



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AEROESPACIAL

IARA ARAUJO MONTELES

**OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS A BASE DE BiPO_4 E SUAS APLICAÇÕES COMO
SUPERCAPACITORES**

São Luís

2022

IARA ARAUJO MONTELES

**OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS A BASE DE BIPO₄ E SUAS APLICAÇÕES COMO
SUPERCAPACITORES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial da Universidade Federal do Maranhão, como requisito final para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Aeroespacial.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Aurélio Pinheiro Almeida

São Luís

2022

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

ARAUJO MONTELES, IARA.
OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS A BASE DE BIPO4 E SUAS
APLICAÇÕES COMO SUPERCAPACITORES / IARA ARAUJO MONTELES. -
2022.
74 f.

Orientador(a): Márcio Aurélio Pinheiro Almeida.
Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Engenharia Aeroespacial, Universidade Federal do Maranhão,
Universidade Federal do Maranhão, 2022.

1. Fosfato de bismuto. 2. Homoestrutura. 3.
Supercapacitor. 4. Template. I. Aurélio Pinheiro
Almeida, Márcio. II. Título.

IARA ARAUJO MONTELES

**OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS A BASE DE BIPO₄ E SUAS APLICAÇÕES COMO
SUPERCAPACITORES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial da Universidade Federal do Maranhão, como requisito final para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Aeroespacial.

Aprovada em: 30/11/2022

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Márcio Aurélio Pinheiro Almeida (Orientador)

Universidade Federal do Maranhão/PPGAERO

Prof. Dr. Marcelo Moizinho Oliveira

Instituto Federal do Maranhão/PPGQ

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima

Universidade Federal do Maranhão/PPGQUIM

Dedico este trabalho aos meus pais, Márcia Araujo e Cleber Caldas, pois sempre se esforçaram para nos dar o melhor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que me presenteou com essa grande oportunidade e me sustentou até o fim.

Agradeço à minha família, por ser meu suporte em todos os momentos.

Aos meus pais, Cleber Caldas Monteles e Marcia Aurélia Melo Araujo, pelo suporte em todos os aspectos da minha vida, sempre incentivando os estudos dos seus três filhos e agora colhem frutos maravilhosos de seus árduos trabalhos.

Aos meus irmãos, Cleber Caldas Monteles Junior e Ana Raquel Araujo Monteles, pela nossa parceria, pela cumplicidade e por estarem ao meu lado, deixando os dias sempre mais alegres.

Ao meu namorado, Marlon Henrique Serra da Silva, pela paciência e pelo companheirismo.

Aos amigos de verdade, que há muito tempo são considerados como amigos mais chegados que irmãos.

Ao professor Dr. Márcio Aurélio Pinheiro Almeida, por ter aceitado o desafio de orientação e ensino.

Ao professor Auro Atsushi Tanaka e todos do Laboratório de Eletroquímica, por me acolherem e incentivarem neste trabalho. Em especial, a Weliton Silva Fonseca, pela disponibilidade em me ajudar nessa realização.

E aos que nos momentos mais difíceis, com palavras e gestos, contribuíram para que eu prosseguisse.

“Guardemos firmemente a esperança da fé que professamos, pois podemos confiar que Deus cumprirá as suas promessas”.

(Hebreus 10:23, Bíblia Sagrada, Versão NTLH)

Em memória de Cleber Caldas Monteles.

RESUMO

O presente trabalho busca compreender a influência das fases estruturais do fosfato de bismuto (BiPO_4) na sua performance eletroquímica como material de eletrodo para supercapacitores. Estruturas de BiPO_4 foram obtidas via método *template* usando etilenoglicol (EG), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e dodecil sulfato de sódio (SDS). As caracterizações estruturais foram realizadas por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), e Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX). Os Padrões de Difração de Raios X (PDRX), para as amostras obtidas com Etilenoglicol, CTAB e SDS, foram indexados para estrutura hexagonal, enquanto para a amostra obtida sem a presença de *templates* apresentou uma estrutura do tipo monoclínica. Para estrutura obtida em etileno glicol, foi observada uma mistura de estrutura, monoclínica/hexagonal, dados estes que foram confirmados com análises de espectroscopia Raman. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que, para as amostras obtidas com *templates*, diferentes morfologias foram apresentadas. Enquanto para a amostra obtida sem emprego de surfactante, morfologia tipo bastões retangulares de diferentes tamanhos foram observados, dados esses que foram confirmados por microscopia eletrônica de transmissão. As análises por EDX corroboram a presença dos elementos constituintes dos materiais sintetizados. O comportamento eletroquímico foi mensurado pelas técnicas de Voltametria Cíclica, Carga e Descarga Galvanostática, Estabilidade Cíclica e Espectroscopia Eletroquímica de Impedância. As análises eletroquímicas confirmaram o comportamento pseudocapacitivo do material. Os valores de capacitância específica foram calculados e mostram que o material homoestruturado obteve maior valor, quando comparado com os demais apresentados neste trabalho. Esse apresentou o valor de capacitância específica de $173,84 \text{ F.g}^{-1}$ em uma densidade de corrente de 1 A.g^{-1} e indicou uma estabilidade significativamente eficiente, retendo 50% da capacitância específica inicial após 1000 ciclos sob uma densidade de corrente de 10 A.g^{-1} .

Palavras-chave: fosfato de bismuto; supercapacitor; template; homoestrutura.

ABSTRACT

This work seeks to understand the influence of bismuth phosphate (BiPO_4) structural phases on its electrochemical performance as an electrode material for supercapacitors. BiPO_4 structures were obtained via template method using ethyleneglycol (EG), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and sodium dodecyl sulfate (SDS). Structural characterizations were performed by X-Ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), and Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX). The X-Ray Diffraction Patterns (PDRX), for the samples obtained with Ethylene Glycol, CTAB and SDS, were indexed for hexagonal structure, while for the sample obtained without the presence of templates, it presented a monoclinic structure. For structure obtained in ethylene glycol, a mixture of structure, monoclinic/hexagonal, was observed, data that were confirmed with Raman spectroscopy analyses. Scanning electron microscopy images showed that, for samples obtained with templates, different morphologies were presented. While for the sample obtained without using surfactant, morphology like rectangular rods of different sizes were observed, data that were confirmed by transmission electron microscopy. The EDX analyzes corroborate the presence of constituent elements of the synthesized materials. The electrochemical behavior was measured by Cyclic Voltametry, Galvanostatic Charge and Discharge, Cyclic Stability and Electrochemical Impedance Spectroscopy. The electrochemical analyzes confirmed the pseudocapacitive behavior of the material. The specific capacitance values were calculated and show that the homostructured material obtained a higher value when compared to the others presented in this work. This one had a specific capacitance value of 173.84 F.g^{-1} at a current density of 1 A.g^{-1} and indicated a significantly efficient stability, retaining 50% of the initial specific capacitance after 1000 cycles under a current density of 10 A.g^{-1} .

Keywords: bismuth phosphate; supercapacitor; template; homostructure.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de Ragone para os dispositivos de conversão e armazenamento de energia	16
Figura 2 - Classificação detalhada dos vários tipos de sistemas de armazenamento	17
Figura 3 - Sistema de armazenamento de bateria, capacitor eletroquímico e célula a combustível	17
Figura 4 - Tipos de capacitores eletroquímicos.....	20
Figura 5 - Representação 3D das estruturas hexagonais e monoclinicas do BiPO ₄	23
Figura 6 – Reator hidrotermal	28
Figura 7 – Ilustração da rota de síntese dos materiais (Criado com BioRender.com)	30
Figura 8 - Ilustração de uma célula eletroquímica montada e utilizada para os testes (Criado em BioRender.com)	32
Figura 9 - Difractogramas dos materiais sintetizados A1, A2, A3 e BiPO ₄	35
Figura 10 - Difractogramas comparativas entre as fases cristalinas obtidas dos materiais sintetizados A1, H e BiPO ₄	36
Figura 11 - Espectros FTIR dos materiais sintetizados a) BiPO ₄ , b) A3, c) A2 e d) H	37
Figura 12 - Espectros Raman das amostras sintetizadas a) A1, A2, A3 e b) BiPO ₄	39
Figura 13 - Espectros Raman comparativos entre as fases cristalinas obtidas das amostras sintetizadas A3, H e BiPO ₄	40
Figura 14 - Micrografias de varredura eletrônica (à esquerda) e BiPO ₄ (à direita).....	41
Figura 15 - Micrografias dos eletrodos sintetizados: a - c) A1 e b - d) A2	42
Figura 16 - Micrografias dos eletrodos sintetizados: a-c) A3 e b-d) H.....	43
Figura 17 - Espectroscopia por energia dispersiva e mapeamento elementar da amostra H... ..	44
Figura 18 - Microscopia eletrônica de transmissão a) – c) BiPO ₄ e d) – f) H.....	45
Figura 19 - Voltametria cíclica: a) BiPO ₄ , b) A1, c) A2, d) A3, e) H, f) Voltametria entre BiPO ₄ , A3 e H e g) Voltametria de velocidade cíclica de 5mV.s ⁻¹ destacando os picos redox	46
Figura 20 - Voltametria cíclica após 1000 ciclos: a) BiPO ₄ , b) A1, c) A2, d) A3 e e) H e f) Perfil comparativo de descarga para BiPO ₄ , A1, A2, A3 e H.....	43
Figura 21 - Retenção capacitiva dos supercapacitores	44
Figura 22 - Estabilidade cíclica: a) amostras A1, A2 e A3; b) amostras BiPO ₄ , A1 e H.....	52
Figura 23 - Voltametria cíclica após 1000 ciclos: a) BiPO ₄ , b) A1, c) A2, d) A3 e e) H	54
Figura 24 - a) Gráfico de Nyquist das amostras BiPO ₄ e templates e b) Gráfico de Bode de H	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sínteses de fosfato de bismuto e nomenclatura de identificação de cada rota	27
Tabela 2 – Valores de capacitância específica obtidos para as diferentes densidades de corrente (1 - 10 A.g ⁻¹) para as amostras sintetizadas	50
Tabela 3 – Comparação da Capacitância com os reportes na literatura e o presente trabalho	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BPP – Fosfato de bismuto suportado com PVP

CTAB – Brometo de hexadeciltrimetilamonio

CV – Sigla em inglês para Voltametria cíclica

DRX – Difração de raios- X

EDLC – Sigla em inglês para capacitor de dupla camada eletrônica *Electric Double Layer Capacitor*

EDS – Espectroscopia por energia dispersiva

EDTA – Sigla em inglês para ácido etilenodiamino tetra-acético

EG – Etilenoglicol

FWHM - *Full width at half maximum*

HMT – Hexametil hexamethylenetetramina

ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PC – Pseudocapacitor

PVDF – Fluoreto de polivinilideno

PVP – Polivinilpirrolidona

REDOX – Redução e Oxidação

SDS – Dodecil sulfato de sódio

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Ångström
A	Ampére
°C	Unidade de temperatura (Celsius)
Cs	Capacitância específica
2θ	Ângulo de Bragg
ΔV	Diferença de potencial aplicado
Δt	Variação do tempo de descarga
F	Farad
h	Unidade de tempo (hora)
g	Unidade de massa (grama)
I	Corrente aplicada
V	Potencial elétrico (Volts)
v	Velocidade de varredura
m	Unidade de comprimento (metros)
L	Unidade de volume (L)
$mV.s^{-1}$	Unidade de velocidade de varredura (mil volts por segundo)
R_{ct}	Resistência de transferência de carga
C_{dl}	Capacitância da dupla camada
W_d	Warburg difusional
R_s ou R_i	Resistência iônica

SUMÁRIO

<u>1 INTRODUÇÃO</u>	13
<u>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</u>	15
<u>2.1 Dispositivos de armazenamento de energia</u>	15
2.1.1 Tipos de dispositivos de armazenamento de carga eletroquímica	18
<u>2.2 Tipos de capacitores eletroquímicos</u>	19
<u>2.3 Materiais avançados como supercapacitores</u>	21
<u>2.4 Influência estrutural nas propriedades supercapacitivas de BiPO₄</u>	22
<u>3 OBJETIVOS</u>	26
<u>3.1 Objetivos gerais</u>	26
<u>3.2 Objetivos específicos</u>	26
<u>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</u>	27
<u>4.1 Reagentes</u>	27
<u>4.2 Síntese de nanomateriais</u>	27
<u>4.3 Síntese de BiPO₄ em meio à solução de <i>templates</i></u>	28
<u>4.4 Caracterização</u>	31
<u>4.5 Medidas eletroquímicas</u>	31
4.5.1 Voltametria cíclica e carga-descarga Galvanostática	32
4.5.2 Impedância eletroquímica	32
4.5.3 Preparação do eletrodo de trabalho	33
<u>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	34
<u>5.1 Caracterização estrutural</u>	34
5.1.1 Difração de Raios X	34
5.1.2 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	36
5.1.3 Espectroscopia Raman	37
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
5.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	44
<u>5.2 Medidas eletroquímicas</u>	36
5.2.1 Voltametria cíclica	45
5.2.2 Curvas de carga e descarga	48
5.2.3 Estabilidade cíclica	51
5.2.4 Espectroscopia Eletroquímica de Impedância (EIS)	56
<u>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</u>	58

REFERÊNCIAS59

1 INTRODUÇÃO

As novas tecnologias desenvolvidas aumentaram a necessidade por uma maior eficiência energética e os produtos eletrônicos cotidianos têm seu desempenho limitado com os atuais dispositivos de armazenamento de energia. A busca de novos ou o aperfeiçoamento dos já existentes tem foco em novos materiais e tecnologias que sejam economicamente viáveis e sustentáveis. As baterias, as células a combustível, os capacitores convencionais e os supercapacitores estão entre os principais dispositivos de armazenamento de energia (LIU *et al.*, 2010) (SHORTALL; DAVIDSDOTTIR; AXELSSON, 2015) (SULAIMAN *et al.*, 2015) (HIDALGO-REYES *et al.*, 2019).

Os parâmetros básicos de um dispositivo de armazenamento de energia são a quantidade de energia acumulada e a rapidez da transferência de energia. Por exemplo, as baterias podem armazenar uma grande quantidade de energia, porém o processo de armazenamento e o fornecimento de energia ocorrem lentamente quando comparados a outro dispositivo, como um supercapacitor (KIM *et al.*, 2015) (KHALIGH; LI, 2010).

Por apresentarem rapidez em armazenar e fornecer energia, os supercapacitores são empregados em diversos sistemas, como a troca rápida de ciclos de carga em freios de veículos elétricos e em sistema híbrido de armazenamento — bateria e supercapacitor — aplicado em veículos elétricos (SAW *et al.*, 2019). Outras vantagens enumeradas são: alta capacidade de cargas e descargas, longo ciclo de vida e excepcional densidade de potência (HU *et al.*, 2013). De acordo com seus mecanismos de carga, os supercapacitores podem ser classificados em três: capacitores eletroquímicos de dupla camada (*EDLC's*, sigla em inglês), pseudocapacitores (PC) e híbridos (WANG; ZHANG; ZHANG, 2012).

Nos capacitores de dupla camada, o mecanismo de armazenamento de energia está relacionado com o carregamento da dupla camada elétrica, o qual é formado na interface entre o eletrodo e o eletrólito. Nos pseudocapacitores, o armazenamento de energia não é mais puramente capacitivo e ocorre uma transferência de carga através da interface eletrodo e o eletrólito (ARBIZZANI; MASTRAGOSTINO; MENEGHELLO, 1996) (LIU *et al.*, 2010) (FU *et al.*, 2018) (ZHANG, L. *et al.*, 2018). O supercapacitor híbrido, o qual é a combinação de *EDLC's* com pseudocapacitores, possui características bem aprimoradas, de modo que seu mecanismo de armazenamento irá atuar através da junção de processos faradaicos (pseudocapacitor) com não-faradaicos (*EDLC*) (HALPER; JAMES, 2006) (STOLLER *et al.*, 2008) (IRO, 2016). Mediante tais dispositivos são estudados diversos materiais para se obter

eletrodos mais eficientes. Os mais empregados são à base de carbono, óxidos de metal e polímero condutores.

O estudo de materiais vem aumentando pelo fato da necessidade humana em conhecer as características particulares e peculiares dos materiais a fim de obter melhor eficiência na sua aplicação. Os semicondutores tipo 'n' são um exemplo, devido exibir alta capacitância específica e melhor estabilidade eletroquímica vem sendo estudado como material de eletrodo para supercapacitor.

Dentre os semicondutores se encontra o fosfato de cobalto octahidratado ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), fosfato de ferro (III) (FePO_4), óxido de bismuto (Bi_2O_3), sulfeto de bismuto (Bi_2S_3) e fosfato de bismuto (BiPO_4). O bismuto é um material amplamente estudado em áreas como fotocatalise, porém, apresenta poucos estudos da sua aplicação como material de eletrodo para supercapacitores. Sua obtenção pode ser através de síntese hidrotermal, coprecipitação, sonoquímica, via *templates* entre outros (NITHYA *et al.*, 2015) (LI, H. *et al.*, 2015) (ZHAN *et al.*, 2017).

Em Nithya e colaboradores obtiveram materiais em diferentes formas sob condições hidrotérmicas variando a concentração de PVP. Para pseudocapacitores, revelaram que em baixas concentrações de PVP a capacitância específica sofre aumento, enquanto em altas concentrações decresce (1,0 g e 1,25 g). O material puro BiPO_4 resultou na maior capacitância específica obtendo $89 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ a $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ em 1 M KOH eletrólito (NITHYA; VASYLECHKO; KALAI SELVAN, 2014).

Apesar de alguns trabalhos já terem sido publicados envolvendo o emprego de fosfato de bismuto como eletrodo para supercapacitores, até o momento, não foi relatado trabalhos que investigam a influência dos aspectos estruturais no desempenho eletroquímico do BiPO_4 . Assim, este trabalho objetivou realizar um estudo de investigação estrutural de BiPO_4 e propõe apontar o material mais indicado na construção de eletrodo para supercapacitor.

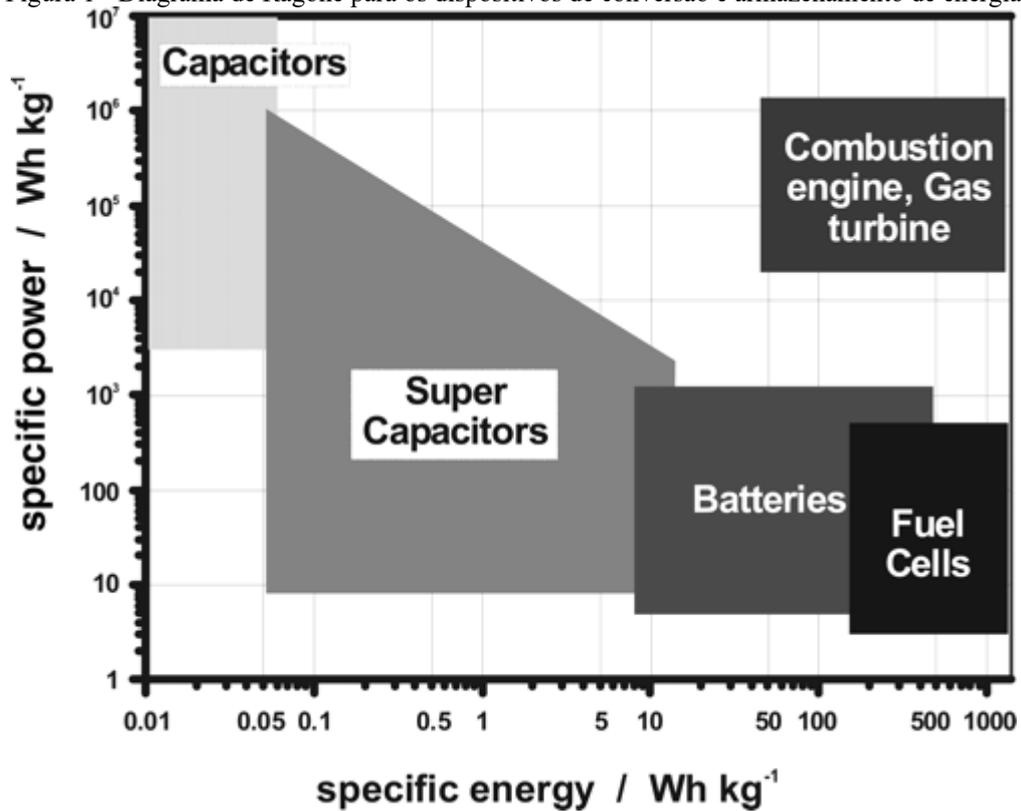
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Dispositivos de armazenamento de energia

Os dispositivos de armazenamento de energia possuem como principal função o armazenamento e a transferência de carga elétrica, além disso são apontados como a “chave” para o desenvolvimento de novas tecnologias. Entre as suas aplicações, cita-se o emprego em veículos elétricos e híbridos, utensílios elétricos, dispositivos eletrônicos portáteis e armazenamento de energia elétrica produzida por fontes renováveis (CONWAY; RALPH, 2002) (JOSEPH; SHAHIDEHPOUR, 2006) (DIVYA; ØSTERGAARD, 2009) (RAHIMI-EICHI *et al.*, 2013).

Existem vários fatores para selecionar o dispositivo mais adequado para uma determinada situação, entre eles há a densidade de energia (Wh/kg), a densidade de potência (W/kg), a eficiência do ciclo (%), as características de autocarga e descarga e os ciclos de vida (VERMA *et al.*, 2021). O gráfico de Ragone (Figura 1) mostra a relação de densidade de potência *versus* a densidade de energia dos principais dispositivos de armazenamento de energia; logo, pode-se observar a atuação das células de combustível como sistemas de alta energia enquanto os supercapacitores são sistemas de alta potência. Já as baterias têm capacidades intermediárias de potência e energia. Além disso, é evidente a necessidade da melhoria dos dispositivos eletroquímicos para poder competir com o motor de combustão (WINTER; BRODD, 2004).

