

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

YASMIM DA SILVA ROCHA

**CERÂMICAS FERROELÉTRICAS À BASE DE BNT-BT PARA  
ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

São José dos Campos

2021

YASMIM DA SILVA ROCHA

**CERÂMICAS FERROELÉTRICAS À BASE DE BNT-BT PARA  
ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
à Universidade Federal de São Paulo como  
requisito parcial para obtenção do grau de  
Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Henrique Lente

São José dos Campos

2021

YASMIM DA SILVA ROCHA

**CERÂMICAS FERROELÉTRICAS À BASE DE BNT-BT PARA  
ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Universidade Federal de São Paulo como requisito  
parcial para obtenção do grau de Bacharel em  
Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Manuel Henrique Lente

UNIFESP

Orientador

Prof. Dr. José Antônio Eiras

UFSCar

Membro da banca examinadora

Na qualidade de titular dos direitos autorais, em consonância com a Lei de direitos autorais nº 9610/98, autorizo a publicação livre e gratuita desse trabalho no Repositório Institucional da UNIFESP ou em outro meio eletrônico da Instituição, sem qualquer ressarcimento dos direitos autorais para leitura, impressão e/ou download em meio eletrônico para fins de divulgação intelectual, desde que citada a fonte.

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da UNIFESP São José dos Campos com os dados fornecidos pela autora**

Rocha, Yasmim da Silva.

Cerâmicas ferroelétrica à base de BNT-BT para armazenamento de energia / Yasmim da Silva Rocha. – 2021.

61 f.

Trabalho de conclusão de curso graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciência e Tecnologia, 2021.

Orientador: Manuel Henrique Lente.

Título em inglês: Ferroelectric Ceramics based on BNT-BT for energy storage.

1. Cerâmicas ferroelétricas. 2. Armazenamento de energia. 3. BNT-BT. 4. Cerâmicas bulk. I. Lente, Manuel Henrique. II. Trabalho de conclusão de curso graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciência e Tecnologia. III. Cerâmicas ferroelétricas à base de BNT-BT para armazenamento de energia.

## **Agradecimentos**

Aos meus pais Dionísia Márcia e Luiz Martins que me ensinaram o valor da educação.

Aos meu avós, exemplos de garra e determinação, que me inspiram a sempre lutar pelos meus objetivos.

Ao meu noivo João Luís pelo apoio incondicional durante o desenvolver deste trabalho e na vida.

Ao professor Manuel Henrique Lente pelas oportunidades concedidas e pela excelente orientação nesse e em outros projetos passados.

Aos professores e técnicos do ICT-UNIFESP que compartilharam conhecimentos e ensinamentos que se materializam neste trabalho.

Aos meus amigos que compartilharam os mais diversos momentos durante esse ciclo incrível que aqui se encerra.

# RESUMO

A migração da matriz energética mundial para consumo de fontes renováveis é uma tendência atual. Esse fato vem impulsionado o desenvolvimento de dispositivos que armazenem energia, dentre eles os capacitores. Esse mercado é dominado por cerâmicas à base de chumbo, um elemento altamente tóxico para a saúde humana e ambiental. Com isso, diversas pesquisas têm sido feitas com o objetivo de desenvolver capacitores livres de chumbo que sejam equiparáveis aos produzidos com tal elemento. Os dielétricos à base de titanato de bário e bismuto estão entre os mais pesquisados. Além de não serem tóxicos, tais dielétricos são menos densos do que os à base de chumbo, o que colabora para a diminuição do peso nesses dispositivos. Realizando um cálculo J/kg, os capacitores à base de BNT-BT que apresentarem densidade de energia recuperável superior à  $3.77 \text{ J/cm}^3$  tornam-se mais efetivos do que os à base de chumbo. Sob essa perspectiva, foi realizada uma revisão bibliográfica das estratégias e resultados de cerâmicas (“*bulk*”) à base de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  (BNT-BT) para aplicações em armazenamento de energia. Os trabalhos revisados envolveram cerâmicas sintetizadas pelo método de mistura de óxidos e sinterização convencional. Os dopantes utilizados para melhorias nas propriedades de armazenamento de energia de cerâmicas à base de BNT-6BT podem ser categorizados dentro de três grupos principais: metais alcalinos, alcalino-terrosos e terras-raras. O maior valor de densidade de energia recuperável foi  $1.88 \text{ J/cm}^3$  obtido com o dopante de metal alcalino-terroso,  $\text{SrTiO}_3$ , e a maior eficiência foi com o dopante alcalino  $\text{Na}_{0.73}\text{Bi}_{0.09}\text{NbO}_3$ , 92.5%. As estratégias empregadas que efetivamente contribuíram para a melhoria nos parâmetros de armazenamento de energia (densidade de energia recuperável, eficiência, estabilidade térmica, sob fadiga e sob diferentes frequências de carga-descarga) foram: introdução de vacâncias no sítio A, B, de oxigênio, indução ao comportamento relaxor-antiferroelétrico e redução do tamanho de grão. Tais estratégias e o modo de executá-las serão discutidas nesse trabalho de revisão bibliográfica.

**Palavras-chaves:** Armazenamento de energia. Cerâmicas ferroelétricas. BNT-BT. Cerâmicas.

# ABSTRACT

The change of the world energy matrix from non-renewable sources to renewable ones is a current trend. This fact has driven the development of energy storage devices, including capacitors. This market is dominated by lead-based ceramics, a highly toxic element for the human health and environment, as well. Thus, several researches have been conducted to develop lead-free based-capacitors that are comparable to those produced with such an element. Dielectrics based on barium titanate and bismuth are the most investigated. In addition, such dielectrics are lighter than those based on lead, which contributes to the reduction of weight in these devices. Performing a J/kg calculation, capacitors based on BNT-BT presenting a recoverable energy density greater than  $3.77 \text{ J/cm}^3$  become more effective than those based on lead. From this perspective, the study of the strategies and results of ceramics ("bulk") based on  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  (BNT-BT) for energy storage applications is demanded. The reviewed works concerning ceramics synthesized by the method of mixing oxides and conventional sintering are presented. The dopants used to improve the energy storage properties of BNT-6BT-based ceramics can be categorized into three main groups: alkaline, alkaline-earth and rare-earth metals. The highest recoverable energy density value obtained was  $1.88 \text{ J/cm}^3$  with the alkaline-earth metal dopant,  $\text{SrTiO}_3$ , and the highest efficiency found was with the alkaline-dope  $\text{Na}_{0.73}\text{Bi}_{0.09}\text{NbO}_3$ , 92.5%. The better strategies used that effectively contributed to the improvement in energy storage parameters (recoverable energy density, efficiency, thermal stability, under fatigue and under different load-discharge frequencies) were: introduction of vacancies at site A, B, vacancies of oxygen, induction of relaxor-antiferroelectric behavior and reduction of grain size. Such strategies and the way to execute them will be discussed in this bibliographic review.

**Keywords:** Energy storage. Ferroelectric ceramics. BNT-BT. Bulk ceramics.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de Ragone ilustrando os diferentes dispositivos de fornecimento e armazenamento de energia. As linhas tracejadas e os tempos associados correspondem ao tempo característico.....	15
Figura 2 - Número de artigos publicados durante o período de 2010 a 2019 sobre cerâmicas dielétricas para armazenamento de energia eletrostática.....	17
Figura 3 - Comparação de densidade de energia recuperável entre outros sistemas livres de chumbo sob baixos campos elétricos ( $E \leq 200$ kV/cm). ....	19
Figura 4 - Curvas P-E para materiais (a) dielétricos lineares, (b) ferroelétricos, (c) ferroelétricos relaxores, e (d) antiferroelétricos e alguns parâmetros para armazenamento de energia. ....	21
Figura 5 - Ilustração esquemática dos dipolos e estrutura de domínios e as curvas de histerese para dielétricos lineares, ferroelétricos, ferroelétricos relaxores e materiais antiferroelétricos. ...	23
Figura 6 - Diagrama de Fase do BNT-BT. (a) $F_{\alpha}$ : fase ferroelétrica romboédrica, $F_{\beta}$ : fase ferroelétrica tetragonal, AF: fase antiferroelétrica, P: fase paraelétrica; (b) R: romboédrica e T: tetragonal. ....	27
Figura 7 - Gráfico conceitual utilizado para nortear pesquisador de melhoria no armazenamento de energia de cerâmicas à base de BNT. ....	29
Figura 8 - Histerese típica de materiais antiferroelétricos.....	30
Figura 9 - Célula unitária perovskita para o BNT-BT.....	31
Figura 10 - Fluxo indicando o processo de preparação das cerâmicas bulk de BNT-BT. ....	32
Figura 11 – (a) Dependência da densidade de energia do 0.89BNT-0.06BT-0.05KNN obtida via curvas de histerese, (b) a dependência da densidade de energia com a frequência em 20°C e 110°C. Ambas obtidas via campo elétrico de 56 kV/cm.....	37
Figura 12 - Histerese das cerâmicas à base de BNT (a) BNT, (b) BNT-BT, (c)BNT-BT-ST e (d)BNT-BT-ST-Mn. ....	43



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Densidade de alguns sistemas cerâmicos à base de chumbo e outros à base de BNT-BT. ....	17
Tabela 2 - Sistemas ternários mais promissores com metais alcalinos. ....	39
Tabela 3 - Impacto das dopagens realizadas nos ternários à base de metais alcalinos. ....	40
Tabela 4 - Ternário à base de titanato de estrôncio e impacto de dopagens na Jrec. ....	45
Tabela 5 - Ternários mais promissores com terras-raras. ....	52
Tabela 6 - Resultados mais promissores relacionados ao sistema BNT-BT-LT. ....	53

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFE	Antiferroelétrico
BT	$\text{BaTiO}_3$
BNT	$\text{Ba}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$
BNT-6BT	$0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.06\text{BaTiO}_3$
BNT-BT-CZ	$(1-x)[0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.06\text{BaTiO}_3]-x\text{CaZrO}_3$
BNT-BT-KNN	$(1-x)[0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.06\text{BaTiO}_3]-x(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$
BNT-BT-LN	$(1-x)[0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.06\text{BaTiO}_3]-x\text{LiNbO}_3$
BNT-BT-LT	$[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]_{(1-x)}\text{La}_x\text{TiO}_3$
BNT-BT-NN	$(1-x)[0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.06\text{BaTiO}_3]-x\text{NaNbO}_3$
BNT-BT-ST	$(1-x)[0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.06\text{BaTiO}_3]-x\text{SrTiO}_3$
CFM	Contorno de Fase Morfotrópico
DBS	Sigla em inglês para Rigidez de Ruptura Dielétrica
FE	Ferroelétrico
RFE	Ferroelétrico relaxor

# LISTA DE SÍMBOLOS

C	Capacitância
$J_{\text{loss}}$	Densidade de energia dissipada
$J_{\text{rec}}$ ou $W_{\text{rec}}$	Densidade de energia recuperável
$\eta$	Eficiência
$\epsilon_0$	Permissividade elétrica do vácuo ( $\sim 8,85 \times 10^{-12}$ F/m)
$\epsilon_r$	Permissividade elétrica relativa à camada dielétrica

# SUMÁRIO

1	Introdução:.....	14
2	Objetivos e Justificativas:.....	18
3	Revisão da Literatura:.....	19
3.1	Teoria de armazenamento de energia para capacitores: .....	20
3.1.1	Equações básicas: .....	20
3.1.2	Desempenho em armazenamento de energia: Polarização remanescente mínima e Polarização de saturação máxima:.....	22
3.1.2.1	Materiais Ferroelétricos: .....	23
3.1.2.1.1	Ferroelétricos Normais: .....	23
3.1.2.1.2	Ferroelétricos Relaxores: .....	24
3.1.2.1.3	Antiferroelétricos:.....	24
3.1.3	Desempenho em armazenamento de energia: Fatores que impactam na rigidez de ruptura dielétrica:.....	24
3.2	Sistema BNT-BT:.....	25
3.2.1	Diagrama de fases:.....	25
3.2.2	Melhoria das propriedades de armazenamento de energia via transição de fase induzida por campo elétrico: .....	28
3.2.2.1	Transição de Fase: Ferroelétrica Relaxora → Ferroelétrica.....	28
3.2.2.2	Transição de fase: Antiferroelétrica → Ferroelétrica.....	29
3.2.3	Estrutura Cristalina: .....	30
3.2.4	Efeito dos dopantes:.....	31
3.2.5	Processamento do BNT-BT:.....	31
3.3	BNT-BT e dopagens:.....	32
3.3.1	Impacto da razão Bi/Na $\neq$ 1 nas propriedades:.....	33

3.3.2	Dopagens e Sistemas Ternários:.....	34
3.3.2.1	Metais Alcalinos:.....	34
3.3.2.1.1	Sistema BNT-BT-LN:.....	34
3.3.2.1.2	Sistema BNT-BT-NN: .....	35
3.3.2.1.2.1	Dopagem com ZnO:.....	35
3.3.2.1.3	Sistema BNT-BT-NBN:.....	36
3.3.2.1.4	Sistema BNT-BT-KNN: .....	37
3.3.2.1.4.1	Dopagem com MnO <sub>2</sub> : .....	38
3.3.2.1.5	Síntese e conclusões – Metais alcalinos: .....	39
3.3.2.2	Metais Alcalino-Terrosos:.....	40
3.3.2.2.1	Sistema BNT-BT-CZ:.....	41
3.3.2.2.2	Sistema BNT-BT-ST: .....	41
3.3.2.2.2.1	Dopagens: .....	42
3.3.2.2.3	Síntese e conclusões – Metais alcalino-terrosos: .....	44
3.3.2.3	Terras-raras: .....	45
3.3.2.3.1	Sítio A:.....	45
3.3.2.3.2	Íons complexos no sítio B:.....	46
3.3.2.3.3	Dopagem nos sítios A e B:.....	47
3.3.2.3.4	Sistema BNT-BT-LT:.....	49
3.3.2.3.4.1	Estudo da razão BNT-6BT/La: .....	49
3.3.2.3.4.2	Dopagens: .....	50
3.3.2.3.5	Síntese e conclusões – Terras raras:.....	52
4	Conclusão: .....	53
5	Referências: .....	55

## 1 Introdução:

A energia elétrica é altamente relevante no que diz respeito ao crescimento e ao desenvolvimento econômico de um país, seja para funcionamento dos equipamentos industriais, seja para manutenção e melhoria da qualidade de vida dos indivíduos (AYRES et al., 2013), (SILVA, 2016). Segundo dados do relatório de 2019 da Brititish Petroleum, nos últimos 10 anos em torno de 70% da eletricidade mundial foi obtida por meio de fontes não renováveis. Essas colaboram para a emissão de CO<sub>2</sub>, um dos gases responsáveis pelo efeito estufa (“BP Statistical Review of World Energy”, 2019). Além da matriz energética, os motores dos veículos rodoviários também contribuem com a emissão de CO<sub>2</sub>, sendo que estes ainda expõem NO<sub>x</sub> e COV (compostos orgânicos voláteis), compostos esses prejudiciais tanto para o corpo humano quanto para o meio ambiente (DINCER, 2000). Se a proporção do consumo de fontes não renováveis se mantiver, a intensificação de CO<sub>2</sub> na atmosfera acelerará as mudanças climáticas, tendo em vista que a projeção da Agência Internacional de Energia (IEA) indica que a demanda energética aumentará quase 30% até 2040 (“World Energy Outlook 2019 – Analysis - IEA”, [s.d.]).

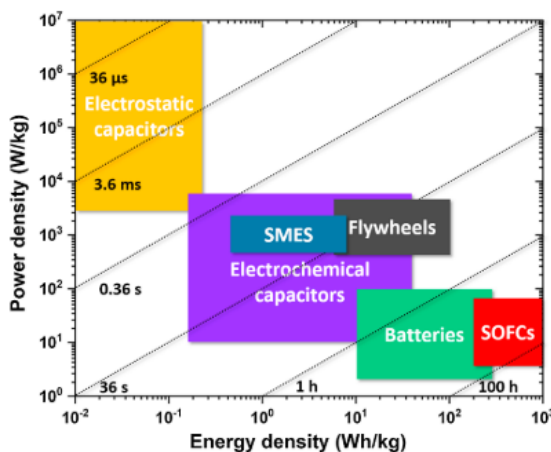
A utilização de energias renováveis surge como uma solução para os desafios enfrentados atualmente pelo setor energético. Entretanto a intermitência – ou fator de capacidade – variabilidade regional e falta de previsibilidade traz novos desafios para o setor elétrico, pois agora há a necessidade de armazenar a energia coletada em períodos de alta oferta para disponibilizar em períodos de alta demanda (DINCER, 2000), (LUZ; MOURA, 2019), (CHEN et al., 2019). Desta maneira, o desenvolvimento de dispositivos que armazenem energia é altamente desejável, pois com base nas projeções da IEA, o consumo mundial proveniente de fontes renováveis – solar, geotérmica, eólica, dentre outras – corresponderá a 18% em 2040 (HALL; BAIN, 2008), ((IEA), 2019). Assim, para que esse consumo seja factível e até ampliado, o desenvolvimento de dispositivos armazenadores de energia cada vez mais eficientes torna-se necessário.

O armazenamento de energia elétrica refere-se ao processo de armazenamento de energia proveniente de um sistema e posteriormente convertida de volta para a elétrica (CHEN et al., 2009). As principais tecnologias de armazenamento de energia elétrica são: baterias, sistemas de armazenamento de energia magnética supercondutora (SMES), capacitores eletroquímicos e capacitores eletrostáticos (YANG et al., 2019a). O Diagrama de Ragone ilustrado na Figura 1, muito utilizado para comparações de desempenho, indica as diferenças entre as tecnologias no que diz respeito aos parâmetros de armazenamento e de fornecimento de energia como: densidade de

energia armazenada e densidade de potência. Essas distinções são atribuídas aos diferentes mecanismos e processos de carga-descarga existentes entre os dispositivos (PEDDIGARI et al., 2019).

