



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

TESIS DE DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS  
MATERIALES

**“Estudio de las propiedades del  $\text{TiO}_2$  modificado como  
soporte de reacciones catalíticas”**

CECILIA INÉS NORA MORGADE

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2015

## **PREFACIO**

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Física durante el período comprendido entre el 28/10/2008 y el 26/09/2015, bajo la dirección de la Dra. Gabriela F. Cabeza.

Cecilia I. N. Morgade



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el .... / .... / ..... , mereciendo la calificación de ....(.....)

## ***Agradecimientos***

- ✓ A mi directora de tesis: Dra. Gabriela F. Cabeza.
- ✓ Al Departamento de Física de la UNS.
- ✓ A la UTN, Facultad Regional Bahía Blanca.
- ✓ Al Instituto de Física IFISUR.
- ✓ Al Dr. Norberto J. Castellani.
- ✓ A la Dra. Charito I. Vignatti.
- ✓ Al Mg. Fernando A. Caba.
- ✓ A mis compañeros y amigos de grupo de investigación GRUMASICA.
- ✓ A mis compañeros y amigos de cátedra.
- ✓ A mi familia, a mi compañero y muy especialmente a mis hijos Facundo y Delfina.
- ✓ A todos los que de una u otra manera colaboraron con la realización de este trabajo de tesis.

*“Ponte de frente al sol y las sombras quedarán detrás de ti” -*

*Proverbio mahorí*

## **RESUMEN**

El objetivo de esta tesis es realizar un estudio teórico utilizando herramientas de primeros principios para determinar las propiedades del  $\text{TiO}_2$  modificado, relacionándolas con las potenciales aplicaciones catalíticas en la búsqueda de nuevos materiales de interés tecnológico. En todos los casos presentados, se ha intentado aportar claridad a la controversia existente en la literatura con respecto a algunas de las múltiples posibilidades de modificación del semiconductor estudiado entendiéndose que el espectro de posibilidades ingenieriles de este material es altamente auspicioso y versátil.

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. Es anfotérico, muy estable químicamente y no atacable por la mayoría de agentes orgánicos e inorgánicos, no tóxico y biocompatible.

Primeramente, se llevó a cabo una optimización meticulosa de las estructuras más estables, como lo son anatasa y rutilo, ya que es sabido que la titania no es un sistema de fácil modelado y que las propiedades electrónicas son altamente dependientes de la representación y códigos computacionales utilizados.

Las modificaciones estructurales y electrónicas producidas por el monodopado, con elementos metálicos (Pt y V) y no metálicos (C y N) en diferentes posiciones y a diferentes concentraciones, así como las originadas por el codopado, han sido estudiadas en la búsqueda de mejorar la actividad catalítica.

De acuerdo a evidencia experimental, la hetero-unión de dos catalizadores diferentes o de dos o más fases de un mismo catalizador como la titania, favorece la actividad posiblemente debido a una mayor eficiencia en la separación de los portadores de carga que actuarían modificando las propiedades óxido-reductoras finales del sistema. A fin de comprender los mecanismos implicados en la misma, se realizó un análisis de la alineación de las bandas en las fases mixtas anatasa-rutilo de la titania.

Por último se modelaron dos de los pasos elementales de la reacción de conversión de monóxido de carbono (CO) con agua o *water gas shift* (WGS) en los sistemas metal/soporte puro y modificado, como complemento de resultados experimentales llevados a cabo por colaboradores, con la intención de realizar un aporte a la investigación aplicada.

## **ABSTRACT**

The objective of this thesis is to perform a theoretical study using first principles tools to determine the properties of the modified TiO<sub>2</sub>, relating them to the potential catalytic applications in the search for new materials of technological interest. An attempt has been made, in all cases presented, to provide clarity to the long-standing controversy in the literature with regard to the many engineering possibilities of this highly auspicious and versatile material.

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is a light-sensitive semiconductor which absorbs electromagnetic radiation near UV region. It is amphoteric, chemically stable and not liable to be attacked by most organic and inorganic agents; it is also non-toxic and biocompatible.

Firstly, a careful optimization of the most stable titania structures, as both anatase and rutile are, has been carried out because it is known that it is not an easy modeling system and their electronic properties are highly dependent on the representation and computational codes used.

