



III Encontro de Iniciação Científica e Tecnológica
III EnICT
ISSN: 2526-6772
IFSP – Câmpus Araraquara
19 e 20 de Setembro de 2018



CORRELAÇÃO ESTRUTURA-PROPRIEDADE: UMA ABORDAGEM COMPUTACIONAL À PEROVSKITA

SUELLEN MATIAS FERREIRA¹, NÉLIO HENRIQUE NICOLETI²

¹ Graduanda em Bacharelado em Engenharia Mecânica, Bolsista PIBIFSP, IFSP Campus Piracicaba, matias.f.suellen@gmail.com.

² Prof. Dr. Nélio Henrique Nicoleti, IFSP Campus Piracicaba, nelio.nicoleti@ifsp.edu.br.

Área de conhecimento (Tabela CNPq): Física – 1.05.00.00-6

RESUMO: Devido ao rápido crescimento no consumo de combustíveis fósseis em escala mundial e as limitações nas reservas destes criou-se uma demanda por uma matriz energética menos poluente e preferencialmente renovável. Nesse contexto, as Células à Combustível de Óxido Sólido (CCOS) possuem elevado potencial para a geração de energia elétrica com baixo impacto ambiental. Apesar de seu potencial, o uso de CCOS é limitado pela necessidade da geração de um eletrólito sólido que possua as características elétricas adequadas a este tipo de aplicação. Assim, aplicou-se a teoria do funcional da densidade (DFT) para modelar a estrutura da rede cristalina do óxido tipo *perovskita*: Cerato de bário ($BaCeO_3$). Cerâmica utilizada como eletrólito em CCOS, a fim de analisar a relação entre a estrutura do material com as características de interesse. A metodologia empregada forneceu indicações dos parâmetros estruturais e eletrônicos do material, fornecendo indicações sobre os níveis energéticos e a contribuição de cada elemento na estrutura eletrônica.

PALAVRAS-CHAVE: Estrutura eletrônica; *Perovskita*; Teoria do Funcional da Densidade.

INTRODUÇÃO

No último século notou-se o maior e mais rápido avanço tecnológico da história da humanidade, porém, esta evolução veio acompanhada de agressões consideráveis ao meio ambiente, decorrentes de um desenvolvimento que não levou em consideração os impactos ambientais e a finitude dos recursos naturais (SOARES; NAVARRO; FERREIRA, 2009).

A exemplo disso aparecem os combustíveis fósseis que por muito tempo foram utilizados como fonte primária de geração de energia e hoje causam diversos problemas de caráter ambiental ocasionados pelas formas de uso e extração, além das dificuldades de caráter econômico envolvendo a diminuição considerável de suas reservas naturais (AMADO *et al.*, 2007).

Uma possibilidade ao uso dos combustíveis fósseis são as CCOS, que se mostram como uma alternativa sustentável e de alta capacidade de geração de energia. Entretanto, apesar de seu potencial o uso de CCOS é impossibilitado pela necessidade de desenvolvimento de um eletrólito sólido com características elétricas desejáveis a um bom rendimento energético.

Contudo, o desenvolvimento de cerâmicas com propriedades adequadas a este tipo de aplicação depende, principalmente, de parâmetros estruturais, tais como vacâncias de cátions ou ânions, que afetam a rede cristalina e são diretamente responsáveis pela condução protônica ou iônica do material em discussão. Desta forma o conhecimento detalhado das distorções estruturais é essencial para que sejam obtidos dispositivos eficientes (DE FLORIO *et al.*, 2004).

Assim, a compreensão dos fatores que estabelecem a relação estrutura-propriedade pode possibilitar o desenvolvimento de novos materiais ou o aperfeiçoamento dos existentes. Neste estudo, aplicando-se a DFT, analisaram-se os parâmetros estruturais e eletrônicos da *perovskita* $BaCeO_3$, cerâmica utilizada como eletrólito sólido em CCOS.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Teoria do Funcional de Densidade

É uma metodologia de estudos que possui como principal diferencial a utilização da densidade eletrônica como variável de base ao invés da própria função de onda (SILVA, 2009). O maior diferencial da DFT é a combinação de simplicidade a uma precisão notável (MARQUES; BOTTI, 2006), utilizada para estudar a estrutura eletrônica (principalmente o estado fundamental) de átomos, moléculas e sólidos. Possibilita determinar as propriedades de sistemas com muitos elétrons utilizando funcionais, que descrevem a densidade eletrônica.