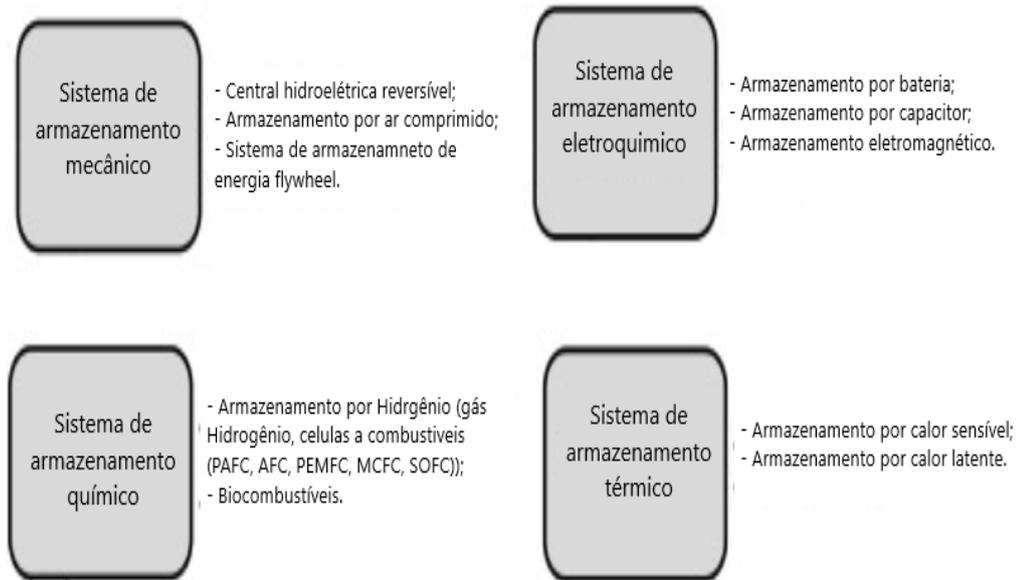
Figura 1 - Diagrama de Ragone para os dispositivos de conversão e armazenamento de energia



Fonte: Poonam *et al.* (2019)

A figura 2, a seguir, dispõe as classificações dos tipos de sistemas e dispositivos de armazenamento. Entre eles, os dispositivos de armazenamento eletroquímico ganham atenção por serem uma boa alternativa para os problemas de demanda de energia, pois causam menos impactos ambientais do que os combustíveis fósseis. Entretanto, a sua eficiência é relativamente baixa quando comparados aos combustíveis fósseis (TARTAJ; AMARILLA, 2014).

Figura 2 - Classificação detalhada dos vários tipos de sistemas de armazenamento

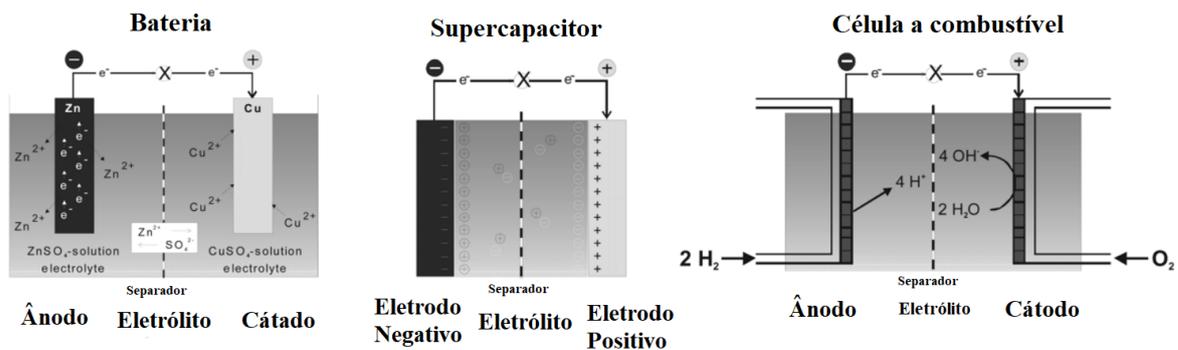


Fonte: Olabi *et al.* (2021)

Os dispositivos de armazenamento de carga eletroquímica apresentam algumas semelhanças nos seus processos eletroquímicos, mesmo havendo divergência no mecanismo de armazenamento de cada um. Estruturalmente, todos apresentam dois eletrodos em contato com uma solução eletrolítica e o fornecimento de energia ocorre entre o contato da interface eletrodo e eletrólito (WINTER; BRODD, 2004).

Em sequência, na figura 3, há a representação dos sistemas de armazenamento dos principais dispositivos eletroquímicos: bateria, supercapacitor e células a combustível.

Figura 3 - Representação de uma bateria (célula Daniell) mostrando as principais características da operação da bateria e os requisitos de condução de elétrons e íons, de um supercapacitor ilustrando o armazenamento de energia nas duplas camadas elétricas nas interfaces eletrodo/eletrólito e de uma célula de combustível mostrando o fornecimento contínuo de reagentes (hidrogênio em o ânodo e oxigênio no cátodo) e reações redox na célula.



Fonte: Winter; Brodd (2004)

2.1.1 Tipos de dispositivos de armazenamento de carga eletroquímica

As baterias são constituídas de uma ou mais células eletroquímicas que convertem a energia química armazenada em energia elétrica. Mesmo apresentando um conceito de funcionamento simples, ainda são consideradas um dispositivo que possui componentes pesados, caros e pouco ecológicos, porém são dispositivos que dispõem de uma vida útil longa (LANKEY; MCMICHAEL, 2000) (BERNARDES; ESPINOSA; TENÓRIO, 2004) (ARMAND; TARASCON, 2008).

O processo de conversão em energia ocorre por meio de um sistema fechado e sua estrutura é basicamente constituída por eletrodos — um ânodo e um cátodo —, eletrólito, separadores e caixa externa. As reações eletroquímicas ocorrem entre os dois eletrodos, isto é, o ânodo doa elétrons para o sistema externo, sofrendo oxidação durante a reação, enquanto o cátodo recebe os elétrons doados através do circuito externo, sofrendo reações de redução. A natureza das reações depende da química que ocorre entre os eletrodos (LINDEN; THOMAS, 2001) (VÄYRYNEN; SALMINEN, 2012). Conforme Bernardes, Espinosa e Tenório (2004), as características específicas de cada sistema de baterias são determinadas pela diferença entre os materiais usados para eletrodos e eletrólitos.

A célula de combustível tem seu processo de conversão de energia através de um fornecimento contínuo de combustível, como hidrogênio, gás natural ou metanol e um oxidante, como oxigênio, ar ou peróxido de hidrogênio (WINTER; BRODD, 2004). A característica mais distinta desse dispositivo é a sua capacidade de converter diretamente energia química em energia elétrica, proporcionando maior eficiência de conversão do que qualquer outro sistema termomecânico convencional (STAMBOULI; TRAVERSA, 2002) (OGDEN, 2002) (SCHLAPBACH, 2002) (LEE *et al.*, 2002).

Uma célula de combustível consiste basicamente de três componentes ativos: um ânodo (combustível), um cátodo (eletrodo oxidante) e um eletrólito. O processo de conversão de energia acontece com a entrada e a dissociação do combustível no ânodo; posteriormente, os prótons gerados são conduzidos por meio do eletrólito e os elétrons são transferidos para o cátodo através de um circuito externo. Por fim, combinam-se com oxigênio produzindo água e calor como subprodutos (MARSH, 2001) (TIRNOVAN *et al.*, 2006) (SHARAF; ORHAN, 2014). As células a combustível são classificadas de acordo com a escolha do eletrólito e do combustível. Atualmente, as principais células de combustível que estão disponíveis são as de membrana de troca de prótons (PEMFC) (TIRNOVAN *et al.*, 2006) (KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009).

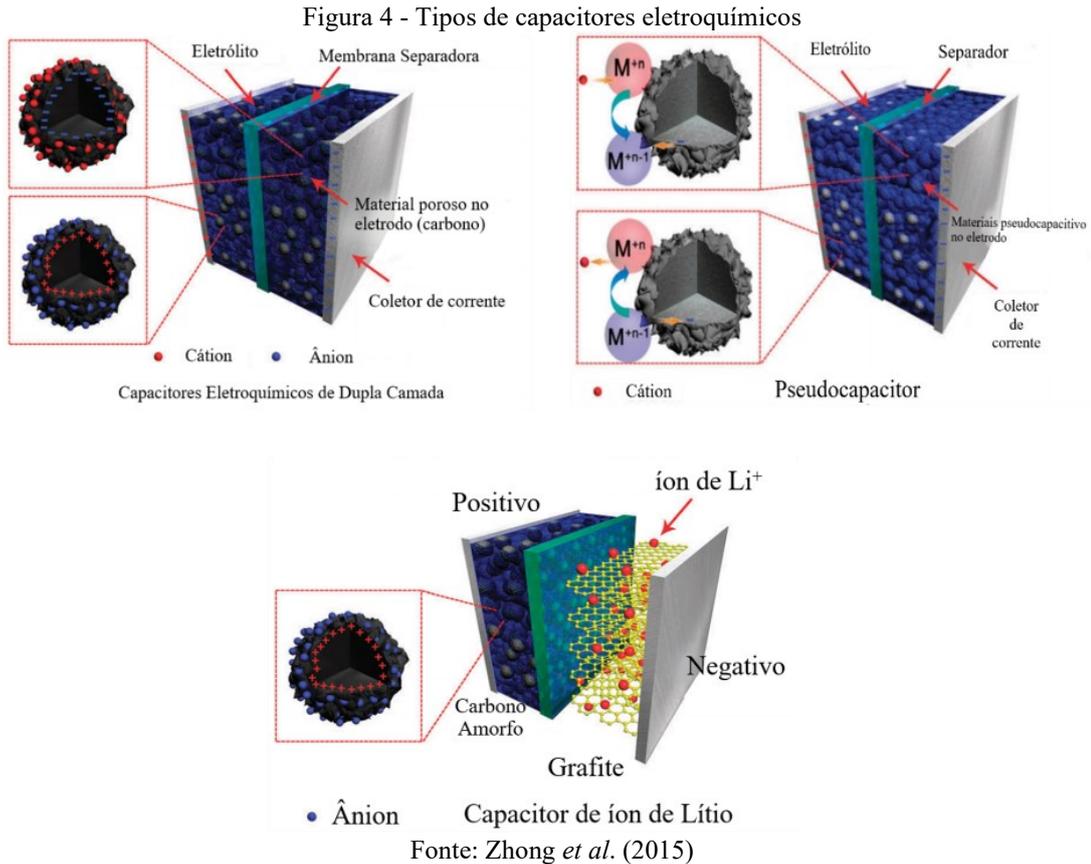
Os capacitores eletroquímicos, ultracapacitores ou supercapacitores ganharam bastante destaque em razão de alta capacitância específica, longos ciclos de vida útil, alta densidade,

baixa frequência de manutenção, além de não sofrerem com o efeito memória. O termo supercapacitor normalmente se refere ao capacitor de dupla camada elétrica (*EDLC's*), porém, atualmente, classifica-se em três tipos — *EDLC*, pseudocapacitor e híbrido — conforme o mecanismo de armazenamento (CONTE, 2010) (ROLDÁN *et al.*, 2015) (QIN *et al.*, 2020) (BOKHARI *et al.*, 2020).

2.2 Tipos de capacitores eletroquímicos

A classificação de supercapacitores é conforme as interações que ocorrem no mecanismo de armazenamento do dispositivo. O processo de armazenamento em um *EDLC* é puramente eletrostático não-faradaico e não envolve mudanças de fase química ou composição. A sua concepção de armazenamento ocorre mediante o acúmulo de cargas na superfície entre eletrólito/eletrodo. Pode-se observar na Figura 4, as cargas positivas e negativas em posição oposta entre si e a uma pequena distância, formando uma camada chamada de dupla camada elétrica (ENDO *et al.*, 2001) (ZHONG *et al.*, 2015) (ZHANG, L. *et al.*, 2018) (FOROUZANDEH; KUMARAVEL; PILLAI, 2020).

No *EDLC*, os ciclos de carga e descarga são altamente reversíveis devido ao seu mecanismo elétrico não-faradaico, fornecendo uma capacidade de ciclo extremamente estável de até 10^6 ciclos ou mais; uma alta taxa de carga e descarga e pouca degradação. A principal desvantagem dos *EDLC's* é a sua limitação na seleção dos materiais dos eletrodos, uma vez que é necessário o uso de eletrodos altamente condutores nesses dispositivos (NAJIB; ERDEM, 2019). Os materiais à base de carbono são geralmente utilizados porque possuem uma alta área superficial (~ 1 a $> 2.000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), boa resistência à corrosão, estabilidade de alta temperatura, estrutura de poros controlada e custo relativamente baixo (PANDOLFO; HOLLENKAMP, 2006).



O armazenamento de energia em um pseudocapacitor ocorre através de reações *redox* rápidas entre o eletrólito e os materiais eletroativos na superfície do eletrodo envolvendo a passagem de carga por meio da dupla camada (Pseudocapacitor – figura 4). É um processo semelhante ao que ocorre em baterias e é de natureza faradaica (XIONG *et al.*, 2013) (VISWANATHAN, 2017).

Em comparação aos *EDLC's*, os pseudocapacitores exibem maior capacitância e densidade de energia, porém apresentam uma densidade de potência mais baixa por causa da influência do processo faradaico, que é relativamente mais lento do que o não-faradaico. Outra característica semelhante às baterias é o desempenho da estabilidade cíclica desse dispositivo não ser tão eficiente devido a reações *redox* ocorrerem no eletrodo. Os materiais utilizados na fabricação do eletrodo são preferencialmente para melhorar o desempenho pseudocapacitivo, como óxidos metálicos e polímeros condutores (VISWANATHAN, 2017) (CHEN *et al.*, 2020) (BHARTI *et al.*, 2021).

No supercapacitor híbrido, realiza-se a combinação de características referentes aos *EDLC's* com as de pseudocapacitor, ou seja, seu mecanismo de carga apresenta tanto os processos faradaicos quanto os não-faradaicos para obter uma alta energia de armazenamento. A combinação correta pode aumentar a voltagem da célula resultando em uma melhoria nas

densidades de energia e potência. Esse tipo de supercapacitor tem sua estrutura formada de eletrodos polarizáveis e eletrodos não-polarizáveis (Capacitor de íon de lítio – figura 4) e sua classificação se dá em três categorias principais: assimétrico, composto e tipo de bateria (IRO, 2016) (NAJIB; ERDEM, 2019).

Os materiais usualmente empregados são compostos e, ao se fundir, fornecerão melhor desempenho em capacitância específica, estabilidade de ciclo e alta condutividade, podendo se sobressair a outros supercapacitores. Por exemplo, na junção do carbono com o óxido de metal, o primeiro fornecerá um canal para o transporte de carga e o segundo armazenará carga por meio de reações *redox*, contribuindo para uma alta capacitância específica e alta densidade de energia (NAOI; SIMON, 2008) (FAN *et al.*, 2018). Em comparação com células de combustível e baterias, os supercapacitores híbridos atingem o ápice quando se trata de recurso de densidade de potência, mas é consideravelmente menor que capacitores convencionais (MUZAFFAR *et al.*, 2019).

2.3 Materiais avançados como supercapacitores

Pesquisas são realizadas com o objetivo de obter materiais mais eficientes para a fabricação de eletrodo, tais como os materiais à base de carbono, óxidos de metal e polímeros condutores; destacando-se, dentre eles, os materiais à base de carbono, que são os mais utilizados por apresentar alta condutividade, sustentabilidade e fácil manuseio. Além disso, pode-se obter matérias com alta porosidade e morfologia controlada através do procedimento de queima com agentes oxidantes, formando materiais cuja área superficial pode variar de algumas centenas a mais de 2000 m² g⁻¹ (BORENSTEIN *et al.*, 2017).

Os semicondutores tipo ‘n’ são materiais bastante estudados na fabricação de eletrodos para montagem de supercapacitor, pois exibem alta capacitância específica e melhor estabilidade eletroquímica. Ao contrário dos materiais de carbono, o armazenamento de carga não é limitado pela disponibilidade de superfície ativa, mas submetido a reações *redox* reversíveis para armazenar carga (KAR, 2021). Assim, entre muitos semicondutores estudados como supercapacitores, podem ser destacados o óxido de níquel (NiO), o dióxido de rutênio (RuO₂), o dióxido de manganês (MnO₂), o hidróxido de níquel (Ni(OH)₂), o hidróxido de cobalto (Co(OH)₂), entre outros (ZHAO, D. *et al.*, 2007).

Alternativas de semicondutores com potencial para semicondutores são fosfatos metálicos, tais como o fosfato de cobalto octahidratado (Co₃(PO₄)₂.8H₂O), o fosfato de ferro (III) (FePO₄) e o fosfato de bismuto (BiPO₄). Matérias à base de bismuto (Bi³⁺), tendo como

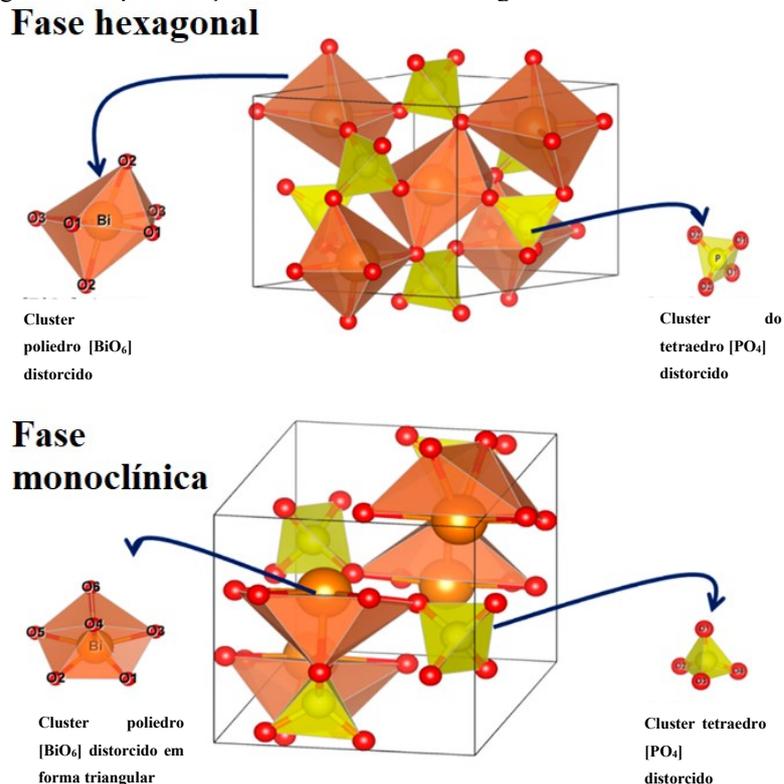
exemplo o óxido de bismuto (Bi_2O_3), o sulfeto de bismuto (Bi_2S_3), o seleneto de bismuto (Bi_2Se_3) e a manganita de bismuto, também têm sido bastante estudados (BiMnO_2) (NITHYA *et al.*, 2015) (LI, H. *et al.*, 2015) (ZHAN *et al.*, 2017) (SHINDE *et al.*, 2021).

Tais características supracitadas criam materiais distintos e atraentes para aplicação em supercapacitores. Há registros viabilizando a aplicação do BiPO_4 como material para eletrodo, por exemplo; quando sintetizado por meio de um método sonoquímico em diferentes condições de pH exibiu um valor de capacitância específica de 1052 F.g^{-1} a 2 mV.s^{-1} ($\text{pH} = 7$) (NITHYA; KALAI SELVAN; VASYLECHKO, 2015) e foi obtida uma capacitância específica de $324,50 \text{ C.g}^{-1}$ a 1 A.g^{-1} quando sintetizado *nanosheets* BiPO_4 (WANG, D. *et al.*, 2020).

2.4 Influência estrutural nas propriedades supercapacitivas de BiPO_4

O polimorfismo ocorre quando um sólido cristalino pode existir em diferentes redes cristalinas. Embora os polimorfos de um determinado sólido consistem da composição química seja a mesma, as propriedades físico-químicas podem ser totalmente distintas ((SILVA; IHA, 2010). O fosfato de bismuto é conhecido pelos polimorfos hexagonal e monoclinico. A Figura 5 apresenta um modelo da estrutura cristalina hexagonal e monoclinica.

Figura 5 - Representação 3D das estruturas hexagonais e monoclinicas do BiPO_4 .



Fonte: (TELLO *et al.*, 2020).

A estrutura e fases de transição foram estudados por Mooney-Slayer (1962), Masse and Durif (1985) e Romero *et. Al.* (1994) evidenciando as características de cada polimorfo. A fase mais estável é referente a monoclinica de estrutura do tipo monazite de grupo espacial $P2_1/n$ sintetizada em temperatura ambiente. A outra é a hexagonal geralmente associada à água de hidratação e pertence ao grupo espacial $P3_121$ (ROMERO *et al.*, 1994) (NAIDU *et al.*, 2012) (ACHARY *et al.*, 2013) (TELLO *et al.*, 2020). Por último, a terceira fase é estável a altas temperaturas sendo denominada de monoclinica a alta-temperatura pertence ao grupo espacial $P2_1/m$. Mooney-Slater (1962) relata a descoberta deste polimorfo foi a partir da evidência de um conjunto de linhas adicionais que apareceram em padrões de difração de fase monoclinica após a secagem em alta temperatura das amostras.

Existe uma controvérsia a respeito da reversibilidade dos polimorfos. Mooney-Slater (1962) afirmaram que a transformação de fase de monoclinica (monazite) para monoclinica a alta-temperaturas é reversível e espontânea à temperatura ambiente, enquanto Masse e Durif (1985) concluíram que esta transformação de fase é de primeira ordem e irreversível. O estudo de Romero *et. al.* (1994) indica que as transformações das fases citadas anteriormente é reversível e adiciona a fase monoclinica a alta-temperaturas é estável à temperatura ambiente cerca de dez meses.

