

CAPÍTULO 9 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN V

MODELADO DE NANOESTRUCTURAS DE DIÓXIDO DE TITANIO Y TITANATOS

Índice - Capítulo 9

9.1	ESTUDIO ESTRUCTURAL Y ELECTRÓNICO DE LOS POLIMORFOS ANATASA, RUTILO, Y $\text{TiO}_2(\text{B})$ EN BULK	3
9.1.1	Optimización estructural	3
9.1.2	Estimación de gaps	4
9.2	MODELOS BIDIMENSIONALES	5
9.2.1	Introducción	5
9.2.2	Superficies ultrafinas	5
9.2.2.1	Superficies de anatasa	7
9.2.2.2	Superficies de rutilo	9
9.2.2.3	Superficie de $\text{TiO}_2(\text{B})$	9
9.2.2.4	Consideraciones finales del estudio de superficies ultrafinas	11
9.2.3	Nanohojasultrafinas	12
9.2.3.1	Nanohojas de anatasa y rutilo	13
9.2.3.2	Nanohojas de $\text{TiO}_2(\text{B})$	14
9.2.3.3	Estructura electronica de las nanohojasultrafinas de anatase, rutilo y $\text{TiO}_2(\text{B})$	14
9.3	ADSORCIÓN DE HCOOH SOBRE HOJAS ULTRAFINAS DE $\text{TiO}_2(\text{B})$	15
9.3.1	Adsorción de HCOOH sobre superficiesultrafinas de $\text{TB}(001)$ y $\text{TB}(100)$ empleando bases atómicas localizadas	16
9.3.2	Validación del método	21
9.3.3	Adsorción de HCOOH sobre hojas ultrafinas de $\text{TB}(001)$ y $\text{TB}(100)$ empleando ondas planas	23
9.4	SUPERFICIE (001) DEL POLIMORFO $\text{TiO}_2(\text{B})$	24
9.5	NANOHILOS	25
9.5.1	Introducción	25
9.5.2	Nanohilo de anatasa [001]	26
9.5.3	Nanohilos TB_x y TB_y	29
9.5.4	Estructura electrónica de los nanohilos	33
9.6	NANOTUBOS	35

9.7	ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN COLORANTE-SEMICONDUCTOR	37
9.8	OPTIMIZACIÓN ESTRUCTURAL DE TITANATOS LAMINARES DEL TIPO $Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$ Y $H_{2-x}Na_xTi_2O_5 \cdot yH_2O$	40
9.8.1	$Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$	40
9.8.2	$H_{2-x}Na_xTi_2O_5 \cdot yH_2O$	41
REFERENCIAS – CAPÍTULO 9		44

9.1 ESTUDIO ESTRUCTURAL Y ELECTRÓNICO DE LOS POLIMORFOS ANATASA, RUTILO, Y $\text{TiO}_2(\text{B})$ EN BULK

9.1.1 Optimización estructural

En la Tabla 9.1.1-1 se listan los parámetros de red obtenidos en comparación con los valores experimentales. En la misma PW (del inglés, *planewaves*) hace referencia a los resultados arrojados al emplear ondas planas (utilizando el código VASP), mientras que LCAO (del inglés, *localized atomic orbitals*) corresponde a los cálculos con bases numéricas de orbitales atómicos (utilizando SIESTA).

Tabla 9.1.1-1- Parámetros de red.

	Base	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Anatasa	PW	3.818	3.818	9.617	-
	LCAO	3.790	3.790	9.629	-
	Exp [1]	3.784	3.784	9.515	
Rutilo	PW	4.594	4.594	2.959	-
	LCAO	4.595	4.595	2.965	-
	Exp [1]	4.593	4.593	2.959	-
$\text{TiO}_2(\text{B})$	PW	12.302	3.763	6.632	106.97
	LCAO	12.206	3.732	6.557	107.12
	Exp [2][3]	12.179	3.741	6.525	107.10

Se obtuvo concordancia entre los valores arrojados por los distintos códigos tanto para las posiciones atómicas como para los parámetros de celda.

Se observó, ver Figura 9.1.1-1, que a diferencia de lo que ocurre en los polimorfos anatasa y rutilo, en los cuales los bloques de construcción son octaedros $[\text{TiO}_6]$, en el caso de $\text{TiO}_2(\text{B})$ algunos átomos de Ti pueden ser mejor descritos mediante una coordinación del tipo piramidal de base cuadrada distorsionada. Las distancias calculadas para el par Ti-O en cuestión es del orden de 2.34 Å la cual es mayor que la correspondiente a la longitud típica del enlace Ti-O (2.20-2.25 Å). Esta apreciación está

de acuerdo con observaciones previas reportadas en bibliografía[4][5] y, como se discutirá más adelante, influye en la estabilidad relativa de las diferentes superficies estudiadas.

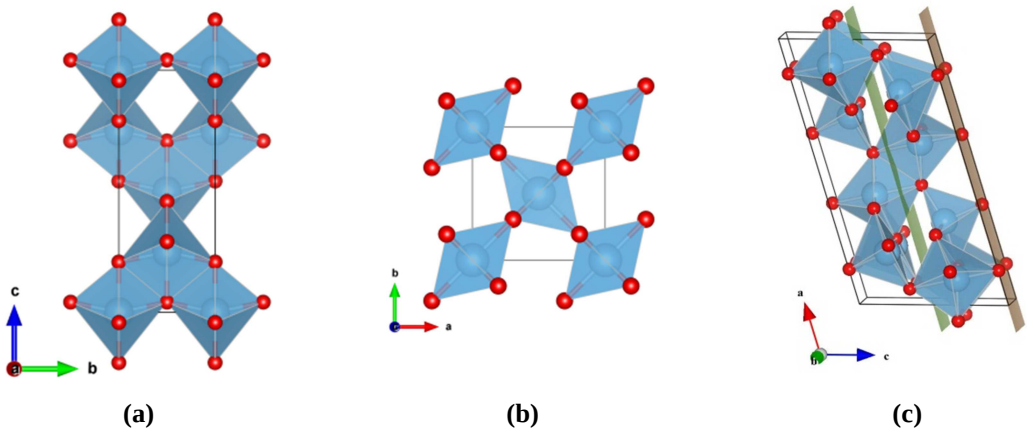


Figura 9.1.1-1 – Celda unidad de los polimorfos anatasa (a), rutilo (b) y $\text{TiO}_2(\text{B})$ luego de la optimización.

9.1.2 Estimación de gaps

Tabla 9.1.2-1- Energía de banda prohibida (eV) para los distintos polimorfos

	LCAO- GGA	PW- GGA	PW- mBJ	Exp. (eV)
Rutile	2.2	2.1	2.7	3.0[1]
Anatase	2.4	2.3	3.0	3.2 [1]
$\text{TiO}_2(\text{B})$	3.1	3.1	3.4	3.22[3][6]

Los valores de gaps, listados en laTabla 9.1.2-1, obtenidos bajo la aproxima GGA muestran una buena correlación entre los distintos métodos, siendo el apartamiento menor al 5% para los tres polimorfos.La reproducibilidad obtenida entre métodos, tanto en los parámetros estructurales como en la energía de banda prohibida, fue utilizada como forma de validación del conjunto de bases numéricas empleadas para los átomos de Ti y O al utilizar el código SIESTA.Por otro lado, se verifica que al introducir la versión modificada por Becke-Johnson (mBJ) se observa una marcada mejora en la estimación de los gaps en las estructuras en bulk.

9.2 MODELOS BIDIMENSIONALES

9.2.1 Introducción

Se aproxima al problema del modelado de nanoestructuras de dióxido de titanio mediante la simulación de estructuras periódica bidimensionales planas (slabs) a las que se denomina superficies ultrafinas o nanohojasultrafinas (según el método), partiendo de diferentes polimorfos de dióxido de titanio.

Se elige dicho modelo debido a que existen evidencias experimentales de la presencia de este tipo de láminas en el proceso de formación de los nanotubos[7] [8]. Por otro lado, los nanotubos pueden entenderse como láminas de arreglos de octaedros [TiO6] enrolladas alrededor de determinada dirección (eje del tubo) por lo que la información extraída podría aplicarse a los mismos.

A su vez, se han obtenido este tipo de nanohojasultrafinas mediante el desenrollado de nanotubos [9] o como producto final de síntesis en el caso de varios polimorfos $\text{Ti}_{1-\delta}\square_8\text{O}_2^{4\delta-}$ ($\sim 6\text{\AA}$) [10] [11], Ti_4O_9 , Ti_5O_{11} [12] and $\text{TiO}_2(\text{B})$ ($\sim 10\text{-}12\text{\AA}$) [13] [14]. En lo que respecta a los nanotubos de $\text{TiO}_2(\text{B})$, existen evidencias que sugieren la superficie (001) como superficie expuesta [15], pero también fueron propuestas las superficies (200) y (110) [16] [17].

Se realizaron modelos bidimensionales periódicos de los polimorfos anatasa, rutilo y $\text{TiO}_2(\text{B})$. En una primera instancia se trabajó manteniendo los parámetros de red contenidos en el plano fijos a sus valores experimentales. A estos modelos se les denominó “*superficies ultrafinas*” (Acápite 9.2.2). En una segunda etapa se relajaron los parámetros de red, las estructuras así obtenidas fueron llamadas “*nanohojasultrafinas*” (Acápite 9.2.3).

9.2.2 Superficies ultrafinas

Los modelos bidimensionales generados fueron TB(001), TB(100), A(101), A(100), A(001), R(100), R(110), R(101) (ver Figura 9.2.2-1 y Figura 9.2.2-2). La nomenclatura utilizada es la/s letra/s que hace referencia al polimorfo (TB: $\text{TiO}_2(\text{B})$, A: anatasa, R:

rutilo) seguida del plano cristalográfico al cual la superficie expuesta es paralela. Para la construcción de estos modelos (en adelante *slabs*) se transformó la celda unidad agregando una región de vacío de 10 Å en la dirección no periódica. Se trabajó con un espesor de slab coincidente con el parámetro de celda en esa dirección. Los parámetros de red correspondientes a las direcciones periódicas se mantuvieron fijos, mientras que las posiciones atómicas de todos los átomos fueron optimizadas. Se tomaron como parámetro de celdas los valores experimentales.

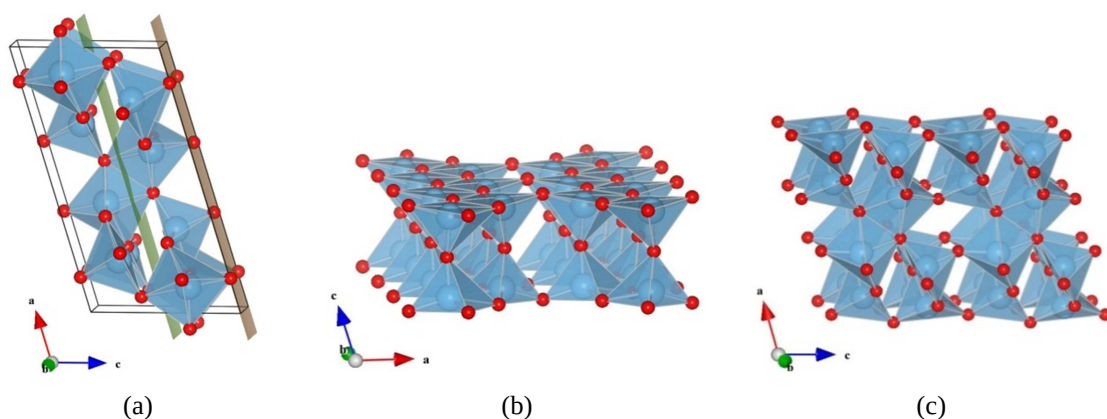


Figura 9.2.2-1- (a) Celda unidad del TiO₂(B) mostrando dos opciones de cribado paralelas al plano (001), (b) modelo TB(001) elegido con vacío según la dirección c, (c) slab TB(100) con vacío según la dirección a.

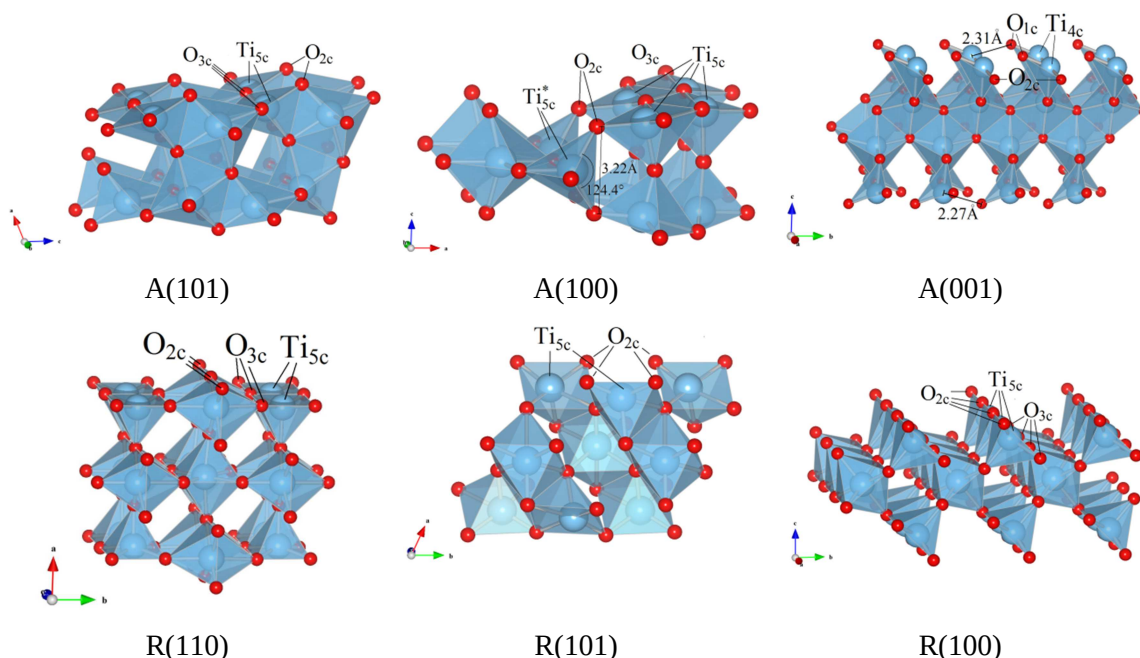


Figura 9.2.2-2- Slabs de antasa y rutilo optimizados. La dirección de vacío es según la vertical en todos los casos. Se indica la coordinación de los átomos de las superficies, X_{nc} refiere a que el átomo X está enlazado a n átomos Y. Nota: En los esquemas se muestran superceldas para mejor visualización de la geometría.

Las energías superficiales calculadas se listan en la Tabla 9.2.2-1. Se verifica nuevamente concordancia entre los resultados obtenidos entre ambos métodos al adicionar el conjunto de bases flotantes. Las superficies A(101) y TB(001) arrojaron los menores valores de energía superficial. En el caso de A(101) los valores obtenidos fueron de 0.31 y 0.40 J/m² utilizando LCAO y PW respectivamente. Mientras que en el caso de TB(001) las energías respectivas dieron 0.35 y 0.33J/m². Esto demuestra que, bajo el supuesto de superficies ultrafinas, estas fases presentarían una estabilidad comparativa.

Tabla 9.2.2-1- Energía de superficie (SE) para los slabs simulados. Los modelos resaltados (A(101) y TB(001)) son los que muestran menor energía de superficie.

	#	#	SE	SE
Slabs	átomos	capas	(J/m ²)	(J/m ²)
	Ti	TiO ₂	LCAO	PW
A(101)	8	2	0.31	0.40
A(100)	12	2	0.57	0.64
A(001)	5	4	0.89	0.90
R(110)	6	3	0.70	0.77
R(101)	6	3	1.09	1.14
R(100)	27	3	0.76	0.77
TB(001)	24	2	0.35	0.33
TB(100)	8	4	0.67	0.69

9.2.2.1 Superficies de anatasa

Las energías superficiales calculadas están de acuerdo con las reportadas por Vittadini *et al.* [18], 0.36 J/m² para un modelo A(101) de dos capas, 0.63 J/m² para uno de tres capas A(100), y 0.91 J/m² en el caso A(001) de cuatro capas (denominando capas a los planos de Ti).