As baterias e as células de combustível, por exemplo, possuem elevada densidade de energia, mas baixa densidade de potência, o que as tornam úteis em aplicações em que se necessita de energia no longo prazo (HAO, 2013). Por outro lado, os capacitores de materiais dielétricos apresentam características opostas: baixa densidade de energia armazenada e alta densidade de potência, tornando-os atrativos para aplicações em que se necessita de energia de forma instantânea, como em capacitores de potência pulsada (HAO, 2013), (PEDDIGARI et al., 2019). As utilizações como capacitores de potência pulsada são vastos, incluindo equipamentos médicos (desfibriladores, marca-passos, lasers cirúrgicos), transportes (veículos elétricos híbridos, trens elétricos, aeronaves elétricas), sistemas energéticos (matriz conectada entre geradores eólicos e fotovoltaicos, entre outros) (PEDDIGARI et al., 2019).

Figura 1 - Diagrama de Ragone ilustrando os diferentes dispositivos de fornecimento e armazenamento de energia. As linhas tracejadas e os tempos associados correspondem ao tempo característico.



Fonte: YANG, 2019.

Simplificadamente, um capacitor consiste em duas placas metálicas separadas por um meio não condutor, chamado de dielétrico. Quando carregado, ele armazena energia eletrostática. A quantidade de energia armazenada dependerá da constante dielétrica do material, da distância entre as placas, da área das placas e do campo elétrico aplicado – ou seja, do material, da geometria e da intensidade de campo elétrico suportado pelo material (conhecido como rigidez de ruptu-

ra dielétrica). Os capacitores podem ser carregados e descarregados muito mais rapidamente do que baterias convencionais, como visto no Diagrama de Ragone, e apresentam longos ciclos de vida com elevada eficiência (CHEN et al., 2009).

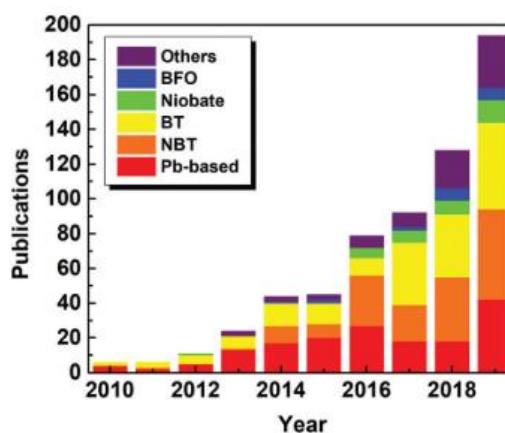
Um ponto que deve ser melhorado nos capacitores é sua baixa densidade de energia armazenada. Essa demanda vem propiciando o andamento de inúmeras pesquisas (ZHANG et al., 2020), (SUN et al., 2020), (YAO; YUAN; WANG, 2020), (LIU et al., 2018). O foco dessas pesquisas é buscar aumentar a densidade de energia dos capacitores, visando não apenas contribuir para o dispositivo armazenar mais energia, mas, por consequência, reduzir o seu volume, peso e custo (ZOU et al., 2019), (ZHANG et al., 2020). Para efeito de elucidação, os capacitores feitos com materiais dielétricos são responsáveis por 25 % do peso e do volume dos dispositivos eletrônicos (ZOU et al., 2019). Atualmente os capacitores comercialmente disponíveis para aplicações em altas potências são à base de polímeros e cerâmicas dielétricas (YANG et al., 2019a). Geralmente, cerâmicas apresentam elevada permissividade elétrica, mas baixa tensão de ruptura, enquanto os polímeros apresentam alta tensão de ruptura e baixa permissividade (YANG et al., 2019a). Os capacitores poliméricos apresentam o inconveniente de não manterem uma elevada eficiência a elevados campos elétricos e a temperaturas superiores a 150°C, fazendo com que os cerâmicos sejam mais atraentes para tais aplicações (YANG et al., 2019a).

Cerâmicas ferroelétricas à base de chumbo têm sido amplamente utilizadas na indústria eletroeletrônica devido às suas excelentes propriedades piezoelétricas, ferroelétricas e eletro-ópticas e, mais recentemente, de armazenamento de energia (HAERTLING, 1999), (PANDA; SAHOO, 2015). Zhang et al. reportaram uma densidade de energia recuperável de 5.02 J/cm<sup>3</sup> para a cerâmica “*bulk*” com a composição (Pb<sub>0.93</sub>La<sub>0.02</sub>Ba<sub>0.04</sub>)(Zr<sub>0.65</sub>Sn<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> com 0.1 % em peso de MgO (ZHANG et al., 2019b). Entretanto, a toxicidade dos derivados de chumbo tem causado grande apreensão, devido aos seus aspectos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente (HAJRA et al., 2019; PANDA; SAHOO, 2015). Com isso, inúmeros esforços têm sido feitos para explorar materiais livres de chumbo. No intuito de superar essa questão, materiais ferroelétricos à base de titanato de bário e bismuto vem sendo amplamente pesquisados, como ilustra a Figura 2 (YANG et al., 2019a), (ZOU et al., 2019), (ZHANG et al., 2020), (YAO; YUAN; WANG, 2020). Esses materiais, além de não serem prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente, por serem menos densos, contribuem para a diminuição do peso desses



dispositivos, um aspecto altamente relevante para aplicações práticas (PANDA; SAHOO, 2015). A Tabela 1 indica a densidade de alguns sistemas cerâmicos à base de chumbo e outros à base de BNT-BT, nota-se que as cerâmicas do segundo sistema são cerca de 25% menos densas do que as do primeiro. Realizando um cálculo J/kg os capacitores à base de BNT-BT que apresentarem densidade de energia recuperável superior à  $3.77 \text{ J/cm}^3$  tornar-se-ão mais efetivos do que os à base de chumbo.

Figura 2 - Número de artigos publicados durante o período de 2010 a 2019 sobre cerâmicas dielétricas para armazenamento de energia eletrostática.



Fonte: YAO; YUAN; WANG, 2020.

Tabela 1 - Densidade de alguns sistemas cerâmicos à base de chumbo e outros à base de BNT-BT.

Composição	Densidade ( $\text{J/cm}^3$ )	Referência
PLZT 8/60/40	7.73	KUMAR; RAJU; JAMES, 2018
PLZT 10/65/35	7.9	SANTOS et al., 2001
BNT-5.5BT	5.98	RAO et al., 2010
BNT-6.5BT	5.91	RAO et al., 2010

Fonte: Elaboração Própria.

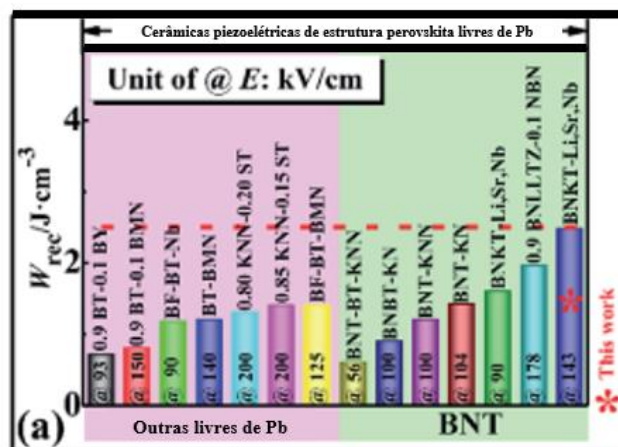
Os desafios que envolvem o desenvolvimento de ferroelétricos livres de chumbo para essa aplicação em específico são inúmeros: melhoria da densidade de energia armazenada, aumento da eficiência de armazenamento, além de se assegurar um funcionamento confiável por longos períodos – alta resistência à fadiga elétrica ( $> 10^6$  ciclos) – e boa estabilidade térmica ( $-90^{\circ}\text{C}$  até  $250^{\circ}\text{C}$ ) (PEDDIGARI et al., 2019). Trabalhos recentes em cerâmicas ferroelétricas livres de chumbo forneceram valores de densidade de energia recuperada muito abaixo dos valores obtidos para composições à base de chumbo. Normalmente foram observados valores menores do que  $2 \text{ J/cm}^3$  sob campos elétricos moderados ( $\leq 220 \text{ kV/cm}$ ) (YANG et al., 2019c). Diversas estratégias podem ser utilizadas para a melhoria desse desempenho, como otimização composicional, tamanho de grão, dopagens, entre outras (YANG et al., 2019a), (YANG et al., 2019c), (QU; DU; HAO, 2019).

## 2 Objetivos e Justificativas:

Tendo em vista interesses tecnológicos, o presente trabalho objetiva uma revisão bibliográfica sistemática sobre o potencial do uso de cerâmicas ferroelétricas à base de  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  (BNT-BT) para aplicações em dispositivos para armazenamento de energia. Em particular, iremos descrever as vantagens do emprego desse sistema para composições próximas ao contorno de fase morfotrópico, visando favorecer a maximização das propriedades ferroelétricas e dielétricas – parâmetros esses que contribuem para melhorias em armazenamento de energia (LEE et al., 2020). Dentre as propriedades relevantes para armazenamento de energia descreveremos: densidade de energia, eficiência, campo elétrico de ruptura, estabilidade térmica e resistência a fadiga (PEDDIGARI et al., 2019).

Cerâmicas à base de BNT superam os demais sistemas livres de chumbo para armazenamento de energia, conforme mostrado na Figura 3 (YIN et al., 2018). Além disso, a solução sólida de BNT-BT é mais fácil de polarizar do que o BNT puro e de densificar do que o niobato de sódio e potássio (KNN) – outra cerâmica promissora livre de chumbo (MCQUADE; DOLGOS, 2016).

Figura 3 - Comparação de densidade de energia recuperável entre outros sistemas livres de chumbo sob baixos campos elétricos ( $E \leq 200$  kV/cm).



Fonte: YIN, 2018.

O comportamento relaxor, como será abordado mais à frente, é muito interessante para promover as propriedades de armazenamento de energia em capacitores (ZOU et al., 2019). O efeito da adição de dopantes sobre as propriedades microestruturais e de armazenamento de energia, como densidade de armazenamento de energia recuperável e eficiência serão revisadas da literatura. O presente trabalho focará em corpos cerâmicos na forma de “*bulk*” produzidas através da rota por mistura de óxidos e sinterização no estado sólido utilizando forno resistivo convencional, por ser mais viável economicamente, favorecendo a produção em larga escala. As cerâmicas na forma “*bulk*” são pastilhas com espessuras na faixa de 1 – 2 mm.

### 3 Revisão da Literatura:

Aspectos inerentes aos capacitores como alta densidade de potência e elevadas taxas de carga-descarga os tornam promissores para serem aplicados em sistemas eletrônicos de alta potência e em veículos elétricos híbridos. Entretanto a baixa densidade de energia desses materiais limita sua utilização (YANG et al., 2019a). Nos próximos tópicos discutiremos os fundamentos de armazenamento de energia em capacitores e estratégias para maximizarmos suas propriedades.

### 3.1 Teoria de armazenamento de energia para capacitores:

#### 3.1.1 Equações básicas:

Um capacitor consiste em um material dielétrico com dois eletrodos metálicos paralelos. A capacidade de armazenamento de energia dos capacitores é relacionada através da sua capacitância. Essa métrica depende da área dos eletrodos do capacitor, da distância entre eles e da permissividade elétrica da camada dielétrica, conforme pode ser visto pela equação abaixo (ZOU et al., 2019):

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \text{ (Equação 1)}$$

Onde:

- C = Capacitância;
- $\varepsilon_0$  = Permissividade elétrica do vácuo ( $\sim 8,85 \times 10^{-12}$  F/m);
- $\varepsilon_r$  = Permissividade elétrica relativa à camada dielétrica;
- A = Área do eletrodo;
- d = Distância entre os dois eletrodos.

A energia total armazenada no capacitor durante a carga é (ZOU et al., 2019):

$$W = \int_0^Q V dq \text{ (Equação 2)}$$

Um dos importantes parâmetros de comparação em capacitores é a densidade de energia (J), definida como a quantidade de energia armazenada por unidade de volume do dielétrico. A densidade de energia armazenada é expressa por (ZOU et al., 2019):

$$J = \frac{W}{Ad} = \frac{\int_0^{Q_{max}} V dq}{Ad} = \frac{\int_0^{\delta_{max}} V d\delta}{d} = \int_0^{D_{max}} E dD \text{ (Equação 3)}$$

Onde:

- $Q_{max}$  = Carga máxima quando o carregamento termina;
- D = Deslocamento elétrico, e de acordo com as Equações e Maxwell  $D = \delta$ ;
- E = V/d (campo elétrico).

No caso de dielétricos com alta permissividade elétrica, o valor do deslocamento elétrico, D ( $D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E$ ), é aproximadamente o mesmo valor da polarização (P). Então, pode-se reescrever a Equação 3 como (ZOU et al., 2019):

$$J = \int_0^{P_{max}} EdP = \int_0^{E_{max}} \epsilon_0 \epsilon_r EdE \text{ (Equação 4)}$$

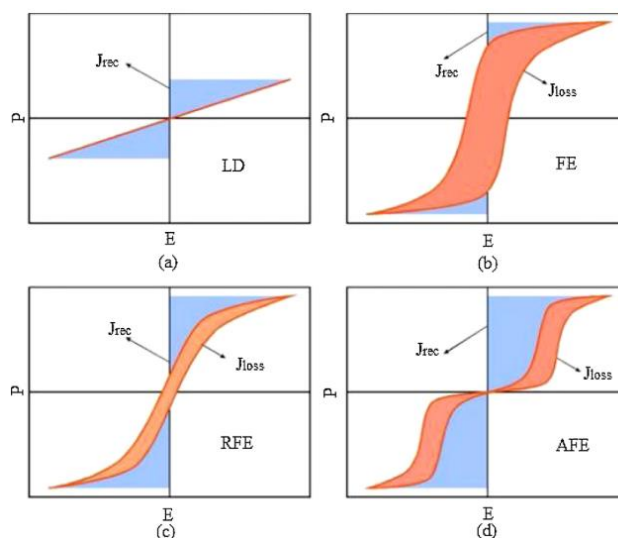
A densidade de energia recuperada  $J_{rec}$ , ou aproveitável, pode ser visualizada e calculada através da curva de polarização versus campo elétrico, correspondendo à área azul da Figura 4. Todavia, nem toda a energia armazenada durante o carregamento pode ser aproveitada, pois há perdas durante o processo de descarregamento, essa densidade de perda corresponde à  $J_{loss}$  na Figura 4 – área vermelha. É válido salientar que a sigla utilizada para densidade de energia recuperável varia entre os artigos publicados entre  $J_{rec}$  e  $W_{rec}$ , logo ambas devem ser vistas como sinônimos. A rigor,  $W_{rec}$  tem dimensão de energia (J) não podendo ser confundida com densidade de energia  $J_{rec}$  ( $J/cm^3$ ).

$$J_{rec} = - \int_{P_{max}}^{P_r} EdP \text{ (sob descarga) (Equação 5)}$$

Assim, as propriedades requisitadas para que o dielétrico armazene bastante energia são:

- Baixa polarização remanescente ( $P_r$ );
- Alta polarização máxima ( $P_{máx}$ );
- Alto campo elétrico de ruptura (E).

Figura 4 - Curvas P-E para materiais (a) dielétricos lineares, (b) ferroelétricos, (c) ferroelétricos relaxores, e (d) antiferroelétricos e alguns parâmetros para armazenamento de energia.



Fonte: ZOU, 2019.

A eficiência ( $\eta$ ) no armazenamento de energia pode ser expressa por:

$$\eta = \frac{J_{rec}}{J_{rec} + J_{loss}} \quad (\text{Equação 6})$$

Essa forma de obtenção de densidade de energia armazenada é conhecida como dinâmica e fornece valores superiores de energia do que pela forma estática de caracterização (HAO, 2013), (YAO et al., 2018). Como o método dinâmico de caracterização é o mais empregado nas pesquisas, nos restringiremos a ele.

Outros parâmetros relevantes no que diz respeito às aplicações práticas desses capacitores são a resistência à fadiga elétrica e estabilidade térmica, uma vez que esses materiais serão submetidos à diversos ciclos de carga e descarga elétrica e que, devido à perda por dissipação de calor, a sua temperatura não se manterá constante. A resistência à fadiga é obtida via determinação da curva de histerese antes e depois de inúmeros ciclos (LIU et al., 2018). Já no caso da estabilidade térmica, faz-se a mesma caracterização sob diferentes temperaturas (WANG et al., 2019b).

Conforme pode-se extrair da Equação 6, existem duas estratégias para melhoria da densidade de armazenamento de energia ( $J_{rec}$ ) de capacitores: aumentando a rigidez de ruptura dielétrica e/ou aumentando o limite de integração via ampliação da diferença ( $P_{m\acute{a}x} - P_r$ ) (CAO et al., 2016). É válido ressaltar que, comparado com a polarização ou a constante dielétrica, a rigidez de ruptura impacta mais fortemente as propriedades de armazenamento de energia, desde que a histerese não sature (YAO; YUAN; WANG, 2020).