As estruturas de todos os polimorfos possuem poliedros BiO_8 e tetraedro PO_4 (Figura 5), mas a orientação e a natureza da conexão das unidades PO_4 difere neles. A diferença entre os polimorfos está relacionada com o número de coordenação dos íons Bi^{3+} . Na fase hexagonal, os íons Bi^{3+} são delimitados por oito átomos próximos aos átomos de oxigênio moldando a forma geométrica de um antiprisma quadrado em torno de Bi^{3+} . Já na fase monoclinica, os íons Bi^{3+} apresentam como número de coordenação nove, análogo à estrutura monoclinica de fosfato de lantânio (CAO *et al.*, 2015) (JOSHI *et al.*, 2020).

As propriedades eletroquímicas do BiPO_4 são extremamente dependentes das mudanças estruturais e da rota de síntese empregada. Vários estudos estão disponíveis sobre a síntese de BiPO_4 com variedade de formas, como partículas, hastes, etc., por diferentes métodos sintéticos, como solvotérmico, hidrotermal, sonoquímico, coprecipitação, entre outros (PAN; ZHU, 2010) (NAIDU *et al.*, 2012) (WANG; ZHANG; ZHANG, 2012) (WANG, F. *et al.*, 2017). Dentre os citados, um método que vem sendo amplamente empregado é o uso de *templates*.

A síntese é amplamente utilizada nos últimos anos na preparação material por resultar no controle de estrutura, morfologia e tamanho da partícula, de modo que se tem obtido materiais como polímeros condutores, metais, semicondutores, carbonos e outros em escala nanométrica devido ao uso do método (METWALLI *et al.*, 2014) (JIANG *et al.*, 2016) (LIU;

LUDWIGS, 2020) (ZHANG *et al.*, 2021). Na categoria, enquadra-se sínteses que fazem uso de moléculas orgânicas carregadas negativamente, positivamente ou neutras. O tipo de surfactante empregado no meio reacional atua na mudança estrutural criando morfologias com superfícies ativas contendo potencial para aplicação como supercapacitor (SONG *et al.*, 2021).

O fosfato de bismuto é foco de pesquisas como material de eletrodo para supercapacitores por apresentar alta estabilidade térmica e química, excelente desempenho eletroquímico e excelente estabilidade estrutural, proveniente do grupo fosfato (WANG, D. *et al.*, 2020). Nithya, Kalai Selvan e Vasylechko (2015) sintetizaram BiPO₄ via método hidrotermal e testaram seu potencial como material para supercapacitor, obtendo-se uma capacitância específica de 202 F.g⁻¹.

Vadivel e colaboradores (2017) reportaram a síntese de nanopartículas BiPO₄ por meio de uma abordagem simples de micro-ondas; aplicado o material como eletrodo de supercapacitor, obteve-se como resultado uma capacitância específica de 104 F.g⁻¹. Enquanto isso, Wang, D. e colaboradores (2020) relataram a síntese de *nanosheets* BiPO₄ e sua aplicação como eletrodo para supercapacitores, apresentando como capacitância específica 324,50 C.g⁻¹.

Em outro trabalho, Nithya e colaboradores descrevem que as propriedades eletroquímicas do BiPO₄ são dependentes de fase e forma. Em sua pesquisa, obtiveram materiais com diferentes formas em condições hidrotérmicas variando a concentração de PVP. Para pseudocapacitores, revelaram que em baixas concentrações de PVP a capacitância específica sofre aumento, enquanto em altas concentrações decresce (1,0 g e 1,25 g). O material puro BiPO₄ resultou na maior capacitância específica obtendo 89 F.g⁻¹ a 5 mA.cm⁻² em 1 M KOH eletrólito (NITHYA; VASYLECHKO; KALAI SELVAN, 2014).

Microestruturas do BiPO₄ foram sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por *hexametil hexamethylenetetramina* (HMT) em diferentes concentrações molares. Nithya, Kalai Selvan e Vasylechko (2015) obtiveram materiais com estrutura cristalina monoclinica com grupo espacial P2₁/n. As análises revelaram um aumento da capacitância específica nos materiais assistidos por HMT (202 F.g⁻¹) em comparação com material puro de BiPO₄ (89 F.g⁻¹) em 5 mA.cm⁻²; além disso, observou-se variação morfológica devido à adição de HMT.

A obtenção de nanomaterial de BiPO₄ usando EDTA como surfactante através de um método de microondas simples é relatado por Vadivel e colaboradores. Os resultados eletroquímicos mostraram que a capacitância específica do BiPO₄ obtido usando a rota de microondas foi até 104 F.g⁻¹ a uma densidade atual de 1 A.g⁻¹, em uma janela de potencial de 1,7 V. O material apresentou excelente estabilidade do ciclismo retendo até 92% de capacitância, após 500 ciclos em uma densidade atual de 1 A.g⁻¹ (VADIVEL *et al.*, 2017).

Joshi, Chand e Singh (2021) têm relatado o comportamento eletroquímico do BiPO_4 para aplicação como material de armazenamento de energia. Em seu trabalho, obtiveram nanoestruturas de BiPO_4 através da abordagem hidrotérmica com utilização de surfactantes, tais como EDTA, PVP, ureia e CTAB. No estudo, observou-se que o BPP (fosfato de bismuto suportado com PVP) foi a amostra que apresentou o melhor desempenho como material de eletrodo útil. A amostra obteve a capacitância específica máxima de 1070 Cg^{-1} para uma densidade de corrente de 1 Ag^{-1} (JOSHI; CHAND; SINGH, 2021). Assim, foi possível notar o bom desempenho eletroquímico do fosfato de bismuto como material para a fabricação de eletrodo aplicado a supercapacitores. Com base nos diversos métodos de síntese de BiPO_4 , para o atual trabalho optou-se pela utilização de uma metodologia proposta por (VADIVEL *et al.*, 2017).

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de estruturas de BiPO_4 por meio de síntese hidrotérmica e síntese de coprecipitação com a utilização de *templates* afim de investigar a influência dos aspectos estruturais no desempenho eletroquímico do material obtido. Assim, este trabalho objetivou realizar um estudo de investigação estrutural de BiPO_4 e propõe apontar o material mais indicado na construção de eletrodo para supercapacitor.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais

Obter nanoestrutura de BiPO_4 pelo método *template* e investigar sua aplicação em supercapacitores.

3.2 Objetivos específicos

- 1) Sintetizar nanoestrutura de BiPO_4 via rota hidrotermal;
- 2) Sintetizar nanoestruturas de BiPO_4 via rota coprecipitação em meio a solução de *templates*;
- 3) Caracterizar morfológica e estruturalmente os materiais sintetizados através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Difração de Raio-X, Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Dispersão de Raios X;
- 4) Caracterizar a eletroquímica dos nanocompósitos por meio da técnica de voltametria cíclica e curvas de carga-descarga, a fim de selecionar os materiais nanoestruturados que

apresentem melhor desempenho quando aplicados na construção de eletrodos para supercapacitores;

5) Investigar a influência das fases estruturais de BiPO_4 na aplicação em supercapacitores.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes

Os materiais utilizados para obtenção dos nanomateriais foram $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich 98%), KH_2PO_4 (Sigma-Aldrich 99%), etileno glicol (EG, Sigma-Aldrich 98,0%), dodecil sulfato de sódio (SDS, Sigma-Aldrich 98,5%) e brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB, Sigma-Aldrich 98%).

4.2 Síntese de nanomateriais

A Tabela 1 mostra as sínteses realizadas e as nomenclaturas adotadas para cada.

Tabela 1 – Sínteses de fosfato de bismuto e nomenclatura de identificação de cada rota.

Método de síntese	Nomenclatura
Hidrotermal	BiPO_4
Em solução de EG	A1
Em solução de SDS	A2
Em solução de CTAB	A3
Homoestruturas	H

Fonte: Elaborado pela autora (2022)

BiPO_4 . Em um béquer de 250 mL contendo 80 mL de água deionizada a 60 °C adiciona-se sob agitação 2 mmol (0,9899 g) de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ e agitado gerando a Solução A. Em outro béquer de 250 mL contendo 20 mL de água deionizada foi adicionado 2 mmol (0,2735 g) de KH_2PO_4 gerando a Solução B. A Solução B foi adicionada lentamente na Solução A e agitada por 30 minutos. A suspensão resultante foi transferida para um reator hidrotermal (Figura 5), selado e aquecido a 140 °C durante 12 horas. Após processamento hidrotermal, o produto foi centrifugado, lavado com água deionizada para remover impurezas e colocado em uma estufa a 55 °C por 12 horas para retirada de umidade.

Figura 6 - Reator hidrotermal



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

4.3 Síntese de BiPO_4 em meio à solução de *templates*

Síntese em meio EG. Em um béquer de 250 mL contendo 80 mL de solução EG/água deionizada na razão 1:1 a 60°C foi adicionado 2 mmol (0,9899 g) de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ gerando a Solução A. Em outro béquer de 250 mL foi adicionado 20 mL EG/água deionizada na razão 1:1 seguido da adição de 2 mmol (0,2735 g) de KH_2PO_4 e colocado no ultrassom durante 5 minutos gerando a Solução B. A solução B foi adicionada lentamente na solução A e deixada em agitação magnética ($\sim 60^\circ\text{C}$) por mais 30 minutos. Em seguida, a suspensão resultante foi transferida para o reator de aço e aquecida a 140°C durante 12 horas. Após processamento hidrotermal, o produto foi centrifugado, lavado com água deionizada para remover impurezas e colocado em uma estufa a 55°C por 12 horas para retirada de umidade. Para o composto obtido, rotulou-se como A1.

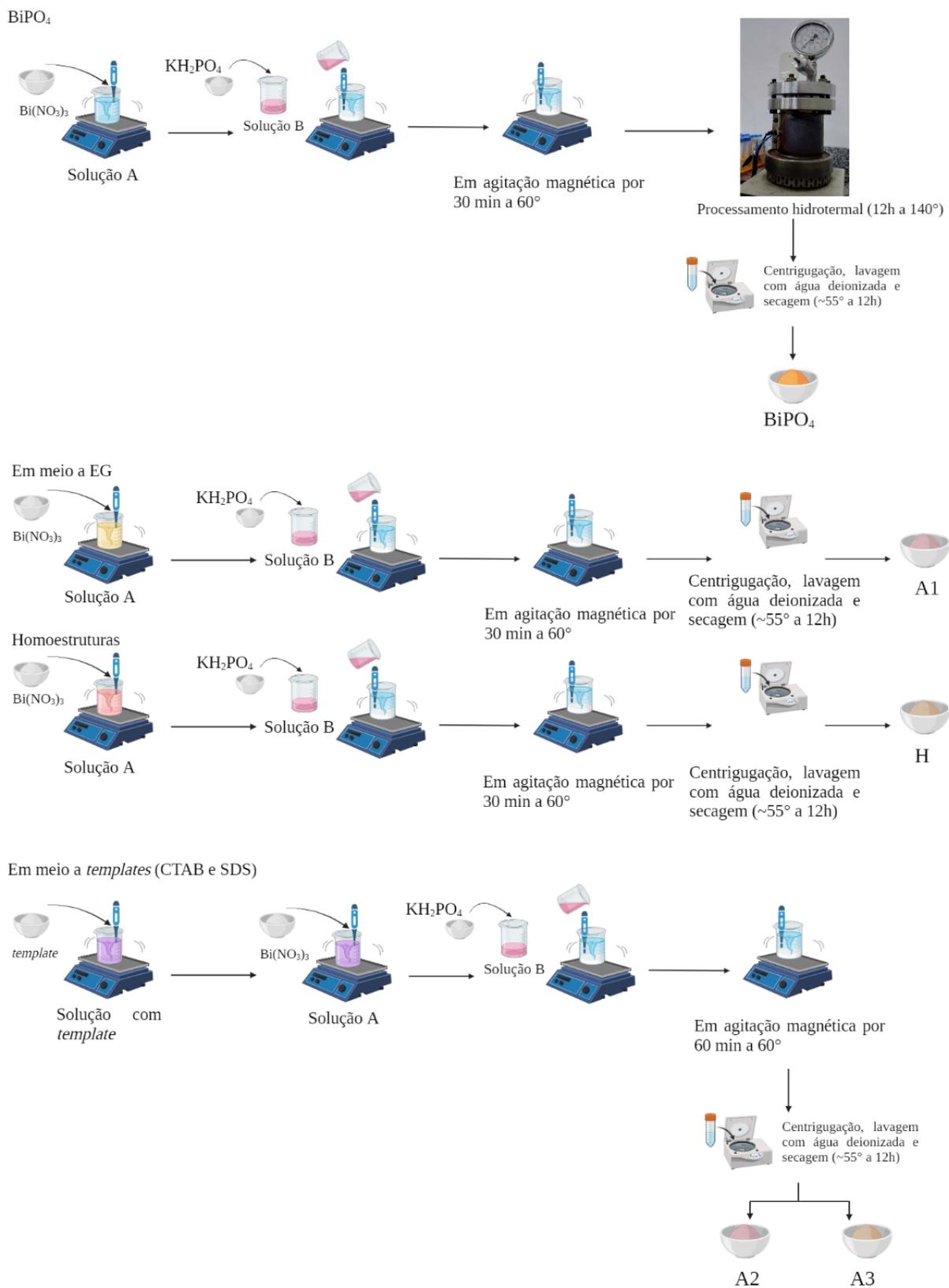
Síntese em meio SDS. Em um béquer de 250 mL contendo 80 mL de água deionizada a 60°C foi adicionado 0,20 mmol (0,0577 g) de SDS e 2 mmol (0,9899 g) de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ gerando a Solução A. Em outro béquer de 250 mL foi adicionado 20 mL de água deionizada seguido da adição de 2 mmol (0,2735 g) de KH_2PO_4 e colocado no ultrassom durante 5 min gerando a Solução B. A solução B foi adicionada lentamente na solução A e deixada em agitação ($\sim 60^\circ\text{C}$)

por mais 60 minutos. O produto foi centrifugado, lavado com água deionizada para remover impurezas e colocado em uma estufa a 55 °C por 12 horas para retirada de umidade.

Síntese em meio CTAB. Em um béquer de 250 mL contendo 80 mL de água deionizada a 60° C foi adicionado 0,20 mmol (0,0577 g) de CTAB e 2 mmol (0,9899 g) de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ gerando a Solução A. Em outro béquer de 250 mL foi adicionado 20 mL de água deionizada seguido da adição de 2 mmol (0,2735 g) de KH_2PO_4 e colocado no ultrassom durante 5 min gerando a Solução B. A solução B foi adicionada lentamente na solução A e deixada em agitação (~ 60 °C) por mais 60 minutos. O produto foi centrifugado, lavado com água deionizada para remover impurezas e colocado em uma estufa a 55 °C por 12 horas para retirada de umidade.

Síntese de homoestruturas. Em um béquer de 250 mL contendo 80 mL de solução EG/água deionizada na razão 1:1 a 90° C foi adicionado 2 mmol (0,9899 g) de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ gerando a Solução A. Em outro béquer de 250 mL foi adicionado 20 mL EG/água deionizada na razão 1:1 seguido da adição de 2 mmol (0,2735 g) de KH_2PO_4 e colocado no ultrassom durante 5 min gerando a solução B. A solução B foi adicionada lentamente na solução A e deixada em agitação (~ 90 °C) por mais 60 minutos. Após o término da reação, o produto foi centrifugado, lavado com água deionizada para remover impurezas e colocado em uma estufa a 55 °C por 12 horas para retirada de umidade.

Figura 7 – Ilustração da rota de síntese dos materiais (Criado com BioRender.com).



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

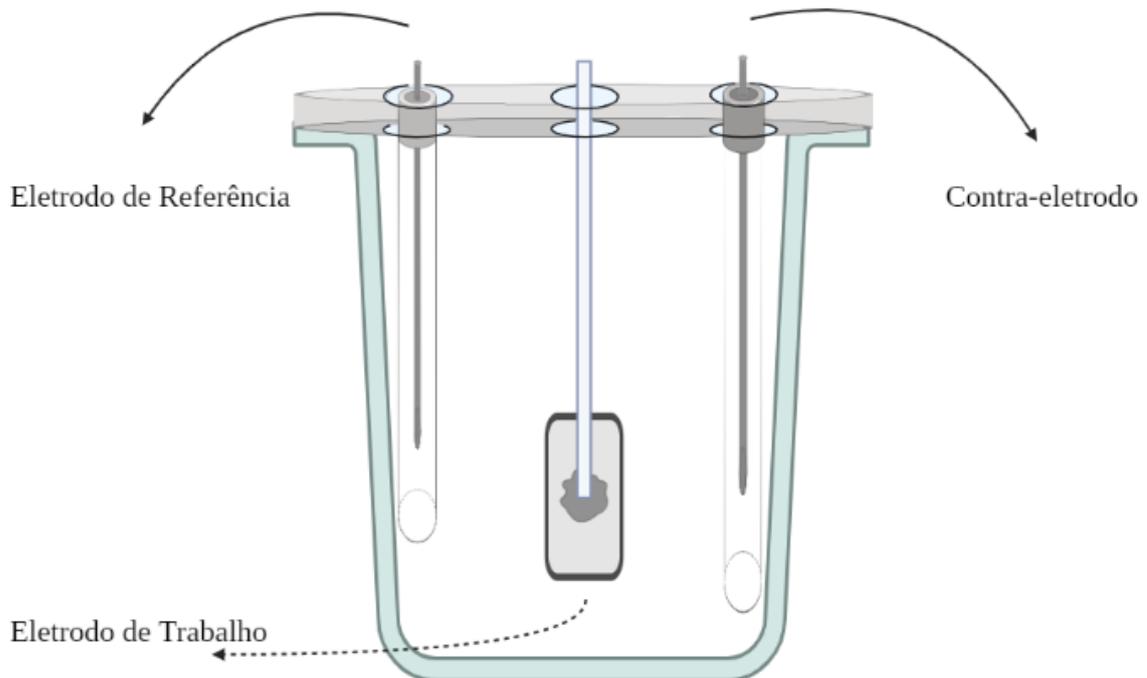
4.4 Caracterização

Com o intuito de analisar a morfologia e a estrutura cristalina do material desenvolvido, diferentes técnicas físicas foram aplicadas aos materiais. As imagens de MEV apresentadas neste trabalho foram adquiridas usando um microscópio eletrônico de varredura Zeiss (Supra 40 VP). As imagens de MET foram obtidas por meio do microscópio eletrônico de transmissão JEOL 2100F. A identificação dos PDRX ocorreu por meio do difratômetro de raios X Bruker (D8 Advance) com radiação Cu-K α , ($\lambda= 0.15405$ nm) e velocidade de varredura de $0.02^\circ/s$, na escala de $5 - 60 2\theta$, usando voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. Os espectros Raman foram obtidos pelo espectrômetro Raman Horiba Jobin-Yvon, modelo HR800 Evolution, e como fonte de excitação foi usado um laser com radiação de 532 nm.

4.5 Medidas eletroquímicas

As análises de Voltametria Cíclica, Carga e Descarga Galvanostática e Estabilidade Cíclica foram realizadas usando Potenciostato Autolab 302 N e 128 N (*Metrohm Autolab, Utrecht, Países Baixos*) controlados pelo *Software* NOVA 2.1.3 A configuração experimental foi realizada com três eletrodos, contendo um material ativo (*carbon black* (SUPER P): PVDF em 8:1:1) como eletrodo de trabalho, fio de Platina como contraeletrodo e o eletrodo de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl_{sat}) de referência (Figura 8). A massa do material ativo foi medida em 1 mg. No experimento, utilizou-se como eletrólito uma solução de 6 M KOH (hidróxido de potássio).

Figura 8 - Ilustração de uma célula eletroquímica montada e utilizada para os testes (Criado em BioRender.com)



Created in BioRender.com bio

Fonte: Elaborado pela autora (2022)

4.5.1 Voltametria cíclica e carga-descarga Galvanostática

A análise de voltamograma cíclico deste trabalho foi realizada na solução de 6 M KOH como eletrólito e em uma janela de potencial de -1,1 V a 0,1 V. Para realização desse procedimento, empregaram-se as velocidades de varredura de 5, 10, 20, 40 e 80 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. As curvas de carga e descarga foram obtidas à temperatura ambiente nas densidades de corrente de 1, 2, 4, 8 e 10 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ nas faixas de potenciais de trabalho de -1,1 a 0,1 V.

4.5.2 Impedância eletroquímica

A impedância eletroquímica das amostras foi estudada usando um eletrodo de carbono vítreo modificado ($\sim 0,2 \text{ cm}^2$) revestido com os materiais ativos (10 μl de 5 mg/ml de materiais ativos dispersos em solução de água/etanol contendo 50 μl de Nafion 5,0 wt.%). O eletrólito utilizado foi 0,1 M KCl contendo 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ os estudos foram realizados em uma amplitude de 10 mV em torno do potencial de circuito aberto.