Se observó que estos valores son afectados por el grado de “insaturación” de los átomos de Ti de la superficie y por la posibilidad de reconstrucción (o reordenamiento) de los átomos en la superficie o incluso en las capas interiores. De igual modo que fue discutido por Perron y colaboradores [19], se puede cuantificar del algún modo el grado

de insaturación de determinada superficie contando el número de enlaces rotos por unidad de superficie (bb, del inglés *brokenbonds*) relativo a la coordinación original de los átomos en el bulk. En el caso de TiO_2 bulk, en su fase anatasa, cada átomo de Ti se encuentra coordinado a seis átomos de oxígeno, mientras que cada átomo de oxígeno coordina con tres de Ti. La Tabla 9.2.2-2 muestra que la energía de superficie sigue la tendencia general del grado de insaturación superficial (definida como el número de enlaces rotos por unidad de superficie).

Tabla 9.2.2-2 – Insaturación superficial en los modelos de anatasa.

Slab	SE (J/m^2)	Unsaturation
	SIESTA	(bb/ $\text{\AA}^2$)
A(101)	0.31	0.103
A(100)	0.57	0.111
A(001)	0.89	0.279

Adicionalmente, es interesante notar la reconstrucción debido al desplazamiento atómico que ocurre en A(100) donde los átomos de Ti pertenecientes a las capas interiores se reordenan de modo que la mitad permanecen en coordinación octaédrica, mientras que los restantes quedan en un entorno hexaédrico distorsionado. Estos movimientos están asociados a la relajación hacia adentro de los átomos de oxígeno superficiales involucrados. La distancia entre dichos átomos de oxígeno, situados en superficies opuestas del slab, varía de 3.79 Å (correspondiente al parámetro de celda a) en la estructura bulk a 3.22 Å. Esto conlleva a una variación en el ángulo O-Ti-O de 156.13° a 124.40° ver Figura 9.2.2-2. Esta insaturación extra con respecto al bulk podría estar explicando el mayor valor del cociente entre la energía superficial y la insaturación superficial relativo a los otros dos modelos.

En el caso A(001) los cationes de la superficie se reordenan de modo que los Ti pueden ser considerados como de coordinación 4, debido a la dilatación de uno de los enlaces Ti-O. Como se muestra en Figura 9.2.2-2, en la superficie de arriba la distancia es de 2.31 Å, mientras que en la inferior es 2.27 Å alternándose la distancia alargada en sentidos opuestos para cationes de Ti adyacentes¹.

¹ Cabe señalar que si para el cálculo de la insaturación se hubiesen considerado los Ti como Ti5c distorsionados en lugar de Ti4c, de todas formas se hubiese mantenido la tendencia (0.140 bb/ $\text{\AA}^2$).

9.2.2.2 Superficies de rutilo

Con respecto a las energías de superficie estimadas con estos modelos (o energía de formación del slab), tomando en cuenta el número de capas utilizado, los valores obtenidos concuerdan con los reportados por Perronet *al.* [19]. Estos también obedecen la tendencia en instauración (ver Tabla 9.2.2-3). No se observaron cambios en la coordinación de los átomos del interior del modelo, mientras que los Ti no saturados en la superficie adquieren entornos tipo piramidal de base cuadrada distorsionado.

Tabla 9.2.2-3 –Insaturación superficial en los modelos de rutilo.

Slab	SE (J/m ²)	Unsaturation
	SIESTA	(bb/Å ²)
R110	0.70	0.106
R100	0.76	0.149
R101	1.09	0.161

La similitud entre los valores de energía superficial obtenidos para las superficies R(110) y R(100) se debe al pequeño espesor de los slabs estudiados. Debido a que se utilizaron modelos ultra delgados para el cálculo de las energías de superficie, los valores obtenidos no reflejan a los correspondientes a filmes macroscópicos reportados en bibliografía 0.50 J/m² para R(110) y 0.69 J/m² para R(100) [19].

9.2.2.3 Superficie de TiO₂(B)

La estructura y estabilidad de las superficies de TiO₂(B) fueron investigadas por Vittadini y colaboradores [5]². En su trabajo reportan la mayor estabilidad relativa de la superficie TB(001) con una energía de superficie de 0.40 J/m² y la menor para la superficie TB(100) con una energía de 0.76 J/m².

²Cabe aclarar que este trabajo fue realizado en forma simultánea con el estudio reportado por Vittadini y colaboradores. Resultados preliminares de la estabilidad de la superficie TB(001) fueron presentados por nuestro grupo en el póster titulado “ElectronicStructure of TiO₂ and titanates: a systematicstudy” en ComputationalNanoscienceforRenewableEnergySolution a psi-k SummerSchool, Universidad de Helsinki, Finlandia, setiembre de 2009.

Los resultados de este trabajo (0.35 J/m^2 y 0.67 J/m^2 para TB(001) y TB(100) respectivamente) concuerdan con la literatura, lo que confirma la excepcionalmente baja energía de superficie de la cara TB(001). Este resultado es coherente con lo observado experimentalmente, al obtener nanoestructuras del polimorfo $\text{TiO}_2(\text{B})$ por métodos como la síntesis hidrotermal partiendo de anatasa y rutilo.

En lo que respecta a la insaturación, se contabilizan los “enlaces rotos” en relación al bulk considerando que parte de los Ti originalmente ya tenían coordinación 5 y parte de los átomos de O tenían coordinación inicial 2. En este caso los valores de insaturación no explican la estabilidad relativa de estas superficies (ver Tabla 9.2.2-4), lo que fue previamente observado por Liu *et al.* [20].

Tabla 9.2.2-4 – Insaturación superficial en los modelos de $\text{TiO}_2(\text{B})$.

Slab	SE (J/m^2)	Unsaturation
	SIESTA	($\text{bb}/\text{\AA}^2$)
TB001	0.35	0.0879
TB100	0.67	0.0819

Luego de la optimización, la bicapa TB(001) sufre un reordenamiento tal que los átomos alcanzan una configuración muy simétrica. Los átomos de Ti que inicialmente (en la estructura bulk) presentaban diferentes entornos, alcanzan la misma coordinación del tipo piramidal de base cuadrada (Figura 9.2.2-3). Esto actúa estabilizando la estructura en comparación con TB(100). Cabe señalar que esta estructura, como fue observado por Vittadini *et al.*, presenta similitudes con la encontrada por el mismo grupo al relajar un filme de A(101) de cuatro capas de Ti, la que fue denominada “*pentacoordinated nanosheet*”, la cual representa la nanohoja más estable de TiO_2 luego de lepidocrocita [5], [18].

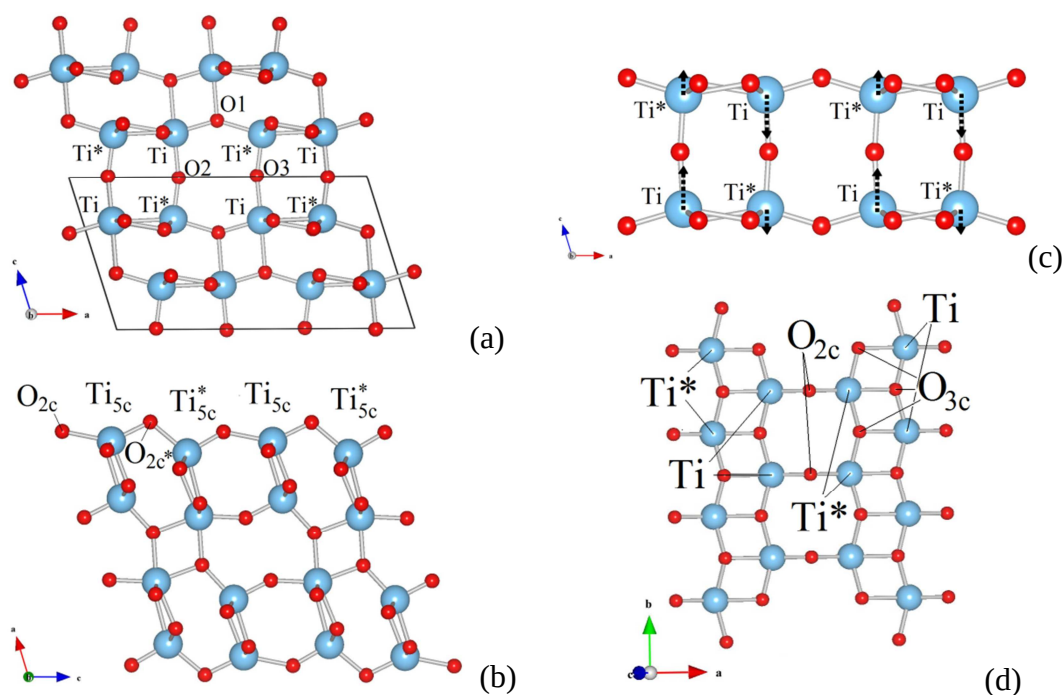


Figura 9.2.2-3– (a) Representación del bulkTiO₂(B), (b) TB(100), (c) y (d) TB(001). Ti y Ti* hacen referencia a los titanios que en el bulk presentaban coordinación octaédrica y tipo pirámide de base cuadrada respectivamente. En el caso de los slabs (001) todos los Ti presentan coordinación 5c, los que llevan asterisco son los que originalmente (en el bulk) presentaban dicho entorno.

Por otro lado, los átomos insaturados en la superficie pueden permitir la unión con especies donoras de electrones, jugando un papel importante en la reactividad de esta superficie. Por lo cual podría ser una superficie apta para el anclaje de diversos colorantes.

Los valores estimados de energía de banda prohibida para estos modelos $E_g=2.61$ eV y $E_g=2.84$ eV para TB(001) y TB(100) respectivamente son cercanos al calculado utilizando el mismo método para anatasa bulk ($E_g=2.40$ eV). En lo que respecta a la evaluación de este modelo como semiconductor de DSSCs, otros puntos a estudiar serían el anclaje del colorante sobre la superficie así como la alineación de los niveles energéticos.

9.2.2.4 Consideraciones finales del estudio de superficies ultrafinas

El uso de bases flotantes al emplear el método basado en orbitales atómicos localizados permitió obtener resultados concordantes con los arrojados utilizando ondas planas. Los valores obtenidos enfatizan la baja energía de formación del modelo bidimensional de

bicapaTB(001), la cual es comparable con A(101). Esto es un indicio de la estabilidad relativa de estos polimorfos a escala nanométrica y motiva la investigación de esta estructura como bloque constructor de otras estructuras nanométricas de alta relación de aspecto como ser nanotubos y nanohilos. En lo que respecta a la comparación entre los modelos TB(001) y TB(100), es clara la menor estabilidad del segundo modelo por lo que es de esperar una mayor reactividad de esta superficie.

9.2.3 Nanohojasultrafinas

Se define la energía de formación de superficie equivalente (ESFE, del inglés *EnergySurfaceFormationEnergy*) como la energía de formación de la nanohojaultrafina por unidad de área y se determina según la expresión (9.2.3.1). E_{slab} corresponde a la energía total del slab, N_{Ti} indica el número de unidades TiO_2 contenidos en el modelo, E_{TiO_2-bulk} es la energía total correspondiente a la estructura en bulk por unidad de TiO_2 y S el área de la supercelda.

$$E_{ESFE} = \frac{E_{slab} - N_{Ti}E_{TiO_2-bulk}}{2S} \quad (9.2.3.1)$$

En la

Tabla 9.2.3-1 se listan los valores de ESFE y E_{gap} calculados y en la Figura 9.2.3-1 se muestran las nanohojas de anatasa A(100) y A(001) para los cuales se vieron cambios en la coordinación de los átomos en la superficie con respecto al estudio anterior debido a la optimización de los parámetros de red.

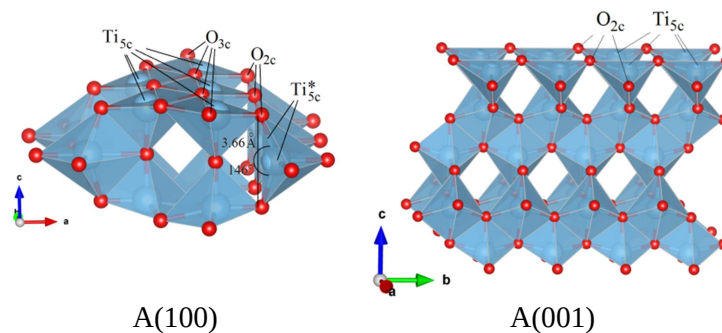


Figura 9.2.3-1– NanohojasultrafinasA(100) y A(001) luego de la optimización estructural.

Tabla 9.2.3-1 –Energía superficial equivalente y energía de banda prohibida para las nanohojas.

Slabs	# átomos	# capas TiO ₂	ESFE (J/m ²)	Egap (eV)
A(101)	8	2	0.41	2.86
A(100)	12	2	0.64	2.29
A(001)	5	5	0.93	2.12
R(110)	6	3	0.64	1.53
R(101)	6	3	1.07	1.87
R(100)	27	3	0.66	1.99
TB(001)	24	2	0.38	2.61
TB(100)	8	4	0.83	2.80

9.2.3.1 Nanohojas de anatasa y rutilo

La energía superficial equivalente obtenida para las nanohojas de anatasa: 0.41 J/m², 0.64 J/m² y 0.93 J/m² para A(101), A(100) y A(001). En la Tabla 9.2.3-2 se muestra que la ESFE sigue la tendencia de la insaturación de la superficie.

Tabla 9.2.3-2 – Insaturación de átomos superficiales en las nanohojas de anatasa.

Slab	ESFE (J/m ²)	Insaturación (bb/Å ²)
A(101)	0.41	0.103
A(100)	0.64	0.111
A(001)	0.93	0.144

En el caso de las nanohojas de rutilo no se observaron cambios en la coordinación de los átomos de la superficie al relajar los parámetros de red (Tabla 9.2.3-2).

Tabla 9.2.3-3 – Insaturación superficial de las nanohojas de rutilo.

Slab	ESFE (J/m ²)	Insaturación (bb/Å ²)
R(110)	0.64	0.106
R(100)	0.66	0.149
R(101)	1.07	0.161

9.2.3.2 Nanohojas de TiO₂(B)

Los resultados obtenidos para las nanohojas de TiO₂(B) se listan en la Tabla 9.2.3-4. Sigue siendo válida la discusión hecha para el caso de las superficies ultrafinas de TiO₂(B).

Tabla 9.2.3-4–Insaturación superficial de las nanohojas de TiO₂(B).

Slab	ESFE (J/m ²)	Unsaturation (bb/Å ²)
TB001	0.38	0.0879
TB100	0.83	0.0819

9.2.3.3 Estructura electrónica de las nanohojas ultrafinas de anatase, rutilo y TiO₂(B)

Al igual que para el caso de las estructuras en bulk, la densidad de estados electrónica en las hojas ultra delgadas presenta una importante contribución de los estados O-2p en la banda de valencia, mientras que la banda de conducción presenta la contribución de los estados con carácter Ti-3d ().