Quantum Espresso e XcrysDen

O *software Quantum Espresso* é um conjunto integrado de códigos de computador de plataforma *Open-Source*, capaz de realizar cálculos de estrutura eletrônica e modelagem de materiais em nanoescala. Seus cálculos podem ser baseados na DFT, aplicando ondas planas e pseudopotenciais, para descrição dos mais variados sistemas. Suas funções vão desde o cálculo do estado fundamental até a otimização da estrutura (GIANNOZZI, 2009). O *software XcrysDen* é um programa de visualização de estruturas cristalinas e moleculares, isosuperfícies e contornos, que podem ser sobrepostos em estruturas cristalinas e interativamente rotacionados e manipulados (KOKALJ, 2003).

Os *softwares* foram utilizados respectivamente para realização dos cálculos PWscf e para geração da informação visual das estruturas.

METODOLOGIA

Neste estudo aplicaram-se cálculos de primeiros princípios realizados com o *software Quantum Espresso*, baseados na teoria do funcional da densidade com o uso de ondas planas como funções de base e pseudopotenciais do tipo *Ultrasoft* (USPP) com correções relativísticas, empregando a metodologia de Monkhorst-Pack (MP) com $6 \times 6 \times 6$ para descrever os *k-points*. Utilizando funcionais de troca e correlação do tipo PBE (com parametrização de Perdew, Burke e Erzenhof), para a determinação da estrutura da rede cristalina e eletrônica da *perovskita BaCeO₃* em fase cúbica.

Os cálculos realizados buscaram encontrar a melhor conformação (estado de menor energia), baseando-se na comparação dos resultados com dados experimentais previamente estabelecidos. No processo de obtenção do estado de menor energia foram geradas 891 estruturas através da permuta de diferentes pseudopotenciais (descritores) de cada elemento constituinte da célula. Após testes de convergência, a energia de corte das ondas planas foi fixada em 100 Ry, enquanto que para o corte da densidade de carga foi fixado em 400 Ry. Para o modelo estudado o critério de convergência para o processo de auto-consistência foi de 1×10^{-6} Ry e para as forças interatômicas foi de 1×10^{-3} Ry.Bohr⁻¹.

Após a otimização das estruturas, utilizou-se do modelo com parâmetro de rede mais próximo àquele obtido em dados experimentais. Em sequência, foram determinadas as estruturas de bandas (SB), para descrição dos níveis de energia e a densidade de estados (DOS), estabelecendo o papel de cada elemento dentro do material.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1. mostra a estrutura atômica do *BaCeO₃* já otimizada através do cálculo de relaxamento da estrutura.

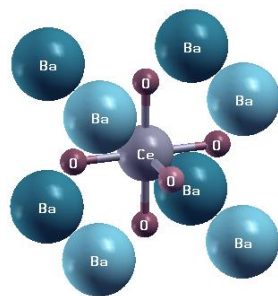


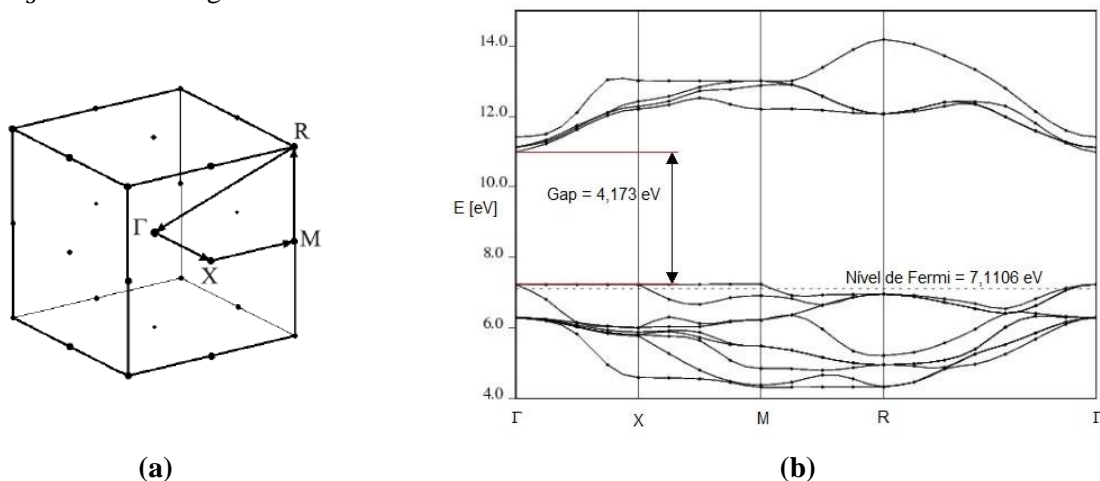
FIGURA 1. Estrutura do BaCeO₃
Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

