O EFEITO DO TERMO DE TROCA E CORRELAÇÃO NO ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E VIBRACIONAIS DO $KNbO_3$

Gabriel Marcos de Morais Nascimento[1], Renan Augusto Pontes Ribeiro[1]

[1] Laboratório de Química Teórica e Modelagem Computacional, Universidade do Estado de Minas Gerais, Av. Paraná, 3001, 35501-170, Jardim Belvedere, Divinópolis, Brasil (gabrielnascimento38@gmail.com)

Resumo: No presente estudo, as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais dos polimorfos de $KNbO_3$ foram investigadas através de simulações computacionais para selecionar a melhor metodologia para representar tais propriedades. O menor erro médio foi apresentado pelo funcional PBE0 (2,80%), seguido pelo B1WC com (3,22%) e pelo B3LYP (4,28%). Concluímos que o PBE0 foi o funcional que alcançou o melhor desempenho, sendo recomendado para futuras modelagens com esse material.

Palavras-chave: $KNbO_3$; DFT; Simulações Computacionais; PBE0, Hidrogênio.

INTRODUÇÃO

A demanda atual de energia tem gerado uma grande preocupação em todo o planeta. A Agência Internacional de Energia (IEA) relatou no último ano um aumento de 6% na demanda global por eletricidade, além de que a geração de energia por carvão também avançou cerca de 9%, o que explicita a dependência de fontes de energia não renováveis. A preocupação gira em torno da não sustentabilidade dessas fontes de energia, isto é, do fato de que o seu uso gera danos severos ao meio ambiente e que a disponibilidade dos materiais é limitada.(AGENCY, 2021)

A busca por fontes de energia alternativas foi motivada inicialmente pela crise do petróleo e gerou interesse econômico, político e social devido à preocupação ambiental. Nesse sentido, o gás hidrogênio (H_2) se apresenta como boa opção, tendo em vista que possui uma grande quantidade de energia por unidade de massa e a sua combustão não gera produtos nocivos ao meio ambiente, contudo para que seja considerado uma alternativa de energia viável é necessário que a sua obtenção também seja sustentável, ou seja, que a sua produção não gere subprodutos poluentes, que não demande muita energia e que seja proveniente de fonte renovável.(ROGER *et al.*, 2017; TEIXEIRA *et al.*, 2020; CHEN *et al.*, 2022)

Dentre as formas de se obter hidrogênio, destaca-se a fotocatálise heterogênea com o uso de semicondutores, técnica que foi introduzida por Fujishima e Honda, na década de 70, quando descreveram a quebra da água nos gases H_2 e O_2 por uma célula fotoeletroquímica contendo TiO_2 e que hoje evoluiu para o processo conhecido como *Water Splitting*.(RIBEIRO *et al.*, 2020) No entanto, o processo ainda é inviável para as indústrias, pois é necessário usar grande quantidade de luz ultravioleta (UV).(BIE *et al.*, 2022) Entendendo a importância do desenvolvimento de materiais que aproveitem melhor a luz visível, este projeto tem objetivo de estudar as propriedades catalíticas de semicondutores a base de Nióbio por meio da aplicação de simulações computacionais, uma vez que o Brasil detém 87% das reservas mundiais desse metal, tornando-o um material estratégico para o país e que as simulações computacionais se apresentam com um ótimo custo-benefício no estudo de novos materiais.(SEER e MORAES, 2018)

Recentemente, o principal interesse nos materiais à base de Nióbio refere-se à produção de H_2 através do processo fotocatalítico de hidrólise da água ou dá conversão de gases do efeito estufa como o CH_4, resultando em processos sustentáveis que podem contribuir para a utilização de recursos energéticos renováveis e redução dos efeitos ambientais associados aos combustíveis fósseis. No entanto, diversos fatores como a localização das bandas de valência e condução, energia do band-gap na região visível do espectro, mobilidade dos transportadores de carga etc., influenciam o processo catalítico e precisam ser investigados em detalhe para aumentar a eficiência dos materiais.(FRANCESCHINI *et al.*, 2019; NUNES *et al.*, 2020; ZHOU *et al.*, 2020; AVCıOĞLU *et al.*, 2022)