4.5.3 Preparação do eletrodo de trabalho

O procedimento para a construção dos eletrodos de trabalho foi o mesmo para todas as amostras. O preparo foi realizado com uma mistura do material, *carbon black* (SUPER P) e fluoreto de polivinilideno (PVDF) com uma relação de peso de 8:1:1 (CHAND; JOSHI; SINGH, 2020). A mistura foi macerada em um pistilo de ágata até obter uma tinta de aspecto leitoso e de tom embranquecido; em seguida, a tinta foi inserida no revestimento de coletor de corrente de espuma de níquel e assim o coletor de corrente com a mistura foi secado em uma mufla a 50° C durante 10 a 20 minutos; depois, foi prensado juntamente a fio de níquel sob pressão constante de 0,5 Mpa em uma prensa uniaxial. A massa do material ativo foi determinada após a secagem, por meio da diferença entre o peso da espuma de níquel sem e com o material ativo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização estrutural

5.1.1 Difração de Raios X

A Figura 9 ilustra a difração de Raios-X (DRX) das amostras de BiPO₄, A1, A2 e A3, podendo-se identificar que todas elas exibem picos de difração estreitos e bem definidos, indicando alta cristalinidade e bom grau de ordem estrutural de longo alcance. A determinação do tamanho do cristalino de cada amostra foi determinada pela equação de Scherrer.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Onde,

d= tamanho dos cristalitos (nm)

K= 0.9 (constante de Scherrer)

λ = 0,15405 nm (comprimento de onda)

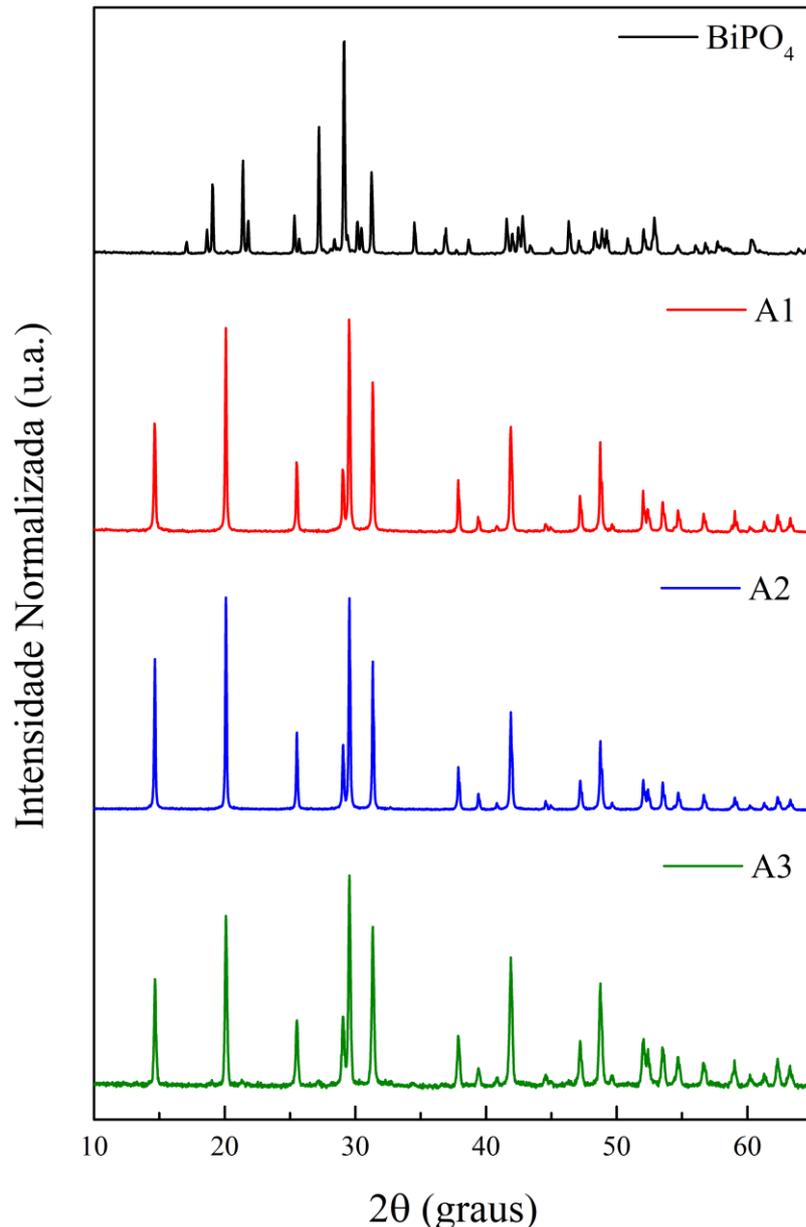
β = FWHM (radianos)

θ = posição do pico (radianos)

A amostra pura (BiPO₄) apresenta o perfil de picos característicos de uma estrutura monoclinica, pertencente ao grupo espacial P121n/1 (JCPDS Cards 80-0209) (ROMERO *et al.*, 1994) (XU *et al.*, 2019), cujo pico mais intenso está relacionado ao plano (120) em $2\theta = 29,15^\circ$.

As amostras A1, A2 e A3 apresentam o mesmo perfil estrutural característico de uma estrutura hexagonal pertencente ao grupo espacial P3₁21 (JCPDS Cards 45-1370) (ROMERO *et al.*, 1994). Nesses PDRX também não se observou a formação de outras fases, mas os picos são bem intensos, indicando que as estruturas são altamente cristalinas. Quando comparadas as três amostras, o destaque é de A2, a qual apresentou picos mais intensos que podem ser atribuídos à adição de SDS na rota de síntese. As amostras A1 e A2 apresentaram picos mais intensos relacionados ao plano (200) em $2\theta = 29,5^\circ$ e A3 ao plano (101) em $2\theta = 20,1^\circ$.

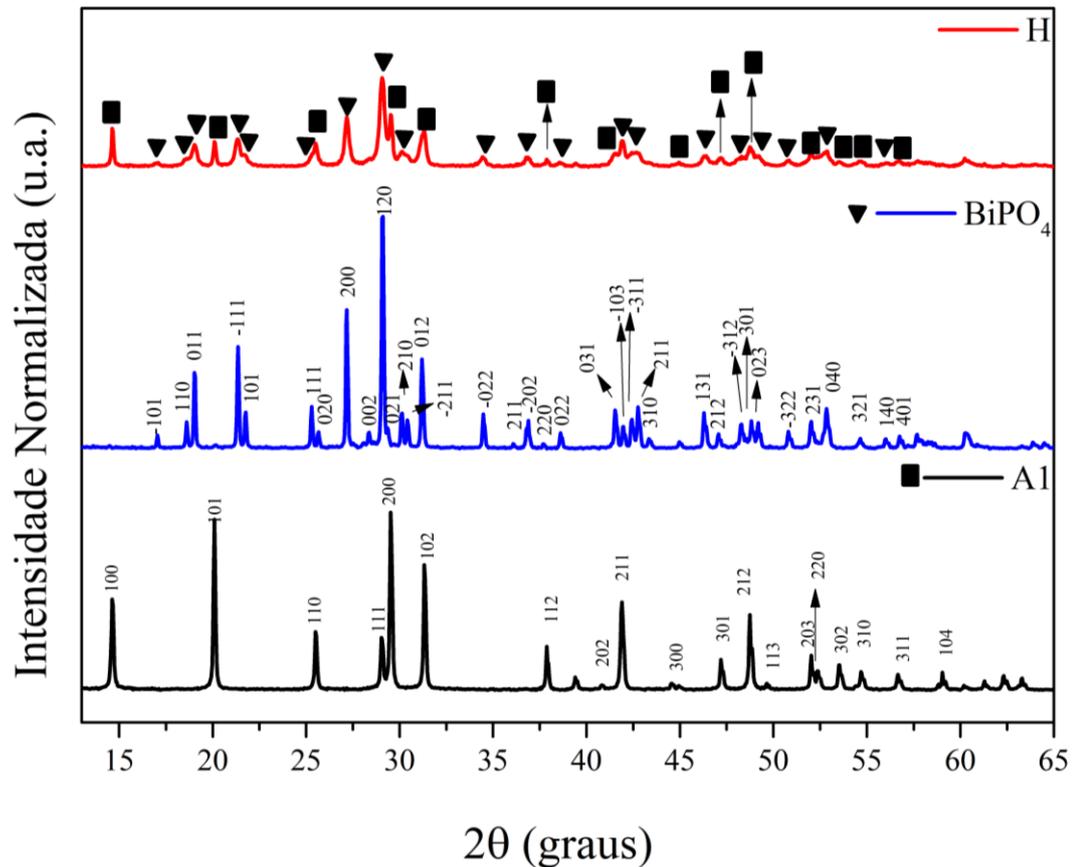
Figura 9 - Difratomogramas dos materiais sintetizados A1, A2, A3 e BiPO_4



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

A figura 13 ilustra o PDRX de H (homoestrutura) e revela picos de difração alargados, indicando a existência de cristalitos em dimensões nanométricas; logo, esse perfil revela a presença de duas fases cristalinas pertencentes ao BiPO_4 : a monoclinica e a hexagonal. A fase monoclinica está bem representada pelos picos correspondentes aos planos (200) e (120) em $2\theta = 27,1^\circ$ e $29,0^\circ$, respectivamente; enquanto a fase hexagonal são os planos (100), (200) e (102) em $2\theta = 14,6^\circ$, $29,4^\circ$ e $31,3^\circ$, respectivamente. Nessa figura, é possível observar que o pico de maior intensidade é o correspondente ao plano (120) referente à fase monoclinica, sugerindo uma predominância da fase monoclinica na amostra.

Figura 10 - Difratogramas comparativas entre as fases cristalinas obtidas dos materiais sintetizados A1, H e BiPO_4



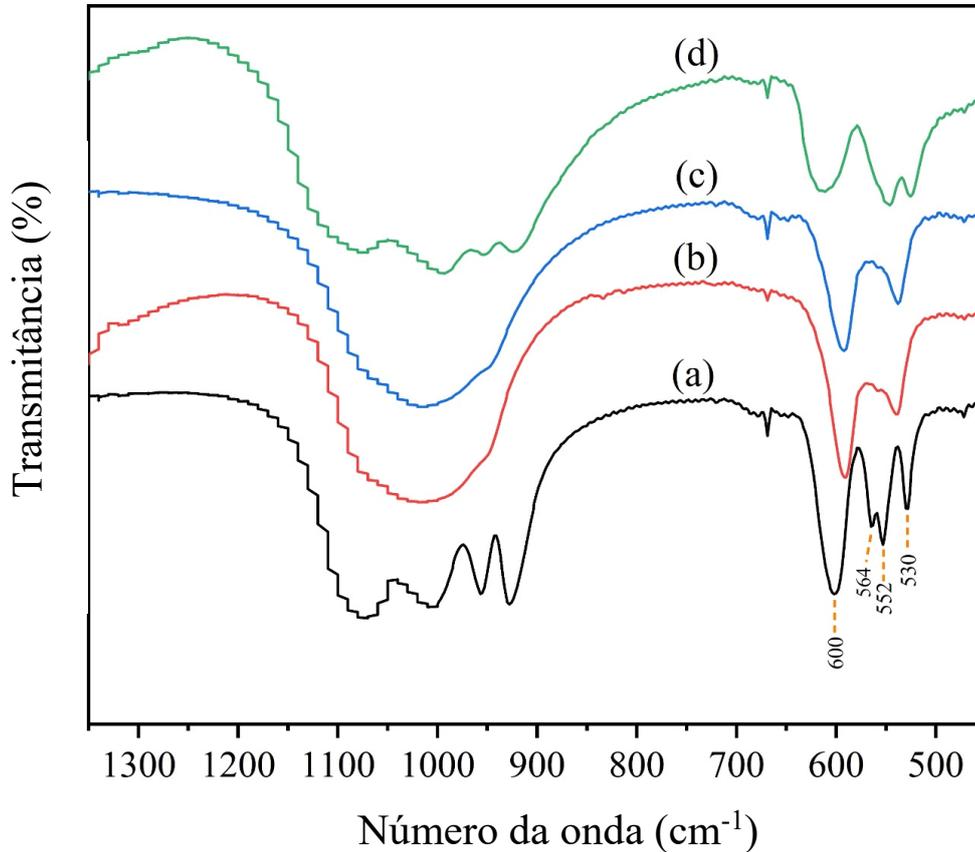
Fonte: Elaborado pela autora (2022)

5.1.2 Infravermelho por Transformada de Fourier

As amostras de FTIR para as amostras sintetizadas são exibidas na Figura 11. Os modos de absorção em $510 - 600 \text{ cm}^{-1}$ e $850 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ confirmam a presença de estruturas BiPO_4 . Para a estrutura monoclinica, Figura 11 a), foi observado um modo em 530 cm^{-1} que pode ser atribuído ao alongamento Bi - O (AZZAM *et al.*, 2019), enquanto para a faixa de $552 - 600 \text{ cm}^{-1}$, pode ser endereçado ao modo de vibração de flexão (ν_3) do grupo $-\text{PO}_4^-$ (12]. Os picos na faixa de $900 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ são devidos ao alongamento assimétrico (ν_3) e simétrico (ν_1) do grupo $-\text{PO}_4^-$, respectivamente (ARUNKUMAR *et al.*, 2012). As estruturas FTIR para as amostras A3 e A2 são apresentadas na Figura 11 b-c). Os picos em 539 cm^{-1} e 591 cm^{-1} podem ser atribuídos às vibrações assimétricas de flexão (ν_4) do grupo $-\text{PO}_4^-$. Semelhante à estrutura monoclinica, (BiPO_4 Figura 11 a)), a ampla faixa de $900 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ é devido à vibração de alongamento assimétrico (ν_3) (ARUNKUMAR *et al.*, 2012). Para a amostra H, Figura 11 d),

aponta à presença de ambas as estruturas (monoclínica e hexagonal), também são observados seus modos de vibração.

Figura 11 - Espectros FTIR dos materiais sintetizados a) BiPO₄, b) A3, c) A2 e d) H.



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

5.1.3 Espectroscopia Raman

A figura 12 mostra os espectros Raman das amostras BiPO₄, A1, A2 e A3, de modo comparativo. De acordo com a teoria de grupos, são previstos 36 modos Raman ativos para a estrutura monoclínica de BiPO₄, que pertence ao grupo de simetria C_{2h}^4 , e 26 modos Raman ativos para a estrutura hexagonal, que pertence ao grupo de simetria D_3^4 (TELLO *et al.*, 2020). Das amostras sintetizadas, têm-se que BiPO₄ apresenta modos ativos referentes somente à fase monoclínica e as amostras em meio à solução de *templates* exibem modos ativos apenas da fase hexagonal, conforme observado no DRX.

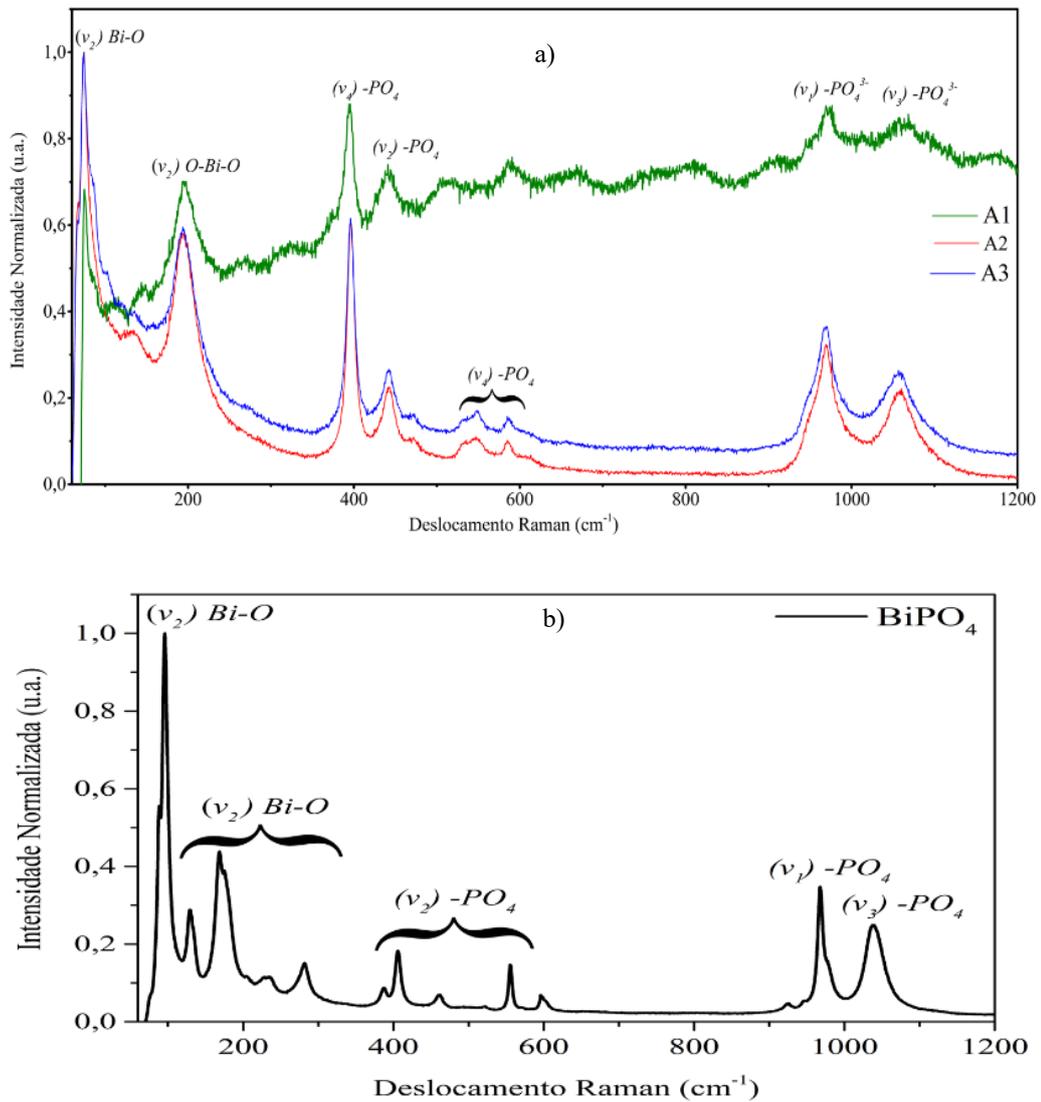
A amostra BiPO₄ apresenta a fase monoclínica e há 13 modos ativos identificados. Na região entre 76 cm⁻¹ e 277 cm⁻¹, localizam-se cinco modos ativos que são atribuídos ao modo vibracional de estiramento de (ν_2) Bi – O. Vale ressaltar que o modo localizado em 277 cm⁻¹ pertence somente à fase monoclínica (SHE *et al.*, 2016) (AZZAM *et al.*, 2019). Há cinco modos

localizados entre a região de 350 a 620 cm^{-1} referentes à vibração de estiramento (ν_2) de PO_4 . Outros dois modos são observados em 966 cm^{-1} e 1036 cm^{-1} e respectivamente são os modos vibracionais de estiramento simétrico (ν_1) e assimétrico (ν_3) do grupo PO_4 .

Na fase hexagonal, confirmou-se que A1 tem presença de seis modos ativos e A2 e A3 possuem nove modos ativos. Foi observada a presença de dois modos localizados em 76 cm^{-1} e 84 cm^{-1} referentes à vibração de estiramento (ν_2) de Bi – O. Há um modo identificado em 204 cm^{-1} e correspondente ao modo vibracional simétrico de O – Bi – O; outros dois picos estão situados entre 447 cm^{-1} e 403 cm^{-1} referentes aos modos vibracionais de flexão (ν_2) e (ν_4) de PO_4 . Em 970 cm^{-1} e 1053 cm^{-1} estão localizados os dois modos que correspondem à vibração de estiramento simétrico (ν_1) e assimétrico (ν_3) do tetraedro PO_4^{3-} , respectivamente. Para A2 e A3, observam-se modos vibracionais localizados em 550 cm^{-1} e 600 cm^{-1} correspondentes à vibração de flexão (ν_4) do grupo PO_4 .

As simetrias da estrutura PO_4 são diferentes para os polimorfos, sendo possível diferenciar a fase monoclinica da hexagonal. Além disso, foi verificado que os modos vibracionais das unidades PO_4 aparecem em altas frequências e os modos internos das unidades BiO_8 em baixa frequência. Acrescenta-se, segundo observado por Arunkumar *et al.* (2012), que os picos Raman são mais estreitos na fase monoclinica do que na hexagonal.

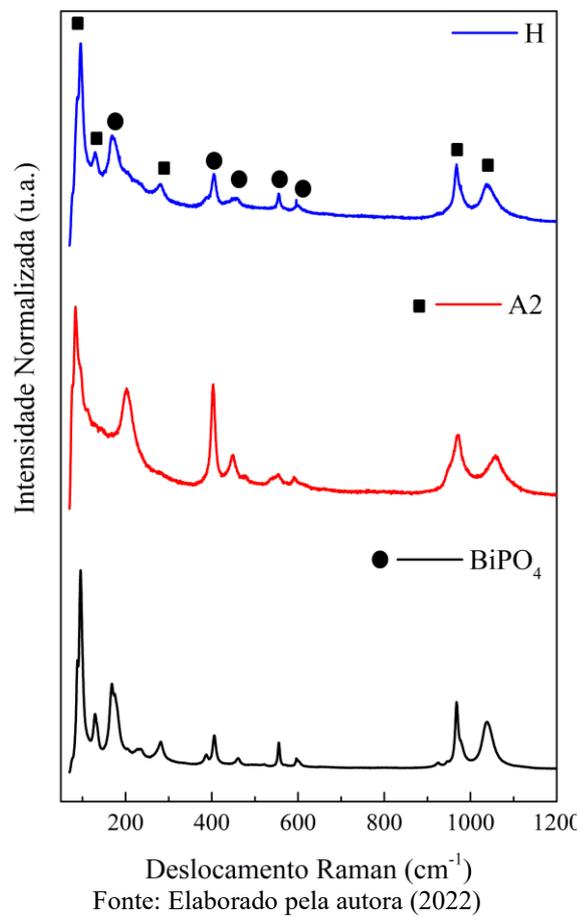
Figura 12 - Espectros Raman das amostras sintetizadas a) A1, A2, A3 e b) BiPO₄



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

A Figura 13 mostra de modo comparativo os espectros Raman das amostras BiPO₄, A3 e H; podendo-se identificar também os modos ativos das fases cristalinas de BiPO₄ em conformidade ao que foi obtido no DRX. Localizam-se em 127 cm⁻¹, 166 cm⁻¹, 967 cm⁻¹ e 1038 cm⁻¹ quatro modos ativos que podem ser atribuídos à fase monoclinica. Os modos em 127 cm⁻¹ e 166 cm⁻¹ são atribuídos a vibrações de estiramento de Bi-O. Os encontrados em 967 cm⁻¹ e 1038 cm⁻¹ são os modos vibracionais de estiramento simétrico (ν_1) e assimétrico (ν_3) do grupo -PO₄, também observados anteriormente na amostra de fase monoclinica. Já os referentes à fase hexagonal, foi identificado quatro modos ativos em 404 cm⁻¹, 454 cm⁻¹, 554 cm⁻¹ e 600 cm⁻¹. A região de 404 cm⁻¹ e 504 cm⁻¹ trata dos modos (ν_2) e (ν_4) de PO₄; enquanto a de 554 cm⁻¹ e 600 cm⁻¹ aponta ser o modo vibracional (ν_4) do grupo -PO₄, também observado nas demais amostras de fase hexagonal.