The structural and electronic modifications produced by monodoping with metals (Pt and V) and non-metals (C and N) in different positions and at different concentrations, as well as those caused by the codoping, have been studied in the search for improved catalytic activity.

Based on experimental evidence, the hetero-junction of two different catalysts or of two or more phases of the same catalyst as titania, favors the activity possibly due to greater efficiency in the separation of the charge carriers that act by modifying the final oxide-reducing properties of the system. In order to understand the mechanisms involved in it, an analysis of the alignment of the anatase-rutile bands of titania mixed phase was made.

Finally two of the elementary steps of the water gas shift (WGS) reaction on the pure and modified metal/support systems were modeled, as a complement to experimental results conducted by collaborators with the intention to make a contribution to applied research.

**CAPÍTULO I: Introducción general**

1.1. Fotocatálisis.....	1
1.2. Semiconductores.....	3
1.2.1. Estructuras de TiO <sub>2</sub> anatasa y rutilo.....	7
1.3. Objetivos de la tesis.....	9
1.4. Referencias bibliográficas.....	11

**CAPÍTULO II: Metodología**

2.1. Introducción.....	12
2.2. Métodos <i>ab initio</i> .....	12
2.3. Teoría de la Funcional Densidad.....	14
2.3.1. Fundamentos de la Teoría del Funcional de la Densidad.....	15
2.3.2. Bases de ondas planas.....	17
2.3.3. Pseudopotenciales.....	20
2.3.4. Funcionales de correlación e intercambio.....	21
2.3.4.1. Aproximación local de la densidad (LDA).....	22
2.3.4.2. Aproximación de gradiente generalizado (GGA).....	23
2.3.5. DFT+U. Parámetro de Hubbard.....	24
2.4. Código VASP.....	26
2.4.1. Cálculo de frecuencias.....	27
2.4.2. Cargas de Bader.....	29
2.4.3. Densidad de estados.....	29
2.4.4. Estructura de bandas. Concepto de masa efectiva.....	30
2.4.5. Detalles computacionales.....	33
2.5. Código PHONOPY.....	34
2.5.1. Aproximación armónica.....	34
2.5.1.1. Fundamento teórico.....	34
2.5.2. Aproximación cuasiarmónica.....	36
2.5.3. Cálculo de frecuencias.....	37
2.6. Referencias bibliográficas.....	39

**CAPÍTULO III: Estrategia computacional**

3.1. Estado del arte.....	40
3.2. Optimización del modelado del óxido.....	41
3.2.1. Detalles del cálculo.....	43
3.2.2. Titania estequiométrica.....	46
3.2.3 Titania reducida.....	52
3.2.4 Superficie TiO <sub>2</sub> (110).....	61
3.3. Estado del arte. Discusión.....	66
3.4 Conclusiones del Capítulo.....	72
3.5 Referencias bibliográficas.....	73

**CAPÍTULO IV: Dopado con no metales**

4.1 Introducción.....	76
4.2 Dopado con C.....	78
4.2.1 Dopado sustitucional en sitio Oxígeno (C@O).....	78

4.2.2 Dopado intersticial (Ci).....	83
4.2.3 Dopado sustitucional en sitio Titanio (C@Ti).....	88
4.3 Dopado con N.....	92
4.3.1 Dopado sustitucional en sitio Oxígeno (N@O).....	92
4.3.2 Dopado intersticial (Ni).....	96
4.4 Análisis comparativo.....	101
4.4.1 Efecto del no metal dopante en anatasa y rutilo a bajas concentraciones.....	101
4.4.2 Efecto de la posición del dopante en anatasa y rutilo a bajas concentraciones	103
4.5 Conclusiones del Capítulo.....	104
4.6 Referencias bibliográficas.....	106