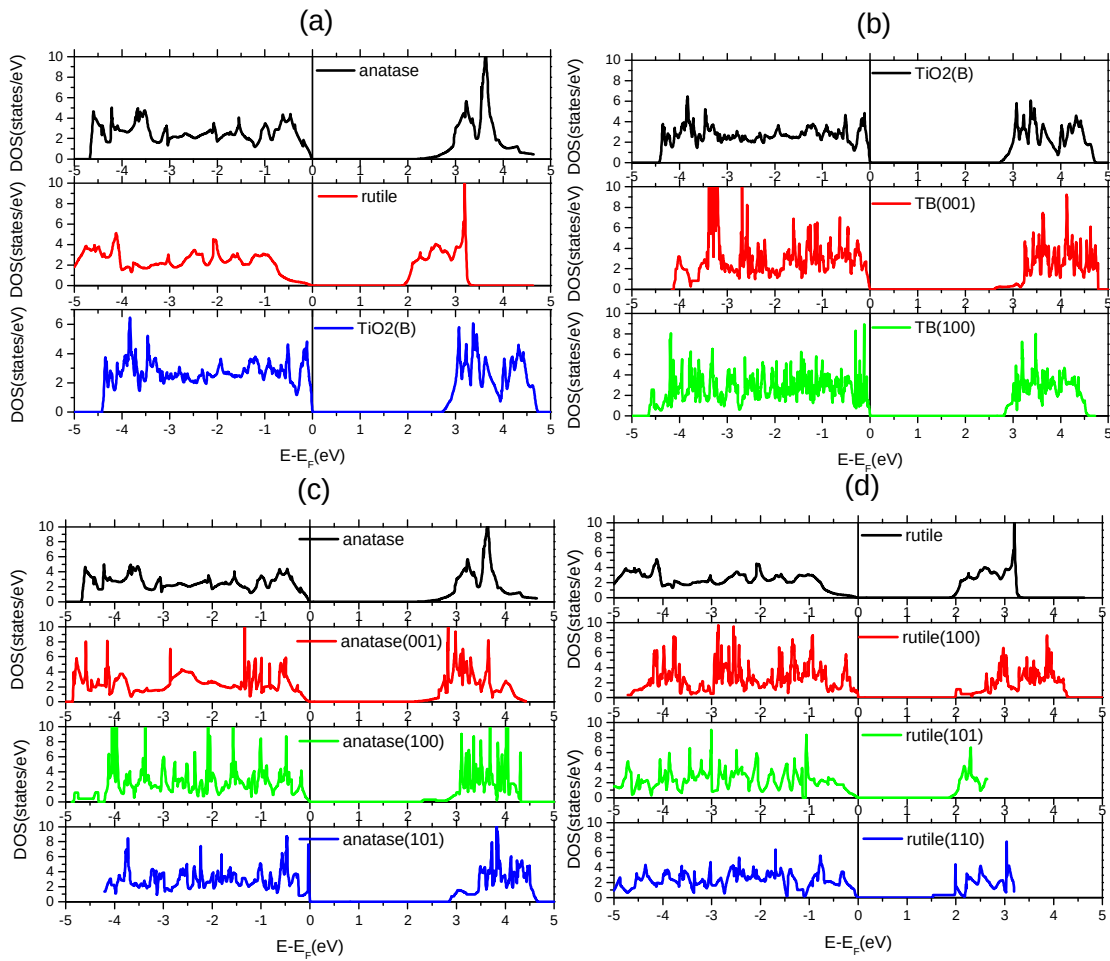


Figura 9.2.3-2 – Densidad de estados por unidad de TiO_2 para la estructura en bulk (a), nanohojas de $\text{TiO}_2(\text{B})$ (b), nanohojas de anatasa (c) y nanohojas de rutilo (d).

9.3 ADSORCIÓN DE HCOOH SOBRE HOJAS ULTRAFINAS DE $\text{TiO}_2(\text{B})$

En este capítulo se estudia la reactividad de hojas ultrafinas $\text{TiO}_2(\text{B})$ de superficie expuesta paralela a los planos cristalográficos (001) y (100) (TB(001) y TB(100) respectivamente). La baja energía de formación observada para TB(001), coherente con la baja energía superficial de esta superficie en $\text{TiO}_2(\text{B})$, sugiere una mayor exposición relativa de esta superficie en nanoestructuras del polimorfo en estudio. Vittadini y colaboradores estudiaron las energías superficiales mediante DFT y a partir de estas calcularon las abundancias fraccionales de las distintas caras obteniendo 0.45, 0.36 y

0.19 para (001), (110) y (100) respectivamente [5]. Se ha explicado satisfactoriamente el patrón de difracción de rayos X de nanotubos de $\text{TiO}_2(\text{B})$ a partir de modelos realizados suponiendo el enrollamiento de los planos ab según **a**, en los cuales el eje de los tubos es paralelo a la dirección cristalográfica **b** y la dirección radial es paralela a **c** [21]. En dicho modelo, la superficie expuesta corresponde al plano (001) y el espesor de pared es de aproximadamente 2.5nm. Por otro lado existen observaciones por HRTEM que sugieren que las paredes de los nanotubos de $\text{TiO}_2(\text{B})$ corresponden a planos (200) y (110) [16] [17].

El ácido fórmico (HCOOH) es la molécula más simple que contiene el grupo carboxilo, el cual es uno de los grupos funcionales más utilizado para el anclaje de colorante en TiO_2 nanoestructurado en celdas solares sensibilizadas [22]. Es por eso que la adsorción de ácido fórmico sobre $\text{TiO}_2(\text{B})$ puede verse como un primer paso en la evaluación de este polimorfo para su aplicación en celdas de sensibilización espectral, brindando información sobre el tipo de interacción con los grupos de anclaje. Se evalúa solamente el isómero *trans* debido a la mayor estabilidad relativa con respecto al isómero *cis* [23].

9.3.1 Adsorción de HCOOH sobre superficiesultrafinas de TB(001) y TB(100) empleando bases atómicas localizadas

Para el estudio de la adsorción de la molécula de ácido fórmico sobre superficies secas de $\text{TiO}_2(\text{B})$ fueron evaluados los modelos bidimensionales TB(001) y TB(100). Los resultados anteriores revelaron la mayor estabilidad de TB(001), indicando mayor probabilidad de superficie expuesta de este plano en nanoestructuras de pocos planos atómicos. El segundo modelo fue incluido debido a que la mayor reactividad asociada a la menor estabilidad puede hacer que su contribución no sea despreciable a la hora de evaluar la reactividad global de las nanoestructuras de este polimorfo.

Las geometrías de interacción analizadas para la superficie TB(001) se muestran en la Tabla 9.3.1-1. La notación utilizada se basa en la empleada por Vittadini *et al.* [24]. En la misma, MH denota una coordinación monodentada y BBH refiere a una coordinación bidentada, siendo el número de oxígenos de la molécula HCOOH que coordinan con los Ti no saturados de la superficie 1 y 2 respectivamente. MHa es una configuración

monodentada mediante el grupo carbonilo y MHb es una configuración monodentada mediante el grupo hidroxilo. A su vez, cuando la configuración estudiada implica la disociación de la molécula de ácido se incluye en la nomenclatura un guión bajo separando el H (M_H y BB_H).

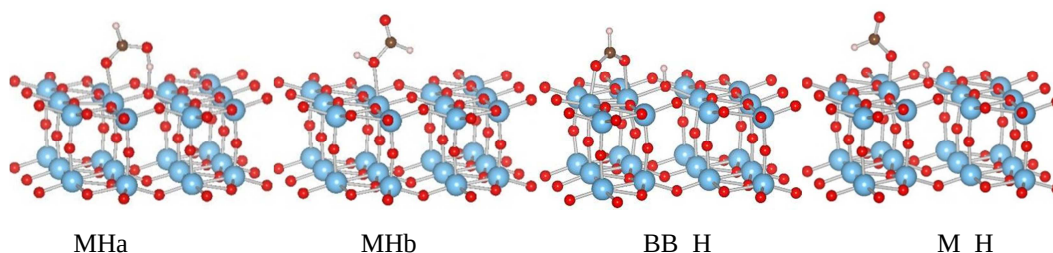
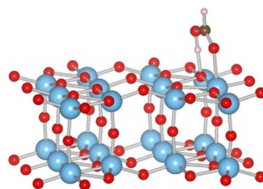


Tabla 9.3.1-1- Geometrías de adsorción que permanecen estables durante la optimización para el caso del modelo TB(001).

Inicialmente, se consideró una geometría adicional en la que se colocó la molécula en posición inicial BBH, en la misma el H inicialmente apuntaba a un Ti superficial. Se observó una rotación de la molécula durante la optimización (y no un cambio conformacional de la molécula) tal que en la posición final el H queda enfrenteado a un oxígeno 3c superficial, ver Tabla 9.3.1-2. Esta configuración se denomina MHa_3c.



MHa_3c

Tabla 9.3.1-2 - Adsorción monodentada mediante el grupo carbonilo involucrando un O_{3c}.

En lo que respecta a la configuración monodentada disociada (M_H), se observó que al colocar inicialmente el H del anión HCOO⁻ apuntando en sentido opuesto al slab, la geometría evoluciona a una del tipo BB_H, mientras que si inicialmente el H apunta hacia el slab, la geometría permanece monodentada pero pobremente estabilizada lo que se ve reflejado por su casi nula energía de adsorción (Tabla 9.3.1-3).

TB(100) difiere de TB(001) en la cantidad de átomos de Ti y O no equivalentes en la superficie, lo que aumenta el número de configuraciones posibles de interacción molécula-slab. De las opciones estudiadas estas se esquematizan en la Tabla 9.3.1-4 aquellas que permanecieron estables luego del proceso de optimización.

Tabla 9.3.1-3- Energías de adsorción, longitudes de enlaces y ángulos C-O-C (θ) para las diferentes configuración estudiadas sobre la superficie TB(001).

Config.	Fig.	E_{ads} (eV)	C-O1 (Å)	C-O2 (Å)	θ (°)	O1-Ti(5c) (Å)	O2-Ti(5c) (Å)	H-O(2c) (Å)
MHa	3	0.60	1.31	1.25	125.6	---	2.23	1.51
MHb	3	0.15	1.38	1.21	123.4	2.40	---	2.52*
MHa_3c	4	0.55	1.31	1.25	125.7	---	2.22	1.47
M_H_2	3	0.02	1.35	1.22	124.3	1.94	---	0.99
BB_H_1	3	0.76	1.28	1.27	128.0	2.12	2.09	0.99

* Esta distancia es considerablemente mayor que la longitud convencional del enlace de hidrógeno (1.97Å)

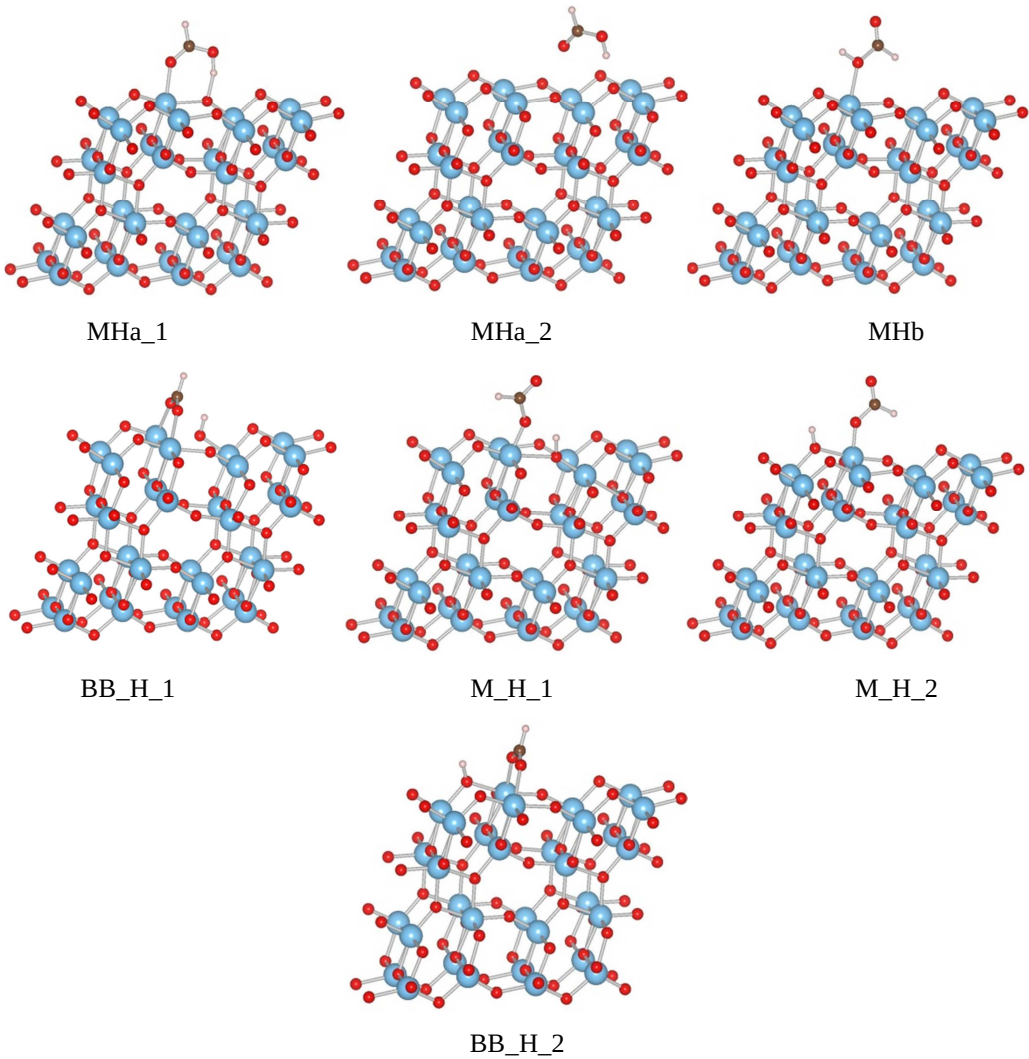


Tabla 9.3.1-4 - Geometrías de adsorción que permanecen estables durante la optimización para el slabTB(001).

Los valores de energía de adsorción, longitud de enlace, y ángulos C-O-C (θ) de la moléculas de HCOOH calculados se listan en las Tabla 9.3.1-3. La longitud de enlace C-O y el ángulo C-O-C obtenidos para la molécula aislada se listan en la Tabla 9.3.1-6.

Tabla 9.3.1-5- Energías de adsorción, longitudes de enlaces y ángulos C-O-C (θ) para las diferentes configuración estudiadas sobre la superficie TB(100).

Config.	Fig.	E _{ads} (eV)	C-O1 (Å)	C-O2 (Å)	θ (°)	O1-Ti(5c) (Å)	O2-Ti(5c) (Å)	H-O(2c) (Å)
MHa_1	5	0.81	1.30	1.26	126.2	---	2.13	1.49
MHa_2	5	0.19	1.35	1.23	126.2	---	3.61* ²	1.71
MHb_1	5	0.38	1.40	1.21	122.0	2.28	---	2.38* ³
BB_H_1	5	1.06	1.28	1.27	128.6	2.06	2.05	0.98
BB_H_2	5	1.35	1.29	1.27	128.8	2.02	2.06	0.98
M_H_1	5	0.40	1.37	1.22	122.7	1.89	---	1.00
M_H_2	5	0.69	1.38	1.22	122.3	1.84	---	0.98

*² Este valor no se aproxima a la longitud de enlace Ti-O típica.

*³ Este valor es mucho mayor que la longitud de enlace de hidrógeno convencional (1.97Å).

Tabla 9.3.1-6 - Longitudes de enlace y ángulo C-O-C (θ) para la molécula aislada (situada lejos de la superficie).

Config.	C-O1 (Å)	C-O2 (Å)	θ (°)
TB001_L	1.37	1.22	125.4
TB100_L	1.37	1.22	125.2

Para ambas superficies se obtuvo que la configuración más estable es la bidentada disociada (BB_H), seguida de la monodentada mediante el grupo carbonilo (MHa). Esto implicaría que el ácido fórmico se adsorbe en una configuración bidentada sobre las superficies limpias TB(001) y TB(100) de filmes ultradelgados de TiO₂(B).