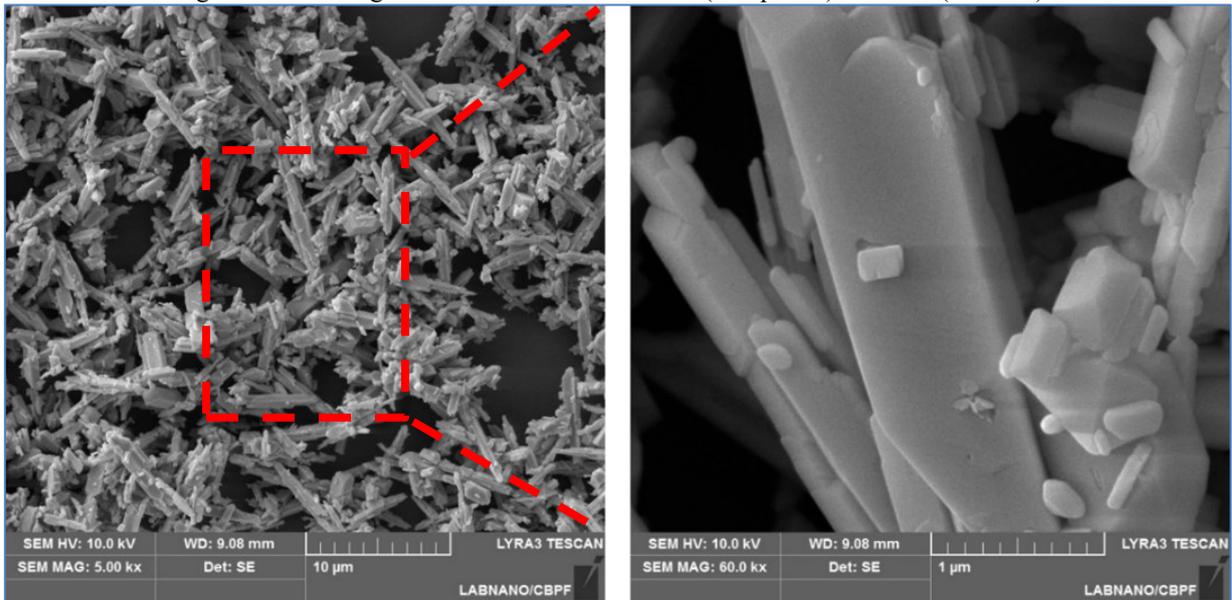
Figura 13 - Espectros Raman comparativos entre as fases cristalinas obtidas das amostras sintetizadas A3, H e BiPO_4



5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para observar a morfologia de superfície, composição e distribuição dos componentes químicos dos materiais, utilizou-se MEV e a análise EDS. A Figura 14 apresenta micrografias obtidas por MEV para BiPO_4 e é possível observar que a amostra apresenta formações de morfologias retangulares com tamanhos variando entre 0,09 - 0,7 μm de comprimento.

Figura 14 – Micrografias de varredura eletrônica (à esquerda) e BiPO₄ (à direita)



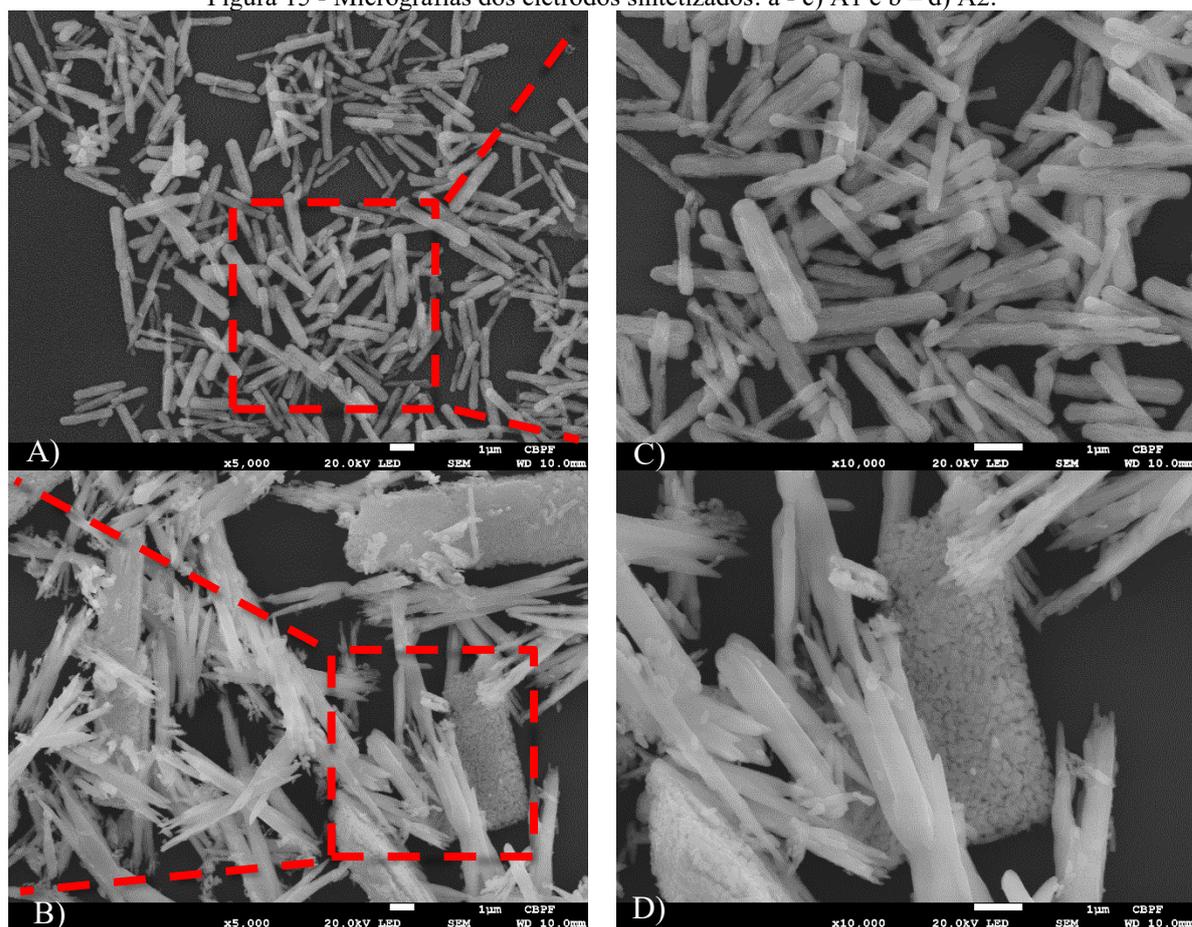
Fonte: Elaborado pela autora (2022)

As amostras em meio à solução de *templates* apresentaram morfologias mais bem definidas (Figura 15). A amostra A1 apresentou uma morfologia do tipo bastões com tamanhos entre 0,264 – 0,65 μm de comprimento (Figura 15 a-c) enquanto a amostra A2 exibe uma morfologia de estacas pontiagudas de tamanhos variados (Figura 15 b-d). A amostra A3 (Figura 16 a-c), a formação de bastões novamente é observada, porém não mais retangulares e com menores dimensões quando comparados com a morfologia da A2. Para a amostra H (Figura 16, b-d), observou-se uma mistura de morfologia de bastões de comprimento entre 0,25 e 0,80 μm aglomerados.

C

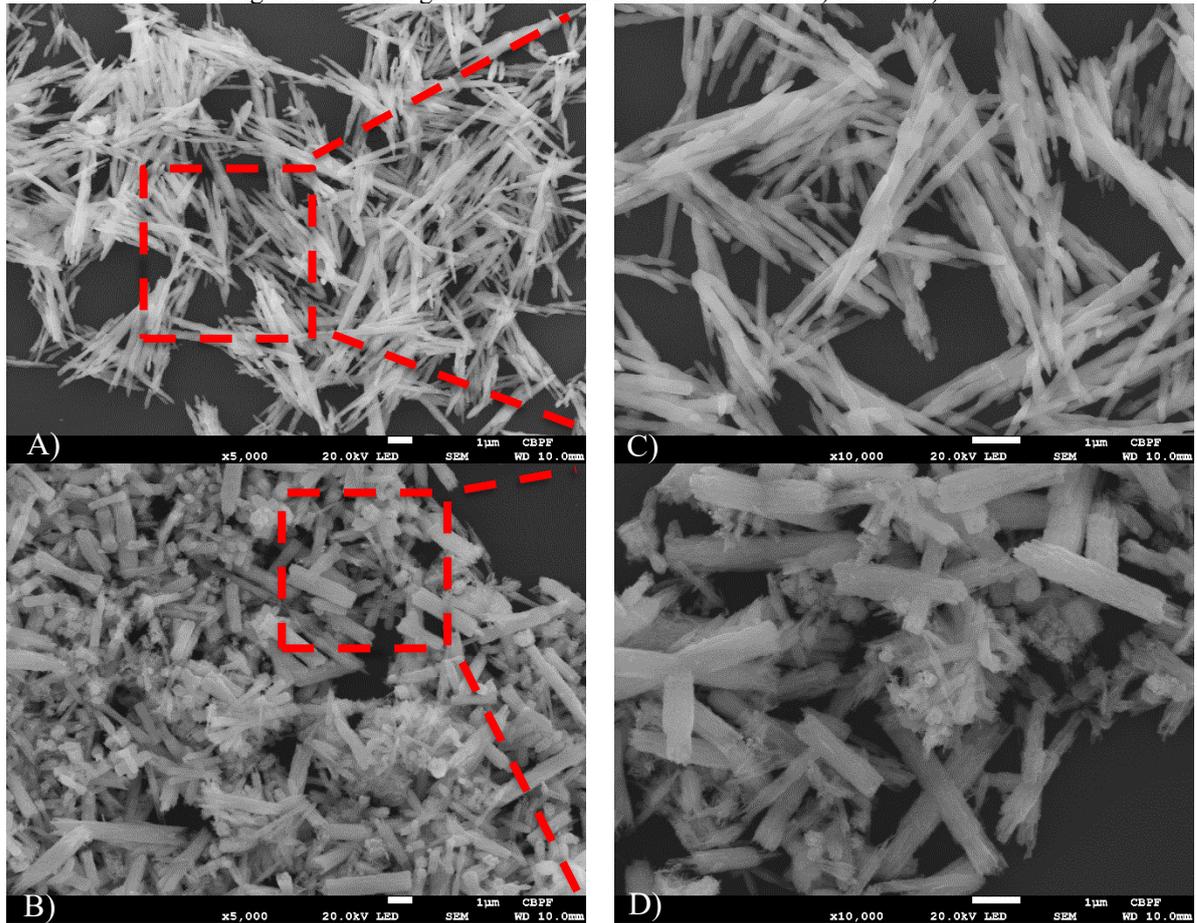
D

Figura 15 - Micrografias dos eletrodos sintetizados: a - c) A1 e b - d) A2.



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

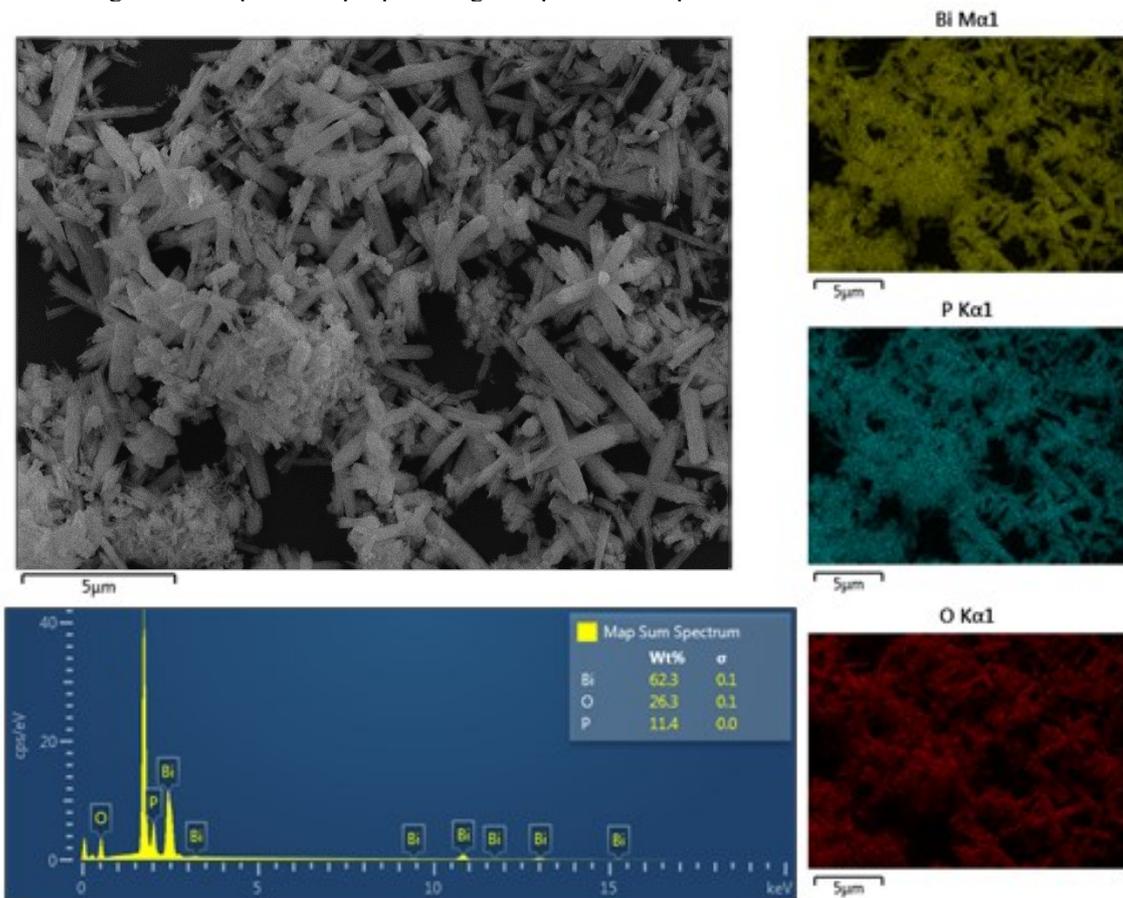
Figura 16 - Micrografias dos eletrodos sintetizados: a-c) A3 e b-d) H.



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

A Figura 17 mostra a EDS da amostra H, onde são observados os elementos químicos que compõem a amostra (Bi, P e O) e foram confirmados com seus respectivos valores de energia juntamente com os resultados quantitativos de todos os elementos químicos com seu peso em porcentagem. Também se verificou a presença de elementos amostra para uma determinada área, do qual foi possível confirmar a presença dos elementos Bi, O e P, respectivamente.

Figura 17 - Espectroscopia por energia dispersiva e mapeamento elementar da amostra H

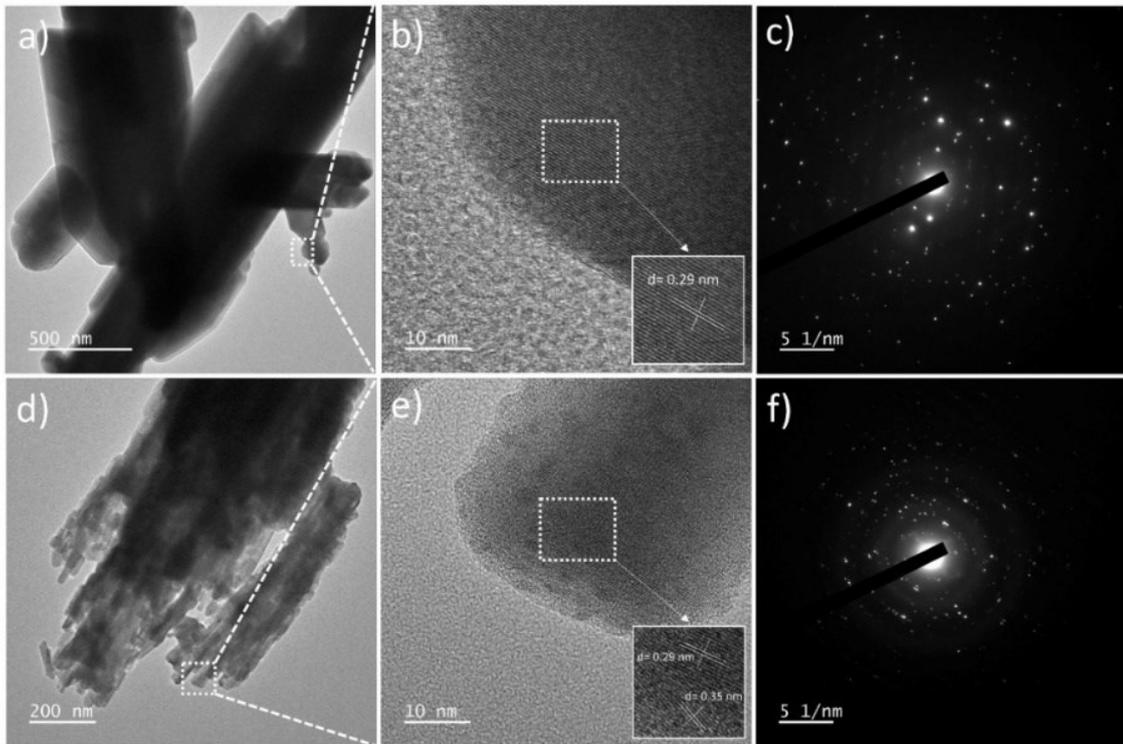


Fonte: Elaborado pela autora (2022)

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 18 mostra a análise de MET das amostras BiPO_4 e H. Nota-se que há uma formação de bastões com diferentes tamanhos na sua morfologia. As imagens de alta resolução (Figura 11, letras b e e) mostram a distância interplanar de 0,29 nm e 0,35 nm, que correspondem ao plano (101) para a fase monoclínica e (120) para a fase hexagonal (ROMERO *et al.*, 1994) (LI, J. *et al.*, 2019). O padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) para amostra revelou um padrão de anéis, característica essa para sistema policristalino.

Figura 18 - Microscopia eletrônica de transmissão a) – c) BiPO₄ e d) – f) H



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

5.2 Medidas eletroquímicas

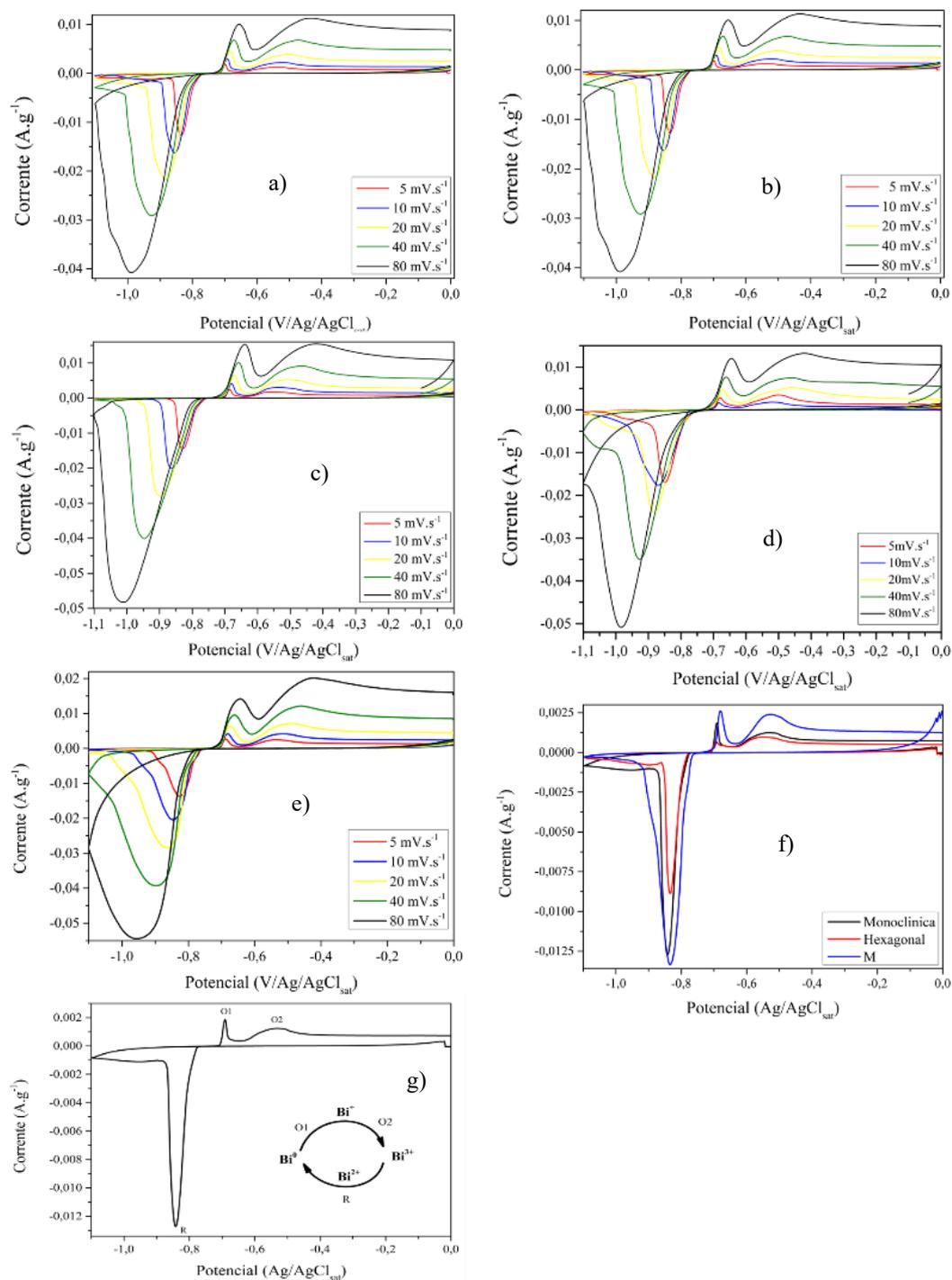
5.2.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica consiste em uma técnica investigativa dos processos de redução e oxidação das espécies moleculares de um determinado material. Durante a varredura, aplica-se o potencial inicial (E1), o qual é varrido negativamente (região catódica) até ao potencial final (E2). À medida que o potencial inicial sofre variação para a região catódica ocorre a redução do composto em solução, resultando em um pico de corrente que é proporcional à concentração do composto. Quando se completa a varredura até o potencial final e não há mais nenhuma reação de redução, a direção de varredura é então revertida e o potencial é varrido positivamente (região anódica) de volta para o potencial E1 (CHEN, 2013) (PACHECO *et al.*, 2013) (ELGRISHI *et al.*, 2017).