Os fotocatalisadores semicondutores de perovskita à base de Nióbio como $KNbO_3$ e $NaNbO_3$ são promissores, uma vez que a banda de condução

costuma ser mais negativa do que o nível de energia H^+/H_2. Assim, eles podem separar a água sem qualquer potencial de polarização externa e são relativamente estáveis sob iluminação de luz.(JIA *et al.*, 2019; KUMAR *et al.*, 2021; PORTUGAL *et al.*, 2021; RODRIGUES *et al.*, 2021) No entanto, tais materiais absorvem pouca luz visível, atuando em uma faixa restrita do espectro solar.(MODAK e GHOSH, 2016) Dessa forma, o presente projeto pretende elucidar os mecanismos de controle do band-gap e da posição dos níveis eletrônicos de fronteira nesses sistemas. Esse estudo se justifica pela necessidade de aprimoramento dos semicondutores à base de Nióbio para aplicações em meio ambiente, energia e saúde, visto que a investigação sistemática da estrutura eletrônica desses semicondutores permitirá descrever os melhores mecanismos de controle para obter propriedades superiores.

MATERIAL E MÉTODOS

Nos últimos anos, os métodos computacionais têm sido amplamente empregados no desenvolvimento de novos materiais, pois oferecem grandes vantagens frente aos métodos experimentais, tais como a previsão de determinados comportamentos em um curto intervalo de tempo, o custo financeiro reduzido e a possibilidade do desenvolvimento orientado de materiais com propriedades físicas e químicas específicas.

Neste projeto, as propriedades estruturais e eletrônicas do $KNbO_3$ foram investigadas em quatro diferentes fases cristalinas: cúbica (Pm-3m), tetragonal (P4mm), ortorrômbica (Amm2) e trigonal (R-3m), como apresentado na Figura 1. Para os cálculos foram selecionados três funcionais híbridos (B3LYP, B1WC e PBE0), que aproveitam o tratamento da energia de troca não-local do método de Hartree-Fock (HF) e o tratamento dos efeitos de correlação da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), sendo que cada um dos funcionais utiliza um percentual diferente de cada um dos métodos.

Utilizando o software CRYSTAL17,(DOVESI *et al.*, 2018) foram calculadas propriedades estruturais e eletrônicas para as diferentes fases do $KNbO_3$. As geometrias iniciais para as diferentes fases foram obtidas na base de dados *Materials Project*.(JAIN *et al.*, 2013) Os átomos de K, Nb foram representados por conjuntos de base pseudopotencial definidos como HAYWSC-31(1d)G, enquanto que os átomos de O foram representados por conjuntos de bases do tipo *all-electron* 8-411(1d)G.

Os modelos construídos a partir dos resultados experimentais foram otimizados em relação à Energia Total considerando uma relaxação total dos parâmetros de rede e posições atômicas, utilizando o software CRYSTAL17. O critério de convergência escolhido para a otimização do sistema foi de 10^{-8} Hartree, sendo que o espaço recíproco foi integrado considerando uma malha 8 x 8 x 8 (SHRINK) correspondendo a 65 pontos k independentes na Zona de Brillouin de acordo com o método Pack-Monkhorst.(MONKHORST e PACK, 1976) O nível de precisão para as séries de Coulomb e de Troca (TOLINTEG) foi controlado por 5 parâmetros (10^{-ITOL}) com valores iguais a 10^{-8}, 10^{-8}, 10^{-8}, 10^{-8} e 10^{-16}, como recomendado para materiais magnéticos. Esses valores indicam que uma vez que o recobrimento entre dois orbitais atômicos é menor que 10^{-ITOL}, a integral correspondente é ignorada ou calculada com menor precisão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa fase do projeto, o principal objetivo foi identificar o melhor funcional de troca e correlação para descrever as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do $KNbO_3$ em quatro fases cristalinas diferentes.

Primeiramente, foram calculados os parâmetros de rede, o volume da célula unitária e o band-gap direto para as quatro fases cristalinas desse material e os resultados obtidos foram comparados aos valores de referência (experimentais) disponíveis na literatura.(WANG *et al.*, 2020) Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 1.