## **CAPÍTULO V: Dopado con metales**

5.1. Introducción.....	108
5.2 Dopado con Pt.....	109
5.2.1 Dopado con Pt en sitio Ti (Pt@Ti).....	109
5.3 Dopado con V.....	113
5.3.1 Dopado con V en sitio Ti (V@Ti).....	113
5.3.2 Dopado con V intersticial (Vi).....	116
5.4 Análisis comparativo.....	119
5.4.1 Efecto del metal dopante en anatasa y rutilo a bajas concentraciones.....	119
5.4.2 Efecto de la posición del dopante en anatasa y rutilo a bajas concentraciones	120
5.5 Conclusiones del Capítulo.....	121
5.6 Referencias bibliográficas.....	122

## **CAPÍTULO VI: Codopados**

6.1 Introducción.....	123
6.2 Codopados M/NM.....	126
6.2.1 Pt/C@O.....	128
6.2.2 Pt/Ci.....	131
6.2.3 Pt/C@Ti.....	133
6.2.4 V/C@O.....	135
6.2.5 Pt/N@O.....	136
6.3 Conclusiones del Capítulo.....	138
6.4 Referencias bibliográficas.....	139

## **CAPÍTULO VII: Interfaz de la Titania con Fases mixtas sólidas**

7.1. Alineamiento de bandas y transferencia de cargas.....	141
7.2. Estado del arte para la alineación de bandas.....	143
7.3. Alineamiento de bandas en la titania con fase mixta anatasa-rutilo	145
7.3.1 Alineamiento de bandas de anatasa y rutilo bulk.....	149
7.3.2 Curvaturas de bandas en anatasa y rutilo (Band bending)	150
7.3.3 Influencia del tamaño de las partículas en la alineación de bandas	153
7.4. Conclusiones del Capítulo.....	159
7.5 Referencias bibliográficas.....	160

## **CAPÍTULO VIII: Análisis de la adsorción de CO y de H<sub>2</sub>O sobre Pt soportado en TiO<sub>2</sub>(101)**

8.1 Motivación.....	162
8.2 Anatasa TiO <sub>2</sub> (101) estequiométrica y dopada con N en sitio aniónico.....	164
8.3 Pt adsorbido sobre TiO <sub>2</sub> (101) estequiométrica y N-TiO <sub>2</sub> (101).....	167
8.4 TiO <sub>2</sub> (101)+VO y N-TiO <sub>2</sub> (101)+VO.....	170
8.5 Pt adsorbido sobre TiO <sub>2</sub> (101)+VO y N-TiO <sub>2</sub> (101)+VO.....	172
8.6 Adsorción de CO en Pt/TiO <sub>2</sub> (101), Pt/TiO <sub>2</sub> (101)+VO, Pt/N-TiO <sub>2</sub> (101) y Pt/N-TiO <sub>2</sub> (101)+VO.....	175
8.7 Adsorción de H <sub>2</sub> O en Pt/TiO <sub>2</sub> (101), Pt/TiO <sub>2</sub> (101)+VO, Pt/N-TiO <sub>2</sub> (101)y Pt/N-TiO <sub>2</sub> (101)+VO.....	180
8.8 Conclusiones del Capítulo.....	183
8.9 Referencias bibliográficas.....	185

## **CAPÍTULO IX: Conclusiones generales**

Trabajos a futuro.....	190
Publicaciones y trabajos presentados.....	191

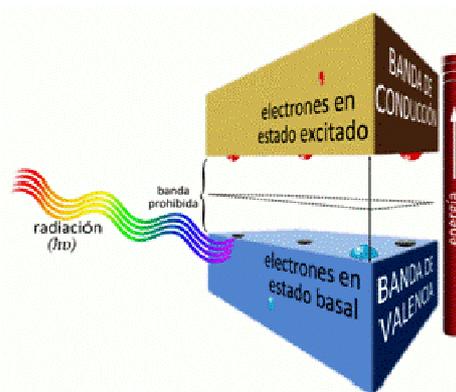
# CAPÍTULO I

## Introducción general

### 1.1 Fotocatálisis

La Fotocatálisis es un proceso de óxido-reducción avanzada, el cual emplea la energía radiante para la generación u optimización de reacciones químicas mediante el uso de un sistema adecuado. El fotocatalizador permite aprovechar directamente la energía solar que llega a la superficie terrestre sin ninguna etapa intermedia, para provocar una serie de reacciones químicas (reducción-oxidación) que den lugar a la obtención de los productos deseados o a la eliminación de los reactivos nocivos (**Figura 1.1**). La *Catálisis Ambiental* se focaliza en las tecnologías catalíticas que permiten reducir o eliminar las emisiones de compuestos no deseables que repercuten negativamente en la calidad del medio ambiente [1] como así también en conseguir alternativas en la generación de energía limpia como la derivada a partir del H<sub>2</sub> obtenido, entre otras formas, a través de la reacción de *water gas shift* (WGS) [2].