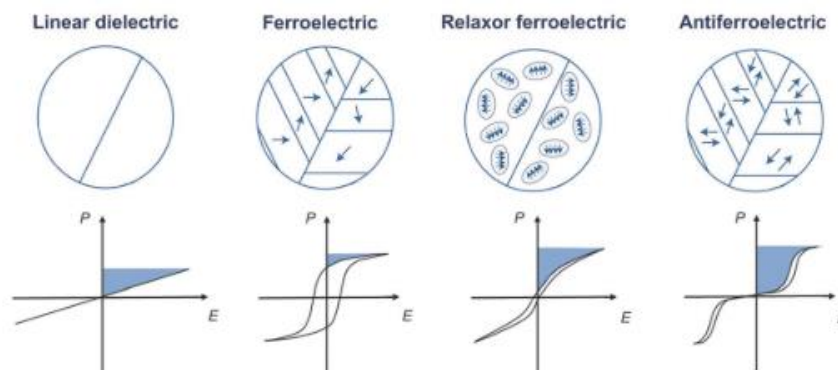
### 3.1.2 Desempenho em armazenamento de energia: Polarização remanescente mínima e Polarização de saturação máxima:

Com base nos requisitos descritos em 3.1.1 duas classes de materiais dielétricos se destacam com tais características em potencial: os ferroelétricos relaxores (RFE) e os antiferroelétricos (AFE). Conforme ilustrado na Figura 4, as curvas de histerese desses dois tipos de dielétricos apresentam baixa polarização remanescente, elevada polarização máxima e moderado campo elétrico de ruptura, contribuindo para uma elevada densidade de energia recuperável e baixa densidade de perda (HAO, 2013).

### 3.1.2.1 Materiais Ferroelétricos:

Essa classe de materiais possui a propriedade de apresentar polarização espontânea e de a orientação de seus dipolos serem reversíveis através da aplicação de campo elétrico suficientemente intenso (YANG et al., 2019a), (ZOU et al., 2019). O fato de reterem a polarização após a retirada do campo elétrico diferencia os ferroelétricos dos demais dielétricos, que apresentam uma polarização nula após a remoção do campo Figura 5 (a) (YANG et al., 2019a), (ZOU et al., 2019). Dipolos que fazem parte de um mesmo domínio ferroelétrico apresentam o vetor polarização com a mesma direção e sentido (YANG et al., 2019a), (ZOU et al., 2019). As Figura 5 (b-d) ilustram as curvas de histereses de cada classe de materiais ferroelétricos e seus respectivos domínios.

Figura 5 - Ilustração esquemática dos dipolos e estrutura de domínios e as curvas de histerese para dielétricos lineares, ferroelétricos, ferroelétricos relaxores e materiais antiferroelétricos.



Fonte: YAO; YUAN; WANG, 2020.

#### 3.1.2.1.1 Ferroelétricos Normais:

Apresentam um comportamento específico quando submetido a um campo elétrico cíclico inferior à sua rigidez de ruptura dielétrica, Figura 5 (b). Tal comportamento está associado à existência de domínios ferroelétricos em escala micrométrica, responsáveis pela alta permissividade e polarização remanescente (YANG et al., 2019a), (ZOU et al., 2019). Esse último fator influencia a baixa densidade de energia recuperada e baixa eficiência apresentada por tais materiais, tornando-os inadequados para aplicações em armazenamento de energia (YANG et al., 2019a), (ZOU et al., 2019).

### 3.1.2.1.2 Ferroelétricos Relaxores:

Diferentemente dos ferroelétricos normais, esses apresentam domínios ferroelétricos na escala nanométrica, os quais impactam em propriedades peculiares como uma histerese fina (também denominada de “*slim loop*”) Figura 5 (c). A origem desse comportamento está na quebra do ordenamento ferroelétrico de longo alcance, causado por heterogeneidades químicas localizadas, gerando os denominados nanodomínios (AHN et al., 2016). Essas nanoregiões polares são altamente dinâmicas e sensíveis ao campo elétrico. Existem diversos modelos que propõem explicar a origem do comportamento relaxor, mas diferentemente dos ferroelétricos normais, sua origem e mecanismo não estão completamente esclarecidas (AHN et al., 2016). Entretanto, todas concordam que as propriedades relaxoras estão relacionadas com a heterogeneidade química introduzida na estrutura cristalina da matriz ferroelétrica.

### 3.1.2.1.3 Antiferroelétricos:

Nesta classe, os dipolos ferroelétricos adjacentes estão inicialmente alinhados em sentidos opostos, impactando em uma polarização espontânea próxima de zero. Esses dipolos antiparalelos podem ser forçados a ficar paralelos sob a ação de um campo elétrico suficientemente forte (LIU et al., 2018). Esse campo elétrico faz com que o material “transicione” para uma fase ferroelétrica com uma elevada polarização de saturação (máxima). Ao remover o campo elétrico, a fase ferroelétrica retorna ao estado antiferroelétrico gerando a curva dupla de histerese, Figura 5 (d), impactando em uma elevada densidade de energia recuperável (LIU et al., 2018). Um ponto a se atentar nessa classe é a largura da curva de histerese, relacionada com a energia dissipada na forma de calor, ou seja, impactando na eficiência. É imprescindível que haja um afinamento dessa curva para que tanto a densidade de energia recuperável quanto a eficiência sejam maximizadas. Alguns autores se referem a esse afinamento na curva de histerese antiferroelétrica como um comportamento antiferroelétrico relaxor (ZHANG et al., 2020), (XU et al., 2016b).

### 3.1.3 Desempenho em armazenamento de energia: Fatores que impactam na rigidez de ruptura dielétrica:

Conforme observado nos tópicos anteriores, uma elevada rigidez dielétrica permite que o material apresente polarizações máximas superiores, impactando diretamente na maximização da



densidade de energia armazenada. Saber quais fatores afetam esta propriedade torna-se imprescindível para o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes. Os principais são:

1. Porosidade: Associada a densidade da cerâmica; estudos indicam que quanto maior for a porosidade, menor será a rigidez dielétrica. Os poros apresentam rigidez dielétrica inferior ao material cerâmico, induzindo a uma ruptura dielétrica localizada. Poros grandes diminuem mais a rigidez dielétrica do que poros menores. Em síntese, uma rigidez dielétrica elevada pode ser favorecida ao se minimizar a quantidade e o tamanho dos poros (YANG et al., 2019a).
2. Tamanho de grão: A rigidez dielétrica aumenta com a redução do tamanho de grão. Os contornos de grão dão origem a obstáculos à movimentação das cargas através dos grãos, gerando uma elevada resistividade nessas fronteiras. Dessa forma, a fuga de corrente em cerâmicas com microestrutura mais fina é inferior às de grossa, causando uma maior resistência à ruptura térmica, e consequentemente, valores superiores de rigidez dielétrica (YANG et al., 2019a), (CAI et al., 2018).
3. Espessura da amostra: Quanto mais fina for a amostra, menos defeitos ela apresentará. Defeitos como porosidade, impurezas e fases secundárias são responsáveis por diminuir o valor da rigidez dielétrica (YANG et al., 2019a).

Com base nisso, a obtenção de cerâmicas densas, com tamanho de grãos menores e corpos cerâmicos mais finos favorecerão o aumento da rigidez de ruptura elétrica.

## 3.2 Sistema BNT-BT:

### 3.2.1 Diagrama de fases:

O  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  (BNT) é uma perovskita ferroelétrica a temperatura ambiente, sua Temperatura Curie é elevada ( $T_C = 320 \text{ }^\circ\text{C}$ ), e a sua estrutura é relativamente complexa. Acreditava-se que o BNT tivesse a simetria romboédrica  $R3c$ , onde os íons de  $\text{Na}^{1+}$  e  $\text{Bi}^{3+}$  estivessem desordenados, compartilhando o mesmo sítio cristalino. Entretanto, Gorfman e Thomas mostraram que a estrutura média do BNT, na temperatura ambiente, pode ser descrita como o grupo espacial  $Cc$  monoclinico, que é um subgrupo da estrutura anteriormente designada (MCQUADE; DOLGOS, 2016). Neste trabalho assumiremos que a estrutura é romboédrica, tendo em vista que essa discussão ainda persiste no campo científico.

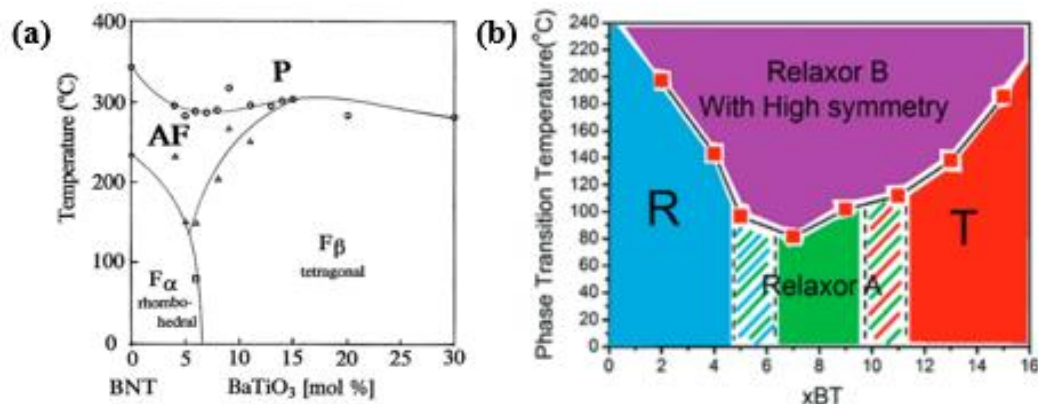
O BNT apresenta elevada polarização remanescente  $P_r = 38 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , alto campo coercitivo ( $E_C = 73 \text{ kV}/\text{cm}$ ) e uma transição de fase ferroelétrica-antiferroelétrica a  $200^\circ\text{C}$ . Tais

aspectos combinados limitam sua aplicação em dispositivos de armazenamento de energia a temperatura ambiente (ZHANG et al., 2020). Entretanto, o que chama a atenção nesse sistema é sua elevada polarização de saturação  $P_s = 43 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , o que fez as pesquisas objetivarem a diminuição da polarização remanescente de maneira que a diferença ( $P_s - P_r$ ) fosse aumentada (WANG et al., 2019a).

Com o objetivo de melhorar suas propriedades elétricas e estabilidade térmica, foram iniciados estudos em soluções sólidas de  $\text{BaTiO}_3$  (BT) com BNT (BNT-BT). O propósito era formar, assim como em sistemas à base de chumbo, um Contorno de Fase Morfotrópico (CFM) com a coexistência de fases romboédrica (R) e tetragonal (T) – previamente identificado como o responsável pela maximização das propriedades dielétricas, piezoelétricas e ferroelétricas cerâmicas à base de chumbo (MCQUADE; DOLGOS, 2016), (SAYYAD; ACHARYA, 2018).

O diagrama de fase do BNT-BT, ilustrado na Figura 6, foi primeiramente proposto por Takenaka et al. e ainda está em construção (MCQUADE; DOLGOS, 2016), (TAKENAKA; MARUYAMA; SAKATA, 1991), (BATISTA; LENTE, 2018). Conforme observado na Figura 6, a parte rica em BNT apresenta estrutura perovskita com simetria romboédrica – ou monoclínica, há controvérsias – e o lado rico em BT com simetria tetragonal. Muitos estudos ampliam a faixa do CFM para  $x = 0.05 - 0.11$ , como pode ser visto no diagrama proposto por Zhou et al. conforme indicado por Lee et al. na Figura 6 (b) (MCQUADE; DOLGOS, 2016), (LEE et al., 2020). Trabalhos de difração de raios X e de nêutrons sugerem que o estado relaxor na região do CFM é composta por uma fase com distorções ligeiramente não cúbicas, conhecida como fase pseudocúbica (LEE et al., 2020). No lado tetragonal do CFM, para composições acima de 11% de BT, a fase pseudocúbica é reduzida e as propriedades relaxoras vão desaparecendo em detrimento de uma simetria majoritariamente tetragonal, gerando propriedades ferroelétricas.

Figura 6 - Diagrama de Fase do BNT-BT. (a)  $F_{\alpha}$ : fase ferroelétrica romboédrica,  $F_{\beta}$ : fase ferroelétrica tetragonal, AF: fase antiferroelétrica, P: fase paraelétrica; (b) R: romboédrica e T: tetragonal.



Fonte: (a) TAKENAKA, 1991 e (b) LEE, 2020.

As elevadas propriedades dielétricas na região do CFM costumam ser relacionadas à coexistência de fases. Elas aumentam as possibilidades de orientação da polarização, ampliando o valor desta grandeza. A presença de nanoregiões polares, que dá origem ao comportamento relaxor das BNT-BT são também atribuídas a tal coexistência (MCQUADE; DOLGOS, 2016). Outro diagrama de fase vigente indica que em temperaturas superiores à 250°C, há uma transição para a fase antiferroelétrica (MA; TAN, 2010). Algumas estratégias para melhoria nos parâmetros de armazenamento de energia objetivam reduzir essa temperatura de transição, tornando-a possível de acontecer nas proximidades da temperatura ambiente (ZHANG et al., 2020).

O sistema BNT-xBT apresenta uma histerese fina, principalmente na região do CFM, além da alta polarização de saturação em baixos campos elétricos. Entretanto existem aspectos que dificultam sua síntese e as propriedades de armazenamento de energia (WANG et al., 2019a). Entre as dificuldades estão:

1. A facilidade de volatilização do Bi e Na, que dificulta a sinterização e contribui para não-estequiometria dos corpos cerâmicos;
2. A polarização remanescente aumenta com o aumento do campo elétrico, causando uma transição de fase induzida por campo elétrico indo da fase ferroelétrica relaxora para a ferroelétrica, o que impacta em uma significativa diminuição da eficiência ( $\eta$ );

3. A baixa rigidez de ruptura dielétrica dessas cerâmicas limita as aplicações em armazenamento de energia. Essa característica deve-se a influência do tamanho de grão, defeitos, fases secundárias, dentre outros.

Abebe et al. caracterizaram as propriedades de armazenamento de energia do sistema BNT-6BT, obtendo valores de  $J_{rec} = 0.08 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta = 3 \%$  sob um campo elétrico de 70 kV/cm (1 Hz) (ABEBE et al., 2020).

### 3.2.2 Melhoria das propriedades de armazenamento de energia via transição de fase induzida por campo elétrico:

#### 3.2.2.1 Transição de Fase: Ferroelétrica Relaxora $\rightarrow$ Ferroelétrica

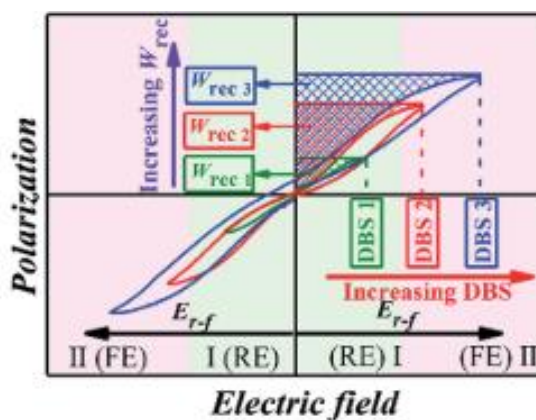
Uma estratégia para diminuir o campo coercitivo e a polarização remanescente nas cerâmicas do sistema BNT-BT é diminuindo a temperatura de transição de fase relaxora-ferroelétrica para próximo da ambiente (YAN et al., 2020). O principal fator que afeta a transição RE-FE é a composição (LEE et al., 2020).

Essa transição de fase também pode ser induzida por campo elétrico, conforme bem explicado por Yin et al., e sintetizado a seguir (YIN et al., 2018). O campo elétrico crítico para a transição de fase ( $E_{RE-FE}$ ) atrai bastante atenção, pois há um crescimento acentuado no valor da polarização máxima ( $P_{max}$ ), a depender da extensão da transformação. Conforme ilustrado na Figura 7, quando o valor DBS1 (DBS é a sigla em inglês que corresponde à rigidez de ruptura dielétrica) está abaixo do  $E_{RE-FE}$ , a amostra continuará na fase relaxora e apresentará quase que uma resposta linear de Polarização vs Campo Elétrico (P-E, para simplificar), acarretando uma pequena  $P_{max}$  e, conseqüentemente, em um baixo valor de energia recuperável ( $W_{rec 1}$ ). A curva P-E expande quando o DBS2 está localizado na  $E_{RE-FE}$ , e a  $P_{max}$  acentuadamente aumenta, incrementando a  $W_{rec 2}$ . A  $P_{max}$  tende a se tornar cada vez mais saturada quando o DBS3 está além da  $E_{RE-FE}$ , e a transição completa da fase RE-FE é responsável pela significativa e gradual saturação da  $W_{rec 3}$ . Aqui podemos ressaltar 3 questões críticas responsáveis pelo maior valor de  $W_{rec}$ :

1. O campo elétrico E, tal que  $E < E_{RE-FE}$ , aplicado nas amostras determina a  $P_{max}$  correspondente, e conseqüentemente, o potencial de energia armazenada recuperável ( $W_{rec}$ );
2. O valor  $E_{RE-FE}$  determina o grau da histerese P-E e a eficiência em armazenamento de energia;

3. O valor máximo atingido de DBS determina o valor máximo do  $W_{rec}$  para um determinado sistema.

Figura 7 - Gráfico conceitual utilizado para nortear pesquisas de melhoria no armazenamento de energia de cerâmicas à base de BNT.



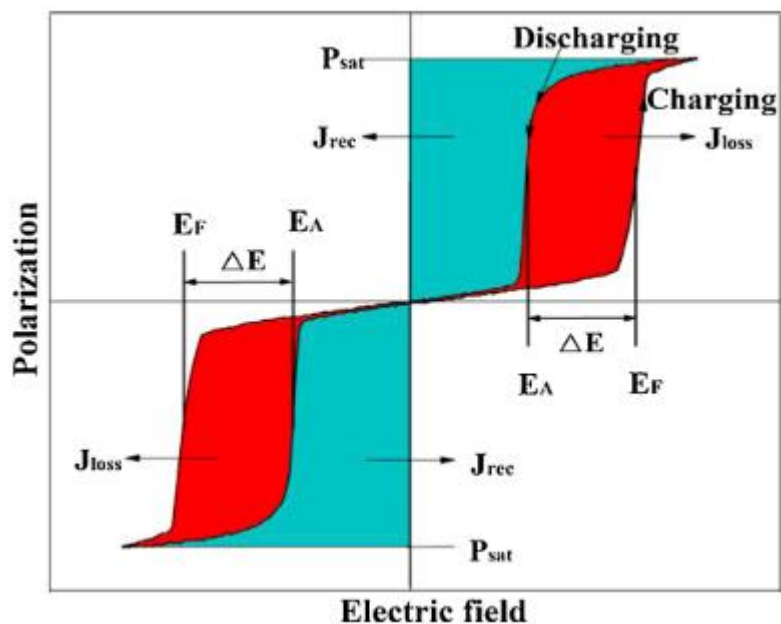
Fonte: YIN, 2018.