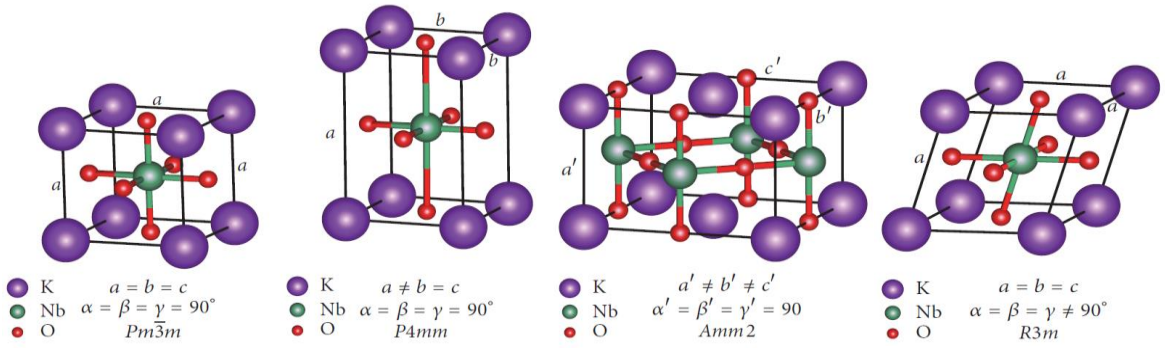


Figura 1: Representação esquemática das células unitárias para os diferentes polimorfos de $KNbO_3$.

Tabela 1. Resultados teóricos para os parâmetros estruturais e eletrônicos do $KNbO_3$ em quatro fases cristalinas.

PBE0								
	Pm3m	*erro*	***P4mm***	*erro*	***R-3m***	*erro*	***Amm2***	*erro*
a (Å)	4,009	0,33%	4,161	2,41%	5,703	0,47%	3,968	0,40%
b (Å)	4,009	0,33%	3,982	0,38%	5,703	0,47%	5,752	0,87%
c (Å)	4,009	0,33%	3,982	0,38%	7,028	0,89%	5,791	0,91%
V (Å³)	64,42	0,98%	65,96	1,62%	197,95	1,88%	132,17	1,38%
Band gap (eV)	3,25	0,32%	3,35	8,82%	4,33	-	4,02	27,74%
Erro médio	0,54%		3,31%		1,08%		6,26%	
Erro global = 2,80%								
B1WC								
	Pm3m	*erro*	***P4mm***	*erro*	***R-3m***	*erro*	***Amm2***	*erro*
a (Å)	3,999	0,57%	4,086	0,55%	5,674	0,04%	3,969	0,37%
b (Å)	3,999	0,57%	3,980	0,43%	5,674	0,04%	5,704	0,04%
c (Å)	3,999	0,57%	3,980	0,43%	6,976	0,14%	5,729	0,18%
V (Å³)	63,95	1,70%	64,72	0,30%	194,49	0,09%	129,72	0,50%
Band gap (eV)	2,54	21,52%	2,61	15,37%	3,07	-	3,07	2,48%
Erro médio	7,93%		4,16%		0,09%		0,71%	
Erro global = 3,22%								
B3LYP								
	Pm3m	*erro*	***P4mm***	*erro*	***R-3m***	*erro*	***Amm2***	*erro*
a (Å)	4,044	0,56%	4,272	5,15%	5,764	1,54%	3,992	0,20%
b (Å)	4,044	0,56%	4,005	0,19%	5,764	1,54%	5,830	2,24%
c (Å)	4,044	0,56%	4,005	0,19%	7,109	2,05%	5,877	2,41%
V (Å³)	66,15	1,68%	68,52	5,56%	204,50	5,25%	136,79	4,92%
Band gap (eV)	2,84	12,25%	2,95	4,17%	4,01	-	3,72	18,11%
Erro médio	4,83%		3,77%		2,95%		5,58%	
Erro global = 4,28%								

O desempenho global de cada um dos funcionais foi calculado por meio da média dos erros apresentados por eles em cada uma das fases do material. O funcional que mais se aproximou dos valores de referência foi o PBE0 com uma média de 2,80% de erro, seguido pelo B1WC com 3,22% e pelo B3LYP com 4,28%.

Esses resultados são importantes pois acompanham uma tendência recente na literatura que indicam que os funcionais PBE0 são mais adequados para descrever as propriedades de diferentes classes de materiais, superando o comumente empregado B3LYP.(DUARTE *et al.*, 2016; RIBEIRO *et al.*, 2016)

Além dos parâmetros de rede e do band-gap, as distâncias de ligação Nb-O e K-O foram computadas com os diferentes funcionais, como mostrado na Tabela 2. Nesse caso, observou-se que os clusters que compõem o sistema nas diferentes fases são $[KO_{12}]$ e $[NbO_6]$ com diferentes graus de ordenamento. Nesse caso, os desvios observados para os diferentes funcionais dependem da descrição dos parâmetros de rede descritos anteriormente.