Una característica de estos procesos es la presencia necesaria de un catalizador (semiconductor) que absorba la luz. Normalmente se ha utilizado dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), producto no tóxico, químicamente muy estable, barato y abundante. Así, el sistema requiere de un semiconductor en contacto con una disolución que contenga los elementos reactivos, encontrándose el conjunto bajo iluminación.



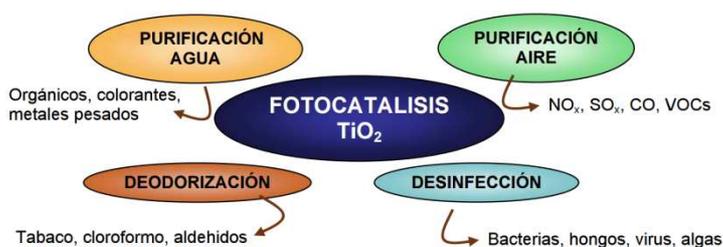
**Figura 1.1.** Representación de un semiconductor en presencia de radiación.

Es sabido que el dióxido de titanio se presenta en la naturaleza en tres fases mayoritarias: anatasa, rutilo y brookita (**Figura 1.2**). Otras estructuras menos estables son columbita, fluorita, baddeleyita, pirita y cotunnita.



**Figura 1.2.** Imágenes de los diferentes polimorfos del  $\text{TiO}_2$ .

En especial la estructura cristalina anatasa se usa ampliamente como catalizador por sus propiedades ópticas y electrónicas, solo o en asociación con otros semiconductores o con metales adsorbidos sobre su superficie. De todas maneras aún frente a las ventajas catalíticas mostradas por la anatasa, no son despreciables las propiedades de la titania estructura rutilo; pero además son conocidas, aunque no bien comprendidas aún, las propiedades catalíticas superiores encontradas cuando se presentan ambas estructuras mixtas como se explicará en el **Capítulo VII**. La titania exhibe numerosas aplicaciones (**Figura 1.3**) no sólo en fotocatalisis, sino también en la industria electrónica, en la industria de pinturas y cosméticos, así como también, en áreas biomédicas como bactericida o material de implantes [3-7]. De todas sus aplicaciones, en particular nos interesa profundizar el conocimiento de la titania como fotocatalizador puro y modificado, así como también cuando actúa como soporte de metales catalíticos, por ejemplo el Pt.



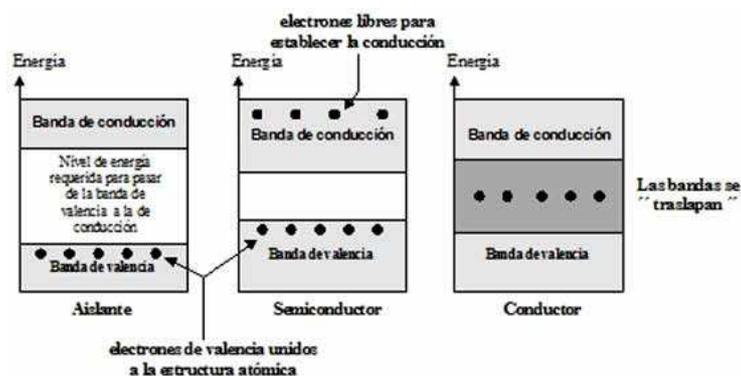
**Figura 1.3.** Esquema de las diferentes aplicaciones fotocatalíticas de la titania.

## 1.2 Semiconductores

Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales; las propiedades generales de estos materiales, y sus numerosas aplicaciones, son descritas en varios libros de texto [8-10]. En esta sección se mostrarán sólo los aspectos relevantes para la fotocatalisis, tales como la generación de pares electrón-hueco por absorción de fotones y la distribución de estados electrónicos en la superficie.