A tabela 1 demonstra a relação de combinação de pseudopotenciais utilizadas.

TABELA 1. Combinação de Pseudopotenciais.
Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

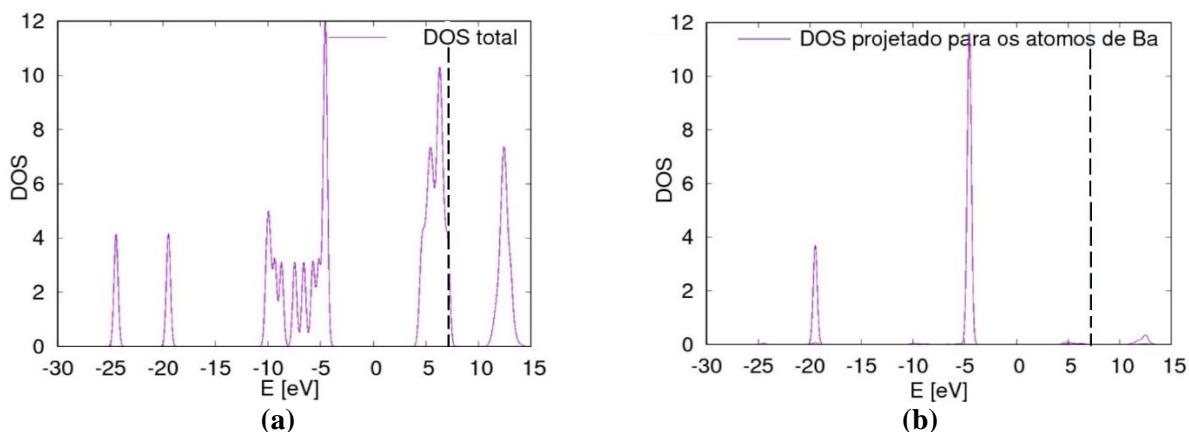
Bário	Cério	Oxigênio
Ba.pbe-spn-rrkjus_psl.1.0.0.UPF	Ce.pbe-spdn-rrkjus_psl.1.0.0.UPF	O.pbe-rrkjus_psl.0.1.UPF

A figura 2a demonstra a zona de Brillouin selecionada para a obtenção da estrutura de bandas da célula do $BaCeO_3$ ilustrada na figura 2b.



(a) descrição dos pontos da zona de Brillouin; **(b)** estrutura de bandas.
Fonte: (a) Lázaro et al., 2005; (b) Elaborada pelo autor, 2018.

Através da análise gráfica observa-se o “gap”, diferença entre as energias da banda de condução (BC) e banda de valência (BV), figura 2b. As figuras 3a, 3b, 3c e 3d ilustram a densidade dos estados da célula unitária, projetada sobre os átomos de Ba, Ce e O, respectivamente. Nota-se a maior contribuição para a BV deve-se aos três átomos, enquanto que para a BC são os de Ce que possuem participação mais expressiva. As linhas tracejadas representam a energia de Fermi (7,1106 eV).