### 3.2.2.2 Transição de fase: Antiferroelétrica $\rightarrow$ Ferroelétrica

Os antiferroelétricos podem ser convertidos para um estado ferroelétrico quando submetidos a campos elétricos suficientemente elevados ( $E > E_f$ ), fazendo com que os dipolos antiparalelos se alinhem aumentando significativamente a polarização macroscópica do material (ZOU et al., 2019). Quando o campo elétrico diminui ( $E < E_a$ ), a fase antiferroelétrica original retorna. Os campos elétricos críticos para as transições AFE-FE e FE-AFE são chamados de  $E_f$  e  $E_a$ , respectivamente (ZHANG et al., 2020). Nota-se, na Figura 8 alguns aspectos:

- A energia dissipada,  $J_{loss}$ , está diretamente relacionada à diferença ( $E_f - E_a$ ), logo quanto menor for esse valor, menor será a energia perdida na forma de calor.
- O material deve apresentar uma rigidez de ruptura elevada o bastante para não romper antes de se atingir o campo elétrico  $E_f$ .

Figura 8 - Histerese típica de materiais antiferroelétricos.



Fonte: ZOU et al, 2010.

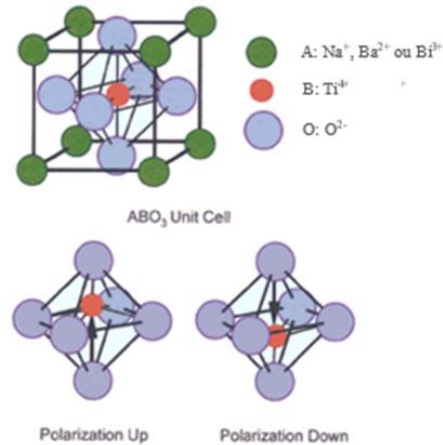
### 3.2.3 Estrutura Cristalina:

Como comentado acima, ainda existem controvérsias quanto a estrutura cristalina do BNT-BT no diagrama de fase (MCQUADE; DOLGOS, 2016), (TAKENAKA; MARUYAMA; SAKATA, 1991), (LEE et al., 2020), (BATISTA; LENTE, 2018). Entretanto, tais considerações são mais aceitas:

- Sítio B: Ocupado pelo cátion  $Ti^{4+}$ ;
- Sítio A: Compartilhado por  $Na^+$ ,  $Ba^{2+}$  e  $Bi^{3+}$ , cada um com diferentes raios iônicos e estados de oxidação que acabam causando diferentes deformações na rede cristalina (MCQUADE; DOLGOS, 2016).

A Figura 9 ilustra simplificada a célula unitária com os respectivos cátions e ânions desconsiderando deformações.

Figura 9 - Célula unitária perovskita para o BNT-BT.



Fonte: HAERTLING, 1999.

### 3.2.4 Efeito dos dopantes:

As propriedades do BNT-BT podem ser modificadas pela adição de diversos dopantes nos sítios A e/ou B, além da manipulação da razão Bi/Na no BNT. De maneira geral os dopantes e a variação da razão Bi/Na dos estudos revisados resultaram na:

- Ruptura do ordenamento ferroelétrico de longo alcance, com a indução do estado relaxor e estabilização dessa fase (WANG et al., 2021).
- Transição de fase para a antiferroelétrica (LI et al., 2016a).
- Diminuição do tamanho de grão, impactando em um aumento da rigidez de ruptura dielétrica (WANG et al., 2019a).
- Manutenção da coexistência das fases romboédrica e tetragonal, o que indica a manutenção do Contorno de Fase Morfotrópico que maximiza as propriedades relacionadas ao armazenamento de energia (WANG et al., 2021).
- Conferiu estabilidade térmica e de fadiga dos parâmetros relacionados ao armazenamento de energia, como  $J_{rec}$  e  $\eta$  (XU et al., 2016a), (WANG et al., 2019b).

Com base no que foi apresentado nos tópicos 3.1.2, 3.1.3 e 3.2.2, esses aspectos colaboram com melhorias na densidade de energia recuperável ( $J_{rec}$ ) e eficiência ( $\eta$ ). Tais estratégias e resultados serão discutidos no tópico 3.3.

### 3.2.5 Processamento do BNT-BT:

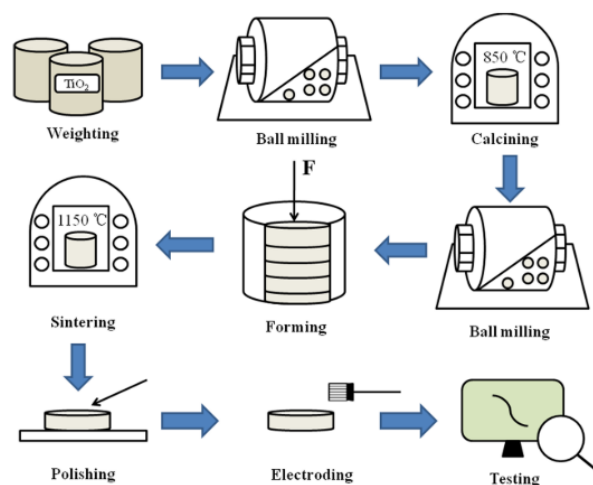
O processamento de corpos cerâmicos é composto, de maneira geral e simplificada, pelas seguintes etapas: preparação do pó, moagem, prensagem e sinterização. A primeira etapa envolve

a obtenção de pós na composição desejada a partir de matérias primas puras, podendo ser óxidos, carbonatos, nitratos, dentre outros, a depender da rota utilizada. A segunda pode envolver a diminuição do tamanho de partícula para um tamanho desejado. A terceira envolve a conformação do pó cerâmico, e a quarta à sinterização que irá conferir a densificação e a resistência mecânica ao material (HAERTLING, 1999).

A obtenção do pó das cerâmicas à base de BNT-BT pode ser realizada por várias rotas, dentre elas: reações no estado sólido via mistura de óxidos e carbonatos (método convencional), método sol-gel, rota hidrotermal (CERNEA et al., 2010; JING et al., 2018; KIM et al., 1999; POOKMANEE et al., 2004; SUCHANEK; RIMAN, 2006).

Nesse trabalho será revisado a produção de cerâmicas de BNT-6BT produzidas pela rota convencional de reações no estado sólido via mistura de óxidos e carbonatos e sinterização convencional, procedimento geral ilustrado na Figura 10 (WANG et al., 2019b). Serão discutidas as dopagens realizadas, seus impactos nas propriedades de armazenamento de energia e a composição otimizada, ou seja, a que forneceu o maior valor de densidade de energia recuperável ( $J_{rec}$ ).

Figura 10 - Fluxo indicando o processo de preparação das cerâmicas bulk de BNT-BT.



Fonte: WANG et al., 2019.

### 3.3 BNT-BT e dopagens:

Nos tópicos a seguir serão abordados as estratégias, resultados e conclusões obtidas a partir da revisão bibliográfica sistemática do sistema BNT-BT para aplicações em armazenamento de energia. A falta de menção de algum parâmetro relacionado a tais aplicações



nesse trabalho – eficiência, estabilidade térmica, estabilidade sob fadiga, por exemplo – deve-se a indisponibilidade de tais dados por parte dos autores originais. A fim de que o leitor compreenda melhor os termos empregados abaixo, serão expostas algumas considerações:

- Composição otimizada: A composição que apresentou o maior valor de densidade de energia recuperável ( $J_{rec}$ );
- Frequência (Hz): Corresponde à frequência de carga e descarga do campo elétrico aplicado;
- $(J_{rec})_{máx}$ : Densidade de energia recuperável obtida com a composição otimizada, nas circunstâncias explicitadas de campo elétrico e frequência – se exposto pelo autor – englobando as caracterizações de estabilidade em fadiga, estabilidade térmica, dentre outros; e
- BNT-xBT: Refere-se à composição  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)\text{-xBaTiO}_3$ , com proporção estequiométrica  $\text{Bi}/\text{Na} = 1$ , salvo quando citado diferentes proporções.

### 3.3.1 Impacto da razão $\text{Bi}/\text{Na} \neq 1$ nas propriedades:

A variação estequiométrica entre  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{Na}^+$  geram defeitos pontuais, como vacância de oxigênio para a manutenção da neutralidade elétrica, tais defeitos afetam as propriedades elétricas da cerâmica. Em 2016, Li et al. estudou o efeito o excesso de  $\text{Bi}^{3+}$  frente ao  $\text{Na}^+$  no sistema BNT-6BT, trabalhando com a razão  $\text{Bi}/\text{Na} > 1$ . A proporção  $\text{Bi}/\text{Na}$  variou entre 0.56/0.44 e 0.52/0.48. Os resultados indicaram a presença de uma fase antiferroelétrica metaestável a temperatura ambiente, modulada pelo excesso de Bi e/ou deficiência de Na, tornando possível a indução da fase ferroelétrica sob um campo elétrico. A composição otimizada com razão  $\text{Bi}/\text{Na}$  0.55/0.45 apresentou uma  $J_{rec}=1.76 \text{ J/cm}^3$  (LI et al., 2016a).

Em 2019, Zhang et al. estudou como o excesso e a deficiência de  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{Na}^+$  afetavam as propriedades elétricas de cerâmicas BNT-6BT, trabalhando com razões  $\text{Bi}/\text{Na} \leq 1$  e  $\text{Bi}/\text{Na} > 1$ . As proporções estequiométricas de  $\text{Bi}/\text{Na}$  variaram de 0.48/0.52 a 0.52/0.48. A conclusão foi que o aumento da quantidade de  $\text{Bi}^{3+}$ , em detrimento do  $\text{Na}^+$ , aumenta o caráter relaxor da cerâmica, levando a composição para uma região do diagrama de fase mais próxima da fronteira da fase ferroelétrica-ferroelétrica relaxora. Já o aumento da quantidade de  $\text{Na}^+$  gerou uma composição mais próxima da fronteira ferroelétrica isolante-condutora iônica (ZHANG et al., 2019a).

Desta forma, conclui-se que a proporção estequiométrica  $\text{Bi/Na} > 1$  é mais promissora para obtenção de melhores propriedades em armazenamento de energia, seja pela formação de uma fase antiferroelétrica, seja pela indução de um comportamento relaxor, conforme discutido e ilustrado Figura 5.

### 3.3.2 Dopagens e Sistemas Ternários:

De forma simplificada, os estudos envolvendo as dopagens e os sistemas ternários no sistema BNT-6BT podem ser divididos em 3 grupos principais: metais alcalinos, metais alcalino-terrosos e terras-raras. Essa caracterização é feita levando em conta a família dos elementos químicos contidos nas composições.

As estratégias adotadas dentro de cada grupo serão expostas juntamente com seus resultados em armazenamento de energia. Será discutido o impacto de cada dopagem e os efeitos mais promissores.

#### 3.3.2.1 Metais Alcalinos:

Os metais alcalinos são compostos por 6 elementos químicos, sendo eles: lítio (Li), sódio (Na), potássio (K), rubídio (Rb), célio (Cs) e frâncio (Fr). Dentre as formas que os cientistas têm empregado esses elementos para melhorias nas propriedades de armazenamento de energia nos sistemas BNT-BT constam, principalmente, os ternários. Tais ternários são formados em sua maioria por niobatos alcalinos de lítio, sódio e/ou potássio. A utilização de dopantes como ZnO e  $\text{MnO}_2$  foram utilizadas para otimização das propriedades. Abaixo serão apresentados os principais ternários e suas dopagens, além da discussão de seus resultados e conclusões.

##### 3.3.2.1.1 Sistema BNT-BT-LN:

Feng et al. estudaram o efeito da adição de  $\text{LiNbO}_3$  no sistema BNT-6BT, trabalhando com proporções de 0%, 2%, 4%, 5%, 6% e 8% em mol do dopante (FENG et al., 2020). Os resultados mais promissores foram para a composição  $0.96(\text{BNT-6BT})-0.04\text{LiNbO}_3$ , que apresentou uma rigidez de ruptura de 98 kV/cm – 61% maior do que o BNT-6BT – o que influenciou nos resultados de  $J_{rec} = 1.05 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta = \sim 55 \%$  sob um campo elétrico de 80 kV/cm. As caracterizações dielétricas do estudo indicaram que a substituição feita pelo  $\text{Li}^+$  interfere no

ordenamento ferroelétrico de longo alcance, favorecendo a estabilidade de nanoregiões polares em baixas temperaturas, ou seja, favorece o comportamento relaxor.

Não foram realizados estudos de estabilidade térmica, em fadiga e sob diferentes frequências de carga-descarga até o presente momento com esse sistema. Espera-se que a presença do  $\text{Nb}^{5+}$  favoreça bons resultados nessas caracterizações faltantes, tendo em vista esse seu impacto em outros estudos (HU et al., 2018), (WANG et al., 2019a), (WANG et al., 2019b). Além disso, estudos com auxiliares de sinterização como o ZnO e o  $\text{MnO}_2$  podem promover melhorias nessas propriedades, como será discutido nos Tópicos 3.3.2.1.2.1 e 3.3.2.1.4.1 (CHOU et al., 2012), (LEE et al., 2011).

#### 3.3.2.1.2 Sistema BNT-BT-NN:

Em 2015, Xu et al. estudaram o efeito da adição de  $\text{NaNbO}_3$  no BNT-8BT utilizando teores de 0%, 1%, 3%, 5%, 10% e 15% em mol do dopante (XU et al., 2015). A introdução desse componente levou a um afinamento da curva de histerese e, conseqüentemente, a uma diminuição da polarização remanescente. A composição otimizada de 0.9(BNT-8BT)-0.1 $\text{NaNbO}_3$  apresentou uma  $J_{rec} = 0.71 \text{ J/cm}^3$  sob um campo elétrico de 70 kV/cm (10 Hz), além de uma boa estabilidade térmica, com esse parâmetro variando menos de 12% na faixa entre 25 – 150 °C.

Com valores tão baixos de densidade de energia recuperável, faz-se necessário a utilização de dopantes que possam melhorar tal propriedade. A estratégia que já foi reportada nesse sistema foi a utilização do ZnO como auxiliar de sinterização, permitindo a obtenção de  $J_{rec}$  tão elevados quanto  $1.27 \text{ J/cm}^3$ , um aumento de quase 80% comparado ao sistema puro. Segue abaixo a discussão desse estudo.

##### 3.3.2.1.2.1 Dopagem com ZnO:

Os resultados obtidos por Xu et al. em 2015 embasaram Yao et al. nos seus estudos com o 0.9(BNT-6BT)-0.1 $\text{NaNbO}_3$  (YAO et al., 2018). O grupo estudou o efeito da adição de ZnO nesse sistema. Trabalhos anteriores indicaram que o Zn aumenta a constante dielétrica, a polarização de saturação e diminui as perdas dielétricas (KUMARI; PRASAD; PRASAD, 2011). Além disso, a dopagem com esse componente também age como um auxiliar de sinterização, diminuindo a temperatura desse processo e aumentando a densificação dos corpos cerâmicos (CHOU et al., 2012). Assim, foi empregado pelo grupo uma variação composicional de 0%, 0.5%, 1%, 1.5% e

2% em peso de ZnO no sistema 0.9(BNT-6BT)-0.1NaNbO<sub>3</sub> (YAO et al., 2018). A constante dielétrica e a diferença entre a polarização de saturação e a remanescente foram melhoradas significativamente com a dopagem. A composição 0.9(BNT-6BT)-0.1NN com 1% em peso de ZnO apresentou a maior densidade de energia recuperável com o valor de 1.27 J/cm<sup>3</sup>,  $\eta = 67\%$  sob um campo elétrico de 100 kV/cm. Os ensaios de estabilidade térmica sob um campo elétrico de 60 kV/cm indicaram que de 20 °C até 180 °C a  $J_{rec}$  fica entre 0.49 J/cm<sup>3</sup> e 0.57 J/cm<sup>3</sup> e a eficiência varia entre 66% e 82.7%, sugerindo uma boa estabilidade térmica, mas que ainda precisa ser melhorada.

### 3.3.2.1.3 Sistema BNT-BT-NBN:

Objetivando uma melhoria na estabilidade térmica das cerâmicas de BNT-xBT, Xu et al. adicionou Na<sub>0.73</sub>Bi<sub>0.09</sub>NbO<sub>3</sub>, também conhecido como NBN (XU et al., 2016a). De certo modo, essa dopagem funciona como uma substituição do Ti<sup>4+</sup> pelo Nb<sup>5+</sup>. O sistema que apresentou valores superiores de densidade de energia recuperável e de eficiência foi o 0.85(BNT-6BT)-0.15NBN, com valores de  $J_{rec} = 1.4$  J/cm<sup>3</sup>,  $\eta = 66.3\%$  sob um campo elétrico de 142 kV/cm (10 Hz). Tais parâmetros apresentaram variação de menos de 7% na faixa de temperatura de 25°C – 140°C, sendo que nessa caracterização a densidade de energia recuperável foi de 0.54 J/cm<sup>3</sup> sob um campo elétrico de 70 kV/cm.

