 3-dimensional direct ink writing printed cathode electrode material for high-performance supercapacitor. J Energy Storage 45:13
9. L. He, G. Zhang, Y.Z. Dong. et al (2014) Polyetheramide Templated Synthesis of Monodisperse Mn₃O₄ Nanoparticles with Controlled Size and Study of the Electrochemical Properties, Nano-Micro Lett., 6, 38–45
10. Mohamed MG, Chaganti SV, Li MY et al (2022) Ultrastable porous organic polymers containing thianthrene and pyrene units as organic electrode materials for supercapacitors. ACS Appl Energ Mater 5:6442–6452
11. Wang XF, Zhang YF, Zheng JQ et al (2020) Fabrication of vanadium sulfide (VS₄) wrapped with carbonaceous materials as an enhanced electrode for symmetric supercapacitors. J Colloid Interfaces Sci 574:312–323
12. Maheshwaran G, Pandi P, Suganya S et al (2022) Fabrication of self charging supercapacitor based on two dimensional bismuthene-graphitic carbon nitride nanocomposite powered by dye sensitized solar cells. J Energy Storage 56:13
13. Joshi A, Saini S, Chand P (2022) Electrochemical behaviour of temperature-based bismuth phosphate nanostructures for energy storage application. Chem Phys Lett 804:11

REALIZAÇÃO E APOIO



PPGQUIM