Se observó que la configuración BB_H conlleva a una distorsión de la superficie. En el caso de TB(001), ver Tabla 9.3.2-2, hay una marcada disminución de la distancia entre los Ti_{5c} adyacentes (de 3.19 Å a 3.06 Å) mientras que el ángulo C-O-C se ve levemente incrementado con respecto a la molécula aislada. Conjuntamente, existe un desplazamiento hacia afuera del O_{2c} enlazado al H disociado de la mano con una dislocación del átomo de Ti_{5c} adyacente, modificando el ángulo Ti_{5c}-O_{2c}-Ti_{5c} de 146.0°

a 140.8° . Para TB(100) la distorsión es menor, siendo la contracción de $0.06\text{\AA}$. En este caso el tamaño de la supercelda seleccionada permite que una única molécula se adsorba en configuración BB_H a lo largo de la dirección b (Tabla 9.3.1-4), saturando de este modo la correspondiente columna de O_{2c} . Para evaluar el efecto de esta saturación se estudió la misma configuración para una supercelda duplicando el parámetro b. No se obtuvo diferencia significativa en la energía de adsorción (-0.07eV).

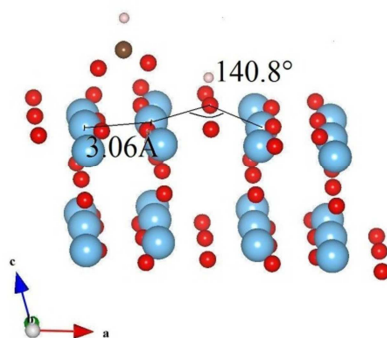


Tabla 9.3.1-7 - Distorsión de la superficie TB(001) inducida en la configuración BB_H.

El resultado obtenido difiere de lo que ocurre en anatase A(101) donde la adsorción molecular monodentada se favorece. Esto podría explicarse observando la diferencia entre la distancia de los Ti_{5c} involucrados, siendo en TB(001) $d=3.19\text{\AA}$ similar a la de rutilo R(110) donde $d=2.96\text{\AA}$ en la cual también prevalece la configuración BB_H. Estas distancias se ajustan mejor a la separación O-O ($\sim 2.30\text{\AA}$) de la molécula [24]. Mientras que en A(101) esta distancia es mayor $3.71\text{\AA}$. Sin embargo, este factor no explica el caso de TB(100) en el cual $d=3.74\text{\AA}$ entre los oxígenos superficiales y se favorece la configuración BB_H.

En lo que respecta al resto de las configuraciones estudiadas sobre la superficie TB(001) la se obtuvo la estabilidad relativa $\text{MHa}_{2c} \sim \text{MHa}_{3c} > \text{MHb} > \text{M}_\text{H}$. La diferencia entre las dos opciones MHaes de 0.05eV , mientras que la configuración monodentada a través del grupo hidroxilo es más marcada $0.45\text{--}0.40\text{eV}$. Esto concuerda con lo observado para anatasa A(101) [24] lo que refleja que el oxígeno favorece la coordinación 2. Por último, como fue mencionado con anterioridad, la configuración M_H no se ve estabilizada, siendo la energía de adsorción calculada de 0.02eV .

Considerando la opción más estable de cada tipo de configuración para TB(100), la tendencia se modifica a: $\text{MHa} > \text{M}_\text{H} > \text{MHb}$. Si bien no se observó la disociación espontánea de la molécula HCOOH durante la optimización, el hecho de que la

geometría M_H se estabiliza con respecto a MHb podría estar indicando la mayor basicidad de los oxígenos en esta superficie. Más aún, es clara la diferencia en la basicidad entre los dos oxígenos no equivalentes, ya que la configuración en la cual el H se enlaza a O^*_{2c} es alrededor de 0.29 eV mayor en energía comparado con la cual este se une al O_{2c} . Esta misma diferencia de energía es encontrada al comparar las dos opciones de geometrías bidentadas. Por otro lado, esto no explica la diferencia de energía de 0.62eV entre MHa_1 y MHa_2, ya que en este caso es la primera es la más estable y es la que involucra el enlace de H con O_{2c} . Lo que ocurre en MHa_2 es que la geometría de la superficie impide la coordinación del oxígeno del carbonilo con O^*_{2c} , siendo la distancia final O(2)-Ti_{5c} de alrededor de 3.61Å. Por lo que no es verdaderamente una configuración monodentada mediante el grupo carbonilo, sino que es una interacción molécula superficie mediada por un enlace de hidrógeno.

La diferencia en los valores obtenidos para las mismas configuraciones entre TB(001) y TB(100), indican la mayor reactividad de TB(100), lo que está de acuerdo con la menor estabilidad encontrada en el acápite anterior.

Cabe señalar que en este estudio no fue incluido ningún efecto de hidratación de la superficie lo cual podría afectar la estabilidad relativa entre configuraciones debido a la formación de geometrías de coordinación como fue observado previamente para el caso de anatasa A(101) [24].

9.3.2 Validación del método

Por último, para validar la metodología utilizada, se calcularon las energías de adsorción de HCOOH en A(101) para las configuraciones MHa y BB_H (Tabla 9.3.2-1). En este caso, se realizaron los cálculos empleando LCAO, LCAO + bases flotantes y PW. Se obtuvo coherencia en la estabilidad relativa entre las configuraciones (Tabla 9.3.2-2). Sin embargo los valores obtenidos difieren significativamente con los reportados: 0.92eV para la configuración MHa_2 y 0.68eV para BB_H.

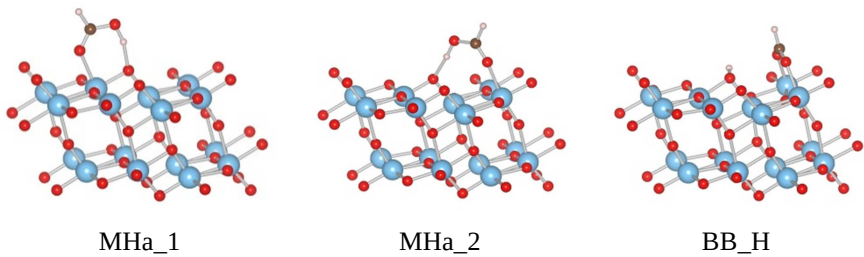


Tabla 9.3.2-1 - Geometrías de adsorción evaluadas para A(101).

Tabla 9.3.2-2- Energías de adsorción para las diferentes configuración estudiadas sobre la superficie A(101).

Config.	Fig.	E_{ads} LCAO	E_{ads} LCAO_FB	E_{ads} PW	E_{ads} REF
MHa_1	8	0.68	0.82	0.75	---
MHa_2	8	0.63	0.88	0.76	0.92
BB_H	8	0.28	0.65	0.56	0.68

Debido a las diferencias de energía obtenidas al emplear LCAO en comparación con PW, se realizaron cálculos adicionales agregando bases flotantes (LCAO_FB). Al igual que para el caso del estudios de los modelos se seleccionaron bases correspondientes a una monocapa de TiO_2 sobre las superficies. Cómo se observa en la Tabla 9.3.2-2, esto permitió una mejor relajación de la superficie aumentando la energía de adsorción. Si bien este método parece arrojar resultados más precisos, la tendencia general se mantiene si se considera una tolerancia de 0.05eV.

Por lo anterior, se considera que el hecho de haber usado LCAO sin incluir bases flotantes en el presente estudio no afecta las conclusiones sobre la estabilidad relativa de las diferentes configuraciones de adsorción.

9.3.3 Adsorción de HCOOH sobre hojas ultrafinas de TB(001) y TB(100) empleando ondas planas

Se vuelve a realizar el estudio pero utilizando ondas planas como bases. En este caso, además de las posiciones de los iones, se optimizan las dimensiones de la supercelda (se trabaja sobre las nanohojas). Se utilizan como criterios de convergencia una fuerza residual menor a 0.02 eV/Å y los componentes del tensor de estrés menores a 5kbar.

El cálculo de la energía de adsorción se simplifica según la ecuación (i), en la cual E_T representa la energía total del slab con la molécula en la superficie y E_{ni} corresponde a la energía total calculada para el slab y la molécula no interactuante en conformación trans.

$$E_{form} = -(E_T - E_{ni}) \quad (i)$$

Los resultados recalculados para las distintas configuraciones sobre TB(001), TB(100) y A(101), se muestran en las Tabla 9.3.3-1, Tabla 9.3.3-2 y Tabla 9.3.3-3. Se observa un cambio importante en la tendencia pasando a ser la configuración monodentada MHa la más estable para el caso de TB(001).

Tabla 9.3.3-1 – Energías de adsorción, distancias de enlace y ángulos de enlace para las diferentes configuraciones de adsorción sobre TB(001).

Config.	E_{ads} (eV)	C-O1 (Å)	C-O2 (Å)	θ (°)	O1-Ti(5c) (Å)	O2-Ti(5c) (Å)	H-O(2c) (Å)
MHa	0.51	1.31	1.24	125.3	---	2.35	1.57
MHb	0.09	1.37	1.21	124.0	2.64	---	2.65*
MHa_3c	0.35	1.32	1.24	125.2	---	2.35	1.63
M_H_2	-0.28	1.33	1.22	124.8	2.00	---	0.99
BB_H_1	0.38	1.27	1.27	127.2	2.17	2.14	0.98

* This distance is much larger than the conventional hydrogen bond length (1.97Å)

Tabla9.3.3-2- Adsorption energies, bond distances and bond angles for the different adsorption configurations on TB(100) surface.

Config.	Fig.	E _{ads} (eV)	C-O1 (Å)	C-O2 (Å)	θ (°)	O1-Ti(5c) (Å)	O2-Ti(5c) (Å)	H-O(2c) (Å)
MHa_1	5	0.85	1.29	1.25	125.7	---	2.15	1.48
MHa_2	5	0.29	1.34	1.22	126.3	---	3.99* ²	1.83
MHb_1	5	0.46	1.39	1.20	122.4	2.28	---	2.46* ³
BB_H_1	5	1.48	1.28	1.26	127.9	2.07	2.07	0.98
BB_H_2	5	1.22	1.28	1.26	127.9	2.07	2.07	0.98
M_H_1	5	0.52	1.35	1.21	123.3	1.90	---	0.98
M_H_2	5	0.79	1.36	1.21	123.3	1.87	---	0.97

*² This does not represent a typical Ti-O bond length.

*³This distance is much larger than the conventional hydrogen bond length (1.97Å)

Tabla9.3.3-3- Adsorption energies (eV), bond distances and bond angles for the different adsorption configurations on anatase A(101) surface.

Initial Config.	Fig.	E _{ads} (eV)	C-O1 (Å)	C-O2 (Å)	θ (°)	O1-Ti(5c) (Å)	O2-Ti(5c) (Å)	H-O(2c) (Å)
MHa_1	8	0.75	1.31	1.24	125.6	2.22	---	1.55
MHa_2*	8	0.56	1.27	1.27	128.1	2.11	2.08	0.98
BB_H	8	0.56	1.27	1.27	128.1	2.11	2.08	0.98

*MHa_2 changed to BB_H

9.4 SUPERFICIE (001) DEL POLIMORFO TiO₂(B)

Se realiza un estudio sistemático con el fin de estudiar la energía superficial de la superficie (001) del polimorfo TiO₂(B). Se investigó la variación de la energía con el número de capas Ti-O considerado y el número capas centrales fijas según las posiciones en el bulk. Se emplearon modelos de n capas con n={2,4,6,8} y variando el número de capas fijas desde 0 a n-2. El motivo por el cual se consideraron números de capas pares es para asegurar que la superficie expuesta a ambos lados sea siempre equivalente a la correspondiente a la hoja ultra delgada TB(001) estudiada. Se

emplearon bases flotantes en todos los casos y los parámetros de red del bulk optimizados previamente.

Los resultados obtenidos muestran escasa variación de la energía superficial con la variación del número de capas en el rango y del número de capas centrales fijas estando la energía en el rango de 0.40-0.42J/m² (Figura 9.3.3-1).

Figura 9.3.3-1 – Variación de la energía suprficial con el número de capas del slab y el número de capas centrales fijas.

N° Capas	N° Capas fijas	N _{átomos}	N _{TiO₂}	k _p	MC	E _{KS} /TiO ₂	Sup (Å ²)	E _{sup} (eV/Å ²)	E _{sup} (J/m ²)
2	0	132	24	120	700	-970,4625	136,7992	0,0251	0,40
4	0	204	48	120	800	-970,6015	136,7992	0,0258	0,41
4	2	204	48	120	800	-970,5991	136,7992	0,0262	0,42
6	0	276	72	120	700	-970,6517	136,7992	0,0254	0,41
6	2	276	72	120	800	-970,6513	136,7992	0,0256	0,41
6	4	276	72	120	800	-970,6496	136,7992	0,0260	0,42
8	0	348	96	120	700	-970,6762	136,7992	0,0253	0,41
8	2	348	96	120	800	-970,6764	136,7992	0,0253	0,40
8	4	348	96	120	800	-970,6760	136,7992	0,0254	0,41
8	6	348	96	120	700	-970,6746	136,7992	0,0259	0,41

9.5 NANOHILOS

9.5.1 Introducción

A partir de la fragmentación de la hoja más estable obtenida para el polimorfo B, TB(001) se obtienen los hilos atómicos iniciales TBx, TBy y TBz según se esquematiza en la Figura 9.5.1-1. En los cuales direccionesperiódicasson[100], [010] y [001]respectivamente.

Por otro lado, se decide trabajar con un nanohilo de anatasa en la dirección [001] (denominado Az) dado que es el sistema del cual se tiene la referencia experimental más próxima a la obtención de hilos atómicos [25]. Se tomó el corte respectivo a partir de la estructura de bulk.

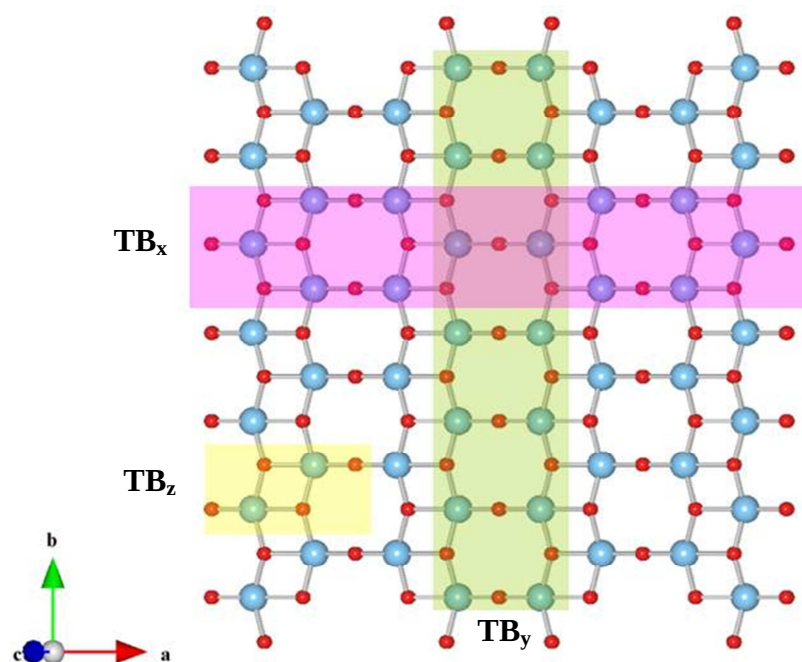


Figura 9.5.1-1 – Esquema de corte de los nanohilos a partir del film TB(001).

9.5.2 Nanohilo de anatasa [001]

En una primera instancia se obtuvieron las condiciones de convergencia para el citado nanohilo, correspondiendo a una energía de corte de 500eV y muestra de espacio-k $1 \times 1 \times 21$. Si bien la optimización estructural concluyó satisfactoriamente, con fuerzas debajo de 0.0005 eV/Å y elementos de tensor de stress con debajo de 0.25 kBar, los estudios vibracionales arrojaron en primera instancia 22 ramas de frecuencia imaginaria en sus funciones de dispersión fonónica, ver Figura 9.5.2-1.