Os voltamogramas BiPO₄, A1, A2, A3 e H, em 6 M KOH, realizados na velocidade de varredura 5 a 80 mV.s⁻¹, estão dispostos na Figura 19. Em todas as amostras, obteve-se a presença de picos de redução e oxidação (Figura 19) característicos de materiais que possuem natureza faradaica indicando o comportamento pseudocapacitivo do BiPO₄, já reportado na

literatura. Importante relatar que as reações faradaicas são processos que representam as reações de transferência de elétrons na interface entre um eletrodo e eletrólito, que é capaz de receber ou doar elétrons (CHEN, 2013).

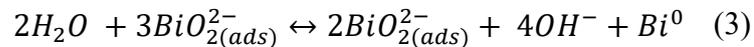
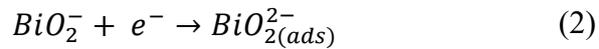
Figura 19 - Voltametria cíclica: a) BiPO₄, b) A1, c) A2, d) A3, e) H, f) Voltametria entre BiPO₄, A3 e H e g) Voltametria de velocidade cíclica de 5mV.s⁻¹ destacando os picos redox



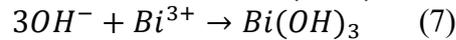
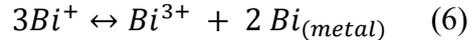
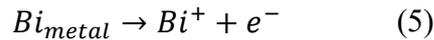
Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Ao empregar as diferentes velocidades de varredura do potencial permitiram testar as condições de estabilização dos voltamogramas. Pode-se observar um comportamento semelhante ao Bi_2O_3 , o qual pode justificar a evolução dos voltamogramas como resultado dos seguintes processos: (i) impregnação do material e sua dissolução parcial na solução eletrolítica; (ii) deposição de Bi^0 durante a varredura catódica e deposição de espécies de bismuto (III) durante a varredura anódica. Esses processos causam uma mudança na morfologia do material dentro da cavidade, tornando os grãos do material menores (VIVIER, V. *et al.*, 2001).

Os picos de oxidação e redução são definidos como O1, O2 e R, respectivamente. A etapa do processo de redução (R) pode ser descrita pelas seguintes equações:



No processo de oxidação (O1 e O2), a reação pode ser descrita pelas seguintes equações, para ambos os picos:



O pico O2 e o platô observados são relativos à oxidação do Bi^0 para bismuto (III), de forma que o pico O1 se trata de uma pequena fração de Bi^0 localizada perto da interface de microporos (VIVIER *et al.*, 2001). Os processos de oxidação e redução que ocorrem no BiPO_4 são similares ao de óxido de bismuto (III) (Bi_2O_3), tungstato de bismuto (BiWO_6) e vanadato de bismuto (BiVO_4) (ZHANG *et al.*, 2012) (HU *et al.*, 2013) (VADIVEL *et al.*, 2017).

A Figura 19 dispõe os voltamogramas individuais das amostras em vários ciclos com diferentes velocidades de varredura ($5 - 80 \text{ mVs}^{-1}$). À medida que as taxas de varredura aumentam, há um ligeiro deslocamento nos picos de redução e oxidação que pode apontar uma reação reversível, além disso, o aparecimento de picos redox ainda em taxas de varredura aumentadas pode indicar superioridade da taxa de capacitância (PATIL *et al.*, 2016) (WANG, Z. *et al.*, 2020). Observam-se picos bem definidos e, mesmo em altas velocidades de varreduras, os voltamogramas mostram um perfil simétrico indicando uma rápida difusão de íons do eletrólito no material.

As diminuições dos valores de correntes com o aumento da taxa de varredura podem indicar que o mecanismo do processo de redução é o mesmo que o da oxidação (VIVIER *et al.*, 2001). Além disso, temos a comparação dos voltamogramas entre as estruturas cristalinas do BiPO₄ na Figura 19 – f. A amostra H apresenta os picos *redox* mais intensos indicando uma possível influência na capacitância específica do material, o desempenho também foi confirmado por estudos de carga-descarga galvanostática (GCD) (WANG, H.-W. *et al.*, 2010).

5.2.2 Curvas de carga e descarga

A carga-descarga galvanostática (GCD) é a maneira de determinar a capacitância específica de um material e se refere à quantidade de energia armazenada. Em pseudocapacitores, é calculada seguindo a Lei de Faraday (equação 10) sendo os seguintes parâmetros: q é a carga acumulada, m a massa do material ativo, C a capacitância específica e ΔE é janela de operação voltametria cíclica (KHOMENKO; RAYMUNDO-PIÑERO; BÉGUIN, 2006).

$$q = C \times \Delta E \times m \quad (10)$$

A capacitância específica também pode ser obtida a partir do perfil de descarga galvanostática, por meio da equação 11. C_s é capacitância específica, I é corrente aplicada, Δt é variação do tempo de descarga, m é massa do material ativo e ΔV é diferença de potencial aplicado (WANG, Z. *et al.*, 2018).

$$C_s = \frac{I * \Delta t}{m * \Delta V} \quad (11)$$

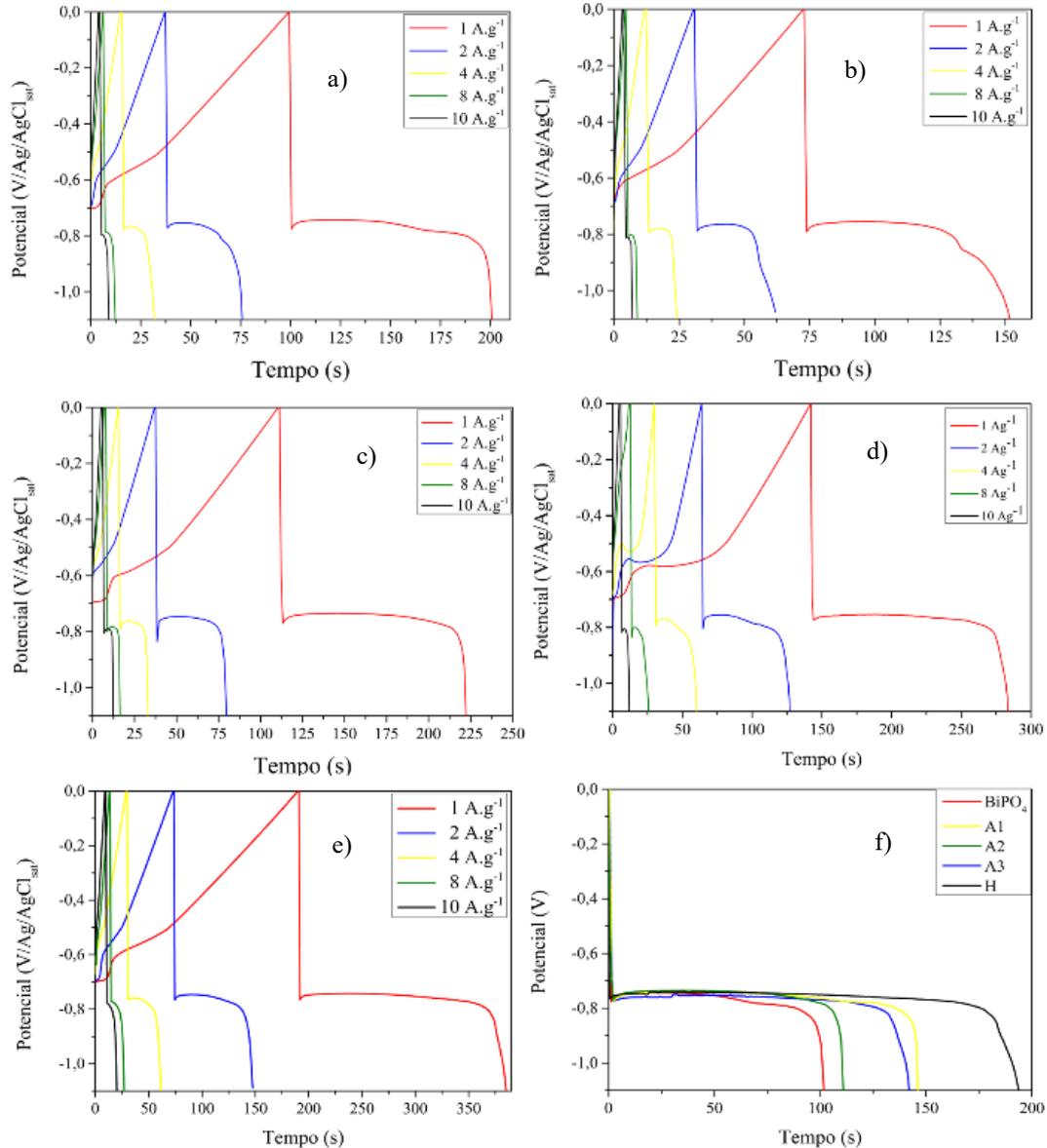
A análise de carga e descarga foi realizada na solução de 6 M KOH como eletrólito na janela de potencial de -1,1 V a 0,1 V. A Figura 20 mostra as curvas galvanostática de carga e descarga comparando o BiPO₄, A1 e H em diferentes densidades de corrente (1 A.g⁻¹ a 10 A.g⁻¹) em 6 M KOH.

Geralmente, há dois tipos diferentes de comportamento de descarga: regiões lineares e não-lineares. A região linear representa o processo de armazenamento de carga em eletrodos à base de reações de absorção e a região não-linear indica o mecanismo pseudocapacitivo (NITHYA; VASYLECHKO; KALAI SELVAN, 2014) (NITHYA *et al.*, 2015). Todas as

amostras apresentam um comportamento de descarga não-linear referente aos processos de redução e oxidação, confirmando o que já se havia observado no voltamograma cíclico. Também apresentam um platô prolongado que pode ocorrer devido ao envolvimento do processo faradaico (KHAN *et al.*, 2014).

Observa-se a diminuição do tempo de descarga das amostras à medida que se aumenta a densidade de corrente devido ao aumento da resistência interna do eletrodo que por sua vez pode produzir menor capacitância específica, porém o eletrodo ainda consegue fornecer energia mesmo com a alta demanda requerida (VADIVEL *et al.*, 2017).

Figura 20 - Curva de carga e descarga dos supercapacitores: a) BiPO₄, b) A1, c) A2, d) A3, e) H e f) Perfil comparativo de descarga para BiPO₄, A1, A2, A3 e H



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Os valores da capacitância específica foram calculados pela equação (3) e são referentes ao perfil de descarga das amostras. Elaborou-se um perfil comparativo de descarga de BiPO₄, A1, A2, A3 e H em densidade de corrente 1 A.g⁻¹ em 6 M KOH (figura 19, letra f). Dentre as amostras, H foi a que exibiu maior tempo de descarga. Os valores obtidos para a capacitância específica estão dispostos na Tabela 2. A capacitância específica de H foi 173,84 F.g⁻¹ na densidade de corrente 1 Ag⁻¹ foi a maior em comparação com os demais materiais; dessa forma a melhoria na capacitância específica pode ser justificada pela presença de ambas as fases estruturais do BiPO₄.

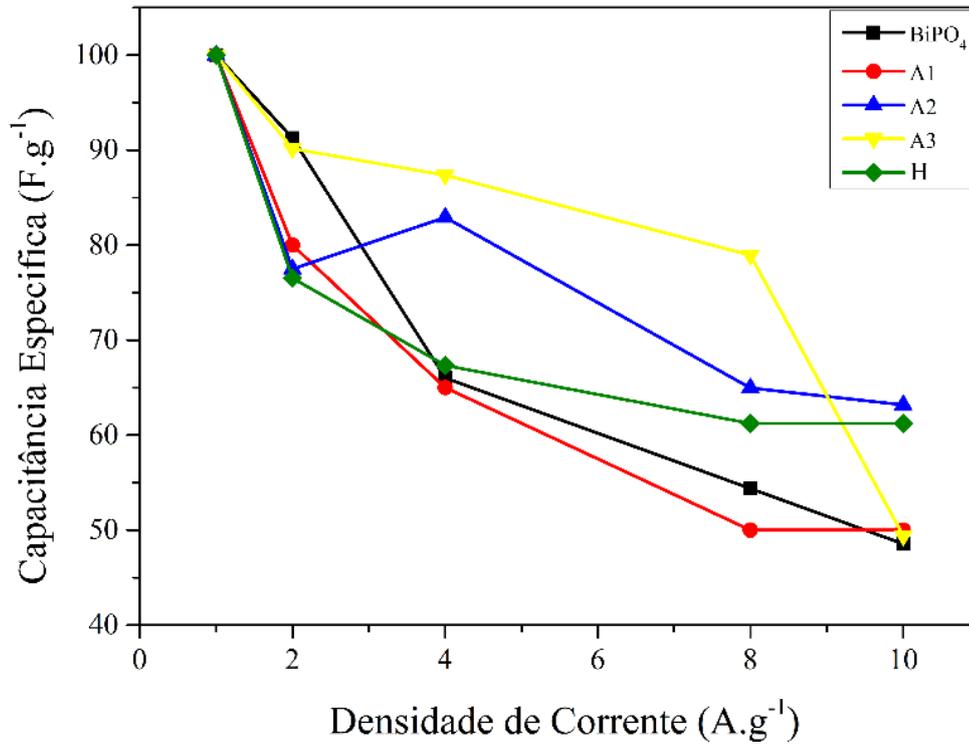
Tabela 2 – Valores de capacitância específica obtidos para as diferentes densidades de corrente (1 - 10 A.g⁻¹) para as amostras sintetizadas

Densidade de corrente (A.g ⁻¹)	Amostra (F.g ⁻¹)				
	BiPO ₄	A1	A2	A3	H
1	93,64	60,61	91,75	129,10	173,84
2	85,45	48,48	71,10	116,39	133,04
4	61,82	39,39	76,08	112,78	117,07
8	50,91	30,30	59,60	101,93	106,43
10	45,45	30,30	57,97	63,77	106,43

Fonte: Elaborado pela autora (2022)

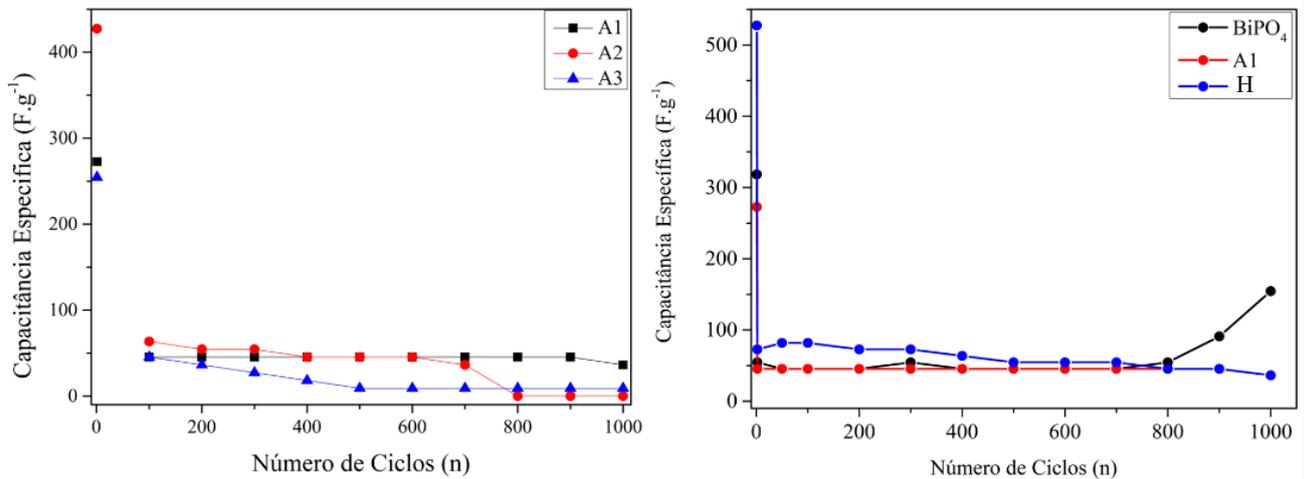
Através desses valores, calculou-se a retenção da capacitância do material através da proporção da capacitância do primeiro ciclo pela do último (Figura 21). As amostras obtiveram como resposta, respectivamente, 48,54%, 50,00%, 63,18%, 49,39% e 61,22% para BiPO₄, A1, A2, A3 e H. A amostra A2 apresentou a maior retenção de capacitância, mostrando que o material consegue reter uma parte significativa da energia inicial mesmo com a alta densidade de corrente. Além disso, observa-se que a amostra de fase estrutural monoclinica (BiPO₄) apresentou o pior desempenho.

Figura 21 - Retenção capacitiva dos supercapacitores



5.2.3 Estabilidade cíclica

As amostras foram avaliadas por meio de contínuos ciclos de carga e descarga (1.000 ciclos) sob a densidade de corrente 10 A.g⁻¹. Para melhor compreensão, a figura 22 foi dividida em a) com as amostras A1, A2 e A3, pois possuem a mesma fase cristalina (hexagonal) e em b) com as amostras BiPO₄, A1 e H, trazendo um comparativo entre as estruturas. A janela de alto potencial utilizada pode implicar em alta densidade de energia do material do eletrodo apontando uma característica indescritível. Além disso, se emprega a estabilidade cíclica para verificar a aplicação em tempo real do supercapacitor (VADIVEL *et al.*, 2017).

Figura 22 - Estabilidade cíclica: a) amostras A1, A2 e A3; b) amostras BiPO₄, A1 e H

Fonte: Elaborado pela autora (2022)

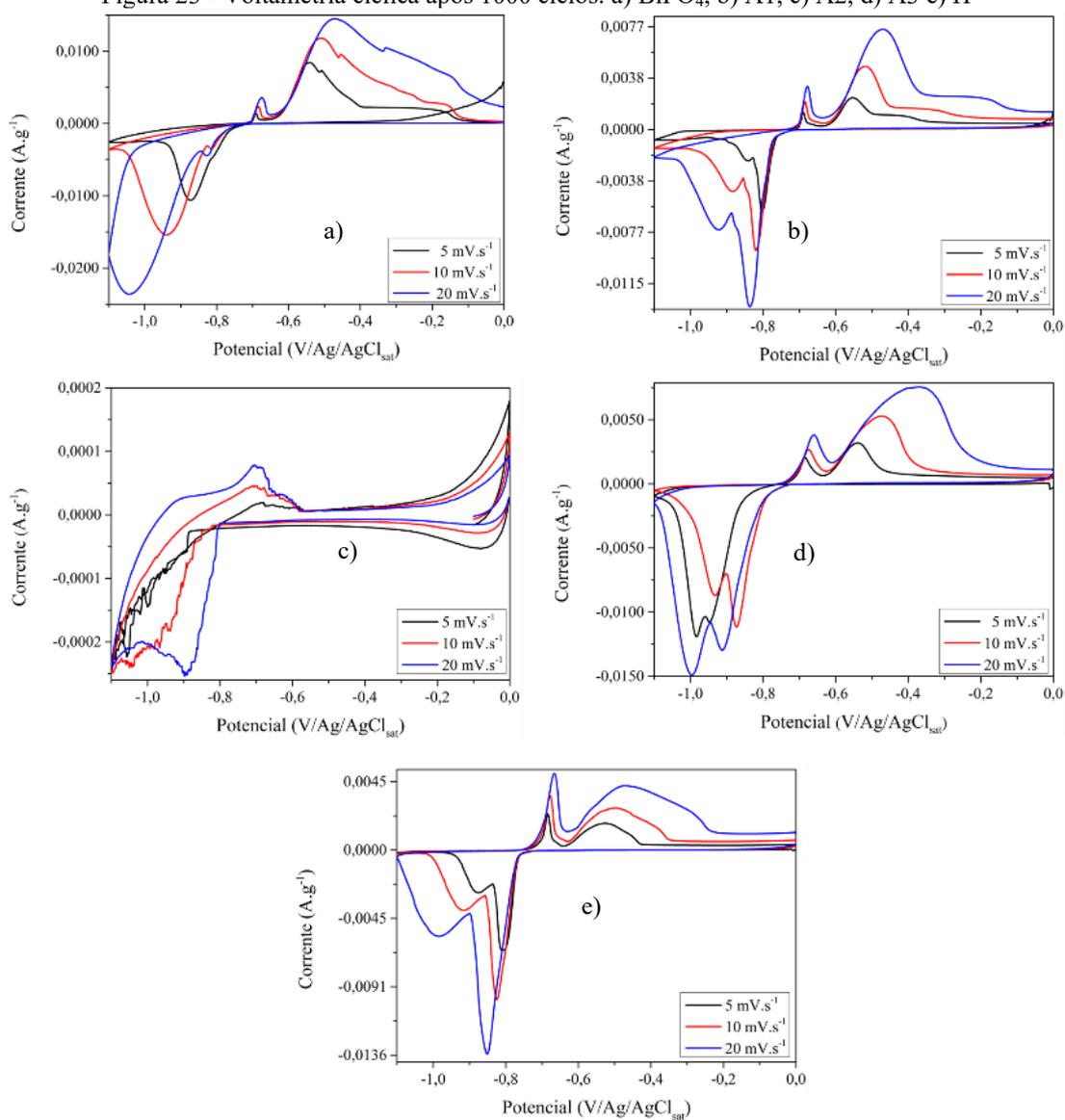
As amostras apresentaram no seu primeiro ciclo uma capacitância muito elevada, a qual já é reportada na literatura em materiais à base de Bi (CHEN; THUAN, 2020) (MOITRA *et al.*, 2018) (PATIL *et al.*, 2016). O aumento se atribui ao rearranjo estrutural do BiPO₄ em que os sítios de Bi³⁺ estão mais ativos e expostos, ao estabilizar ocorre o aprimoramento da performance do material (FENG *et al.*, 2020) (WANG, Z. *et al.*, 2020). Os eletrodos A1 e H apresentaram uma boa estabilidade eletroquímica e mantiveram 80% e 50% da capacitância de retenção inicial (obtida a partir do segundo ciclo) após 1.000 ciclos de curva de carga e descarga, respectivamente.