Com base em tais resultados, em 2019 Wang et al. estudou o efeito da concentração de NBN nas cerâmicas de BNT-6BT utilizando teores de 0%, 2%, 5%, 10% e 15% em mol do dopante (WANG et al., 2019b). A composição otimizada foi a 0.9[0.94(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>)-0.06BaTiO<sub>3</sub>]-0.1(Na<sub>0.73</sub>Bi<sub>0.09</sub>NbO<sub>3</sub>) que apresentou uma elevada permissividade elétrica (~1988) e baixa perda dielétrica (< 0.02), impactando em um excelente desempenho em armazenamento de energia com  $J_{rec} = 1.56$  J/cm<sup>3</sup>,  $\eta = 92.5\%$  sob um campo elétrico de 120 kV/cm. A densidade de energia recuperável sob um campo elétrico de 100 kV/cm variou menos de 2% após 10<sup>6</sup> ciclos, exibindo um valor de 1.14 J/cm<sup>3</sup>. Esse mesmo parâmetro variou menos de 3% na faixa de temperatura de 20°C a 120°C quando submetido a um campo de 90 kV/cm, indicando uma  $J_{rec} \sim 1.1$  J/cm<sup>3</sup>. Estes resultados indicam a excelente estabilidade térmica e resistência a fadiga deste sistema, tornando-os atrativos para aplicações práticas em capacitores.

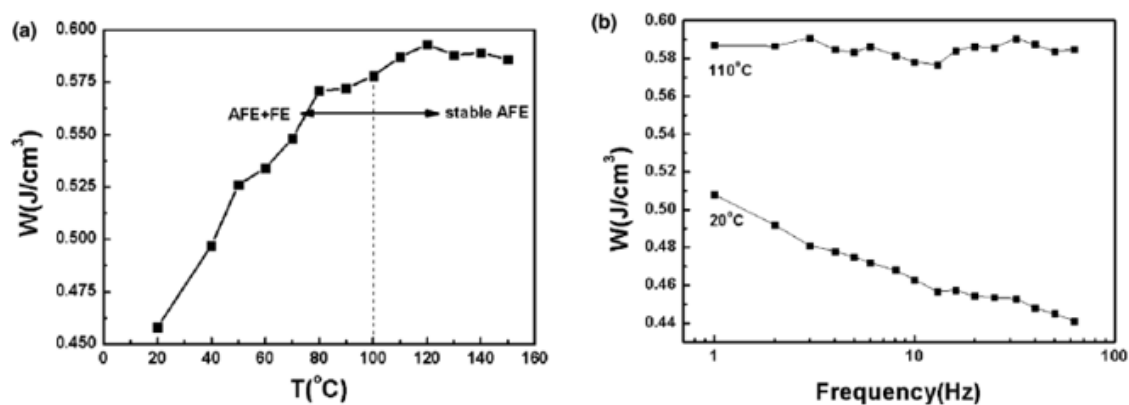
Em síntese, a introdução do Na<sub>0.73</sub>Bi<sub>0.09</sub>NbO<sub>3</sub> no BNT-BT produziu corpos cerâmicos com excelentes valores de densidade de energia recuperável, de eficiência e excelente estabilidade

térmica e a fadiga. Esse sistema apresentou valores superiores a  $1.1 \text{ J/cm}^3$  nas caracterizações de fadiga e estabilidade térmica, aspecto que o torna altamente promissor para aplicações em armazenamento de energia.

#### 3.3.2.1.4 Sistema BNT-BT-KNN:

Gao et al. estudaram as propriedades de armazenamento de energia da composição  $0.89(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.06\text{BaTiO}_3-0.05(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3)$ , simplificada como  $0.89\text{BNT}-0.06\text{BT}-0.05\text{KNN}$ , objetivando a diminuição da temperatura de transição de fase ferroelétrica-antiferroelétrica do sistema BNT-BT (GAO et al., 2011). A presença do KNN diminuiu essa temperatura para  $90^\circ\text{C}$ , fazendo com que esse sistema apresentasse uma densidade de energia armazenada de  $0.59 \text{ J/cm}^3$  sob um campo elétrico de  $56 \text{ kV/cm}$  ( $10 \text{ Hz}$ ) em temperaturas superiores a  $110^\circ\text{C}$ , conforme ilustrado na Figura 11 (a). Observa-se também que esse valor se mantém relativamente estável sob frequências de carga-descarga entre  $1 \text{ Hz}$  e  $63 \text{ Hz}$  e temperatura de  $110^\circ\text{C}$  e campo de  $56 \text{ kV/cm}$ , vide Figura 11 (b). Nesse estudo é possível notar claramente o impacto da fase antiferroelétrica (AFE) no aumento da densidade de energia armazenada e na estabilidade dessa propriedade seja sob variações de temperatura, seja sob variações de frequência de carga-descarga.

Figura 11 – (a) Dependência da densidade de energia do  $0.89\text{BNT}-0.06\text{BT}-0.05\text{KNN}$  obtida via curvas de histerese, (b) a dependência da densidade de energia com a frequência em  $20^\circ\text{C}$  e  $110^\circ\text{C}$ . Ambas obtidas via campo elétrico de  $56 \text{ kV/cm}$ .



Fonte: GAO et al., 2011.

Seguindo a linha de Gao et al., Chandrasekhar e Kumar estudaram os sistemas 0.92BNT-6BT-0.02KNN e 0.89BNT-6BT-0.05KNN (o mesmo estudado pelo primeiro grupo) (CHANDRASEKHAR; KUMAR, 2016). Os resultados indicaram que ambas as amostras apresentavam um ordenamento antiferroelétrico dominante na temperatura ambiente e que o sistema com 0.05KNN apresentou um comportamento relaxor. A composição 0.89BNT-6BT-0.05KNN apresentou resultados semelhantes ao estudo realizado por Gao et al. em 2011,  $J_{rec} = 0.5 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta = \sim 45 \%$ , já a composição 0.92BNT-6BT-0.02KNN (inérita) apresentou,  $J_{rec} = 0.36 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta = \sim 27 \%$ , ambas as medições foram realizadas na temperatura ambiente e sob um campo elétrico de 35 kV/cm. Tais resultados indicam a necessidade de se empregar dopagens a fim de melhorar os parâmetros de armazenamento de energia.

#### 3.3.2.1.4.1 Dopagem com MnO<sub>2</sub>:

Yuan et al. avaliaram o efeito da adição de manganês (Mn) no sistema 0.97(BNT-6BT)-0.03KNN tendo em vista que algumas literaturas indicam que essa dopagem pode diminuir significativamente a condutividade elétrica e aumentar a densificação das amostras (LEE et al., 2011), (YUAN et al., 2015). O grupo trabalhou com adições de 0, 0.1%, 0.5%, 1% e 3% desse componente, atingindo valores superiores de densidade de energia recuperável com a composição de 1% em mol de Mn:  $J_{rec} = 0.938 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta = \sim 46 \%$  sob um campo elétrico de 79 kV/cm. Com o aumento da concentração de manganês, o tamanho médio de grão aumentou quase 4 vezes, indo de 1.6  $\mu\text{m}$  para 6.2  $\mu\text{m}$ . O Mn<sup>4+</sup> substitui o Ti<sup>4+</sup> no sítio B da estrutura perovskita, aquele íon facilmente se reduz para Mn<sup>3+</sup> gerando vacâncias de oxigênio para manutenção da neutralidade elétrica. Estudos indicam que essas vacâncias favorecem o transporte de massa durante a sinterização, promovendo o crescimento dos grãos (ZHU et al., 2007), (GUO et al., 2014). Apesar do aumento do tamanho de grão, a rigidez de ruptura das cerâmicas aumentaram com o acréscimo de manganês, o que contradiz a tendência geral. Algumas literaturas indicam que o Mn atua parcialmente como uma barreira no contorno de grão, fazendo com que a rigidez de ruptura aumente em composições adequadas (AL-ALLAK et al., 1988), (XIANG; TAKEDA; SHIOSAKI, 2009).

Em 2020, Abebe et al. fez um estudo mais amplo, envolvendo as composições (0.94-x)(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>)-0.06BaTiO<sub>3</sub>-x(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>) com  $0 \leq x \leq 0.08$ ,  $\Delta x = 0.01$ , e 0.2% em peso de manganês (ABEBE et al., 2020). Conforme se aumenta a quantidade de KNN, há uma redução

do tamanho médio de grão das cerâmicas, indo de 21.3  $\mu\text{m}$  para 5.2  $\mu\text{m}$  quando  $x$  varia de 0 até 0.08. Além disso, a introdução do KNN diminuiu tanto o campo coercitivo quanto a polarização remanescente da matriz BNT-6BT. A composição otimizada de 0.89BNT-0.06BT-0.05KNN apresentou uma  $J_{rec} = 1.19 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta = 60 \%$  sob um campo elétrico de 70 kV/cm (1 Hz). Esse resultado se justifica pela drástica diminuição da condutividade elétrica do 0.89BNT-0.06BT-0.05KNN causada pela dopagem com  $\text{MnO}_2$ .

Desta forma, a adição de  $\text{MnO}_2$  se mostrou positiva na melhoria da densidade de energia recuperável e da eficiência. Uma sugestão de trabalhos futuros pode ser adicionar ZnO ao BNT-BT-KNN, tendo em vista os bons resultados obtidos via sua adição ao BNT-BT-NN, discutido em 3.3.2.1.2.1.

#### 3.3.2.1.5 Síntese e conclusões – Metais alcalinos:

A densidade de energia recuperável e a eficiência do sistema BNT-BT-LN, mais precisamente a composição 0.96(BNT-6BT)-0.04LiNbO<sub>3</sub>, pode ser significativamente melhorada via dopagem com ZnO ou  $\text{MnO}_2$ . A composição mencionada apresentou a melhor densidade de energia dentre os sistemas puros de BNT-BT-NN e BNT-BT-KNN, que tiveram seus parâmetros de armazenamento de energia bastante melhorados via inserção de tais dopantes.

O sistema BNT-BT-NBN se mostrou o sistema mais promissor dentro do grupo dos metais alcalinos. Seus resultados superiores em densidade de energia recuperável (1.56  $\text{J/cm}^3$ ), eficiência (92.5%), de estabilidade térmica e de resistência a fadiga os colocam como referência dentro desse grupo (WANG et al., 2019b). A Tabela 2 e a Tabela 3 indicam os resultados das composições mais promissoras dentro deste grupo.

Tabela 2 - Sistemas ternários mais promissores com metais alcalinos.

Sistema	Composição	$J_{rec}$ ( $\text{J/cm}^3$ )	$\eta$ (%)	E (kV/cm)	Referência
BNT-6BT	BNT-6BT	0.08	3	70 @ 1Hz	ABEBE et al., 2020
BNT-6BT-LN	0.96(BNT-6BT)- 0.04LiNbO <sub>3</sub>	1.05	55	80	FENG et al., 2020

BNT-6BT-NN	0.9(BNT-6BT)-0.1NaNbO <sub>3</sub>	1.05	70	100	YAO et al., 2018
BNT-6BT-NBN	0.9(BNT-6BT)-0.1(Na <sub>0.73</sub> Bi <sub>0.09</sub> NbO <sub>3</sub> )	1.56	92.5	120	WANG et al., 2019b
BNT-6BT-KNN	0.89BNT-0.06BT-0.05(K <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> NbO <sub>3</sub> )	0.5	45	35	CHANDRASEKHAR; KUMAR, 2016

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 3 - Impacto das dopagens realizadas nos ternários à base de metais alcalinos.

Sistema	Dopante	Composição	J <sub>rec</sub> (J/cm <sup>3</sup> )	η (%)	E (kV/cm)	Referência
BNT-6BT-NN	-	0.9(BNT-6BT)-0.1NaNbO <sub>3</sub>	1.05	70	100	YAO et al., 2018
BNT-6BT-NN	ZnO	0.9(BNT-6BT)-0.1NaNbO <sub>3</sub> + 1 wt% ZnO	1.27	67	100	YAO et al., 2018
BNT-6BT-KNN	-	0.89BNT-0.06BT-0.05(K <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> NbO <sub>3</sub> )	0.5	45	35	CHANDRASEKHAR; KUMAR, 2016
BNT-6BT-KNN	MnO <sub>2</sub>	0.89BNT-0.06BT-0.05(K <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> NbO <sub>3</sub> ) + 0.2 wt% MnO <sub>2</sub>	1.19	60	70 @ 1 Hz	ABEBE et al., 2020

Fonte: Elaboração própria.

### 3.3.2.2 Metais Alcalino-Terrosos:

Os metais alcalino-terrosos são compostos por 6 elementos químicos, sendo eles: berílio (Be), magnésio (Mg), cálcio (Ca), estrôncio (Sr), bário (Ba) e rádio (Ra). Dentre as formas que os cientistas têm empregado esses elementos para melhorias nas propriedades de armazenamento de energia nos sistemas BNT-BT constam, principalmente, os ternários. Tais ternários são formados em sua maioria por titanatos, zirconatos e niobatos de cálcio e estrôncio. Abaixo serão apresentados os principais ternários estudados com a discussão de seus resultados e conclusões.



### 3.3.2.2.1 Sistema BNT-BT-CZ:

Devido à escassez de publicações sobre dopagens com  $\text{CaZrO}_3$  (CZ), Li et al. estudaram o efeito da adição de tal componente no sistema BNT-6BT (LI et al., 2016b). As proporções de CZ analisadas foram de 0%, 1%, 2%, 3%, 5% e 7% em mol. A introdução desse dopante aumenta a desordem, favorecendo a transição ferroelétrica para ferroelétrica relaxora. A composição otimizada de 0.97(BNT-6BT)-0.03CZ indicou uma  $J_{rec} = 0.7 \text{ J/cm}^3$  sob um campo elétrico de 70 kV/cm. O valor máximo obtido pela diferença entre a polarização máxima e a remanescente nesta composição justificam tal resultado.

Melhorias nesse sistema podem ser obtidas via adição de ZnO ou de  $\text{MnO}_2$ , componentes que promoveram aumento na densidade de energia recuperável no BNT-BT-NN e BNT-BT-KNN, já apresentados em 3.3.2.1.2.1 e 3.3.2.1.4.1. O primeiro dopante teve um impacto mais expressivo nessa propriedade, aumentando em quase 80% o valor desse parâmetro no 0.9(BNT-6BT)-0.1NN (YAO et al., 2018).

### 3.3.2.2.2 Sistema BNT-BT-ST:

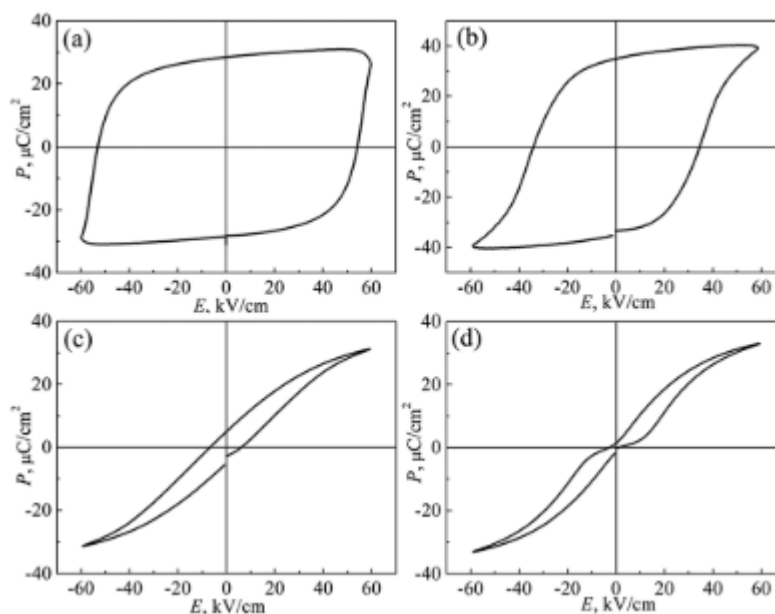
Wang et al. e Pradhan et al., objetivando diminuir o campo coercitivo e a polarização remanescente, além de aumentar a rigidez de ruptura dielétrica, adicionaram  $\text{SrTiO}_3$  ao BNT-6BT (WANG et al., 2018), (PRADHAN et al., 2019). Wang et al. trabalharam com o  $0.94(\text{Bi}_{0.54}\text{Na}_{0.46}\text{TiO}_3)\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ , ou seja, com a proporção  $\text{Bi/Na} > 1$  que melhora as propriedades de armazenamento de energia na composição de BNT-6BT (WANG et al., 2018). O grupo estudou o  $(1-x)[0.94(\text{Bi}_{0.54}\text{Na}_{0.46}\text{TiO}_3)\text{-}0.06\text{BaTiO}_3]\text{-}x\text{SrTiO}_3$  com  $0.4 \leq x \leq 0.9$ ,  $\Delta x = 0.1$ , e observou que o aumento da quantidade de dopante diminuiu o tamanho de grão e aumentou a rigidez de ruptura dielétrica dos corpos cerâmicos. A composição otimizada de  $0.5[0.94(\text{Bi}_{0.54}\text{Na}_{0.46}\text{TiO}_3)\text{-}0.06\text{BaTiO}_3]\text{-}0.5\text{SrTiO}_3$  apresentou  $J_{rec} = 1.88 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta = 79\%$  sob um campo elétrico de 177 kV/cm (10 Hz). O segundo grupo não obteve uma densidade de energia recuperável tão elevada. Utilizando o sistema  $0.7[0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3]\text{-}0.3\text{SrTiO}_3$ , ou  $0.7(\text{BNT-6BT})\text{-}0.3\text{ST}$ , seus resultados foram de  $J_{rec} = 0.38 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta = 76\%$  sob um campo elétrico de 61 kV/cm (PRADHAN et al., 2019). Esses resultados indicam que composições inferiores a 50 % em mol de titanato de estrôncio requerem maiores estudos para melhorias no desempenho em armazenamento de energia. Além disso, conclui-se que composições mais ricas em ST combinadas com a estratégia de  $\text{Bi/Na} > 1$  são mais promissoras para tais aplicações.