Acorde al diagrama de dispersión, es claro que la inestabilidad mayor ocurre para autovectores proyectados a punto Γ , y por tanto siguiendo los desplazamientos atómicos correspondientes a dicho autovector sería posible llegar más rápidamente al mínimo local. Por lo tanto, se estudió el efecto de la modulación de las estructuras de anatasa, en primera instancia teniendo en cuenta la modulación de los autovectores de la rama de frecuencia imaginaria en punto Γ . En la Figura 9.5.2-1 se presenta la densidad de estados fonónica y el nuevo diagrama de dispersión para la estructura modulada. Dado

que la modulación en Γ los desplazamientos quedan conmensurados en la celda unidad original se trabaja con la original, ver Figura 9.5.2-2.

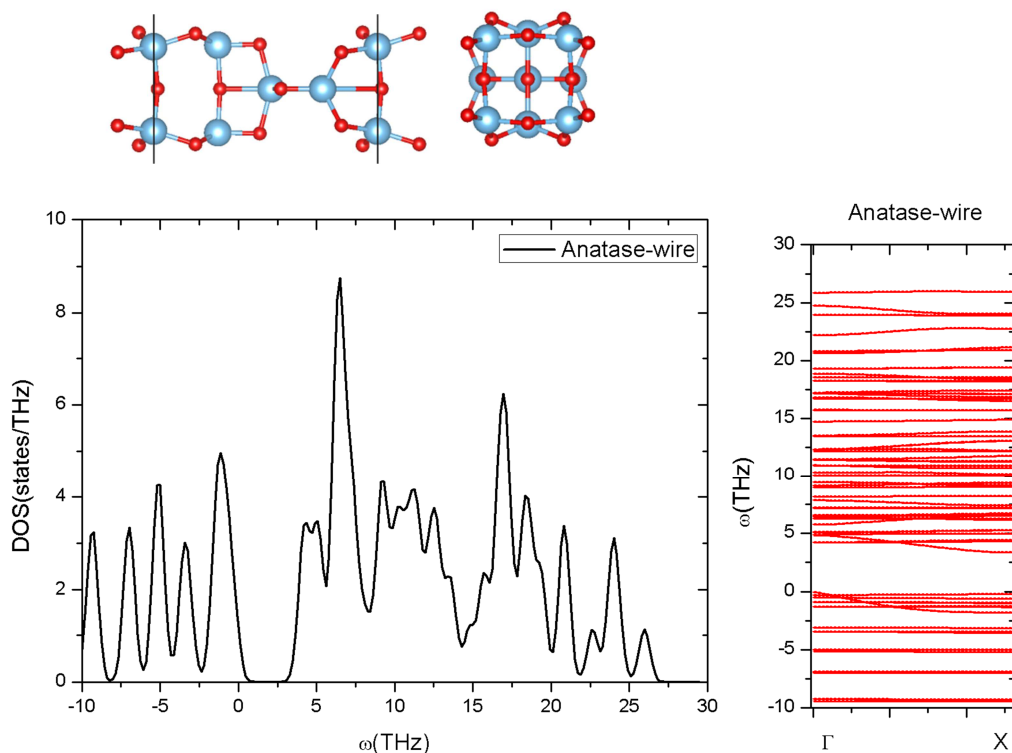


Figura 9.5.2-1- Esquema de nanohilos de Anatasa (001) y su correspondiente diagrama de dispersión con densidad de estados fonónica.

La estructura modulada es nuevamente sometida a un estudio de optimización estructural, tanto en fuerzas como en esfuerzos, utilizando los mismos criterios que el caso anterior. El cálculo de fonones arrojó en este caso solo tres modos de frecuencia imaginaria, fácilmente atribuibles a las correspondientes ramas acústicas de la estructura. De todas formas, se plantea una subsecuente modulación, pero ahora a punto X, ya que es la zona de mayor frecuencia imaginaria. El resultado de esta modulación se denomina $m\Gamma$ - mX , ver Figura 9.5.2-3, y nuevamente debido a que la modulación se conmensura a la celda unidad original se representan con la misma unidad.

Tal como se observa en la Figura 9.5.2-3 hay cierto grado de distorsión en la estructura, pero limitado. El diagrama de dispersión es muy similar al obtenido anteriormente confirmando de esta forma el carácter local del mínimo estructural. Este será el procedimiento a utilizar para las nuevas estructuras basadas en TiO₂(B).

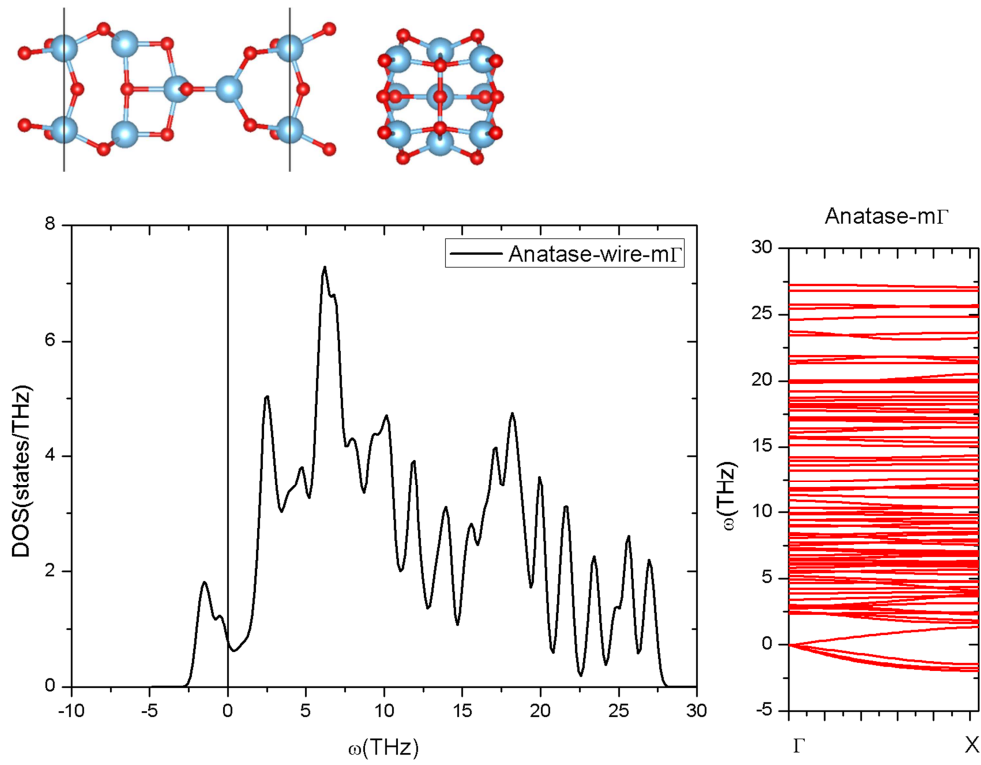


Figura 9.5.2-2- Esquema de nanohilos de Anatasa (001) modulada- Γ y su correspondiente diagrama de dispersión con densidad de estados fonónica.

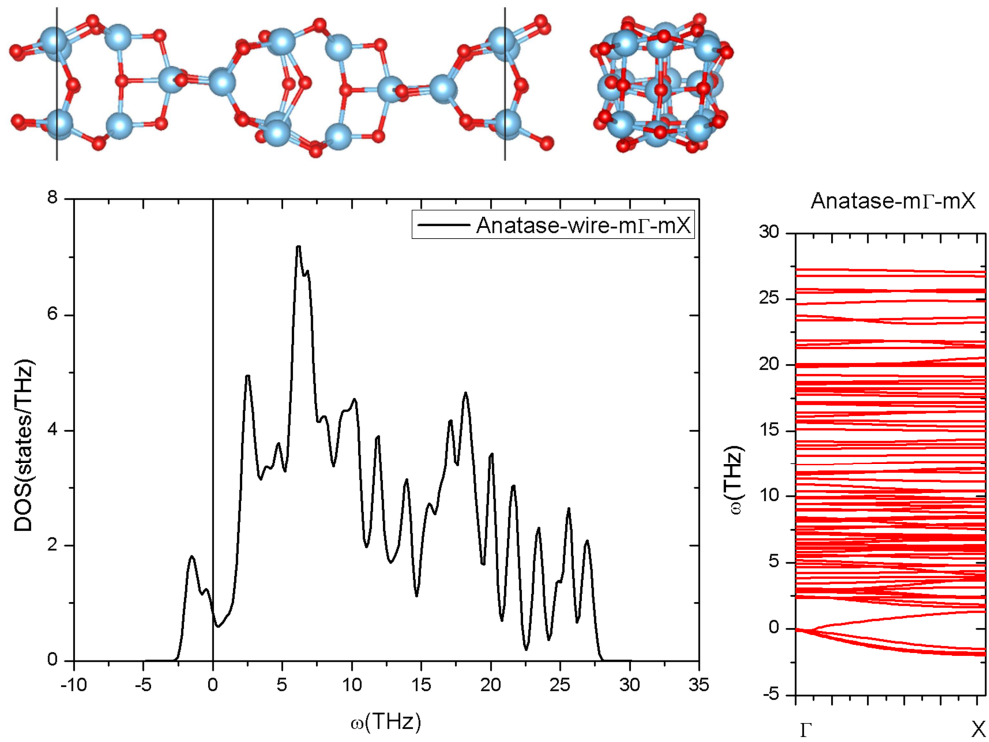


Figura 9.5.2-3- Esquema de nanohilos de Anatasa (001) modulada- Γ / modulada-X y su correspondiente diagrama de dispersión con densidad de estados fonónica.

9.5.3 NanohilosTBx y TBy

Se obtiene solamente una rama acústica imaginaria, lo cual se considera razonable para definir una estructura localmente estable.

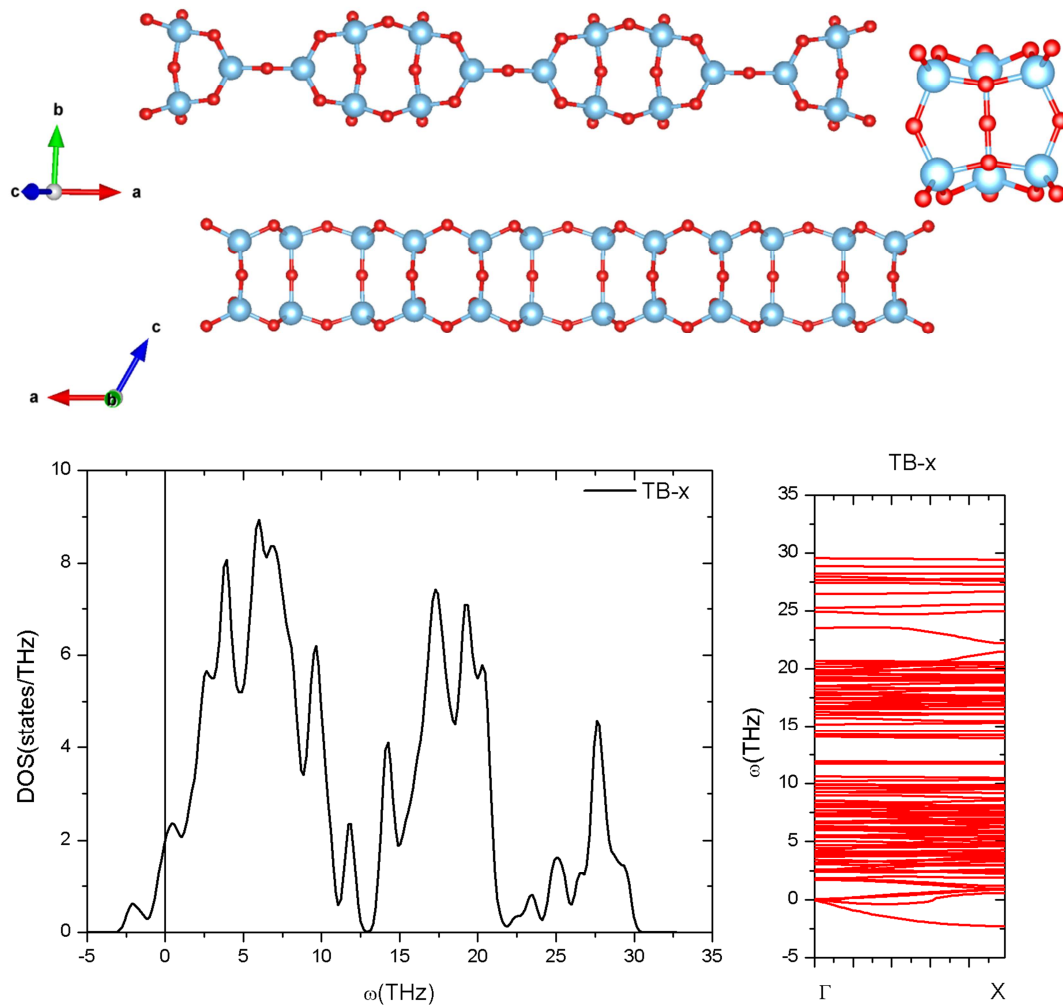


Figura 9.5.3-1- Esquema de nanohilos de $\text{TiO}_2(\text{B})_x$ y su correspondiente diagrama de dispersión con densidad de estados fonónica.

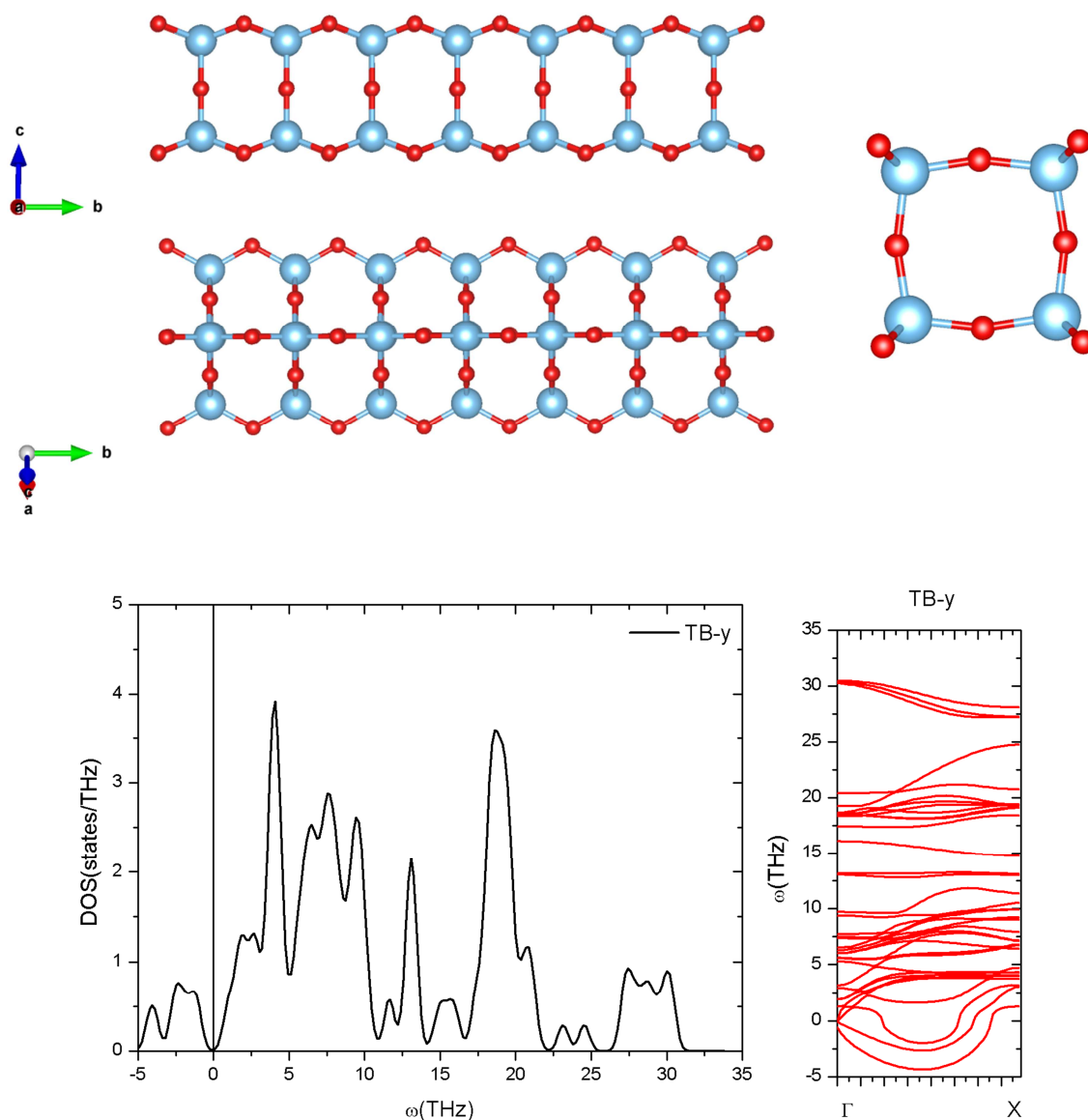


Figura 9.5.3-2- Esquema de nanohilos de $\text{TiO}_2(\text{B})_y$ su correspondiente diagrama de dispersión con densidad de estados fonónica.