Em particular, observou-se que a fase cúbica é ordenada com ligações simétricas em todas as direções, enquanto as demais fases apresentam algum grau de distorção estrutural que origina diferentes distâncias de ligação ao longo dos eixos a, b e c da célula unitária.

Por fim, nessa etapa do projeto ainda foram computadas as frequências vibracionais para as diferentes fases do $KNbO_3$ visando comparar os resultados teóricos com os experimentos de espectroscopia Raman. Pela Teoria de Grupos, a fase cúbica (Pm3m) não possui modos Raman ativos, enquanto as demais fases apresentam 8 (P4mm = 4E + 3A1 + B1), 8 (R-3m = 4E + 3A1 + A2) e 12 (Amm2 = 3B2 + 4B1 + 4A1 + A2). Os resultados teóricos obtidos para as diferentes fases estão descritos na Tabela 3.

Tabela 2. Resultados Teóricos para as distâncias de ligação K-O e Nb-O (Å) do $KNbO_3$ em quatro fases cristalinas.

Pm3m			
Ligação	***B3LYP***	***B1WC***	***PBE0***
K-O (12x)	2,860	2,828	2,835
Nb-O (6x)	2,022	2,000	2,004
P4mm			
Ligação	***B3LYP***	***B1WC***	***PBE0***
K-O (4x)	3,045	2,927	2,973
K-O (4x)	2,840	2,816	2,820
K-O (4x)	2,814	2,778	2,789
Nb-O (1x)	2,430	2,219	2,318
Nb-O (4x)	2,016	1,997	2,002
Nb-O (1x)	1,843	1,867	1,843
R-3m			
Ligação	***B3LYP***	***B1WC***	***PBE0***
K-O (3x)	3,000	2,929	2,957
K-O (6x)	2,885	2,839	2,854
K-O (3x)	2,794	2,761	2,771
Nb-O (3x)	2,202	2,121	2,164
Nb-O (3x)	1,900	1,907	1,892
Amm2			
Ligação	***B3LYP***	***B1WC***	***PBE0***
K-O (1x)	3,110	3,110	3,043
K-O (4x)	2,936	2,936	2,899
K-O (2x)	2,920	2,920	2,880
K-O (4x)	2,821	2,821	2,797
K-O (1x)	2,767	2,767	2,748
Nb-O (2x)	2,272	2,160	2,218
Nb-O (2x)	2,014	1,995	1,999
Nb-O (2x)	1,878	1,889	1,872

Nesse caso, observou-se que o funcional B1WC apresenta os menores desvios para todas as fases, no entanto, o resultado de frequência imaginária para a fase Amm2 indica que o funcional não é adequado para descrição desse comportamento, uma vez que a presença de frequências imaginárias indica que o sistema não está adequadamente equilibrado. Por outro lado, o funcional B3LYP apresenta os maiores desvios, evidenciando que o funcional PBE0 é mais consistente para descrever as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do $KNbO_3$ independentemente da fase cristalina considerada.

Para investigar a aplicação das diferentes fases do semicondutor $KNbO_3$ no processo de geração de H_2 a partir do processo de *water splitting* a posição relativa das bandas de condução (BCM) e valência (BVM) foram computadas através da expressão:

$$E_{BVM/BCM} = E_{BCG} \pm 0.5E_{gap} - E_e \quad (1)$$

Onde E_{BCG} é a energia do centro do band gap, E_{gap} é a energia de band gap e E_e o potencial normal do eletrodo de Hidrogênio (E_e = 4.5 eV). Os valores obtidos foram comparados com os potenciais redox da H_2O (H^+/H_2 e H_2O/O_2), como demonstrado na Figura 2.

Tabela 3. Resultados Teóricos para as frequências vibracionais (cm^{-1}) do $KNbO_3$ em diferentes fases cristalinas.