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va mas allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos.

Los electrones de las capas más internas de los átomos se sitúan en niveles discretos limitados por sus curvas de energía potencial, mientras que los electrones más externos se distribuyen en los niveles de energía que forman las bandas de valencia (BV) de menor energía. Por encima de esta banda se sitúa la banda de conducción (BC), de mayor energía, que se llena solamente cuando los electrones adquieren la energía suficiente para alcanzar un estado excitado que les permita superar la barrera energética de la banda prohibida (BG) entre ambas (**Figura 1.4**); éstos son intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”. A los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el *gap* son las de mayor interés y confieren al material sus diferentes propiedades.



**Figura 1.4.** Esquema de estructura de bandas de un aislante, semiconductor y conductor.

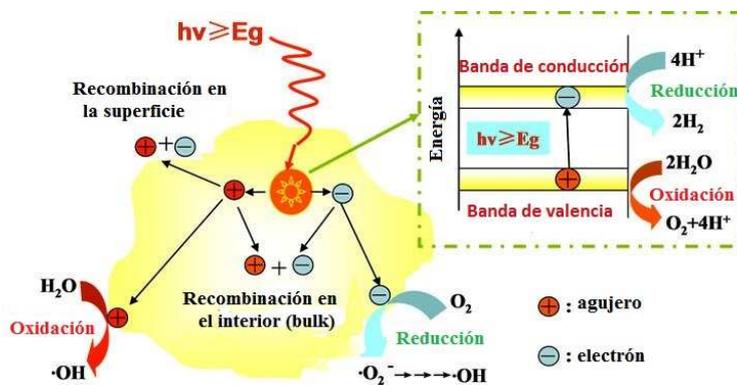
Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos. La posición de la energía de Fermi ( $E_F$ ) con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros,  $E_F$  cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida, BG. Para los semiconductores BG es suficientemente pequeño como para que sea posible excitar (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas) electrones de la banda de valencia a la de conducción.

Como es sabido los materiales semiconductores presentan un comportamiento intermedio entre uno aislante y uno conductor pero además la riqueza de poder variar sus propiedades de conductividad y reactividad mediante el control de defectos e impurezas que le aportan alta versatilidad de acuerdo a la naturaleza, la combinación y la concentración de los mismos. Las propiedades de los semiconductores están determinadas fundamentalmente por la disposición de los electrones dentro de los átomos que forman el material. Esto a su vez depende de la naturaleza de los átomos involucrados como así también de la disposición espacial entre las uniones de los mismos. De allí la importancia de la comprensión de los aspectos básicos de la estructura electrónica del material.

La excitación de un electrón ( $e^-$ ) de la BV a la BC implica la ruptura de un enlace en algún punto del cristal donde a su vez se crea un hueco ( $h^+$ ). Éste se convierte así en un portador de carga equivalente al electrón pero de carga opuesta. Este  $h^+$  posee movilidad en la BV al igual que el  $e^-$  la posee dentro de la BC. El valor del BG corresponde a la energía mínima para la ruptura del enlace que le permite al electrón acceder a la banda de conducción. El exceso de energía absorbida con respecto al del BG se interpreta como la energía cinética asociada al portador de carga. Esa energía cinética está asociada al concepto de masa efectiva siendo mayor la energía cuanto menor sea la masa. La masa efectiva no es un valor estático para el  $e^-$  o el  $h^+$  sino que depende de la estructura cristalina del material, esto es de la disposición de los átomos y sus electrones en cada dada dirección.

Se acepta que en general la masa efectiva de los  $e^-$  es mayor que la de los  $h^+$  ya que los primeros se mueven dentro de una banda generalmente desocupada. Por el contrario el movimiento de los  $h^+$  se encuentra asociado a un desplazamiento dentro de