En términos energéticos podemos decir que las energías de formación por unidad de TiO_2 corresponden a 1.16, 0.41 y 0.95 eV/P.F para TB_x, TB_y y Az respectivamente (Tabla 9.5.3-1), lo cual es relativamente bajo. Más aun teniendo en cuenta las evidencias experimentales de ocurrencia para el sistema de anatasa.

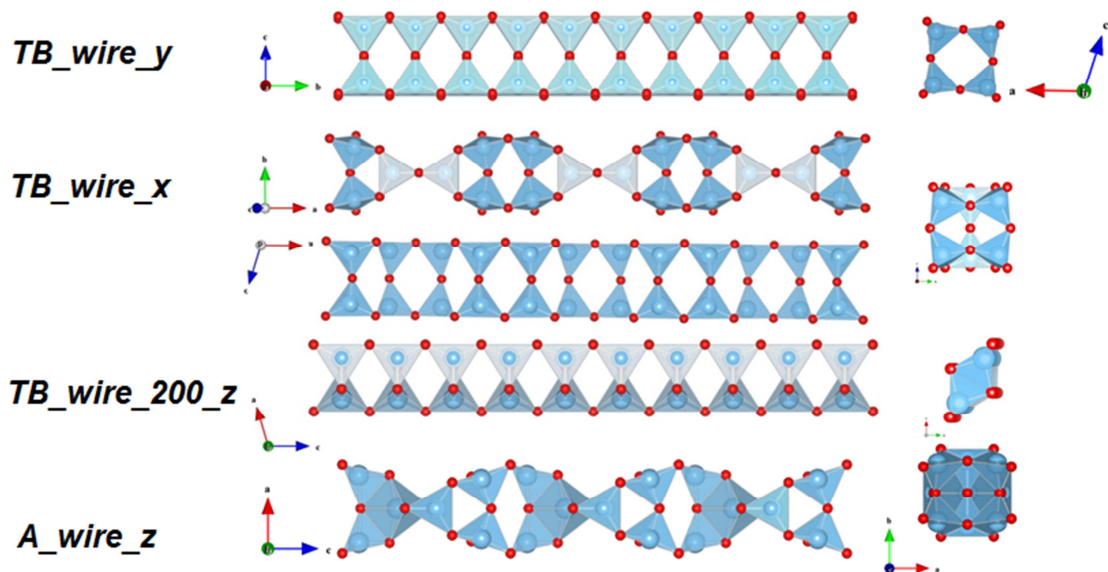


Figura 9.5.3-3 – Reconstrucción estructural de los hilos estudiados.

Tabla 9.5.3-2- Energías de formación y de gap para hilos de $\text{TiO}_2(\text{B})$ y Anatasa.

Sistema	$E_{\text{form}}(\text{eV})$	$E_{\text{gap}}(\text{eV})$	$E_{\text{gap_bulk}}(\text{eV})$
TBx	1.16	3.19	2.73
TBy	0.41	3.62	2.73
Az	0.95	2.71	2.23

Una vez obtenidas las densidades de estado fonónicas es posible obtener las propiedades térmicas del sistema. Esto surge al poder determinar la entropía ($S[\text{J/K/mol}]$), la energía de vibración armónica ($E[\text{kJ/mol}]$) y las correspondiente energía libre de Helmholtz ($F[\text{kJ/mol}]$), acorde a las siguientes expresiones:

$$F = E - TS$$

$$E = \sum_{qv} \hbar \omega(qv) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega(qv)}{k_B T}\right) - 1} \right]$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{1}{2T} \sum_{qv} \hbar \omega(qv) \coth\left(\frac{\hbar \omega(qv)}{2k_B T}\right) - k_B \sum_{qv} \ln \left[2 \sinh\left(\frac{\hbar \omega(qv)}{2k_B T}\right) \right]$$

Finalmente, la capacidad calorífica a volumen constante C_v puede obtenerse también gracias a:

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \sum_{qv} k_B \left(\frac{\hbar \omega(qv)}{k_B T} \right)^2 \left(\frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega(qv)}{k_B T} \right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar \omega(qv)}{k_B T} \right) - 1 \right]^2} \right)$$

Este es un paso importante, ya que permite extrapolar las propiedades del sólido a temperaturas mayores a $T=0K$, mediante aproximación armónica de las vibraciones. A continuación se presentan los resultados para estas cuatro magnitudes E , S , F y C_v .

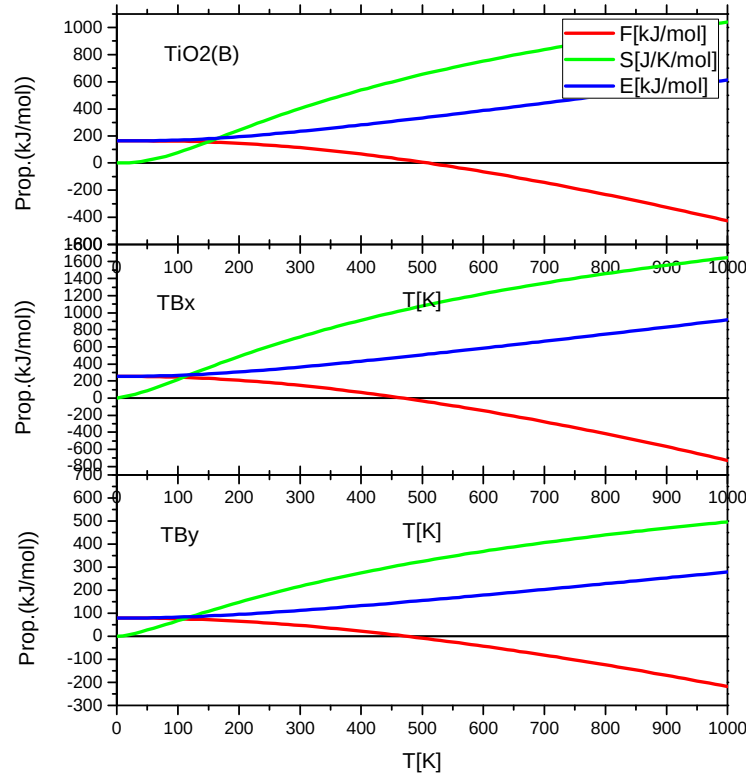


Figura 9.5.3-4. Energía vibracional E , entropía vibracional S y energía libre de Helmholtz F para los sistemas $TiO_2(B)$, TBx y TBy .

Si bien la Figura 9.5.3-4 es instructiva en el sentido que muestra la temperatura a la cual la energía libre se vuelve negativa, particularmente en la proximidad de $T=500K$, es claro que la comparación más razonable surge al normalizar por el número de unidades de TiO_2 en cada supercelda. Cuando esto se realiza, se obtiene la Figura 9.5.3-5. En ella se observa que a $T=0K$ el bulk de $TiO_2(B)$ es más estable que TBx y TBy , en ese mismo

orden. Dado que la energía libre incluye ahora el efecto térmico se puede observar que la relación anterior se mantiene hasta $T=100\text{K}$, donde las fase de $\text{TiO}_2(\text{B})$ y TBx se vuelven comparables en términos termodinámicos. El siguiente cruce de curvas ocurre para $T=400\text{ K}$, donde se equipara la función F para TBx y TBy . Por tanto podemos decir que ambas fases presentan una energía libre comparable a la de su fase bulk, con lo cual es posible afirmar que su ocurrencia sería factible en el rango de $T=0\text{-}500\text{ K}$.

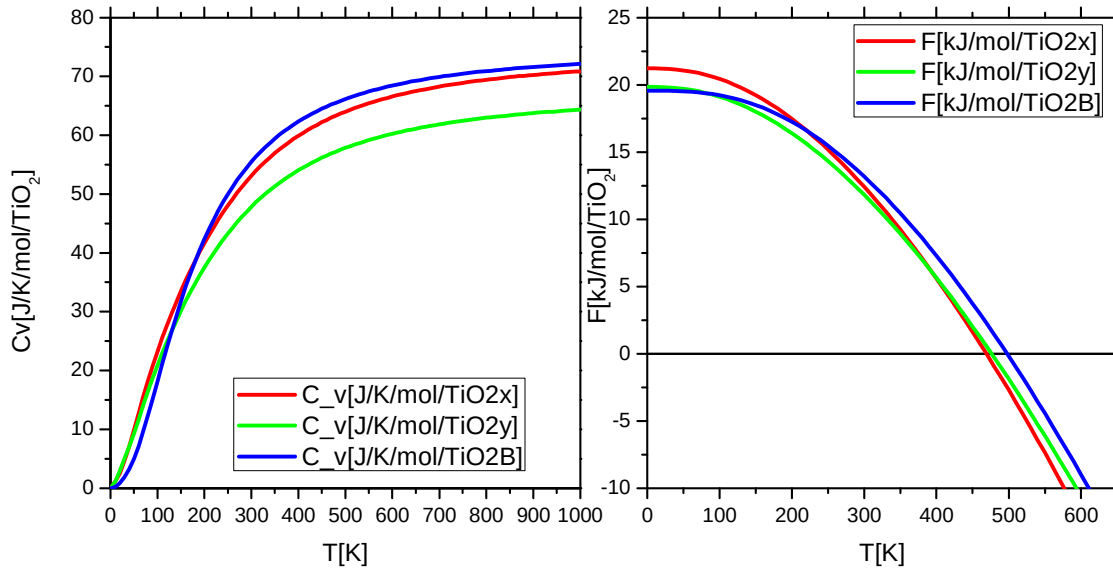


Figura 9.5.3-5- Energía Libre de Helmholtz normalizada $F[\text{kJ/mol/TiO}_2]$ y la respectiva capacidad calorífica.

Por otra se pudo obtener la capacidad calorífica de los tres sistemas, donde se observa que en el régimen a bajas temperaturas TBx y TBy son similares, en particular en el denominado régimen T^3 de Debye. Por otra parte, a altas temperaturas se observa que TBx y $\text{TiO}_2(\text{B})$ se aproximan al régimen asintótico. De todas formas, y al igual que ocurre con la energía libre de Helmholtz, las diferencias no son tan importantes entre los tres sistemas.

9.5.4 Estructura electrónica de los nanohilos

En términos electrónicos, se puede observar que las energías de gap se incrementarían. Esto claramente a priori se traduce en un incremento en la energía de los fotones a absorber, pero hay que tener en cuenta que en realidad para sistemas DSSC, la verdadera energía de gap corresponderá con la posición del HOMO de la tinta y la

banda de conducción del semiconductor. Con ello queda abierta la posibilidad de regular el rango espectral de absorción del sistema TiO_2 -colorante, sumado al hecho de que estas estructuras de baja dimensionalidad serían más reactivas. Esto permite además un mayor número de puntos de anclaje del colorante, traducándose en un incremento de la corriente J_{sc} .

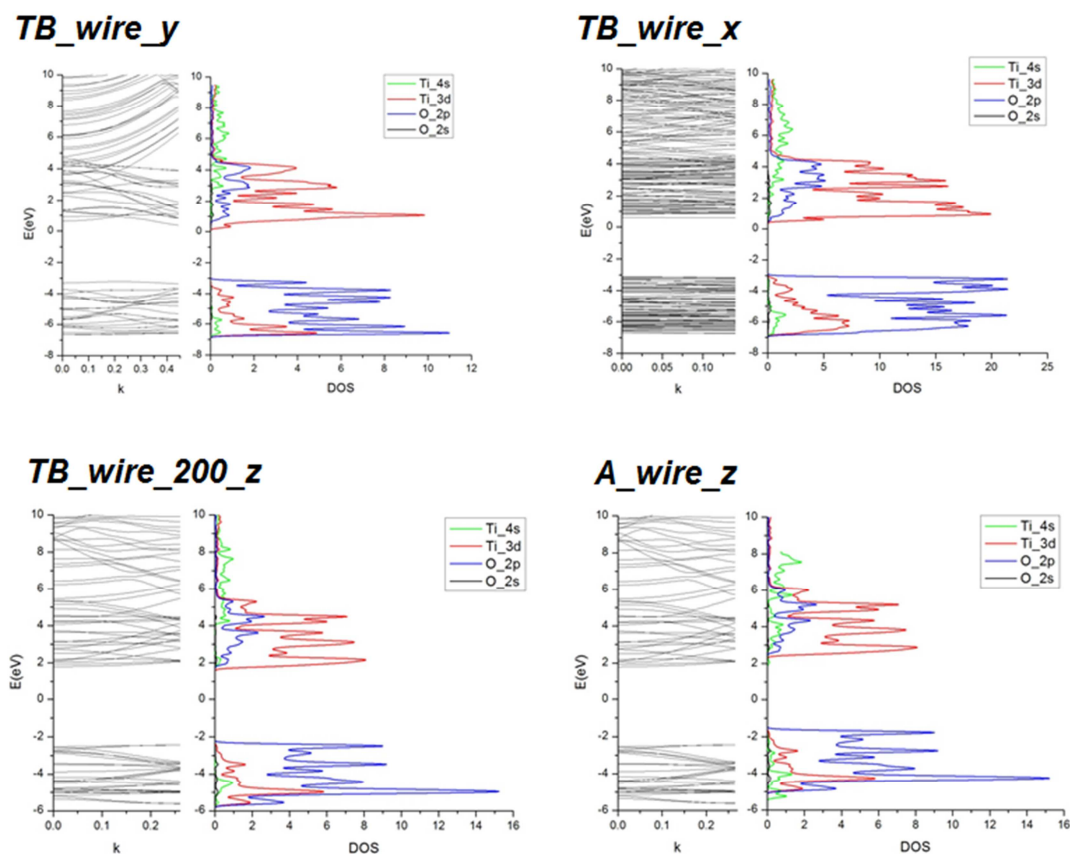


Figura 9.5.4-1 – Densidad de estados electrónicos correspondientes a los distintos modelos

Del estudio electrónico se observa la presencia de estados de no enlace a nivel de la superficie, presentando picos en la DOS y bandas planas a nivel de Fermi. La mayor dispersión en el caso de TBy refleja la mayor estabilidad de este modelo.