B3LYP	**B1WC**	**PBE0**	**Exp.**	**Modo**
-131,59	-129,86	-141,97	53,00	E
175,41	183,19	179,64	200,00	A_1
180,51	187,43	188,16	190,00	E
270,98	272,74	278,94	290,00	B_1
284,01	266,45	281,83	285,00	E
357,52	311,69	346,47	280,00	A_1
496,84	517,09	506,03	590,00	E
707,60	640,37	687,69	600,00	A_1
B3LYP	**B1WC**	**PBE0**	**Exp.**	**Modo**
177,72	184,45	185,99	188,80	E
181,25	186,73	186,60	220,30	A_1
267,16	219,50	259,52	233,40	E
289,68	280,90	292,26	265,10	E
303,71	261,44	296,26	287,40	A_1
539,51	547,16	548,06	522,10	E
635,00	609,77	638,51	595,70	A_1
252,90	250,20	258,88	823,70	A_2*
B3LYP	**B1WC**	**PBE0**	**Exp.**	**Modo**
82,43	-29,44	41,56	40,00	B_2
175,64	183,40	182,28	192,00	B_1
181,36	187,06	186,41	193,00	A_1
180,91	186,68	186,95	196,50	B_2
253,84	251,45	258,83	249,00	B_2
279,54	268,33	280,59	281,50	A_2
309,51	262,32	295,81	270,00	B_1
298,24	287,95	299,64	282,00	A_1
331,07	288,37	321,50	297,00	A_1
498,19	521,28	509,84	513,00	B_1
577,23	566,90	576,82	534,00	B_1
662,65	626,47	659,51	606,50	A_1

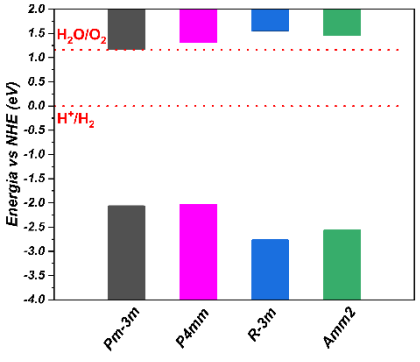


Figura 2: Posição relativa BVM e BCM para os diferentes polimorfos de $KNbO_3$.

Os valores obtidos demonstram que todas as fases do $KNbO_3$ podem ser aplicadas para o processo de *water splitting* já que os potenciais relativos de BVM/BCM são inferiores/superiores aos potenciais redox da H_2O (H^+/H_2 e H_2O/O_2). No entanto, os valores de band gap são localizados na região do ultravioleta necessitando de estudos para a diminuição do valor para a região visível do espectro, visando a melhoria do processo fotocatalítico induzido pela luz solar.

CONCLUSÃO

A partir da análise dos resultados, conclui-se que o PBE0 foi o funcional que obteve o melhor desempenho geral no cálculo das propriedades estudadas para as diferentes fases do $KNbO_3$. Em segundo lugar, o B1WC também apresentou boa exatidão, se aproximando bastante do valor experimental principalmente nas fases R-3m (0,09% de erro) e Amm2 (0,71% de erro), porém ele apresentou erros mais elevados para as outras fases do material, além de frequências imaginárias para a fase Amm2. Além disso, concluiu-se que o funcional B3LYP não é adequado para estudar as diferentes fases do $KNbO_3$.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro da UEMG através dos programas de Bolsas de Produtividade (PQ/UEMG) e Iniciação Científica (PIBIC/FAPEMIG/UEMG), além da FAPEMIG através dos projetos APQ-00079-21 e APQ-02786-22.

REFERÊNCIAS

AGENCY, I. E. **World Energy Outlook 2021**. 2021.

AVCıOĞLU, C. et al. Solar hydrogen generation using niobium-based photocatalysts: design strategies, progress, and challenges. **Materials Today Energy,** v. 24, p. 100936, 2022.

BIE, C.; WANG, L.; YU, J. Challenges for photocatalytic overall water splitting. **Chem,** v. 8, n. 6, p. 1567-1574, 2022.

BUIXADERAS, E. et al. Lattice dynamics and phase transitions in $KNbO_3$ and $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control,** v. 56, n. 9, p. 1843-1849, 2009.

CHEN, W.-H. et al. A review on the visible light active modified photocatalysts for water splitting for hydrogen production. **International Journal of Energy Research,** v. 46, n. 5, p. 5467-5477, 2022. ISSN 0363-907X.