### 3.3.2.2.2.1 Dopagens:

- Composições com menos de 50% em mol de SrTiO<sub>3</sub>:

Com o objetivo de formar vacâncias de oxigênio, e conseqüentemente diminuir a polarização remanescente, Cao et al. adicionaram MnO ao 0.7(BNT-6BT)-0.3ST (CAO et al., 2016). Seus promissores resultados de  $J_{rec} = 1.06 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta = 79.1 \%$  sob um campo elétrico de 95 kV/cm para 0.7(BNT-6BT)-0.3ST-0.011Mn indicaram que essa dopagem favorece significativamente a densidade de energia recuperável desse sistema, com um aumento de quase 180% quando comparado ao 0.7(BNT-6BT)-0.3ST puro (PRADHAN et al., 2019), (CAO et al., 2016). Além disso, o grupo reportou uma excelente estabilidade térmica de tal composição, com valores de densidade de energia recuperável quase constante entre 30 °C e 100 °C (CAO et al., 2016). A Figura 12 sintetiza os resultados obtidos na histerese, e conseqüentemente nos resultados de armazenamento de energia, para cada estratégia partindo do (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>. A adição do BaTiO<sub>3</sub> altera a histerese da forma “quadrada” via diminuição do campo coercitivo, mas mantendo o comportamento ferroelétrico. A adição do SrTiO<sub>3</sub> diminui significativamente a polarização remanescente e o campo coercitivo, gerando uma histerese típica de um relaxor. Já a adição do MnO diminui para quase zero a polarização remanescente e o campo coercitivo, gerando uma histerese típica antiferroelétrica.

Figura 12 - Histerese das cerâmicas à base de BNT (a) BNT, (b) BNT-BT, (c) BNT-BT-ST e (d) BNT-BT-ST-Mn.



Fonte: CAO et al., 2016.

Shi et al. adicionaram 20% em mol de  $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.875}\text{Nb}_{0.1})\text{O}_3$  ao BNT-6BT com o objetivo de gerar vacâncias no sítio B para a obtenção de um comportamento relaxor (SHI; LIU; TIAN, 2018). A composição  $0.74\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3-0.2\text{SrTi}_{0.875}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$  apresentou uma de  $J_{rec} = 1.17 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta = 91 \%$  sob um campo elétrico de  $105 \text{ kV/cm}$ , devido ao seu caráter relaxor. Além disso, a dopagem exibiu boa estabilidade térmica, com uma variação menor do que 9% nos parâmetros de armazenamento de energia numa faixa de temperatura de  $30^\circ\text{C}$  a  $150^\circ\text{C}$ , e um comportamento livre de fadiga.

Em síntese, a estratégia de induzir vacâncias de oxigênio e no sítio B se mostraram positivas para a melhoria nas propriedades de armazenamento de energia nas cerâmicas de BNT-BT-ST com proporção de ST inferior a 50 % em mol. É válido salientar que a segunda estratégia aumentou significativamente a eficiência de armazenamento de energia, sugerindo que estudos utilizando outros dopantes com a mesma finalidade possam melhorar ainda mais tal característica.

- Composições com mais de 50% em mol de SrTiO<sub>3</sub>:

Wu et al. introduziram Sr(Zr<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.16</sub>)O<sub>3</sub>, ou SZN, ao BNT-6BT objetivando o rompimento do ordenamento ferroelétrico de longo alcance e induzindo nanoregiões polares, aspectos que induzem ao comportamento relaxor (WU et al., 2020). A introdução do SZN reduziu a polarização remanescente, manteve a de saturação e aumentou a rigidez de ruptura. O sistema (1-x)[0.94(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>)-0.06BaTiO<sub>3</sub>]-xSr(Zr<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.16</sub>)O<sub>3</sub> obteve a maximização da densidade de energia recuperável em x = 0.06 com  $J_{rec} = 1.56 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta = 71.1 \%$  sob um campo elétrico de 100 kV/cm. A densidade de energia recuperável e a eficiência variaram menos de 1.8 % e 1 % na faixa de frequência de 10 Hz a 100 Hz, e menos de 10 % e 30 % na faixa de temperatura de 25 °C a 180 °C. Indicando a independência da histerese sob diferentes frequências de carga-descarga e oportunidade de melhoria na estabilidade térmica.

#### 3.3.2.2.3 Síntese e conclusões – Metais alcalino-terrosos:

Melhorias podem ser obtidas via dopagem de Mn no BNT-BT-CZ. É válido ressaltar que esse sistema não é muito estudado, entretanto apresenta potencial para aplicações em armazenamento de energia. Seu valor de  $J_{rec}$  puro não é tão baixo quanto o do 0.7(BNT-6BT)-0.3ST, composto que apresentou uma melhoria de quase 180 % nessa propriedade após a adição de tal dopante.

Com relação ao sistema BNT-BT-ST, as composições com proporção de SrTiO<sub>3</sub> superiores a 50% se mostraram mais promissoras, atingindo altos valores de densidade de energia recuperável de 1.88 J/cm<sup>3</sup> para 0.5[0.94(Bi<sub>0.54</sub>Na<sub>0.46</sub>TiO<sub>3</sub>)-0.06BaTiO<sub>3</sub>]-0.5SrTiO<sub>3</sub>. Tais números podem ser aumentados via introdução de vacâncias de oxigênio e no sítio B, utilizando respectivamente o Mn e proporções não estequiométricas de Ti<sup>4+</sup> (SHI; LIU; TIAN, 2018), (CAO et al., 2016). Essas duas estratégias foram utilizadas em composições de teores inferiores a 50% de SrTiO<sub>3</sub>, promovendo melhorias significativas na densidade de energia recuperável e na eficiência. Outro ponto que merece atenção é a utilização de BNT com razão Bi/Na > 1, propicia melhores propriedades em armazenamento de energia, como discutido no Tópico 3.3.1. A Tabela 4 sintetiza os resultados mais promissores dentro deste grupo.

Tabela 4 - Ternário à base de titanato de estrôncio e impacto de dopagens na Jrec.

Bi/Na	Dopante	Composição	$J_{rec}$ (J/cm <sup>3</sup> )	$\eta$ (%)	E (kV/cm)	Referência
0.56/0.46	-	0.5(BNT-6BT)- 0.5SrTiO <sub>3</sub>	1.88	79	177 @ 10 Hz	WANG et al., 2018
0.5/0.5	-	0.7(BNT-6BT)- 0.3SrTiO <sub>3</sub>	0.38	76	61	PRADHAN et al., 2019
0.5/0.5	MnO	0.7(BNT-6BT)- 0.3SrTiO <sub>3</sub> -0.011Mn	1.06	79.1	95	CAO et al., 2016

Fonte: Elaboração própria.

### 3.3.2.3 Terras-raras:

As terras-raras são compostas por 17 elementos químicos, sendo eles: escândio (Sc), ítrio (Y), lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu) (FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019). Cientistas têm estudado o efeito da adição de tais componentes no sistema BNT-BT de diversas formas, dentre elas: dopagens no sítio A, dopagens no sítio B como íons complexos com outros metais, dopagens em ambos os sítios A e B como niobatos e tantalatos, seja na formação de sistemas ternários como o [(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>]<sub>(1-x)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (BNT-BT-LT). Cada estratégia será abordada abaixo com seus resultados e discussão dos motivos e conclusões.

#### 3.3.2.3.1 Sítio A:

Em 2018, Khatua et al. dopou cerâmicas BNT-6BT com érbio com o objetivo de reduzir a condutividade elétrica a temperatura ambiente, melhorar as propriedades ferroelétricas e conferir maior estabilidade térmica (KHATUA et al., 2018). A composição otimizada de 0.94(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.45</sub>Er<sub>0.05</sub>TiO<sub>3</sub>)-0.06BaTiO<sub>3</sub> apresentou uma  $J_{rec} = 0.17$  J/cm<sup>3</sup>,  $\eta = 41.5\%$  sob um campo elétrico de 55 kV/cm (1 Hz). O aumento da concentração de érbio gera uma quebra do ordenamento ferroelétrico, fazendo com que a evolução térmica desse sistema seja para um

estado cúbico-paraelétrico. Tal aspecto impacta no aumento da estabilidade térmica da densidade de energia e da eficiência (KHATUA et al., 2018). Entretanto, a baixa densidade de energia recuperável e de eficiência não estão adequados para aplicações em armazenamento de energia.

### 3.3.2.3.2 Íons complexos no sítio B:

Outra estratégia utilizada foi estudar o efeito da substituição do  $Ti^{4+}$  por íons complexos - termo cunhado por alguns cientistas - no sistema BNT-6BT, tendo em vista que eles perturbam os domínios ferroelétricos acarretando a formação de uma fase relaxora (ZHAO et al., 2016), (DOU et al., 2019), (PANG et al., 2019). A terminologia “íons complexos” é empregada aqui como a introdução de íons com diferentes valências disputando o mesmo sítio na estrutura perovskita, o sítio B no caso. Inicialmente os estudos não envolveram a utilização de terras-raras, mas em seguida houve a tendência em adicionar tais elementos. Os resultados mais promissores apresentaram uma densidade de energia recuperável na faixa dos  $0.7 \text{ J/cm}^3$  e eficiência em torno dos 60% sob um campo elétrico de 60 – 80 kV/cm.

Primeiramente, Zhao et al. reportaram em 2016 uma modesta  $J_{rec} = 0.7 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta = 60\%$  sob um campo elétrico de 70 kV/cm com a composição  $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}Ti_{0.96}0.04Al_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ , empregando os íons complexos  $(Al_{0.5}Nb_{0.5})^{4+}$  (ZHAO et al., 2016). Em seguida, Dou et al. e Pang et al. publicaram em 2019 seus estudos utilizando íons complexos de  $(Nd_{0.5}Ta_{0.5})^{4+}$  e  $(Lu_{0.5}Nb_{0.5})^{4+}$ , respectivamente, obtendo resultados similares ao de Zhao et al (DOU et al., 2019), (PANG et al., 2019). No primeiro estudo, os íons complexos inibiram o crescimento dos grãos diminuindo-os de  $2.53 \mu\text{m}$  para  $0.84 \mu\text{m}$ , e houve uma indução ao comportamento relaxor, o que impactou na diminuição do campo coercitivo e polarização remanescente (DOU et al., 2019). Entretanto, o desempenho desse sistema foi ainda inferior ao do estudo de Zhao et al., apresentando  $J_{rec} = 0.475 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta = 61.5\%$  sob um campo elétrico de 60 kV/cm para a composição otimizada com 3.5 %mol de  $(Nd_{0.5}Ta_{0.5})^{4+}$  (DOU et al., 2019), (ZHAO et al., 2016). Na segunda pesquisa, Pang e colaboradores obtiveram uma  $J_{rec} = 0.72 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta = 50\%$  sob um campo elétrico de 80 kV/cm com a composição com 3 %mol de  $(Lu_{0.5}Nb_{0.5})^{4+}$  (PANG et al., 2019).

Foi só em 2020 que Yan et al. apresentaram melhores resultados ao realizar a dopagem do BNT-6BT com o íon complexo  $(Y_{0.5}Ta_{0.5})^{4+}$  (YAN et al., 2020). Como esperado, o aumento da concentração de dopante quebrou o ordenamento ferroelétrico de longo alcance, aumentando o

grau relaxor da cerâmica. A composição otimizada de 3 % mol do íon complexo apresentou uma  $J_{rec} = 1.215 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta = 68.7\%$  sob um campo elétrico de 98 kV/cm. Além disso, o estudo de fadiga da cerâmica indicou que após  $10^5$  ciclos, sob um campo elétrico de 80 kV/cm (10 Hz), a  $J_{rec}$  diminui 3%, indicando a boa estabilidade em fadiga de suas propriedades de armazenamento de energia. Entretanto, é válido ressaltar que nesta caracterização, a densidade de energia recuperável cai para valores próximos a  $0.6 \text{ J/cm}^3$ .

A estratégia de dopagem no sítio B empregando íons complexos não apresenta resultados tão promissores, até o momento. Apesar do elevado valor de densidade de energia recuperável obtida com o íon  $(\text{Y}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})^{4+}$ , seu valor diminui significativamente nos ensaios que simulam sua aplicação prática (fadiga e estabilidade térmica). Um aspecto relevante de ser salientado é a falta de padronização na medição da  $J_{rec}$  e  $\eta$  o que torna difícil a comparação entre os desempenhos das cerâmicas.

#### 3.3.2.3.3 Dopagem nos sítios A e B:

Os estudos envolvendo dopagens nos sítios A e B nas cerâmicas à base de BNT-6BT trabalharam na faixa composicional em que a razão  $\text{Bi}/\text{Na} > 1$ . Esta razão já foi discutida no Tópico 3.3.1 como mais promissora para aplicações em armazenamento de energia, seja pela formação de uma fase antiferroelétrica, seja pela indução ao comportamento relaxor. Os resultados otimizados obtidos nessa categoria foram superiores a  $1.04 \text{ J/cm}^3$  sob campos elétricos entre 100 kV/cm e 125 kV/cm (LIU et al., 2016), (WANG et al., 2021). Além disso, resultados promissores em estabilidade térmica e de frequência de carga-descarga foram obtidos com  $J_{rec}$  de em torno de  $1.38 \text{ J/cm}^3$  sob 100 kV/cm de campo elétrico para dopagem com tantalato de samário (WANG et al., 2021).

Liu et al. trabalharam com a proposta de dopagem com óxidos de perovskita deficientes no sítio A:  $\text{Ln}_{1/3}\text{NbO}_3$  (Ln: La, Nd e Sm) (LIU et al., 2016). Segundo os autores, a ausência de estrutura de domínios nessas perovskitas podem melhorar o desempenho em fadiga das cerâmicas à base de BNT-BT. Além disso, a dopagem com elementos de terras-raras permite a obtenção de materiais com menores perdas dielétricas. Tanto a polarização remanescente quanto a de saturação diminuíram com o aumento da quantidade de dopantes. As melhores propriedades de armazenamento de energia se deu para a composição  $0.98[0.94(\text{Bi}_{0.54}\text{Na}_{0.46}\text{TiO}_3)-0.06\text{BaTiO}_3]-0.02\text{Ln}_{1/3}\text{NbO}_3$ . O samário conferiu a maior  $J_{rec} = 1.239 \text{ J/cm}^3$  a 100 kV/cm, os demais elementos

conferiram 1.145 J/cm<sup>3</sup> e 1.039 J/cm<sup>3</sup> para o neodímio e o lantânio, respectivamente (LIU et al., 2016).

Wang et al. doparam o sistema 0.94(Bi<sub>0.51</sub>Na<sub>0.47</sub>TiO<sub>3</sub>)-0.06BaTiO<sub>3</sub> com Sm<sub>1/3</sub>TaO<sub>3</sub> (WANG et al., 2021). Pesquisas anteriores indicaram que a substituição de Ti<sup>4+</sup> por Ta<sup>5+</sup> no BNT-6BT estabiliza a fase antiferroelétrica relaxora, assim denominada pelos autores (XU et al., 2016b). Xu et al. reportaram uma composição otimizada em (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>(Ti<sub>0.98</sub>Ta<sub>0.02</sub>)O<sub>3</sub> apresentando uma  $J_{rec} = 0.94$  J/cm<sup>3</sup>,  $\eta = 80\%$  sob um campo elétrico de 70 kV/cm em 60°C, mantendo a estabilidade de tais valores até 80°C (XU et al., 2016b). Os resultados de Wang et al. indicaram que a introdução do tantalato de samário reduziu o tamanho de grão, rompeu o ordenamento ferroelétrico de longo alcance e manteve a coexistência das fases tetragonal e romboédrica, aspectos que contribuíram para a melhoria das propriedades de armazenamento de energia (WANG et al., 2021). A composição otimizada de 0.95[0.94(Bi<sub>0.51</sub>Na<sub>0.47</sub>TiO<sub>3</sub>)-0.06BaTiO<sub>3</sub>]-0.05Sm<sub>1/3</sub>TaO<sub>3</sub> apresentou um  $J_{rec} = 1.59$  J/cm<sup>3</sup>,  $\eta = 84.2\%$  sob um campo elétrico de 125 kV/cm. Além disso, esse sistema apresentou estabilidade sob frequência de carga-descarga (10 Hz – 80 Hz), com o  $J_{rec}$  e  $\eta$  variando menos de 0.9%, e sob temperatura (25°C – 175°C), com variações inferiores a 11%. Esses ensaios de estabilidade sob frequência e temperatura foram realizados sob um campo elétrico de 100 kV/cm, apresentando valores de  $J_{rec}$  de em torno de 1.38 J/cm<sup>3</sup> em ambas as medidas.

As estratégias adotadas para melhorias nas propriedades de armazenamento de energia dentro do que foi discutido nos Tópicos 3.3.2.3.1 a 3.3.2.3.3 envolveram: dopagem utilizando íons complexos, introdução de óxidos de perovskita deficientes no sítio A e dopagem com tântalo. Os resultados obtidos nos valores de densidade de energia recuperável foram superiores a 1 J/cm<sup>3</sup>. É preciso destacar os excelentes resultados obtidos com a introdução de Sm<sub>1/3</sub>TaO<sub>3</sub> no BNT-6BT: elevados valores de densidade de energia recuperável (1.59 J/cm<sup>3</sup>), eficiência (84.2%), independência da histerese com a frequência do campo elétrico aplicado e estabilidade térmica. Nestas duas últimas caracterizações, o valor de  $J_{rec}$  se manteve elevado, 1.38 J/cm<sup>3</sup>, indicando o alto potencial de utilização desse sistema nas aplicações desejadas. O sucesso desse sistema se deve a diversos fatores combinados: razão Bi/Na > 1, introdução de vacâncias no sítio A – que melhoram a estabilidade em fadiga – e a dopagem com tântalo – que estabiliza a fase antiferroelétrica.