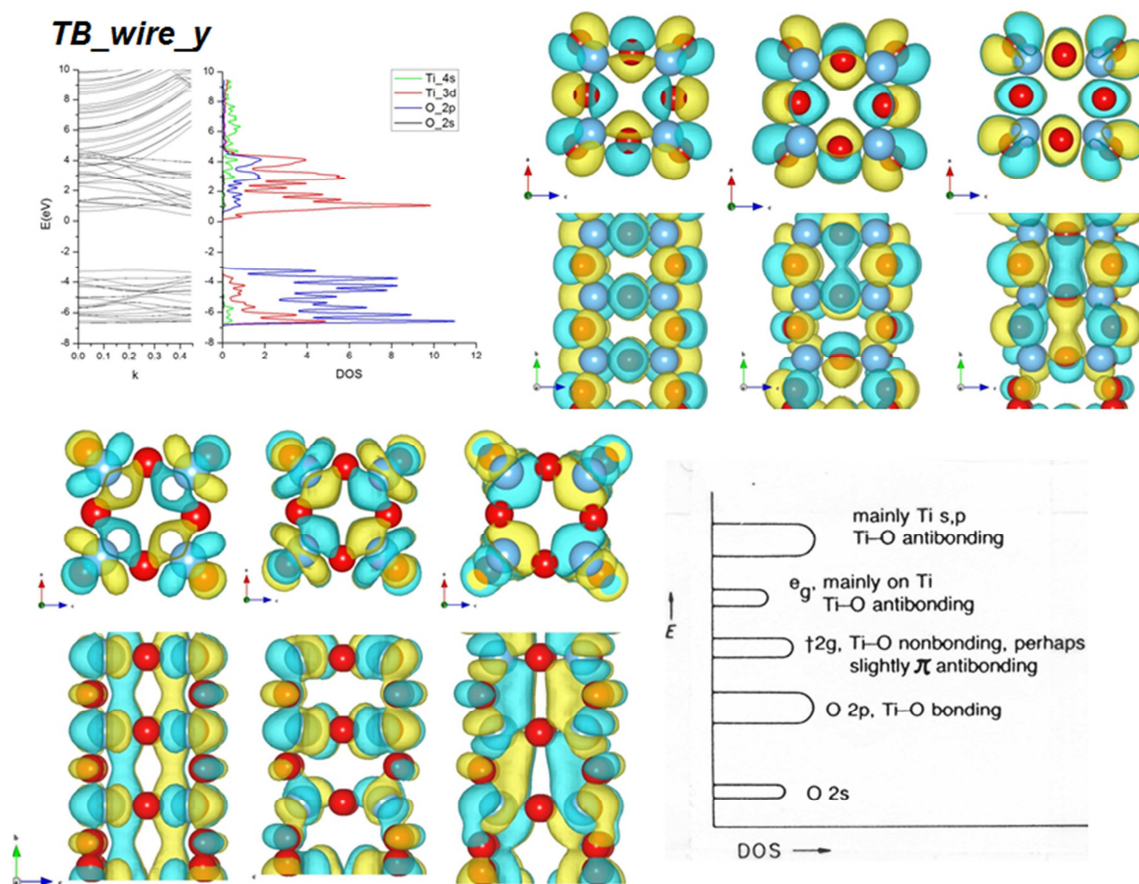


Figura 9.5.4-2 Diagrama de densidad de estados, densidad de estados local para el tope de la banda de valencia y banda de conducción, con el respectivo esquema de bloques de hibridación para TB_y. En las densidades de estado local los átomos de oxígeno aparecen en rojo mientras que Ti en azul.

La Figura 9.5.4-2 muestra el diagrama de densidad de estados, donde puede observarse una conformación similar a la que ocurre con el TiO₂ bulk en sus tres polimorfos. La banda de valencia se conforma de estados con mayor componente de electrones provenientes del oxígeno, al tiempo que la banda de conducción tiene un mayor aporte por parte de los electros d del titanio. Esta información es además confirmado mediante el análisis de función de onda, graficada a punto Γ en espacio recíproco. Allí puede observarse que en la banda de valencia las iso-superficies se localizan en torno a los átomos de oxígeno con componente orbital tipo p. Por otra parte la banda de conducción muestra una localización de lóbulos entorno a los átomos de Ti, que a su vez poseen una componente orbital tipo d.

9.6 NANOTUBOS

Se realizaron modelos de nanotubos mediante el enrollamiento de la nanohoja ultra delgada de $\text{TiO}_2(\text{B})$ TB(001). Los tubos construidos presentan el eje paralelos a la dirección [010], superficie expuesta (001) y diámetros medios 2nm y 4nm. Las energías totales calculadas se listan en la

Tabla 9.5.46-1.

Se observó que las estructuras iniciales propuestas sufren importante reconstrucción estructural que da lugar a fragmentación de los tubos (Figura 9.5.46 -1). Lo que refleja grandes tensiones iniciales.

Tabla 9.5.46-1 – Energía total calculada para los modelos de nanotubos de $\text{TiO}_2(\text{B})$ de diámetros medios 2nm y 4nm de eje según la dirección [010] y superficie expuesta (001). BF indica el uso de bases flotantes sobre las superficies.

NT	Nº átomos	E (eV/ TiO_2)	ΔE_{bulk} (eV/ TiO_2)
TB_001y_D40	240	-972.26	0.49
TB_001y_D20	120	-970.19	0.56
TB_001y_D20_BF	120	-970.32	0.43

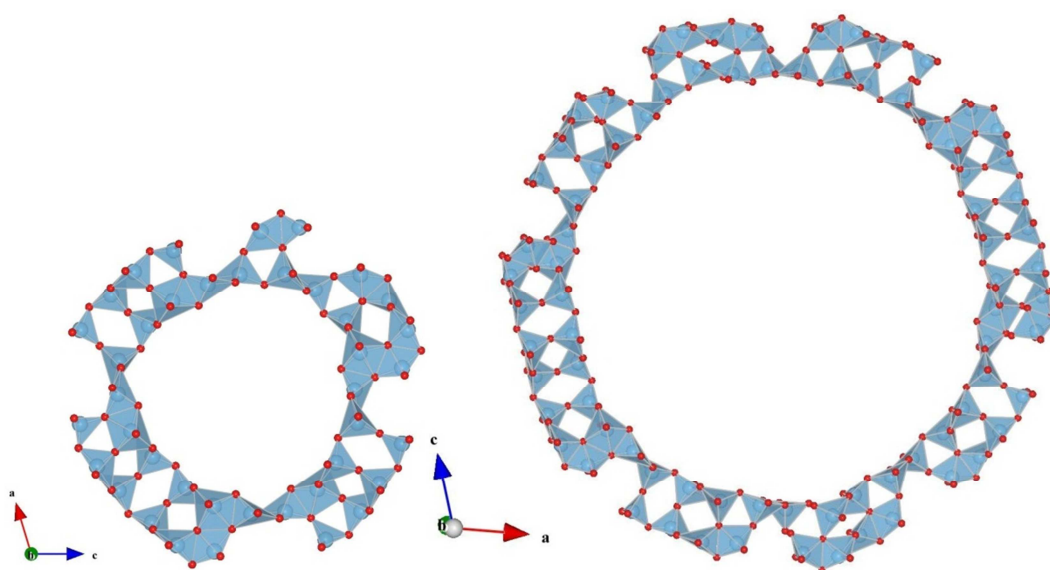


Figura 9.5.46 -1 – Reconstrucción estructural observada en el caso de tubos de $\text{TiO}_2(\text{B})$ de diámetros medios 2nm y 4nm.

9.7 ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN COLORANTE-SEMICONDUCTOR

Tal como se mencionó en la sección de métodos, la simulación consistió en optimizar un clúster basado en $\text{TiO}_2(\text{B})$ (001) y la molécula de colorante N719. Una vez optimizadas las estructuras se pusieron en contacto ambos sistemas y se procedió a su optimización global.

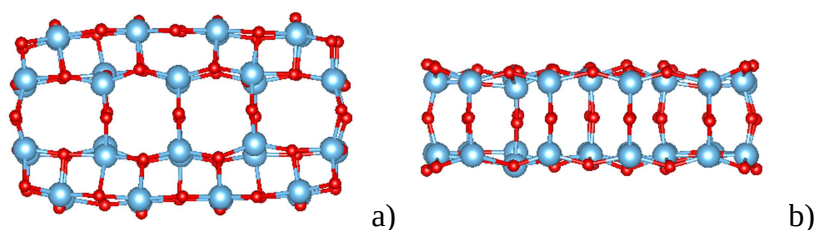


Figura 9.5.4-1- Clúster $\text{Ti}_{36}\text{O}_{64}$ luego de su optimización con SIESTA en proyección superior (a) y lateral (b).

El clúster de $\text{TiO}_2(\text{B})$ consiste en 36 átomos de Ti y 64 átomos O, que se seleccionaron asegurando una razonable conectividad, evitando dejar átomos de O mono-coordinados. Todos los átomos de Ti se encuentran coordinados de forma tetra- o penta-coordinados.

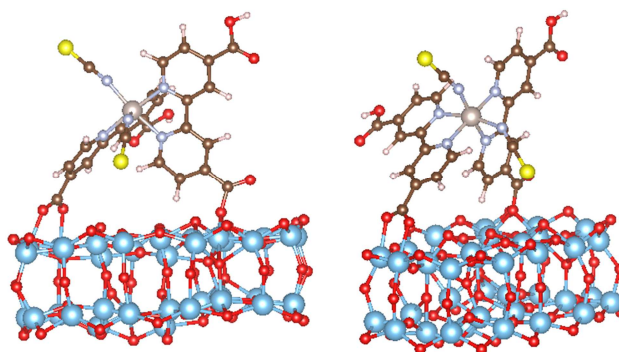


Figura 9.5.4-2 - Proyecciones de la estructura final optimizada N719-Ti₃₆O₆₄

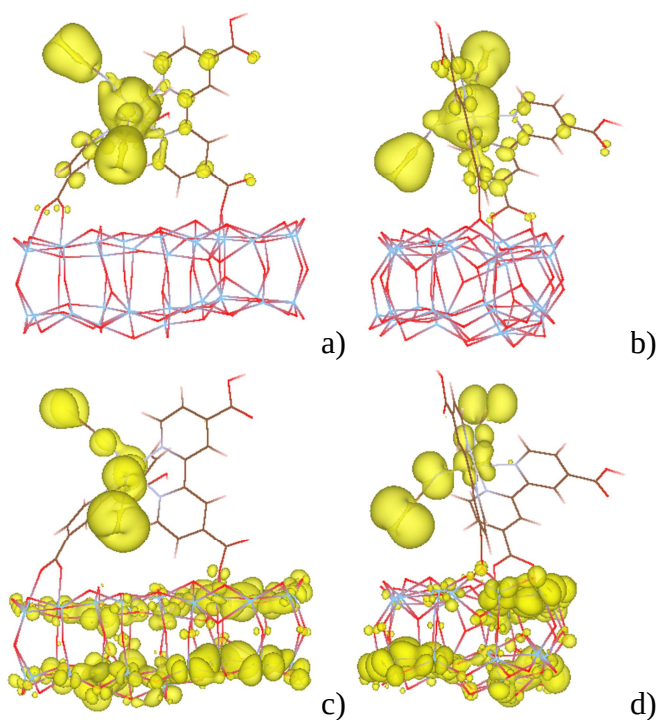


Figura 9.5.4-3 - Densidad de estados local proyectada para HOMO (a),(b) y LUMO (c), (d) en diferentes proyecciones.

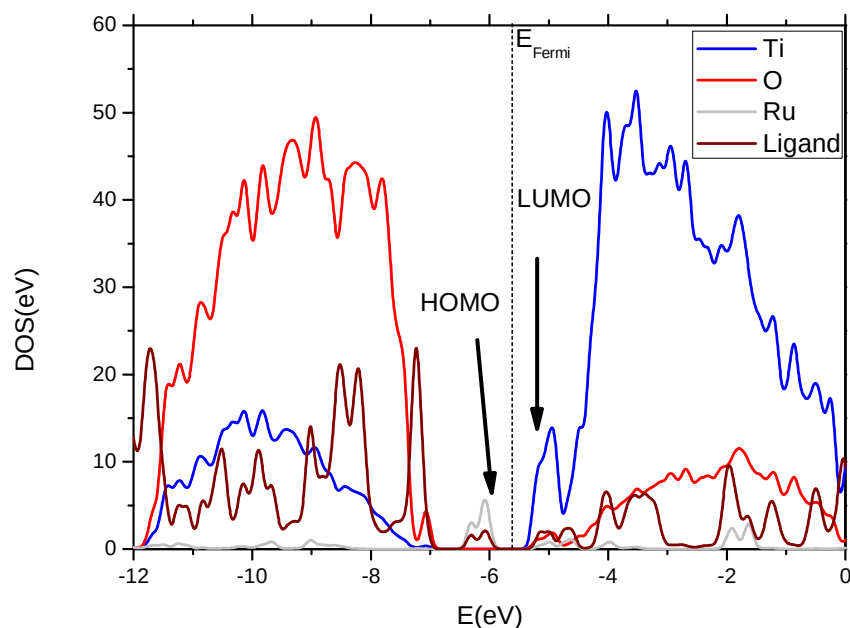


Figura 9.5.4-4. - Diagrama de densidad de estados local (LDOS) proyectado sobre Ti, O, Ru y ligando N719. Nota: el nivel de Fermi se encuentra en $E = -5.62$ eV.

La estructura final del sistema se presenta a través de la densidad de estados, tal como luce en la Figura 9.5.4-3.

El LDOS muestra claramente a través de las curvas proyectadas en Ti y O, pertenecientes a la nanopartículas, que el clúster de $\text{Ti}_{36}\text{O}_{64}$ es un semiconductor cuyo gap al nivel GGA-PBE corresponde a $E_{\text{gap}} = 1.7$ eV. Cuando el clúster es sensibilizado con la molécula de N719 el HOMO se ubica en el medio de la banda prohibida del semiconductor, a una energía $E = -6$ eV. El HOMO corresponde a un orbital molecular que comprende estados π del SCN y niveles d del Ru. El LUMO molecular coincide con el límite de la banda de conducción del semiconductor a $E = -5.4$ eV. La posición del LUMO para este sistema tiene características que lo hacen ideal para su uso como colorante de celdas solares. En primer lugar los estados π -SCN y d-Ru al ubicarse en el centro del gap del semiconductor, reducen la energía de gap de este sistema, siendo en este caso 0.6 eV, aumentando el poder de absorción en la porción visible del espectro electromagnético. En segundo lugar, el LUMO se ubica rasante a la banda de conducción del $\text{Ti}_{36}\text{O}_{64}$, esto permitirá que ante un proceso de foto-excitación, el fotoelectrón se eyecte de forma rápida, y además sin sufrir decaimientos vibracionales. Este proceso de decaimiento vibracional o térmico ocurre cuando el LUMO molecular se ubica a niveles energéticos superiores al LUMO del semiconductor, teniendo así lugar para reducir su energía.

Por todo ello se considera que este modelo, si bien es limitado en el número de átomos, presenta de forma clara las ventajas de utilizar una nanopartícula basada en $\text{TiO}_2(\text{B})$. Demostrando así la posibilidad de su uso como colorante en celdas solares.

9.8 OPTIMIZACIÓN ESTRUCTURAL DE TITANATOS LAMINARES DEL TIPO $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ y $\text{H}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

Esta sección surge como un estudio auxiliar previo a la realización de modelos de tubos de tamaño real en la dirección radial para la caracterización de nanotubos mediante la simulación de diagramas de difracción de rayos X de polvo que se presentó en el Capítulo 6.

9.8.1 $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$

Se tomó como base la estructura de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [26], el resto de las estructuras iniciales se obtuvieron mediante la sustitución de átomos de Na por átomos de H. Se optimizaron las posiciones atómicas y los parámetros de red (Tabla 9.8.1-1). Se alcanzó convergencia en todos los casos con 216KP y MC500.

Tabla 9.8.1-1-Parámetros de celda obtenidos al optimizar los bulks de titanatos de Na/H.