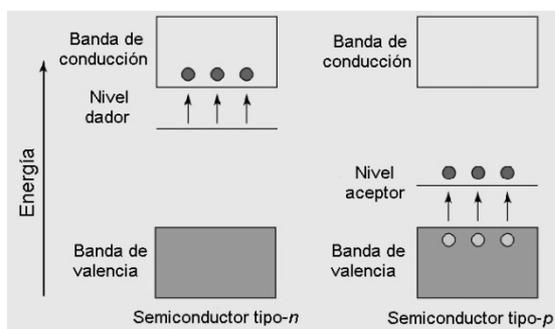
una banda llena y depende del movimiento de e- aledaños en dirección opuesta lo que conlleva a una continua ruptura y formación de enlaces dentro de la red. Por otro lado, los procesos de excitación de un semiconductor se ven asociados a procesos de aniquilación de carga y liberación de la energía absorbida. Desde el punto de vista fotocatalítico, la recombinación es siempre un proceso improductivo y debe disminuirse su probabilidad para permitir que el e- y el h+ reaccionen con sustancias adsorbidas en la superficie del semiconductor, originando así un proceso *redox*. Los estudios se han centrado en los últimos tiempos en parte en tratar de disminuir esta recombinación.



**Figura 1.5.** Mecanismo fotocatalítico. Representación esquemática de los procesos en una partícula de semiconductor excitada por radiación apropiada. Se observan diferentes reacciones de reducción y oxidación y la recombinación de huecos y electrones en la superficie y el *bulk*.

Para semiconductores en equilibrio térmico el número de e- y h+ debería coincidir pero esto puede alterarse por medio del agregado de dopantes tipo n o p (**Figura 1.6**) o por la generación de vacancias aniónicas o catiónicas [11-13]. Esto último, es la base conceptual del fundamento teórico que estimula el estudio de diferentes elementos dopantes o defectos a fin de optimizar el comportamiento fotocatalítico de un semiconductor abriendo infinitas posibilidades de modificación de las propiedades con respecto al material libre de defectos. En la literatura existe un vasto estudio de diferentes metales, no metales, codopado metal-metal, no metal-no metal y metal-no metal como así también diferentes combinaciones de semiconductores en diferentes disposiciones geométricas y tamaños, a fin de mejorar las propiedades catalíticas, de estabilidad y de costo del material. Existen estudios para sistemas macro como así también para nanoparticulados [14] de estructura polimórfica pura, mixta, y con diferentes estructuras espaciales, ya sean tubulares, laminares y en polvo entre

otros. A pesar de esto, la comprensión de la naturaleza íntima de muchas de estas modificaciones, de la diferencia implicada en las diferentes ubicaciones y concentraciones, no son completas. Existen muchos ítems de importancia en los que los resultados reportados son disímiles y controvertidos y que ameritan ser dilucidados.



**Figura 1.6.** Esquema de un semiconductor dopado tipo-n o tipo-p.

Por otra parte una vez que el fotocatalizador es activado, las reacciones que pueda sensibilizar dependerán de los potenciales redox de las mismas y de los niveles de energía de la BV y de la BC, es decir, de los niveles redox de  $h^+$  y  $e^-$ , respectivamente. Esto implica que las modificaciones del sistema pueden beneficiar la termodinámica de algunas reacciones en particular.

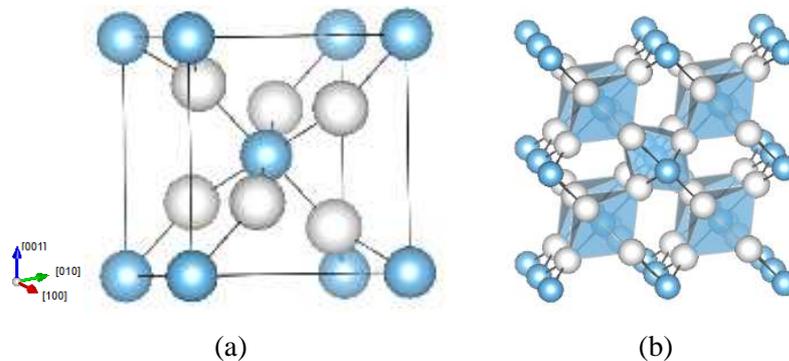
La década de los noventa ha contribuido de modo decisivo al desarrollo de métodos computacionales basado en Química Cuántica que permiten predecir de manera cuantitativa la estructura y propiedades de gran número de moléculas en su estado electrónico fundamental

El desarrollo de métodos de simulación de los últimos años constituye un complemento valioso en la investigación experimental, ya que posibilitan el estudio de propiedades de sistemas materiales y sus comportamientos a menor costo que en laboratorios. En muchas oportunidades la simulación permite estudiar parámetros y propiedades a las que experimentalmente es difícil acceder. Estos métodos se completan y comparan con la información experimental insustituible.