### 3.3.2.3.4 Sistema BNT-BT-LT:

Dentro desse sistema ternário diversos estudos foram feitos, desde o efeito da concentração de  $\text{La}^{3+}$  no sistema BNT-6BT quanto da adição de dopantes ao sistema BNT-BT-LT. Dentro da adição de dopantes ao sistema BNT-BT-LT houve tanto a introdução de íons simples quanto de íons complexos, e ainda mais, houve a adição de compostos conhecidamente antiferroelétricos como o  $\text{AgNbO}_3$ . Nos tópicos abaixo haverá a apresentação, síntese e discussão dos resultados obtidos.

#### 3.3.2.3.4.1 Estudo da razão BNT-6BT/La:

Cao, Wang e Li estudaram o efeito da dopagem de  $\text{La}^{3+}$  no seguinte sistema  $[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]_{(1-1.5x)}\text{La}_x\text{TiO}_3$  com  $x = 0, 0.02, 0.04$  e  $0.06$  e obtiveram um pequeno valor de densidade de energia recuperável (CAO; WANG; LI, 2017). Seus resultados indicaram que há uma redução do tamanho médio de grão e um aumento das propriedades antiferroelétricas com o aumento do teor de  $\text{La}^{3+}$ . Além disso houve uma diminuição da diferença ( $P_s - P_r$ ) indo de  $12.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  para  $6.55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  com o aumento do teor de lantânio de 0 a 0.06. O desempenho de armazenamento de energia da composição otimizada,  $[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]_{0.97}\text{La}_{0.02}\text{TiO}_3$ , foi de  $J_{rec} = 0.34 \text{ J}/\text{cm}^3$  sob um campo elétrico de  $36 \text{ kV}/\text{cm}$ .

Ligeiramente diferente de Cao, Wang e Li, Li et al. trabalharam com o sistema  $[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]_{(1-x)}\text{La}_x\text{TiO}_3$  (LI et al., 2017). Os resultados de DRX indicaram que a estrutura cristalina se transformou parcialmente da romboédrica para a tetragonal com o aumento da concentração de  $\text{La}^{3+}$ , além do ordenamento ferroelétrico de longo alcance ter sido quebrado. A composição antiferroelétrica otimizada de  $[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$  apresenta  $J_{rec} = 1.66 \text{ J}/\text{cm}^3$  sob um campo elétrico de  $105 \text{ kV}/\text{cm}$ . É válido salientar que a densidade de energia recuperável desse sistema varia de, aproximadamente,  $0.2 \text{ J}/\text{cm}^3$  até  $1.66 \text{ J}/\text{cm}^3$  com a variação do campo elétrico de  $40 \text{ kV}/\text{cm}$  a  $105 \text{ kV}/\text{cm}$ .

De maneira geral, as composições entre 2 % mol e 5 % mol de  $\text{La}^{3+}$  apresentaram melhores propriedades de armazenamento de energia. Como as caracterizações aconteceram em diferentes campos elétricos torna-se dificultosa a comparação de  $J_{rec}$  entre ambas as composições. Com base nas informações reportadas pelos dois artigos acima, a composição com 2 % mol apresentou uma densidade de energia recuperável superior à de 5 % mol em campos elétricos inferiores,  $0.34 \text{ J}/\text{cm}^3$  ( $36 \text{ kV}/\text{cm}$ ) versus  $0.2 \text{ J}/\text{cm}^3$  ( $40 \text{ kV}/\text{cm}$ ) respectivamente.

#### 3.3.2.3.4.2 Dopagens:

Em 2014, Wang et al. estudaram o efeito da substituição de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Zr}^{4+}$  em cerâmicas de  $[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]\text{La}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TiO}_3$  com  $x = 0, 0.02, 0.04$  e  $0.06$  (WANG et al., 2014). O aumento na concentração de  $\text{Zr}^{4+}$  diminuiu a polarização remanescente e aumentou a rigidez de ruptura até a composição otimizada  $[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]\text{La}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{TiO}_3$  em que a  $J_{rec} = 1.58 \text{ J/cm}^3$  sob um campo elétrico de  $83.4 \text{ kV/cm}$  ( $1 \text{ Hz}$ ). As caracterizações indicaram que o  $\text{Zr}^{4+}$  formou uma solução sólida de estrutura perovskita com tamanho de grão em torno de  $10 \mu\text{m}$  e que as amostras apresentaram comportamento do tipo relaxor.

Yang et al. trabalharam com dupla substituição de  $\text{Bi}^{3+}$  por  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  por  $\text{Nb}^{5+}$  estudando o seguinte sistema composicional  $[(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_{0.5}\text{Na}_{0.5}]_{0.94}\text{Ba}_{0.06}(\text{Ti}_{1-5y/4}\text{Nb}_y)\text{O}_3$  (YANG et al., 2019b). Estudos anteriores indicaram que o excesso de íons  $\text{La}^{3+}$  diminuiu a polarização remanescente sem impactar na de saturação, aumentou as propriedades antiferroelétricas, rompeu o ordenamento ferroelétrico de longo alcance e diminuiu o tamanho de grão (ZHENG et al., 2008), (CAO; WANG; LI, 2017), (LI et al., 2017). Além disso, a introdução de dopantes doadores, no caso o  $\text{Nb}^{5+}$ , pôde diminuir o tamanho de grão das cerâmicas, melhorando a rigidez de ruptura desses materiais. As substituições parciais de La e Nb diminuíram o tamanho de grão e aumentaram significativamente a rigidez de ruptura dielétrica das cerâmicas. Adicionalmente, houve uma redução significativa da polarização remanescente enquanto a de saturação se manteve elevada. A composição otimizada foi a  $[(\text{Bi}_{0.93}\text{La}_{0.07})_{0.5}\text{Na}_{0.5}]_{0.94}\text{Ba}_{0.06}(\text{Ti}_{0.975}\text{Nb}_{0.02})\text{O}_3$  ( $x/y: 0.07/0.02$ ), apresentando valores de  $J_{rec} = 1.83 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta = 70\%$  sob um campo elétrico de  $135 \text{ kV/cm}$ . Não foram realizados ensaio de fadiga, de estabilidade térmica e sob frequência, espera-se que a dopagem com nióbio contribua para estabilidade dos parâmetros de armazenamento de energia (HU et al., 2018), (WANG et al., 2019a).

Hu et al. estudou o efeito da substituição do  $\text{Ti}^{4+}$  pelo íon complexo  $(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})^{4+}$  partindo da composição  $[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{TiO}_3$  (HU et al., 2018). O aumento da concentração do  $(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})^{4+}$  diminuiu o tamanho de grão, afinou a histerese e aumentou a rigidez de ruptura das cerâmicas. A composição otimizada de  $[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{Ti}_{0.98}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.02}\text{O}_3$  apresentou uma  $J_{rec} = 1.47 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta = 85.6 \%$  sob um campo elétrico de  $105 \text{ kV/cm}$  ( $1 \text{ Hz}$ ), com tamanho médio de grão na faixa de  $0.84 \pm 0.19 \mu\text{m}$ . Sua rigidez de ruptura foi aumentada de  $78 \text{ kV/cm}$ , do  $[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{TiO}_3$ , para  $107 \text{ kV/cm}$  na dopagem otimizada. Além disso, essa composição apresentou excelente estabilidade térmica entre  $30^\circ\text{C}$  e  $120^\circ\text{C}$  – sob campo elétrico de  $80 \text{ kV/cm}$  – e durabilidade superior sob fadiga em que a  $J_{rec}$  variou menos de

5% após  $10^5$  ciclos – quando submetido a um campo elétrico de 70 kV/cm (10 Hz). O estudo não indicou os valores de  $J_{rec}$  sob os campos elétricos de 70 kV/cm e 80 kV/cm cujos ensaios de estabilidade térmica e de fadiga foram feitos.

Wang et al. trabalharam com a adição de  $\text{AgNbO}_3$ , um composto conhecidamente antiferroelétrico, e com a proporção  $\text{Bi/Na} > 1$ , já discutida Tópico 3.3.1 como promissora na melhoria das propriedades de armazenamento de energia, no sistema BNT-6BT com 2 %mol de lantânio (WANG et al., 2019a). Seus resultados indicaram uma grande elevação da rigidez de ruptura dielétrica, indo de 84.11 kV/cm – da composição  $0.98[0.94(\text{Bi}_{0.55}\text{Na}_{0.45}\text{TiO}_3)-0.06\text{BaTiO}_3]-0.02\text{LaTiO}_3$  – para 137.89 kV/cm – da composição otimizada  $0.99\{0.98[0.94(\text{Bi}_{0.55}\text{Na}_{0.45}\text{TiO}_3)-0.06\text{BaTiO}_3]-0.02\text{LaTiO}_3\}-0.01\text{AgNbO}_3$ . Além disso, essa dopagem quebrou o ordenamento ferroelétrico de longo alcance, ampliando o comportamento relaxor, o que favoreceu os excelentes valores de  $J_{rec} = 1.397 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta = 82.3\%$  sob um campo elétrico de 130 kV/cm para tal composição. Esse sistema também exibiu uma excelente estabilidade térmica ( $25^\circ\text{C} - 175^\circ\text{C}$ ) e sob frequência de carga-descarga (10 Hz – 80 Hz) com  $J_{rec}$  e  $\eta$  variando respectivamente menos de 9% e menos de 15% com a temperatura e menos de 3% e 4% com a frequência (WANG et al., 2019a). As caracterizações de estabilidade térmica e sob frequência de carga-descarga foram feitas sob o campo elétrico de 120 kV/cm, os valores de  $(J_{rec})_{\text{máx}}$  na caracterização de estabilidade térmica foi de  $1.185 \text{ J/cm}^3$  ( $75^\circ\text{C}$ ) e na de fadiga de carga-descarga foi de  $1.238 \text{ J/cm}^3$  (10 Hz).

Em síntese, as dopagens realizadas no sistema BNT-BT-LT apresentaram valores elevados de densidade de energia recuperável, com números superiores a  $1.397 \text{ J/cm}^3$  (BNT-BT-LT-0.01  $\text{AgNbO}_3$ ). A falta de exibição da eficiência, da frequência do campo elétrico aplicado na obtenção da  $(J_{rec})_{\text{máx}}$  para cada composição, e a heterogeneidade do campo elétrico aplicado na obtenção de tal valor prejudica as comparações. Entretanto, dentro do que foi exposto deve-se ressaltar o segundo maior valor de  $J_{rec}$  de  $1.58 \text{ J/cm}^3$  obtido sob um baixo campo elétrico de 83.4 kV/cm com a composição  $[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]\text{La}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{TiO}_3$ , todos os demais estudos empregaram campos superiores a 105 kV/cm (WANG et al., 2014), (YANG et al., 2019b), (HU et al., 2018), (WANG et al., 2019a). A maior densidade de energia recuperável foi obtida com  $[(\text{Bi}_{0.93}\text{La}_{0.07})_{0.5}\text{Na}_{0.5}]_{0.94}\text{Ba}_{0.06}(\text{Ti}_{0.975}\text{Nb}_{0.02})\text{O}_3$  que atingiu valores de  $1.83 \text{ J/cm}^3$  sob maior campo elétrico empregado dentro dos estudos apresentados: 135 kV/cm.

### 3.3.2.3.5 Síntese e conclusões – Terras raras:

Essa categoria apresentou valores promissores para aplicações em armazenamento de energia, com destaques para  $0.95[0.94(\text{Bi}_{0.51}\text{Na}_{0.47}\text{TiO}_3)-0.06\text{BaTiO}_3]-0.05\text{Sm}_{1/3}\text{TaO}_3$  e BNT-BT-LT. A primeira composição empregou estratégias como razão  $\text{Bi}/\text{Na} > 1$ , introdução de perovskita deficientes no sítio A – que melhoram a estabilidade em fadiga – e a dopagem com tântalo – que estabiliza a fase antiferroelétrica. Esse sistema atingiu elevados valores de densidade de energia recuperável ( $1.59 \text{ J/cm}^3$ ), eficiência (84.2%) – sob um campo de 125 kV/cm, de estabilidade sob diferentes frequências de carga-descarga e temperatura. Além disso, exibiu um elevado valor de  $J_{rec}$  ( $1.38 \text{ J/cm}^3$ ) nessas duas últimas caracterizações, indicando o alto potencial de utilização desse sistema nas aplicações desejadas. A Tabela 5 sintetiza os melhores resultados.

Tabela 5 - Ternários mais promissores com terras-raras.

Bi/Na	Dopante	Composição	$J_{rec}$ ( $\text{J/cm}^3$ )	$\eta$ (%)	E (kV/cm)	Referência
0.54/0.46	$\text{Sm}_{1/3}\text{NbO}_3$	0.98(BNT-6BT)- 0.02 $\text{Sm}_{1/3}\text{NbO}_3$	1.24	-	100	LIU et al., 2016
0.51/0.47	$\text{Sm}_{1/3}\text{TaO}_3$	0.95(BNT-6BT)- 0.05 $\text{Sm}_{1/3}\text{TaO}_3$	1.59	84.2	125	WANG et al., 2021

Fonte: Elaboração própria.

Com relação ao sistema ternário BNT-BT-LT, todos os estudos apresentaram excelentes valores de densidade de energia recuperável, superiores a  $1.387 \text{ J/cm}^3$ . A estratégia de dopar com  $\text{Nb}^{5+}$  conferiu uma elevada rigidez de ruptura nas cerâmicas de  $[(\text{Bi}_{0.93}\text{La}_{0.07})_{0.5}\text{Na}_{0.5}]_{0.94}\text{Ba}_{0.06}(\text{Ti}_{0.975}\text{Nb}_{0.02})\text{O}_3$  impactando no maior valor de densidade de energia recuperável do sistema,  $1.83 \text{ J/cm}^3$ , com  $\eta = 70\%$  sob um campo elétrico de 135 kV/cm. Outra composição válida de ser mencionada é a  $[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]\text{La}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{TiO}_3$  que exibiu a segunda maior densidade de energia recuperável,  $1.58 \text{ J/cm}^3$ , sob um baixo campo elétrico de 83.4 kV/cm. O aumento da rigidez de ruptura dielétrica deste material contribuirá para um significativo aumento na densidade de energia recuperável. Isso pode ser obtido via dopagens

com  $\text{Nb}^{5+}$  que diminui o tamanho de grão, via adição de ZnO, dentre outras estratégias (KUMARI; PRASAD; PRASAD, 2011), (CHOU et al., 2012), (HU et al., 2018), (WANG et al., 2019a). A Tabela 6 sintetiza tais resultados.

Tabela 6 - Resultados mais promissores relacionados ao sistema BNT-BT-LT.

Bi/ Na	Do- pante	Composição	$J_{rec}$ ( $\text{J}/\text{cm}^3$ )	$\eta$ (%)	E ( $\text{kV}/\text{cm}$ )	Refe- rência
0.46/ 0.5	$\text{Nb}^{5+}$	$[(\text{Bi}_{0.93}\text{La}_{0.07})_{0.5}\text{Na}_{0.5}]_{0.94}\text{Ba}_{0.06}(\text{Ti}_{0.975}\text{Nb}_{0.02})\text{O}_3$	1.83	70	135	YANG et al., 2019b
0.5/ 0.5	$\text{Zr}^{4+}$	$[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]\text{La}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{TiO}_3$	1.58	-	83.4	WANG et al., 2014

Fonte: Elaboração própria.

## 4 Conclusão:

Dos trabalhos revisados nessa monografia, as propriedades de armazenamento de energia de cerâmicas à base de BNT-6BT podem ser categorizados dentro de 3 grupos principais de dopantes: metais alcalinos, alcalino-terrosos e terras-raras. O sistema BNT-BT-NBN se mostrou o sistema mais promissor dentro do grupo dos metais alcalinos. A composição  $0.9[0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.06\text{BaTiO}_3]-0.1(\text{Na}_{0.73}\text{Bi}_{0.09}\text{NbO}_3)$  exibiu resultados superiores de densidade de energia recuperável ( $1.56 \text{ J}/\text{cm}^3$ ), eficiência (92.5%) – sob um campo de  $120 \text{ kV}/\text{cm}$  – de estabilidade térmica e de resistência a fadiga a coloca como referência dentro desse grupo. Quanto à categoria dos metais-alcalinos, o  $0.5[0.94(\text{Bi}_{0.54}\text{Na}_{0.46}\text{TiO}_3)-0.06\text{BaTiO}_3]-0.5\text{SrTiO}_3$  se destacou com valores de densidade de energia recuperável de  $1.88 \text{ J}/\text{cm}^3$ ,  $\eta = 79\%$  sob um campo elétrico de  $177 \text{ kV}/\text{cm}$  (10 Hz). E por fim, na classe das terras-raras, a composição  $0.95[0.94(\text{Bi}_{0.51}\text{Na}_{0.47}\text{TiO}_3)-0.06\text{BaTiO}_3]-0.05\text{Sm}_{1/3}\text{TaO}_3$  atingiu elevados valores de densidade de energia recuperável ( $1.59 \text{ J}/\text{cm}^3$ ), eficiência (84.2%) – sob um campo de  $125 \text{ kV}/\text{cm}$  – de estabilidade sob diferentes frequências de carga-descarga e temperatura. Além disso, exibiu um elevado valor de  $J_{rec}$  ( $1.38 \text{ J}/\text{cm}^3$ ) nessas duas últimas caracterizações, indicando o alto potencial de utilização desse sistema nas aplicações desejadas.

As estratégias empregadas que efetivamente contribuíram para a melhoria nos parâmetros de armazenamento de energia (densidade de energia recuperável, eficiência, estabilidade térmica, sob fadiga e sob diferentes frequências de carga-descarga) foram: introdução de vacâncias no sítio A, B, vacâncias de oxigênio, indução ao comportamento relaxor e ao antiferroelétrico e redução do tamanho de grão. Isso foi obtido das mais diversas formas: dopagem com ZnO, MnO<sub>2</sub>, Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup>, Zr<sup>4+</sup> íons complexos, óxidos de perovskita deficientes no sítio A e composições com razão Bi/Na >1. Desta maneira, estudos futuros envolvendo a utilização desses aspectos composicionais, se mostram altamente favoráveis para a obtenção de corpos cerâmicos de BNT-BT com excelentes valores de densidade de energia recuperável, eficiência, estabilidade térmica, sob fadiga e sob diferentes frequências de carga-descarga.