Titanato	x	a	b	c	α	β	γ
$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	0	8,57356	3,38602	9,4461	90,4143	98,809	78,329
$\text{NaHTi}_3\text{O}_7(\text{a})$	1	10,3849	3,28809	9,40115	90,675	102,2797	109,453
$\text{NaHTi}_3\text{O}_7(\text{b})$	1	8,09017	3,74838	9,3334	90,0002	93,7465	89,9997
$\text{Na}_{1.5}\text{H}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_7$	1,5	8,63835	3,77584	9,18999	90,1039	101,6216	91,7135
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	2	8,49543	3,79917	9,11711	90,0000	101,2693	89,9997

Tabla9.8.1-2- Parámetros de celda experimentales (Å).

Titanato	x	a	b	c	α	β	γ
$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [27]	0	35.466	3.7568	9.759	90	101.46	90
$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [28]	0	16.023	3.749	9.191	-	-	-
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [26]	2	8.571(2)	3.804(2)	9.135(2)	90.	101.57(5)	90.

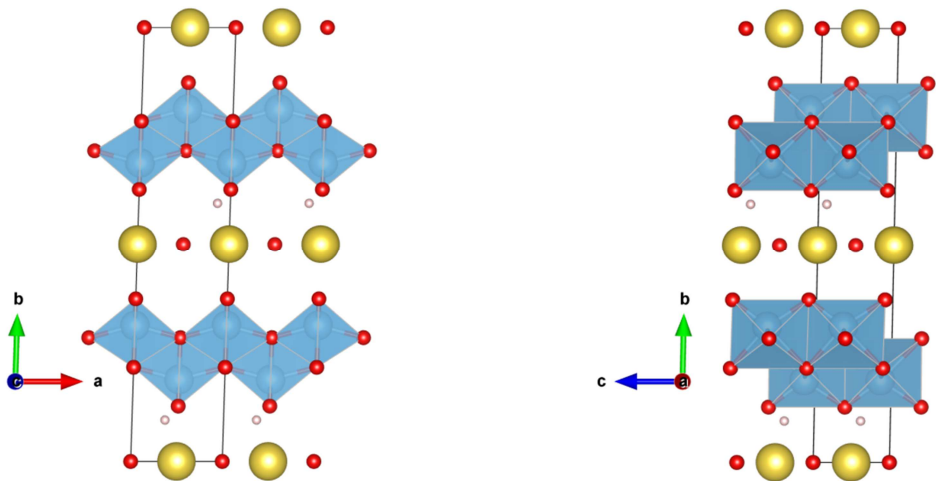
9.8.2 $H_{2-x}Na_xTi_2O_5 \cdot yH_2O$

Las estructuras optimizadas en bulk de las fases $H_2Ti_2O_5$, $H_2Ti_2O_5 \cdot 0.5H_2O$ y $H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$ se muestran en la Figura 9.8.2-2, y los parámetros de red obtenidos se listan en la Tabla 9.8.2-1. Se observa que la estructura de $H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$ presenta un apilamiento de láminas de octaedros [TiO₆] del tipo AAA, no ABA como la estructura de partida $HNaTi_2O_5$. La conversión de ABA a AAA ocurre mediante el desplazamiento de la estructura $\frac{\bar{a}}{2}$ a lo largo del eje a . Conversiones similares mediante este tipo de desplazamiento relativo de las láminas de octaedros han sido observadas experimentalmente luego del intercambio iónico en el caso del trititanato de sodio. $Na_2Ti_3O_7$ posee un secuencia de apilamiento del tipo AAA mientras que $H_2Ti_3O_7$ se convierte a ABA [29].

Por otro lado, la estructura optimizada $H_2Ti_2O_5$ presenta una secuencia ABA al igual que los titanatos reportados $H_2Ti_3O_7$, $H_2Ti_4O_9$ y $H_2Ti_5O_{11}$ presentan secuencias ABA patterns .

Tabla 9.8.2-1 – Parámetros de red optimizados $H_{2-x}Na_xTi_2O_5 \cdot yH_2O$.

	x	y	a	b	c	α	β	γ
HNaTi₂O₅ EXP [30]	1	0	3,722160 3,6414(3)	18,857885 17,286(6)	3,081708 3.025(2)	92,021 91.2	89,997 89.9	88,667 88.2
H₂Ti₂O₅	0	0	3,774710	17,412853	3,039901	91,253	89,816	88,128
H₂Ti₂O₅·0.5H₂O	0	0.5	3,819545	17,165006	3,098313	92,943	89,989	89,522
H₂Ti₂O₅·H₂O EXP[31]	0	1	3,826072 3,784(b)	20,577871 18,03 (a)	3,030877 2,998(c)	90,996 ---	89,941 ---	90,001 ---



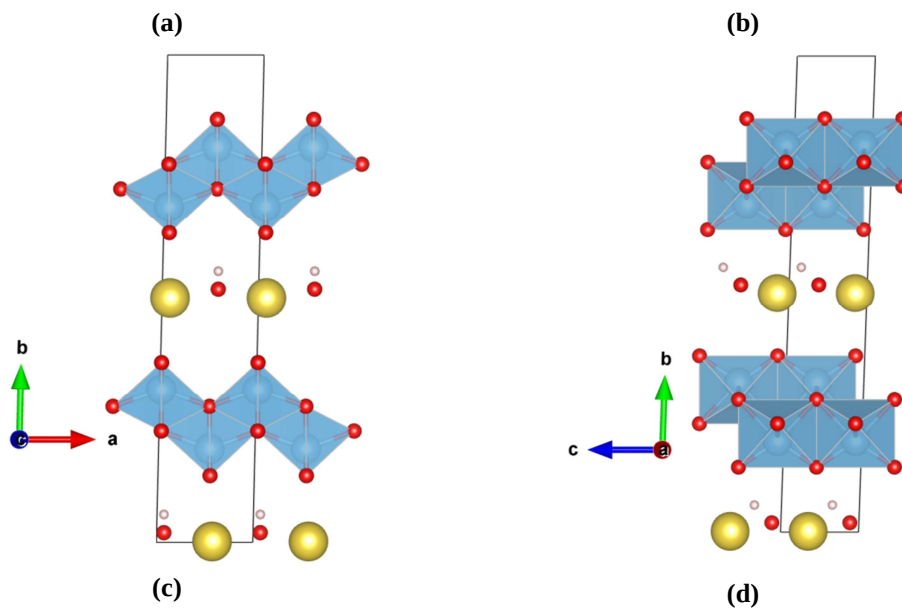
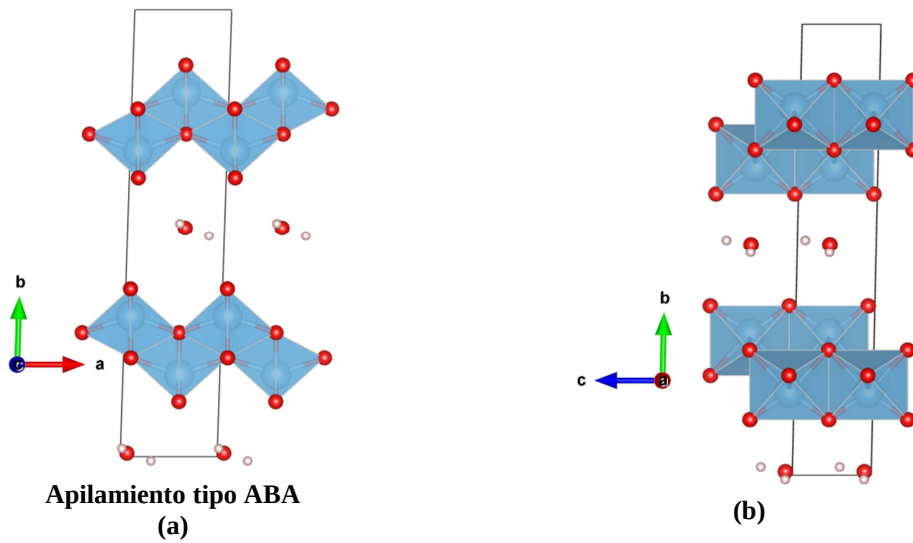


Figura 9.8.2-1 – Comparación estructura experimental (a) y (b), y optimizada teóricamente a partir de la experimental (c) y (d). Las imágenes muestran la supercelda 2axbx2c para mejor visualización de la estructura laminar.



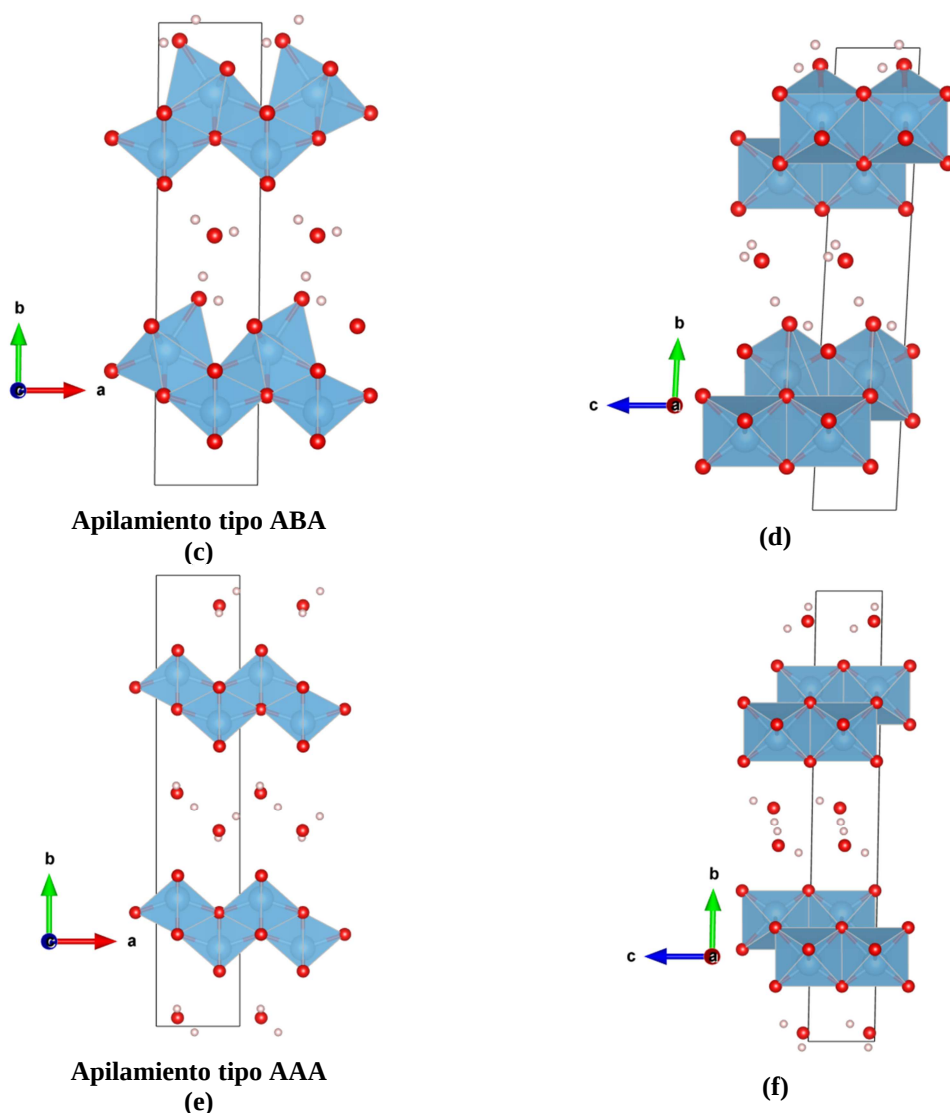


Figura 9.8.2-2 – Estructuras optimizadas de las fases $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ (a) y (b), $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (c) y (d), y $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (e) y (f).

REFERENCIAS – CAPÍTULO 9

- [1] Chen X., Mao S. S., *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2891-2959 y referencias citadas en dicho trabajo.
- [2] Feist T. P., Davies P. K., *Journal of Solid State Chemistry***1992**, 101, 275-295
- [3] Procházka J., Kavan L., Zúkalová M., Frank O., Kalbac M., Zukal A., Klementová M., Carbone D., Grätzel M., *Chem Mater***2009**, 21, 1457–1464
- [4] Ben Yahia M., Lemoigno F., Beuvier T., Filhol J.S., Richard-Plouet M., Brohan L., Doublet M. L., *J ChemPhy***2009**, 130, 204501
- [5] Vittadini A., Casarin M., Selloni A., *J. Phys. Chem. C***2009**, 113 (44), 18973-18977
- [6] Betz G., Tributsch H., Marchand R., *J. Appl. Electrochem.***1984**, 14, 315
- [7] Yao B. D., Chan Y. F., Zhang X. Y., Zhang W. F., Yang Z. Y., Wang N., *Applied Physics Letters* **2003**, 82, 2, 281-283
- [8] Ma R., Bando Y., Sasaki T., *Chemical Physics Letters***2003**, 380, 577-582
- [9] Gao T., Wu Q., Fjellvåg, Norby P. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 101, 10159-10161
- [10] Sasaki, T.; Watanabe, M.; Hashizume, H.; Yamada, H.; Nakazawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8329.
- [11] Sasaki T., Watanabe M., *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 10159-10161
- [12] Ma R., Fukuda K., Sasaki T., Osada M., Bando Y., *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 6210-6214
- [13] Xiang G., Li T., Zhuang J., Wang X., *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 6801–6803
- [14] Liu S., Jia H., Han L., Wang J., Gao P., Xu D., Yang J., Che S., *Advanced Materials* **2012**, 24, 3201-3204
- [15] Andreev Y. G., Bruce P. G., *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 9931-9934
- [16] Morgado Jr. E., Jardim P. M., Marinkovic B. A., Rizzo F. C., de Abreu M. A. S., Zotin J. L., Araújo A. S., *Nanotechnology***2007**, 18, 495710 - 495719
- [17] Dmitry V. Bavykin y Frank C. Walsh, “Titanate and Titania Nanotubes. Synthesis, Properties and Applications”, *RSC Nanoscience & Nanotechnology No. 12*, **2010**
- [18] Vittadini A., Casarin M., *Theor Chem Account***2008**, 120, 551-556
- [19] Perron H., Domain C., Roques J., Drot R., Simoni E., Catalette H., *Theor Chem Account***2007**, 117, 565-574

- [20] Liu W., Wang J-g, Li W., Guo X., Lu L., Lu X., Feng X., Liu C., Yang Z., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, 12, 8721-8727
- [21] Andreev Y. G., Bruce P. G., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9931-9934
- [22] Faccio R., Fernández-Werner L., Pardo H., Mombrú A. W., *Recent Patents on Nanotechnology* **2011**, 5, 046-061
- [23] Citas incluidas en Vittadini A., Selloni A., Rotzinger F. P., Grätzel M., *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 1300-1306
- [24] Vittadini A., Selloni A., Rotzinger F. P., Grätzel M., *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 1300-1306
- [25] Liu C., Yang S., *ACS Nano* **2009**, 3,4, 1025–1031
- [26] Andersson, S., Wadsley, A.D, *Acta Crystallographica* **1961**, 14, 1245-1249
- [27] Gateshki, M.; Chen Qing; Peng Lianmao; Chupas, P.; Petkov, V., *Zeitschrift fuer Kristallographie* **2007**, 222, 11, 612-616
- [28] Feist, T., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, PA, USA., Dissertation , **1991**
- [29] Feist T. P., Mocarski S. J., Davies P. K., Jacobson A. J., Lewandowski J. T., *Solid State Ionics* 1988, 28-30, 1338 - 1343
- [30] Peng Chihwei; Richard-Plouet, M.; Ke Tsungyin; Lee Chiyoun; Chiu Hsintien; Marhic, C.; Puzenat, E.; Lemoigno, F.; Brohan, L. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 23 7228- 7236

[31] *Chemistry of Materials* (1,1989-' 2008 20 23 7228 7236; Peng Chihwei; Richard-Plouet, M.; Ke Tsungyin; Lee Chiyoun; Chiu Hsintien; Marhic, C.; Puzenat, E.; Lemoigno, F.; Brohan, L.