DOVESI, R. et al. Quantum-Mechanical Condensed Matter Simulations with CRYSTAL. **Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.,** v. 8, n. 4, p. e1360, 2018.

DUARTE, T. M. et al. Choice of hybrid functional and basis set optimization to calculate the structural, electronic, mechanical, and vibrational properties of BaSnO3. **Theoretical Chemistry Accounts,** v. 135, n. 6, p. 151, 2016.

FRANCESCHINI, E. A.; HAINER, A.; LANTERNA, A. E. Niobium-based semiconductor electrodes for hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 44, n. 60, p. 31940-31948, 2019.

JAIN, A. et al. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. **APL Materials,** v. 1, n. 1, p. 011002, 2013.

JIA, S. et al. Few-layer MoS_2 nanosheet-coated $KNbO_3$ nanowire heterostructures: piezo-photocatalytic effect enhanced hydrogen production and organic pollutant degradation. **Nanoscale,** v. 11, n. 16, p. 7690-7700, 2019.

KUMAR, D.; SHARMA, S.; KHARE, N. RGO nanosheets coupled $NaNbO_3$ nanorods based nanocomposite for enhanced photocatalytic and photoelectrochemical water splitting activity. **Advanced Powder Technology,** v. 32, n. 12, p. 4754-4764, 2021.

MODAK, B.; GHOSH, S. K. Improving KNbO3 photocatalytic activity under visible light. **RSC Advances,** v. 6, n. 12, p. 9958-9966, 2016.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B,** v. 13, n. 12, p. 5188-5192, 1976.

NUNES, B. N. et al. Recent Advances in Niobium-Based Materials for Photocatalytic Solar Fuel Production. **Catalysts,** v. 10, n. 1, p. 126, 2020.

PORTUGAL, G. R.; BARBOSA, G. G.; ARANTES, J. T. $NaNbO_3/NaTaO_3$ Superlattices: Cation-Ordering Improved Band-Edge Alignment for Water Splitting and CO_2 Photocatalysis. **Langmuir,** v. 37, n. 15, p. 4493-4503, 2021.

POSTNIKOV, A. V.; NEUMANN, T.; BORSTEL, G. Phonon properties of $KNbO_3$ and $KTaO_3$ from first-principles calculations. **Physical Review B,** v. 50, n. 2, p. 758-763, 1994.

QUITTET, A. M. et al. Anomalous scattering and asymmetrical line shapes in Raman spectra of

orthorhombic $KNbO_3$. **Physical Review B,** v. 14, n. 11, p. 5068-5072, 1976.

RIBEIRO, R. A. P.; DE LAZARO, S. R.; GATTI, C. The role of exchange–correlation functional on the description of multiferroic properties using density functional theory: the ATiO3 (A = Mn, Fe, Ni) case study. **RSC Advances,** v. 6, n. 103, p. 101216-101225, 2016.

RIBEIRO, R. A. P. et al. Connecting the surface structure, morphology and photocatalytic activity of Ag2O: An in depth and unified theoretical investigation. **Applied Surface Science,** v. 509, p. 145321, 2020.

RODRIGUES, B. S. et al. Chapter 21 - Niobate-based perovskites: Characterization, preparation, and photocatalytic properties. In: GARCÍA-LÓPEZ, E. I. e PALMISANO, L. (Ed.). **Materials Science in Photocatalysis**: Elsevier, 2021. p.341-356.

ROGER, I.; SHIPMAN, M. A.; SYMES, M. D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. **Nature Reviews Chemistry,** v. 1, n. 1, p. 0003, 2017/01/11 2017.

SEER, H. J.; MORAES, L. C. D. **RECURSOS MINERAIS DE MINAS GERAIS – NIÓBIO**. Araxá: Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais**:** 27 p. 2018.

TEIXEIRA, I. et al. An Overview of the Photocatalytic H_2 Evolution by Semiconductor-Based Materials for Nonspecialists. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2020.

WANG, D. et al. Crystal Structure, Phase Transitions and Photoferroelectric Properties of $KNbO_3$-Based Lead-Free Ferroelectric Ceramics: A Brief Review. **Frontiers in Materials,** v. 7, 2020..

ZHOU, C. et al. Recent advances in niobium-based semiconductors for solar hydrogen production. **Coordination Chemistry Reviews,** v. 419, p. 213399, 2020.