A BiPO₄ apresentou um comportamento oscilatório, primeiro entre os ciclos 300 e 400 houve um aumento da capacitância e depois voltou ao valor inicial; entre 800 e 1000 (últimos ciclos) houve novamente um aumento da capacitância de aproximadamente 183% em comparação com a inicial, apresentando a capacitância inicial (após o segundo ciclo) de 54,55 F.g⁻¹ e a final foi de 90,91 F.g⁻¹. Tal comportamento pode ser justificado pelo aumento no fornecimento de canal para o transporte de íons elétrons, ocasionando uma boa estabilidade cíclica (WANG, Z. *et al.*, 2020).

Em A2, entre os ciclos 700 a 1000, o valor de capacitância é igual a 0 apontando um desempenho ruim em comparação aos demais. Já a A3 obteve apenas 20% da capacitância de retenção inicial após 1.000 ciclos, demonstrando um desempenho abaixo do esperado. Um dos principais motivos para ocorrência desses comportamentos pode ser a perda de contatos eletrônicos entre o material do eletrodo e o coletor de corrente durante o processo de carga-descarga (HU *et al.*; 2013). As amostras A1, A2 e A3 possuem a mesma estrutura cristalina, porém, apresentaram resultados diferentes quanto a estabilidade cíclica, provavelmente, por serem sintetizadas com *templates* diferentes – neutro, aniônico e catiônico, respectivamente.

Também se verificou o comportamento eletroquímico das amostras após o teste de estabilidade cíclica (Figura 23). Apenas A2 não apontou atividade (Figura 23, letra c) e sofreu alteração no seu comportamento pseudocapacitivo para de um *EDLC*, apresentando um pico de oxidação. A BiPO_4 exibiu um aumento na região platô (Figura 23, letra a) e um pequeno pico de redução na velocidade de varredura 20 mV.s^{-1} .

Nas amostras A1, A3 e H também há aparição de pico de redução (Figura 23, letras b, d e e); todavia, mais características e sofrem uma alteração na região platô, em que para A1 ocorre uma redução e para A2 e H um aumento. Esse pico observado pode estar relacionado a uma dissolução parcial de óxido de bismuto em espécies iônicas de BiO_2 e se refere à redução de BiO_2^- (VIVIER *et al.*, 2001). Apenas A1 o mantém ao passo que se aumenta a velocidade de varredura.

Figura 23 - Voltametria cíclica após 1000 ciclos: a) BiPO₄, b) A1, c) A2, d) A3 e) H

Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Tabela 3 – Comparação da Capacitância com os reportes na literatura e o presente trabalho.

Material	Capacitância	Densidade de corrente	Janela de potencial	Capacidade de retenção/ Numero de ciclos/Densidade de potência	Eletrólito	Referência
BiPO ₄	1052 F.g ⁻¹	2 mV/s	0,2 a – 1,0 V	64%/200 ciclos/ 5 mA/cm ²	1M KOH	(NITHYA <i>et al.</i> , 2015)
Nanopartículas BiPO ₄	104 F.g ⁻¹	1 A.g ⁻¹	0,2 a – 1,4 V	92%/500 ciclos/ 1 A.g ⁻¹	2M KOH	(VADIVEL <i>et al.</i> , 2017)
Nanofolhas BiPO ₄	360,56 F.g ⁻¹	1 A.g ⁻¹	0,0 a – 0,9 V	90,76%/2000 ciclos/ 5 A.g ⁻¹	–	(WANG, D. <i>et al.</i> , 2020)
BiPO ₄ PVP	167 F.g ⁻¹	5 mA/cm ²	0,2 a – 1,0 V	71%/500 ciclos/ 5 mA/cm ²	1 M KOH	(NITHYA; VASYLECHKO; KALAI SELVAN, 2014)
BiPO ₄ HMT	202 F.g ⁻¹	5 mA/cm ²	0,2 a – 1,0 V	95%/ 1000 ciclos/ 5 mA/cm ²	1 M KOH	(NITHYA <i>et al.</i> , 2015)
BiPO ₄ nanorods/ MWCNT	504 F.g ⁻¹	5 mV/s	0,0 a – 1,0 V	94%/1000 ciclos/ 1 A.g ⁻¹	2M KOH	(VADIVEL <i>et al.</i> , 2016)
Nanoestruturas BiPO ₄	446 F.g ⁻¹	1 A.g ⁻¹	- 1,2 a 0,2 V	–	4M KOH	(JOSHI; CHAND; SINGH, 2020)
Nanoestruturas BiPO ₄ (BPP)	1070 C.g ⁻¹	1 A.g ⁻¹	- 1,2 a 0,2 V	–	2 M KOH	(JOSHI; CHAND; SUNAINA, 2021)
Nanoestruturas BiPO ₄	268 F.g ⁻¹	1 A.g ⁻¹	- 1,2 a 0,2 V	–	4M KOH	(JOSHI; CHAND; SINGH, 2020)
Nanoestruturas BiPO ₄	610 C.g ⁻¹	2 A.g ⁻¹	- 1,2 a – 0,2 V	97%/ 1000 ciclos/ 2 A.g ⁻¹	2 M KOH	(CHAND; JOSHI; SINGH, 2021)
H (Homoestrutura de BiPO ₄)	173,84	1 A.g ⁻¹	-1,1 a 0,1 V	50%/ 100 ciclos/ 10 A.g ⁻¹	6M KOH	Presente trabalho

Fonte: Elaborado pela autora (2022)

A amostra H apresentou o melhor comportamento eletroquímico entre as amostras sintetizadas, assim, a comparou com reportes na literatura. Na Tabela 3 se expõe a comparação da capacitância BiPO₄ aplicado como material de eletrodo para supercapacitor. Observou-se que obteve resultados significativos em comparação com Nanopartículas BiPO₄, BiPO₄ HMT,

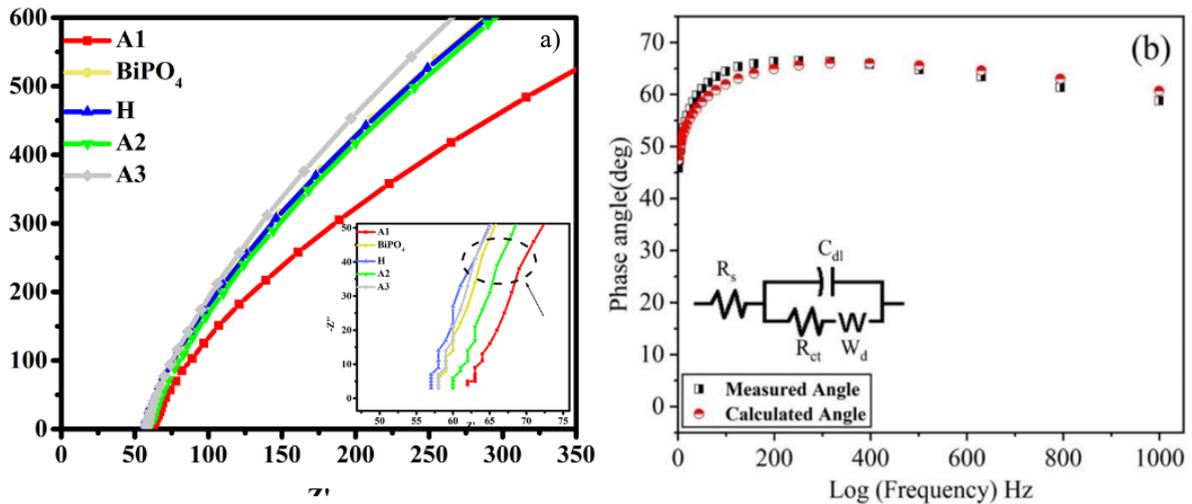
BiPO₄ PVP e outros. Além disso, a janela de potencial estar em uma faixa satisfatória. Quanto a estabilidade cíclica, se obteve um resultado adequado, dado a densidade de potência ser maior que as demais. Pois, o tempo de interação entre os íons foi menor do que o encontrado na literatura. Sabe que o tamanho da partícula influencia no seu comportamento eletroquímico, se a partícula possuir tamanho em valores nanométrico, eventualmente, os valores obtidos poderiam ser mais significativos (NITHYA; VASYLECHKO; KALAI SELVAN, 2014). Ainda assim, a amostra H se mostra uma excelente candidata a material de eletrodo para supercapacitor.

5.2.4 Espectroscopia Eletroquímica de Impedância (EIS)

A EIS é uma técnica de medição eletroquímica da resistência elétrica (impedância) da interface metal/solução em uma ampla faixa de frequências (de 0,01 a 10 kHz). Os resultados obtidos no EIS estão dispostos ao longo de uma faixa de frequência que é dividida em duas partes, quais sejam as regiões de alta e baixa frequência que correspondem ao arco de semicírculo e a linha vertical, respectivamente. O arco semicircular na faixa de alta frequência corresponde à resistência de transferência de carga (R_{ct}) na interface de contato entre eletrólito e eletrodo (NUMAN *et al.*, 2017) (WANDELT, 2018) (SIDDAIAH; RAMACHANDRAN; MENEZES, 2021).

Na Figura 24, estão dispostos os dados referentes a técnica EIS. O gráfico de Nyquist (Figura 24, letra a) mostra que as amostras operam a altas frequências, sem formação de semicírculo aparente mostrando uma irrelevante resistência presente na interface do eletrodo/eletrólito e na R_{ct} , indicando a melhoria do desempenho de transferência de carga (<https://doi.org/10.1146/annurev.anchem.012809.102211>). A resistência em série equivalente (ESR) pode ser estimada pelo ponto em que as curvas cruzam primeiro o eixo x (impedância real). No caso, a amostra H apresentou o menor valor de intercepção no eixo x seguido de um aumento gradual, juntamente com a mostra A3; o que pode ser causado pela falta de canais condutores para o fluxo de cargas devido à baixa agregação ou ao tamanho de partículas (IQBAL *et al.*, 2019) (DURASAMY *et al.*, 2016) (STOLLER *et al.*, 2008).

Figura 24 - a) Gráfico de Nyquist das amostras BiPO₄ e templates e b) Gráfico de Bode de H



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

O comprimento da linha vertical na região de baixa frequência está associado diretamente ao caminho de difusão iônica dentro do material do eletrodo; quanto mais vertical a curva, mais perto de um comportamento ideal de capacitor está o supercapacitor (PORTET *et al.*, 2004) (IQBAL *et al.*, 2019) (NUMAN, A. *et al.*, 2017). Essa região da linha de baixa frequência do espectro EIS foi originada da difusão do íon hidroxila no material ativo e é responsável por caracterizar a natureza capacitiva do material, denominada de impedância de Warburg (Wd). Nota-se que o Wd de A3 e H decrescem gradualmente o que pode ser interpretado como à deterioração do transporte de elétrons devido à formação de aglomerados desconectados por agregação das partículas (IQBAL, M. Z. *et al.*, 2019) (ELKHOLY, A. E. *et al.*, 2019).

Os dados de EIS também podem ser representados pelo gráfico de Bode, em que o ângulo de fase (φ) está em função da frequência e pode indicar a capacitância e resistência dos materiais. Um comportamento ideal da capacitância é quando o $\varphi = -90^\circ$ e os processos resistivos indicam $\varphi = 0$, ou seja, indicam as transferências ocorrentes através do eletrodo e as difusões associadas reações *redox*, característica de um comportamento pseudocapacitivo (KO *et al.*, 2018).

O gráfico de Bode foi plotado para a mostra H por apresentar maior valor de capacitância. O gráfico tem como eixos a frequência em log e o ângulo de fase (Figura 24, letra b) apresentou o maior ângulo de fase em baixa frequência perto de 70° indicando a natureza pseudocapacitiva presente nos materiais. O circuito aberto equivalente foi plotado pelo software utilizado para obter os dados de EIS e está inserido na Figura 21 b).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, obteve-se com sucesso as nanoestruturas de BiPO₄, BiPO₄ em solução de *templates* e homoestrutura BiPO₄ pelos métodos de coprecipitação e hidrotérmal, revelando eficiência na obtenção de materiais com alto grau de cristalização e com excelentes propriedades eletroquímicas, demonstrando possível aplicação como eletrodos para supercapacitores. Os métodos de síntese empregados apresentaram diversas vantagens, entre eles baixo geração de resíduos e fácil manuseio dos reagentes.

As técnicas de caracterização utilizadas confirmaram a obtenção das estruturas cristalinas referente ao BiPO₄. A investigação das características estruturais (MEV, MET, DRX IR e RAMAN) mostraram estruturas sem um padrão de formação. O MEV e MET revelaram como as técnicas de síntese utilizadas interferem na morfologia dos materiais de BiPO₄ e os testes eletroquímicos confirmam a natureza capacitiva.

Além disso, a morfologia obtida mostrou formação de bastões retangulares em BiPO₄ e H, em A1 bastões em formato hexagonal, em A2 tubos e hastes e em A3 apenas hastes. Através dos DRX, confirmou-se a formação monoclinica e hexagonal na amostra H, para A1, A2 e A3 apenas a fase hexagonal e para BiPO₄ apenas a fase monoclinica. Através da espectroscopia Raman, foi possível diferenciar os polimorfos de BiPO₄ e em H foi possível identificar a interferência das fases estruturais do BiPO₄.

Os testes eletroquímicos confirmaram o comportamento pseudocapacitivo das amostras sintetizadas. A amostra H apresentou o melhor resultado do valor de capacitância específica, sendo igual a 173,84 F.g⁻¹ em uma densidade de corrente de 1 A.g⁻¹ e a retenção de capacitância de 50% após 1000 ciclos. Nas amostras de fase hexagonal, os valores de capacitância específica foram próximos à amostra pura, apenas A3 obteve um valor diferenciado de 129,10 Fg⁻¹ a 1 Ag⁻¹, e demonstraram baixa retenção de capacitância após 1000 ciclos, exceção A1 que alcançou 80% de retenção. A amostra pura (monoclinica) obteve o valor de capacitância específica de 93,64 Fg⁻¹ a 1 Ag⁻¹; porém, sua retenção de capacitância após 1000 ciclos se comportou em modo oscilação a partir do ciclo 800, tendo um aumento de 183% da capacitância inicial. Com relação à resistência eletroquímica, H mostrou a menor resistência em comparação com as demais, de modo que todas as amostras apontam rápida difusão iônica e melhoria no desempenho eletroquímico.

A partir dos dados obtidos, sugere-se que a amostra H seria a melhor candidata para a aplicação como eletrodo para supercapacitores, pois apresentou valores de capacitância superiores às demais amostras, baixa resistência eletroquímica e rápida difusão iônica, mesmo

obtendo um desempenho mediano no experimento de estabilidade cíclica. Porém, pode-se observar que o valor de capacitância específica final durante o experimento se mostra igual a A3, a qual demonstrou ser também um material aplicável a eletrodo para supercapacitores. E quando comparado com a literatura, o material se assemelha aos resultados observados.

REFERÊNCIAS

- ACHARY, S. N. *et al.* Experimental and theoretical investigations on the polymorphism and metastability of BiPO₄. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 42, p. 14999-15015, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C3DT51823J>. Acesso em: 8 jul. 2022.
- ARBIZZANI, C.; MASTRAGOSTINO, M.; MENEGHELLO, L. Polymer-based redox supercapacitors: A comparative study. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 1, p. 21-26, 1996. ISSN 0013-4686. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001346869500289Q>. Acesso em: 10 ago. 2022.
- ARMAND, M.; TARASCON, J. M. Building better batteries. **Nature**, v. 451, n. 7179, p. 652-657, 2008. ISSN 1476-4687. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/451652a>. Acesso em: 12 ago. 2022.
- ARUNKUMAR, P. *et al.* Structure–property relations in hexagonal and monoclinic BiPO₄:Eu³⁺ nanoparticles synthesized by polyol-mediated method. **RSC Advances**, v. 2, n. 4, p. 1477-1485, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C1RA00389E>. Acesso em: 10 set. 2022.
- AZZAM, A. B. *et al.* Facile fabrication of a novel BiPO₄ phase junction with enhanced photocatalytic performance towards aniline blue degradation. **RSC Advances**, v. 9, n. 30, p. 17246-17253, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C9RA02315A>. Acesso em: 25 jul. 2022.
- BERNARDES, A. M.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. **Journal of Power Sources**, v. 130, n. 1, p. 291-298, 2004. ISSN 0378-7753. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775303012230>. Acesso em: 25 jul. 2022.
- BHARTI *et al.* Theories and models of supercapacitors with recent advancements: impact and interpretations. **Nano Express**, v. 2, n. 2, p. 022004, 2021. ISSN 2632-959X. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/2632-959X/abf8c2>. Acesso em: 8 set. 2022.
- BOKHARI, S. W. *et al.* Advances in graphene-based supercapacitor electrodes. **Energy Reports**, v. 6, p. 2768-2784, 2020. ISSN 2352-4847. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352484720313548>. Acesso em: 8 set. 2022.
- BORENSTEIN, A. *et al.* Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 25, p. 12653-12672, 2017. ISSN 2050-7488. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C7TA00863E>. Acesso em: 13 jun. 2022.
- CAO, R. *et al.* Photoluminescence properties and energy transfer of novel red phosphor Sr₃P₄O₁₃:Eu³⁺, Bi³⁺. **Materials Letters**, v. 155, n. 15, p. 68-70, set. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.121>. Acesso em: 13 set. 2022.

CHANG, B.; PARK, S. Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Annual Review Of Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 3, n. 1, p. 207-229, 1 jun. 2010. Annual Reviews. DOI:<http://dx.doi.org/10.1146/annurev.anchem.012809.102211>. Disponível em: <https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.anchem.012809.102211>. Acesso em: 15 jan. 2023.

CHAND, P.; JOSHI, A.; SINGH, V. Impact of phase segregation on optical and electrochemical property of BiPO₄ nanostructures for energy storage applications. **Journal Of Materials Science: Materials in Electronics**, [S.L.], v. 31, n. 19, p. 16867-16881, 2 set. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-020-04243-4>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-020-04243-4#citeas>. Acesso em: 18 jan. 2023

CHAND, P.; JOSHI, A.; SINGH, V. High performance of facile microwave-assisted BiPO₄ nanostructures as electrode material for energy storage applications. **Materials Science In Semiconductor Processing**, [S.L.], v. 122, n. 1, p. 1-13, fev. 2021. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105472>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1369800120314062?via%3Dihub>. Acesso em: 02 jan. 2023.

CHEN, G. Z. Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 23, n. 3, p. 245-255, 2013. ISSN 1002-0071. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002007113000610>. Acesso em: 13 set. 2022.

CHEN, K.-T.; TUAN, H.-Y. Bi–Sb Nanocrystals Embedded in Phosphorus as High-Performance Potassium Ion Battery Electrodes. **ACS Nano**, v. 14, n. 9, p. 11648-11661, 2020. ISSN 1936-0851. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c04203>. Acesso em: 13 set. 2022.

CHEN, R. *et al.* The Development of Pseudocapacitor Electrodes and Devices with High Active Mass Loading. **Advanced Energy Materials**, v. 10, n. 20, p. 1903848, 2020. ISSN 1614-6832. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201903848>. Acesso em: 18 jul. 2022.

CONTE, M. Supercapacitors Technical Requirements for New Applications. **Fuel Cells**, v. 10, n. 5, p. 806-818, 2010. ISSN 1615-6846. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/fuce.201000087>. Acesso em: 14 out. 2021.

CONWAY, B. E.; RALPH, E. W. **Modern Aspects of Electrochemistry**. v. 35. Boston, MA: Springer, 2002.

DIVYA, K. C.; ØSTERGAARD, J. Battery energy storage technology for power systems—An overview. **Electric Power Systems Research**, v. 79, n. 4, p. 511-520, 2009. ISSN 0378-7796. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378779608002642>. Acesso em: 13 set. 2022.

DURASAMY, N. *et al.* Facile sonochemical synthesis of nanostructured NiO with different particle sizes and its electrochemical properties for supercapacitor application. **Journal of**

Colloid and Interface Science, v. 471, p. 136-144, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979716301552>. Acesso em: 13 set. 2022.