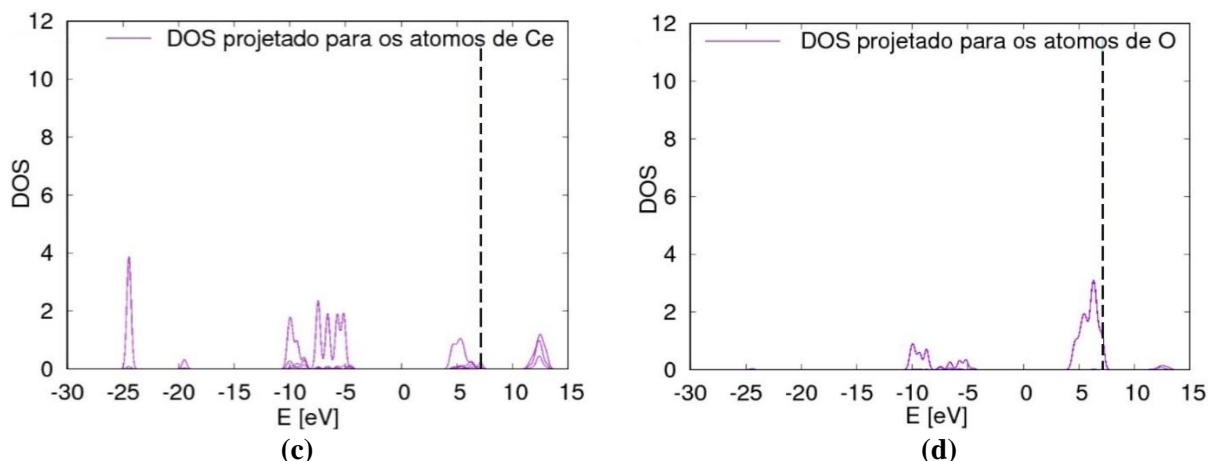


FIGURA 3. Densidade dos Estados para a célula unitária do $BaCeO_3$. (a) DOS total; DOS projetada para os átomos de (b) Ba; (c) Ce; (d) O.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

CONCLUSÕES

A análise da estrutura de bandas da célula unitária permite observar que os átomos que mais contribuem na BV são os de oxigênio, enquanto que para a BC, a maior contribuição é atribuída aos átomos de cério. Nota-se o potencial de condução do material em seu estado puro, ou seja, sem a introdução de defeitos na rede cristalina. Sabendo-se que o potencial de agitação dos elétrons aumenta com a temperatura, conseqüentemente a transferência de elétrons entre a BV e a BC aumentará. Assim a influência da temperatura é um fator que deverá ser considerado em modelagens e simulações futuras.

REFERÊNCIAS

- AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIRO, M. E. Pilhas a Combustível de Óxido Sólido: Materiais, Componentes e Configurações. *Química Nova*, [s.l.], v. 30, n. 1, p. 189-197, 2007.
- DE FLORIO, D. Z., FONSECA, F. C., MUCCILLO, E. N. S., MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. *Cerâmica*, v. 50, n. 316, p. 275-290, 2004.
- GIANNOZZI, P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal Of Physics: Condensed Matter*, [s.l.], v. 21, n. 39, p.39-94, 1 set. 2009.
- KOKALJ, A.. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Computational Materials Science*, [s.l.], v. 28, n. 2, p.155-168, out. 2003.
- LÁZARO, S. R.; LONGO, E.; BELTRAN, A.; SAMBRANO, J. R.. Propriedades Eletrônicas e Estruturais do $PbToO_3$: Teoria do Funcional de Densidade Aplicada a Modelos Periódicos. *Química Nova*, São Paulo, v. 28, n. 1, p.10-18, 23 nov. 2004.
- MARQUES, M. A. L.; BOTTI, S.. O que é e para que serve a Teoria dos Funcionais da Densidade. *Gazeta de física*, v. 29, n. 4, p. 10-15, 2006.
- SILVA, A.R.. *Teoria do Funcional da Densidade exata para o modelo de Hubbard de dois sítios*. 2009. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro, 2009.
- SOARES, B. E.C.; NAVARRO, M. A.; FERREIRA, A. P. Desenvolvimento sustentado e consciência ambiental: natureza, sociedade e racionalidade. *Ciências & Cognição*, [S.l.], v. 2, mar. 2009. ISSN 1806-5821.