Dentre as dificuldades encontradas em nossa revisão bibliográfica para comparações entre os sistemas cerâmicos constam:

- A falta de padronização do campo elétrico e de sua frequência para a obtenção da densidade de energia recuperável máxima ( $J_{rec}$ ) – aspectos que influenciam bastante no valor obtido, de maneira geral, quanto maior o campo elétrico, e quanto menor for a frequência, maiores serão os valores obtidos dessa propriedade;
- A exposição incompleta dos parâmetros de armazenamento de energia que seria contornada com a apresentação concomitante de: densidade de energia recuperável, eficiência, campo elétrico aplicado, frequência do campo elétrico aplicado e temperatura da caracterização;
- Ensaio de fadiga, de estabilidade térmica e dependência da histerese com diferentes frequências de carga-descarga empregando campos elétricos inferiores ao utilizado na obtenção da densidade de energia recuperável máxima reportada, questão que impacta bastante na densidade de energia recuperável obtida nas simulações em aplicações práticas.

Assim, com base nas estratégias apresentadas e nas dificuldades expostas para comparações de desempenho entre os sistemas cerâmicos, espera-se que o presente trabalho contribua significativamente para pesquisas na área. Dessa forma, a obtenção e a contraposição entre os materiais obtidos serão mais sistemáticas e racionais, acelerando o desenvolvimento de dispositivos livres de chumbo para aplicações em armazenamento de energia.

## 5 Referências:

- (IEA). **Key World Energy Statistics**Key World Energy Statistics. [s.l: s.n.].
- ABEBE, G. et al. Microstructural, structural, dielectric, piezoelectric and energy storage properties of 0.2 wt% MnO<sub>2</sub> doped (0.94-x)Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-0.06BaTiO<sub>3</sub>-xK(0.5)Na(0.5)NbO<sub>3</sub> ceramics (0 ≤ x ≤ 0.08). **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 1935, p. 1–18, 2020.
- AHN, C. W. et al. A brief review on relaxor ferroelectrics and selected issues in lead-free relaxors. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 68, n. 12, p. 1481–1494, 2016.
- AL-ALLAK, H. M. et al. The effect of Mn on the positive temperature coefficient of resistance characteristics of donor doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 63, p. 4530–4535, 1988.
- AYRES, R. U. et al. The underestimated contribution of energy to economic growth. **Structural Change and Economic Dynamics**, v. 27, p. 79–88, 2013.
- BATISTA, G. C. DA S.; LENTE, M. H. Sintering and characterization of dielectric and thermal mechanical properties of (Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> ceramics. **Ferroelectrics**, v. 534, n. 1, p. 29–41, 2018.
- BP Statistical Review of World Energy**. . [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://bp.com/statisticalreview>>.
- CAI, Z. et al. Grain-size-dependent dielectric properties in nanograin ferroelectrics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, n. 12, p. 5487–5496, 2018.
- CAO, J.; WANG, Y.; LI, Z. Effect of La doping on the electrical behaviors of BNT-BT based ceramics. **Ferroelectrics**, v. 520, n. 1, p. 224–230, 2017.
- CAO, W. et al. Defect dipole induced large recoverable strain and high energy-storage density in lead-free Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-based systems. **Applied Physics Letters**, v. 202902, n. May 2016, p. 1–6, 2016.
- CERNEA, M. et al. Sol-gel synthesis and characterization of BaTiO<sub>3</sub>-doped (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> piezoelectric ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 490, n. 1–2, p. 690–694, 2010.
- CHANDRASEKHAR, M.; KUMAR, P. Synthesis and characterizations of BNT-BT-KNN ceramics for energy storage applications. **Phase Transitions**, v. 89, n. 9, p. 944–957, 2016.
- CHEN, H. et al. Progress in electrical energy storage system: A critical review. **Progress in**

**Natural Science**, v. 19, n. 3, p. 291–312, 2009.

CHEN, X. et al. Transition towards higher penetration of renewables: an overview of interlinked technical, environmental and socio-economic challenges. **Journal of Modern Power Systems and Clean Energy**, v. 7, n. 1, p. 1–8, 2019.

CHOU, C. et al. Preparation and characterization of the bismuth sodium titanate ( $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ) ceramic topped with ZnO. **Advanced Powder Technology**, v. 23, n. 3, p. 358–365, 2012.

DINCER, I. Renewable energy and sustainable development: A crucial review. **Renewable & sustainable energy reviews**, v. 4, n. 2, p. 157–175, 2000.

DOU, R. et al. The Modification of  $(\text{Nd}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})^{4+}$  Complex-Ions on Structure and Electrical Properties of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  Ceramics. **Materials Research**, v. 22, n. 2, p. 1–9, 2019.

FENG, Q. et al. Formation mechanism, dielectric properties, and energy-storage density in LiNbO<sub>3</sub>-doped  $\text{Na}_{(0.47)}\text{Bi}_{(0.47)}\text{Ba}_{(0.06)}\text{TiO}_3$  ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 16, p. 13368–13375, 2020.

FILHO, P. C. DE S.; GALAÇO, A. R. B. S.; SERRA, O. A. Terras raras: Tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1208–1224, 2019.

GAO, F. et al. Energy-Storage Properties of  $0.89\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3\text{-}0.05\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  Lead-Free Anti-ferroelectric Ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v. 94, n. 12, p. 4382–4386, 2011.

GUO, Y. et al. Electromechanical and electrical properties of BNT-xMn ceramics with high remnant polarization. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 610, p. 189–195, 2014.

HAERTLING, G. H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. **Journal of American Ceramic Society**, v. 82, n. 4, p. 797–818, 1999.

HAJRA, S. et al. Fabrication, dielectric and electrical characteristics of BNT-6BT ceramics. **Processing and Application of Ceramics**, v. 13, n. 1, p. 24–31, 2019.

HALL, P. J.; BAIN, E. J. Energy-storage technologies and electricity generation. **Energy Policy**, v. 36, n. 12, p. 4352–4355, 2008.

HAO, X. A review on the dielectric materials for high energy-storage application. **Journal of Advanced Dielectrics**, v. 03, n. 01, p. 1330001, 2013.

HU, B. et al. High energy storage performance of  $[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{(0.94)}\text{Ba}\text{-}0.06]_{(0.97)}\text{La}_{0.03}\text{Ti}_{1\text{-}}$



- $x(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x\text{O}_3$  ceramics with enhanced dielectric breakdown strength. **Ceramics International**, v. 44, n. 13, p. 15160–15166, 2018.
- JING, R. YI et al. Synthesis, microstructure, and electrical behavior of  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  piezoelectric ceramics via a citric acid sol–gel method. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 1, p. 274–284, 2018.
- KHATUA, D. K. et al. Enhanced thermal stability of dielectric, energy storage, and discharge efficiency in a structurally frustrated piezoelectric system: Erbium modified  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ . **Journal of Applied Physics**, v. 124, n. 104101, p. 1–11, 2018.
- KIM, B. et al. Synthesis of Perovskite  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  Powder by Emulsion Method. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 107, n. 2, p. 3–6, 1999.
- KUMAR, A.; RAJU, K. C. J.; JAMES, A. R. Micro-structural, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of mechanically processed  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.60}\text{Ti}_{0.40})\text{O}_3$  ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 16, p. 13483–13494, 2018.
- KUMARI, K.; PRASAD, A.; PRASAD, K. Structural and Dielectric Properties of ZnO Added BNT ceramics. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 27, n. 3, p. 213–217, 2011.
- LEE, K. et al. Electric-Field-Induced Phase Transformation and Frequency-Dependent Behavior of Bismuth Sodium Titanate–Barium Titanate. **Materials**, v. 13, n. 1054, p. 1–14, 2020.
- LEE, S. Y. et al. Effect of Mn substitution on ferroelectric and leakage current characteristics of lead-free  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Mn}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$  thin film. **Current Applied Physics**, v. 11, n. 3, p. S266–S269, 2011.
- LI, F. et al. Huge strain and energy storage density of A-site  $\text{La}^{3+}$  donor doped  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  ceramics. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 106–110, 2017.
- LI, Q. et al. Tailoring antiferroelectricity with high energy-storage properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 10, p. 10810–10815, 2016a.
- LI, Q. et al. Enhanced energy-storage performance and dielectric characterization of  $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$  modified by  $\text{CaZrO}_3$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 663, p. 701–707, 2016b.
- LIU, X. et al. Microstructures, electrical behavior and energy-storage properties of  $\text{Ba}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{Bi}_{0.47}\text{TiO}_3\text{-Ln}(1/3)\text{NbO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) ceramics. **Materials Chemistry**

**and Physics**, v. 181, p. 444–451, 2016.

LIU, Z. et al. Antiferroelectrics for Energy Storage Applications: a Review. **Advanced Materials Technologies**, v. 1800111, n. 3, p. 1–21, 2018.

LUZ, T.; MOURA, P. 100% Renewable energy planning with complementarity and flexibility based on a multi-objective assessment. **Applied Energy**, v. 255, n. September, p. 113819, 2019.

MA, C.; TAN, X. Phase diagram of unpoled lead-free  $(1 - x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$  ceramics. **Solid State Communications**, v. 150, p. 1497–1500, 2010.

MCQUADE, R. R.; DOLGOS, M. R. A review of the structure-property relationships in lead-free piezoelectric  $(1-x)\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5\text{TiO}_3 - (x)\text{BaTiO}_3$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 242, p. 140–147, 2016.

PANDA, P. K.; SAHOO, B. PZT to lead free piezo ceramics: A review. **Ferroelectrics**, v. 474, n. 1, p. 128–143, 2015.

PANG, S. et al. Low electric field-induced strain and large improvement in energy density of  $(\text{Lu}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{4+}$  complex-ions doped BNT-BT ceramics. **Applied Physics A**, v. 125, n. 2, p. 1–12, 2019.

PEDDIGARI, M. et al. Linear and nonlinear dielectric ceramics for high-power energy storage capacitor applications. **Journal of the Korean Ceramic Society**, v. 56, n. 1, p. 1–23, 2019.

POOKMANEE, P. et al. Effect of sintering temperature on microstructure of hydrothermally prepared bismuth sodium titanate ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 2, p. 517–520, 2004.

PRADHAN, L. K. et al. Role of tricritical triple point type morphotropic phase boundary (multiple crystalline phases) on energy storage density in  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  based solid solution. **Materials Research Express**, v. 6, n. 095521, p. 0–15, 2019.

QU, N.; DU, H.; HAO, X. A new strategy to realize high comprehensive energy storage properties in lead-free bulk ceramics. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, n. 26, p. 7993–8002, 2019.

RAO, K. S. et al. Effect of  $\text{Ba}^{2+}$  in BNT ceramics on dielectric and conductivity properties. **Natural Science**, v. 2, n. 4, p. 357–367, 2010.

SANTOS, I. A. et al. Hot-Pressed Transparent PLZT Ceramics from Low Cost Chemical Processing. **Materials Research**, v. 4, n. 4, p. 291–295, 2001.

SAYYAD, S.; ACHARYA, S. Low temperature synthesis of complex solid solution (1-

x)Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-xBaTiO<sub>3</sub> system: BT induced structural and dielectric anomalies in NBT. **Ferroelectrics**, v. 537, n. 1, p. 112–132, 2018.

SHI, J.; LIU, X.; TIAN, W. High energy-storage properties of Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>-SrTi<sub>0.875</sub>Nb<sub>0.103</sub> lead-free relaxor ferroelectrics. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 34, p. 2371–2374, 2018.

SILVA, A. L. G. R. DA. **Eletricidade, Crescimento Económico e Desenvolvimento: uma contribuição para o estudo do caso de Moçambique**. [s.l: s.n.].

SUCHANEK, W. L.; RIMAN, R. E. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 45, p. 184–193, 2006.

SUN, Z. et al. Progress, Outlook, and Challenges in Lead-Free Energy-Storage Ferroelectrics. **Advanced Electronic Materials**, v. 6, n. 1, p. 1–34, 2020.

TAKENAKA, T.; MARUYAMA, K.; SAKATA, K. Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 30, n. 9B, p. 2236–2239, 1991.

WANG, C. et al. Dielectric and ferroelectric properties of SrTiO<sub>3</sub>-Bi<sub>0.54</sub>Na<sub>0.46</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> lead-free ceramics for high energy storage applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 749, p. 605–611, 2018.

WANG, H. et al. An effective approach to achieve high energy storage density and efficiency in BNT-based ceramics by doping AgNbO<sub>3</sub>. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 1, p. 17864–17873, 2019a.

WANG, H. et al. Achieving high energy-storage properties in Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-based lead-free ceramics under low electric fields. **Ceramics International**, v. 47, n. 1, p. 1344–1352, 2021.

WANG, J. et al. Enhanced energy-storage performance and temperature-stable dielectric properties of (1-x)(0.94Na(0.5)Bi(0.5)TiO(3))-0.06BaTiO(3))-xNa(0.73)Bi(0.09)NbO(3) ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 3, p. 2479–2488, 2019b.

WANG, Y. et al. High energy-storage properties of [(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)(0.94) Ba-0.06] La((1-x)) ZrxTiO<sub>3</sub> lead-free anti-ferroelectric ceramics. **Ceramics International**, v. 40, n. 3, p. 4323–4326, 2014.

**World Energy Outlook 2019 – Analysis - IEA**. Disponível em:

<<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>>. Acesso em: 9 jun. 2020.

- WU, K. et al. Improved energy storage properties of Sr(Zr<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.16</sub>)O<sub>3</sub>-doped Bi<sub>0.47</sub>Na<sub>0.47</sub>Ba<sub>0.06</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics with excellent temperature/frequency stability. **Ceramics International**, v. 46, n. 9, p. 13159–13169, 2020.
- XIANG, P.-H.; TAKEDA, H.; SHIOSAKI, T. Characterization of manganese-doped positive BNT-BT temperature coefficient of resistivity ceramics using impedance spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 064102, n. 103, p. 1–6, 2009.
- XU, Q. et al. Enhanced energy storage properties of NaNbO<sub>3</sub> modified Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> based ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, p. 545–553, 2015.
- XU, Q. et al. Dielectric behavior and impedance spectroscopy in lead-free BNT-BT-NBN perovskite ceramics for energy storage. **Ceramics International**, v. 42, p. 9728–9736, 2016a.
- XU, Y. et al. Antiferroelectricity in tantalum doped (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>TiO<sub>3</sub> lead-free ceramics. **Ceramics International**, v. 42, p. 4313–4322, 2016b.
- YAN, B. et al. Giant electro-strain and enhanced energy storage performance of (Y<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>)<sub>4+</sub> co-doped 0.94(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-0.06BaTiO<sub>3</sub> lead-free ceramics. **Ceramics International**, v. 46, n. 1, p. 281–288, 2020.
- YANG, L. et al. Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications. **Progress in Materials Science**, v. 102, n. December 2018, p. 72–108, 2019a.
- YANG, Y. et al. High energy storage density and discharging efficiency in La<sup>3+</sup>/Nb<sup>5+</sup>-co-substituted (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)(<sub>0.94</sub>)Ba<sub>0.06</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 10, p. 3051–3056, 2019b.
- YANG, Z. et al. Grain size engineered lead-free ceramics with both large energy storage density and ultrahigh mechanical properties. **Nano Energy**, v. 58, n. September 2018, p. 768–777, 2019c.
- YAO, F.; YUAN, Q.; WANG, H. Multiscale structural engineering of dielectric ceramics for energy storage applications: from bulk to thin films. **The Royal Society of Chemistry - Nanoscale**, p. 17165–17184, 2020.
- YAO, Y. et al. Enhanced dielectric and energy-storage properties in ZnO-doped. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 5961–5966, 2018.
- YIN, J. et al. Ultrahigh energy-storage potential under low electric field in bismuth sodium titanate-based perovskite ferroelectrics. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 21, p. 9823–9832, 2018.

- YUAN, C. et al. Microstructures and energy storage properties of Mn-doped  $0.97\text{Bi}(0.47)\text{Na}(0.47)\text{Ba}(0.06)\text{TiO}_3-0.03\text{K}(0.5)\text{Na}(0.5)\text{NbO}_3$  lead-free antiferroelectric ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 11, p. 8793–8797, 2015.
- ZHANG, H. et al. Review on the development of lead-free ferroelectric energy-storage ceramics and multilayer capacitors. **Journal of Materials Chemistry C**, 2020.
- ZHANG, J. et al. Composition-sensitive electrical properties of charge nonstoichiometric  $0.94\text{Bi}(0.5+x)\text{Na}(0.5-x)\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$  ceramics. **Journal of Advanced Dielectrics**, v. 9, n. 5, p. 1–7, 2019a.
- ZHANG, Y. et al. High energy storage density of tetragonal PBLZST antiferroelectric ceramics with enhanced dielectric breakdown strength. **Ceramics International**, v. 46, n. 3, p. 3921–3926, 2019b.
- ZHAO, Y. et al. High energy storage properties and dielectric behavior of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(0.94)\text{Ba}_{0.06}\text{Ti}_{1-x}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x\text{O}_3$  lead-free ferroelectric ceramics. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 2221–2226, 2016.
- ZHENG, Q. et al. Piezoelectric and ferroelectric properties of  $(\text{Bi}_{0.94-x}\text{La}_x\text{Na}_{0.94})_{0.5}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  lead-free ceramics. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, n. 125411, p. 1–6, 2008.
- ZHU, M. et al. Microstructure and electrical properties of MnO-doped BNT-8BT lead free piezoceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v. 90, n. 1, p. 120–124, 2007.
- ZOU, K. et al. Recent advances in lead-free dielectric materials for energy storage. **Materials Research Bulletin**, v. 113, p. 190–201, 2019.