ELGRISHI *et al.* A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal Of Chemical Education**, [S.L.], v. 95, n. 2, p. 197-206, 3 nov. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>. Acesso em: 13 set. 2022.

ELKHOLY, A. E. *et al.* Mesoporous ZnMoS₄ as a supercapacitor electrode material with battery-like behavior. **New Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 43, n. 4, p. 1987-1992, 2019. Royal Society of Chemistry (RSC). DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c8nj05640d>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2019/NJ/C8NJ05640D>. Acesso em: 08 fev. 2023.

ENDO, M. *et al.* High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC's); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Activated Carbons. **Carbon Science**. v. 1, n. 3 & 4, p. 117-128, 2001. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/264114172_High_Power_Electric_Double_Layer_Capacitor_EDLC's_from_Operating_Principle_to_Pore_Size_Control_in_Advanced_Activated_Carbons. Acesso em: 13 set. 2022.

FAN, L. *et al.* A Nonaqueous Potassium-Based Battery–Supercapacitor Hybrid Device. **Advanced Materials**, v. 30, n. 20, p. 1800804, 2018. ISSN 0935-9648. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201800804>. Acesso em: 18 jul. 2022.

FENG, P. *et al.* Enhanced conductivity and structure stability of BiPO₄@void@C/CNT particles for high-performance bismuth-based batteries. **Dalton Transactions**, v. 49, n. 17, p. 5636-5645, 2020. ISSN 1477-9226. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/D0DT00480D>. Acesso em: 18 jul. 2022.

FOROUZANDEH, P.; KUMARAVEL, V.; PILLAI, S. C. Electrode Materials for Supercapacitors: A Review of Recent Advances. **Catalysts**, v. 10, n. 9, p. 969, 2020. ISSN 2073-4344. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/10/9/969>. Acesso em: 13 jul. 2022.

FU, M. *et al.* One-step preparation of one dimensional nickel ferrites/graphene composites for supercapacitor electrode with excellent cycling stability. **Journal of Power Sources**, v. 396, p. 41-48, 2018. ISSN 0378-7753. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775318306153>. Acesso em: 18 jul. 2022.

HALPER, M. S. E.; JAMES C. **Supercapacitors: A Brief Overview**, James C. Ellenbogen. MITRE: March, 2006.

HIDALGO-REYES, J. I. *et al.* Classical and fractional-order modeling of equivalent electrical circuits for supercapacitors and batteries, energy management strategies for hybrid systems and methods for the state of charge estimation: A state of the art review. **Microelectronics Journal**, v. 85, p. 109-128, 2019. ISSN 0026-2692. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026269218307900>. Acesso em: 23 ago. 2022.

HU, B. *et al.* Bismuth phosphate: A novel cathode material based on conversion reaction for lithium-ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 579, p. 18-26, 2013. ISSN 0925-8388. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838813012097>.

IQBAL, M. Z. *et al.* Ultrasonication-assisted synthesis of novel strontium based mixed phase structures for supercapattery devices. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S.L.], v. 59, p. 104736, dez. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104736>. Acesso em: 18 jul. 2022.

IRO, Z. S. A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, p. 10628-10643, 2016. Disponível em: <http://www.electrochemsci.org/abstracts/vol11/111210628.pdf>. Acesso em: 18 jul. 2022.

JIANG, H. *et al.* Synthesis of highly efficient MnO_x catalyst for low-temperature NH₃-SCR prepared from Mn-MOF-74 template. **Materials Letters**, v. 168, p. 17-19, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X15310879>. Acesso em: 18 jul. 2022.

JOSEPH, A.; SHAHIDEHPOUR, M. Battery storage systems in electric power systems. 2006 **IEEE Power Engineering Society General Meeting**, 2006. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/1709235>. Acesso em: 13 set. 2022.

JOSHI, A.; CHAND, P.; SINGH, V.. Electrochemical and optical study of BiPO₄ nanostructures for energy storage applications. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 28, n. 1, p. 302-307, jun. 2020. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.153>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785320309044?via%3Dihub>. Acesso em: 03 jan. 2023.

JOSHI, A.; CHAND, P.; SINGH, V. Optical and electrochemical performance of hydrothermal synthesis of BiPO₄ nanostructures for supercapacitor applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 32, p. 498-503, 2020. ISSN 2214-7853. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785320314826>. Acesso em: 18 jul. 2022.

JOSHI, A.; CHAND, P.; SUNAINA. Electrochemical performance of surfactant based BiPO₄ nanostructures for energy storage applications. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 43, n. 5, p. 3225-3230, abr. 2021. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.890>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785321009871>. Acesso em: 06 jan. 2023.

KAR, K. K. **Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials III**: Selection. Berlim: Springer Nature, 2021. ISBN 9783030683641. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=AkIrEAAAQBAJ>. Acesso em: 13 set. 2022.

KHALIGH, A.; LI, Z. Battery, Ultracapacitor, Fuel Cell, and Hybrid Energy Storage Systems for Electric, Hybrid Electric, Fuel Cell, and Plug-In Hybrid Electric Vehicles: State of the Art.

IEEE Transactions on Vehicular Technology, v. 59, n. 6, p. 2806-2814, 2010. ISSN 1939-9359.

KHAN, Z. *et al.* SWCNT/BiVO₄ composites as anode materials for supercapacitor application. **RSC Advances**, v. 4, n. 33, p. 17378-17381, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA01273A>. Acesso em: 13 set. 2022.

KHOMENKO, V.; RAYMUNDO-PIÑERO, E.; BÉGUIN, F. Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2V in aqueous medium. **Journal Of Power Sources**, [S.L.], v. 153, n. 1, p. 183-190, jan. 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.210>. Acesso em: 13 set. 2022.

KIM, B. K. *et al.* Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. **Handbook of Clean Energy Systems**, p.1-25, 2015.

KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2430-2440, 2009. ISSN 1364-0321. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032109000872>. Acesso em: 13 set. 2022.

KO, J. S. *et al.* Deconvolving double-layer, pseudocapacitance, and battery-like charge-storage mechanisms in nanoscale LiMn₂O₄ at 3D carbon architectures. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 275, p. 225-235, jun. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.149>. Acesso em: 13 set. 2022.

LANKEY, R. L.; MCMICHAEL, F. C. Life-Cycle Methods for Comparing Primary and Rechargeable Batteries. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 11, p. 2299-2304, 2000. ISSN 0013-936X. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es990526n>. Acesso em: 13 set. 2022.

LEE, S.-M. *et al.* The Characterization of an Alkaline Fuel Cell That Uses Hydrogen Storage Alloys. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 5, p. A603, 2002. ISSN 0013-4651. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1149/1.1467365>. Acesso em: 18 jul. 2022.

LI, H. *et al.* Self-assembled 3D cobalt phosphate octahydrate architecture for supercapacitor electrodes. **Materials Letters**, v. 152, p. 25-28, 2015. ISSN 0167-577X. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X15004176>. Acesso em: 16 jul. 2022.

LI, J. *et al.* Synergistic integration of Bi metal and phosphate defects on hexagonal and monoclinic BiPO₄: enhanced photocatalysis and reaction mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 243, p. 313-321, abr. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.055>. Acesso em: 13 set. 2022.

LINDEN, D. R.; THOMAS, B. **Handbook of batteries**. 3rd. Manhatan: McGraw-Hill Professional, 2001.

- LIU, C. *et al.* Advanced Materials for Energy Storage. **Advanced Materials**, v. 22, n. 8, p. E28-E62, 2010. ISSN 0935-9648. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.200903328>. Acesso em: 13 set. 2022.
- LIU, S. Y.; LUDWIGS, S. Electrochemical Manipulation of Aligned Block Copolymer Templates. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 41, n. 1, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/marc.201900485>. Acesso em: 13 set. 2022.
- MARSH, G. Fuel cell materials. **Materials Today**, v. 4, n. 2, p. 20-24, 2001. ISSN 1369-7021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702101801231>. Acesso em: 13 set. 2022.
- METWALLI, Dr. E. *et al.* Polymer-Coated PtCo Nanoparticles Deposited on Diblock Copolymer Templates: Chemical Selectivity versus Topographical Effects. **ChemPhysChem**, v. 15, n. 11, 2014 Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cphc.201402047>. Acesso em: 18 jul. 2022.
- MOITRA, D. *et al.* One-Dimensional BiFeO₃ Nanowire-Reduced Graphene Oxide Nanocomposite as Excellent Supercapacitor Electrode Material. **ACS Applied Energy Materials**, v. 1, n. 2, p. 464-474, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsaem.7b00097>. Acesso em: 13 set. 2022.
- MOONEY, R. C. L. (1948). Crystal Structures of a Series of Rare Earth Phosphates. **The Journal of Chemical Physics**, v.16, n.10, 2004. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1746668?journalCode=jcp>. Acesso em; 18 jul. 2022.
- MUZAFFAR, A. *et al.* A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 101, p. 123-145, 2019.
- NAIDU, B. S. *et al.* BiPO₄: A better host for doping lanthanide ions. **Dalton Transactions**, n. 11, 2012. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/dt/c2dt11944g/unauth>. Acesso em: 18 jul. 2022.
- NAJIB, S.; ERDEM, E. Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: mini review. **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 8, p. 2817-2827, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C9NA00345B>. Acesso em: 13 set. 2022.
- NAOI, K.; SIMON, P. New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors. **Electrochemical Society Interface**, v. 17, 2008.
- NITHYA, V. D.; KALAI SELVAN, R.; VASYLECHKO, L. Hexamethylenetetramine assisted hydrothermal synthesis of BiPO₄ and its electrochemical properties for supercapacitors. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 86, p. 11-18, 2015. ISSN 0022-3697. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369715001572>. Acesso em: 13 set. 2022.

NITHYA, V. D.; VASYLECHKO, L.; KALAI SELVAN, R. Phase and shape dependent electrochemical properties of BiPO₄ by PVP assisted hydrothermal method for pseudocapacitors. **RSC Advances**, v. 4, n. 110, p. 65184-65194, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA10165K>. Acesso em: 13 set. 2022.

NITHYA, V. D. *et al.* Effect of pH on the sonochemical synthesis of BiPO₄ nanostructures and its electrochemical properties for pseudocapacitors. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 300-310, 2015. ISSN 1350-4177. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417714002004>. Acesso em: 18 jul. 2022.

NUMAN, A. *et al.* Sonochemical synthesis of nanostructured nickel hydroxide as an electrode material for improved electrochemical energy storage application. **Progress in Natural Science: Materials International**, [S.L.], v. 27, n. 4, p. 416-423, ago. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.06.003>. Acesso em: 18 jul. 2022.

OGDEN, J. M. Hydrogen: The fuel of the future? **Physics Today**, v. 55, p. 69-75, 2002.

OLABI, A. G. *et al.* Critical review of energy storage systems. **Energy**, v. 214, p. 118987, 2021. ISSN 0360-5442. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544220320946>. Acesso em: 13 set. 2022.

PACHECO, W. F. *et al.* Voltammetry: a brief review about concepts. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 5, n. 4, p. 1-2, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20130040>. Acesso em: 18 jul. 2022.

PAN, C.; ZHU, Y. New Type of BiPO₄ Oxy-Acid Salt Photocatalyst with High Photocatalytic Activity on Degradation of Dye. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 14, p. 5570-5574, 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es101223n>. Acesso em: 13 jul. 2022.

PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 11-27, 2006. ISSN 0378-7753. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306003442>. Acesso em: 18 jul. 2022.

PATIL, S. S. *et al.* Fern-like rGO/BiVO₄ Hybrid Nanostructures for High-Energy Symmetric Supercapacitor. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 46, p. 31602-31610, 2016. ISSN 1944-8244. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08165>. Acesso em: 19 ago. 2022.

POONAM *et al.* Review of supercapacitors: Materials and devices. **Journal of Energy Storage**, v. 21, p. 801-825, 2019. ISSN 2352-152X. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X18306339>. Acesso em: 13 set. 2022.

PORTET, C. *et al.* Modification of Al current collector surface by sol-gel deposit for carbon-carbon supercapacitor applications. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 49, n. 6, p. 905-912, mar.

2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2003.09.043>. Acesso em: 13 jul. 2022.

QIN, W. *et al.* Mini-Review on the Redox Additives in Aqueous Electrolyte for High Performance Supercapacitors. **ACS Omega**, v. 5, n. 8, p. 3801-3808, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04063>. Acesso em: 18 jul. 2022.

RAHIMI-EICHI, H. *et al.* Battery Management System: An Overview of Its Application in the Smart Grid and Electric Vehicles. **IEEE Industrial Electronics Magazine**, v. 7, n. 2, p. 4-16, 2013. ISSN 1941-0115. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1109/MIE.2013.2250351>. Acesso em: 13 jul. 2022.

ROLDÁN, S. *et al.* An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 2, p. 1084-1092, 2015. ISSN 1463-9076. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C4CP05124F>. Acesso em: 18 jul. 2022.

ROMERO, B. *et al.* Syntheses, Crystal Structures, and Characterization of Bismuth Phosphates. **Inorganic Chemistry**, v. 33, n. 9, p. 1869-1874, 1994. ISSN 0020-1669. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ic00087a023>. Acesso em: 13 set. 2022.

SAW, L. *et al.* Numerical modeling of hybrid supercapacitor battery energy storage system for electric vehicles. **Energy Procedia**, v. 158, p. 2750-2755, 2019. Disponível em: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>. Acesso em: 18 jul. 2022.

SCHLAPBACH, L. Hydrogen as a Fuel and Its Storage for Mobility and Transport. **MRS Bulletin**, v. 27, n. 9, p. 675-679, 2002. ISSN 1938-1425. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/mrs2002.220>. Acesso em: 13 set. 2022.

SHARAF, O. Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 810-853, 2014. ISSN 1364-0321. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114000227>. Acesso em: 18 jul. 2022.

SHE, L. *et al.* BiPO₄@glucose-based C core-shell nanorod heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 662, p. 220-231, 2016. ISSN 0925-8388. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838815318089>. Acesso em: 21 ago. 2022.

SHINDE, N. M. *et al.* Solution-method processed Bi-type nanoelectrode materials for supercapacitor applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 135, p. 110084, 2021. ISSN 1364-0321. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032120303750>. Acesso em: 18 jul. 2022.

SHORTALL, R.; DAVIDSDOTTIR, B.; AXELSSON, G. A sustainability assessment framework for geothermal energy projects: Development in Iceland, New Zealand and Kenya. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 372-407, 2015. ISSN 1364-0321.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115004487>. Acesso em: 13 set. 2022.

SIDDAIAH, A.; RAMACHANDRAN, R.; MENEZES, P. **Tribocorrosion: Fundamentals, Methods, and Material**. London: Academic Press, 2021.

SILVA, G.; IHA, K. Polimorfismo: caracterização e estudo das propriedades de uma fase cristalina. **Journal Of Aerospace Technology And Management**, [S.L.], v. 2, n. 3, p. 331-338, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.5028/jatm.2010.02038310>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/jatm/a/rFpgZZdgxsxfV4tmbgjhcFq/?lang=pt>. Acesso em: 18 jan. 2023.

SONG, T. *et al.* A review of the role and mechanism of surfactants in the morphology control of metal nanoparticles. **Nanoscale**, n. 7, 2021. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/nr/d0nr07339c/unauth>. Acesso em: 13 jul. 2022.

STAMBOULI, B. A.; TRAVERSA, E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, n. 3, p. 295-304, 2002. ISSN 1364-0321. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032101000156>. Acesso em: 13 set. 2022.

STOLLER, M. D. *et al.* Graphene-Based Ultracapacitors. **Nano Letters**, v. 8, n. 10, p. 3498-3502, 2008. ISSN 1530-6984. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl802558y>. Acesso em: 13 set. 2022.

SULAIMAN, N. *et al.* A review on energy management system for fuel cell hybrid electric vehicle: Issues and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 802-814, 2015. ISSN 1364-0321. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115007790>. Acesso em: 13 set. 2022.

TARTAJ, P.; AMARILLA, J. M. Porous inorganic nanostructures with colloidal dimensions: synthesis and applications in electrochemical energy devices. **Chemical Communications**, v. 50, n. 17, p. 2077-2088, 2014. ISSN 1359-7345. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C3CC49090D>. Acesso em: 13 set. 2022.

TELLO, A. C. M. *et al.* Microwave-Driven Hexagonal-to-Monoclinic Transition in BiPO₄: an in-depth experimental investigation and first-principles study. **Inorganic Chemistry**, [S.L.], v. 59, n. 11, p. 7453-7468, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00181>. Acesso em: 18 jul. 2022.

TIRNOVAN, R. *et al.* Polymer Electrolyte Fuel Cell System (PEFC) Performance Analysis. 2006 **IEEE International Conference on Automation, Quality and Testing, Robotics**, 2006. p. 457-462.

VADIVEL, S.; NAVEEN, A.N.; THEERTHAGIRI, J.; MADHAVAN, J.; PRIYA, T. Santhoshini; BALASUBRAMANIAN, N.. Solvothermal synthesis of BiPO₄ nanorods/MWCNT (1D-1D) composite for photocatalyst and supercapacitor applications.

Ceramics International, [S.L.], v. 42, n. 12, p. 14196-14205, set. 2016. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.080>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216306873>. Acesso em: 20 jan. 2023.

VADIVEL, S. *et al.* Supercapacitors studies on BiPO₄ nanoparticles synthesized via a simple microwave approach. **Journal of Taibah University for Science**, v. 11, n. 4, p. 661-666, 2017. ISSN null. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2016.09.007>.

VÄYRYNEN, A.; SALMINEN, J. Lithium ion battery production. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 46, p. 80-85, 2012. ISSN 0021-9614. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021961411003090>. Acesso em: 13 set. 2022.

VERMA, S. *et al.* A comprehensive review on energy storage in hybrid electric vehicle. **Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)**, v. 8, n. 5, p. 621-637, 2021. ISSN 2095-7564. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095756421000842>. Acesso em: 13 set. 2022.

VISWANATHAN, B. Supercapacitors. **Energy Sources**, [S.L.], p. 315-328, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-444-56353-8.00013-7>. Acesso em: 18 jul. 2022.

VIVIER, V. *et al.* Cyclic voltammetry study of bismuth oxide Bi₂O₃ powder by means of a cavity microelectrode coupled with Raman microspectrometry. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 6, p. 907-914, 2001. ISSN 0013-4686. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468600006770>. Acesso em: 18 jul. 2022.

WANDELT, K. **Encyclopedia of Interfacial Chemistry**: surface science and electrochemistry. [S.L.]: Elsevier, 2018. ISBN 978-0-12-809894-3. Acesso em: 13 set. 2022.

WANG, D. *et al.* Uniform BiPO₄ nanosheets as an excellent electrode material for supercapacitors. **Materials Letters**, v. 281, p. 128610, 2020. ISSN 0167-577X. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X20313173>. Acesso em: 18 jul. 2022.

WANG, F. *et al.* Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs. **Chemical Society Reviews**, n. 22, 2017. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/xx/c7cs00205j/unauth>. Acesso em: 18 jul. 2022.

WANG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 2, p. 797-828, 2012. ISSN 0306-0012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C1CS15060J>. Acesso em: 18 jul. 2022.

WANG, H.-W. *et al.* Facile solvothermal synthesis of a graphene nanosheet–bismuth oxide composite and its electrochemical characteristics. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 28, p. 8974-8980, 2010. ISSN 0013-4686. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468610011217>. Acesso em: 18 jul. 2022.

WANG, Z. *et al.* BiSb@Bi₂O₃/SbO_x encapsulated in porous carbon as anode materials for sodium/potassium-ion batteries with a high pseudocapacitive contribution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 580, p. 429-438, 2020. ISSN 0021-9797. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979720309395>. Acesso em: 18 jul. 2022.

WINTER, M.; BRODD, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4245-4270, 2004. ISSN 0009-2665. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr020730k>. Acesso em: 18 jul. 2022.

XIE, Y. *et al.* Review of Research on Template Methods in Preparation of Nanomaterials. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, 2016. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2016/2302595/>. Acesso em: 18 jul. 2022.

XIONG, G. *et al.* A Review of Graphene-Based Electrochemical Microsupercapacitors. **Electroanalysis**, [S.L.], v. 26, n. 1, p. 30-51, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/elan.201300238>. Acesso em: 18 jul. 2022.

XU, Y. *et al.* Structures and energetics of low-index stoichiometric BiPO₄ surfaces. **CrystEngComm**, v. 21, n. 32, p. 4730-4739, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C9CE00810A>. Acesso em: 13 set. 2022.

ZHAN, T. T. *et al.* High performed composites of LiFePO₄/3DG/C based on FePO₄ by hydrothermal method. **Electrochimica Acta**, v. 246, p. 322-328, 2017. ISSN 0013-4686. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468617311489>. Acesso em: 13 set. 2022.

ZHANG, H. *et al.* Influence of surfactant CTAB on the electrochemical performance of manganese dioxide used as supercapacitor electrode material. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 517, p. 1-8, 2012. ISSN 0925-8388. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838811021268>. Acesso em: 13 set. 2022.

ZHANG, L. *et al.* A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1868-1878, 2018. ISSN 1364-0321. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117309292>. Acesso em: 13 set. 2022.

ZHANG, W. *et al.* A review of porous carbons produced by template methods for supercapacitor applications. **New Carbon Materials**, v. 36, n. 1, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1872580521600057>. Acesso em: 18 jul. 2022.

ZHAO, D. D. *et al.* Preparation of hexagonal nanoporous nickel hydroxide film and its application for electrochemical capacitor. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 5, p. 869-874, 2007. ISSN 1388-2481. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248106005546>. Acesso em: 18 jul. 2022.

ZHONG, C. *et al.* A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 21, p. 7484-7539, 2015. ISSN 0306-0012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CS00303B>. Acesso em: 13 set. 2022.