### 1.2.1 Estructuras de TiO<sub>2</sub> anatasa y rutilo

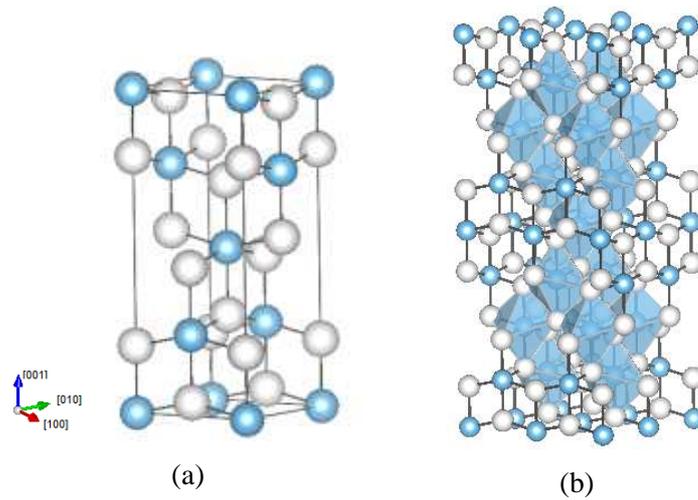
La *anatasa* (A), a pesar de ser la fase más activa, es termodinámicamente menos estable que el *rutilo* (R) y se transforma en éste a temperaturas mayores de 700 °C. Tanto el rutilo (grupo espacial P42/mnm) como la anatasa (I41/amd) se caracterizan por una estructura tetragonal, cuyos parámetros de celda experimentales son  $a = b = 4.587 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.954 \text{ \AA}$  y  $a = b = 3.782 \text{ \AA}$  y  $c = 9.502 \text{ \AA}$ , respectivamente [15].

La estequiometría de la celda unidad del rutilo es Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En ésta, cada átomo de Ti está coordinado a seis O mediante dos enlaces axiales (1.98 Å) y cuatro enlaces ecuatoriales (1.95 Å) formando aproximadamente un octaedro [15]. A su vez, cada O está enlazado a tres Ti mediante un enlace axial y dos ecuatoriales (**Figura 1.7**).



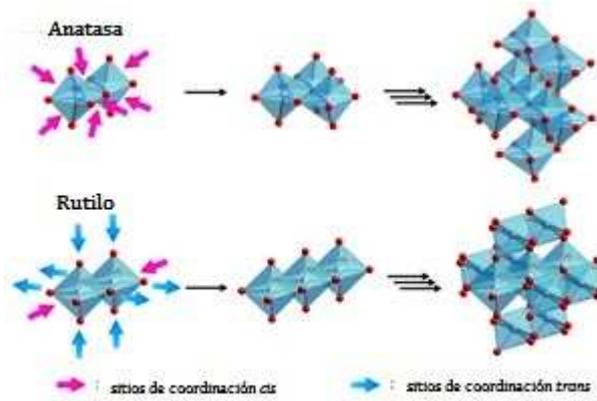
**Figura 1.7.** Celda unitaria de TiO<sub>2</sub> rutilo (a) y su estructura de octaedros espacialmente enlazados (b). Las esferas celestes corresponden a los Ti y las blancas representan los O.

La celda unidad de la anatasa es aproximadamente 9% menos densa y presenta una estequiometría Ti<sub>4</sub>O<sub>8</sub>. La coordinación de los átomos es la misma que la del rutilo pero en este caso el octaedro se encuentra más distorsionado, siendo los enlaces axiales y ecuatoriales de 1.98 Å y de 1.93 Å respectivamente [15] (**Figura 1.8**).



**Figura 1.8.** Celda unitaria de  $\text{TiO}_2$  anatasa (a) y su estructura de octaedros espacialmente enlazados (b). Las esferas celestes corresponden a los Ti y las blancas representan los O.

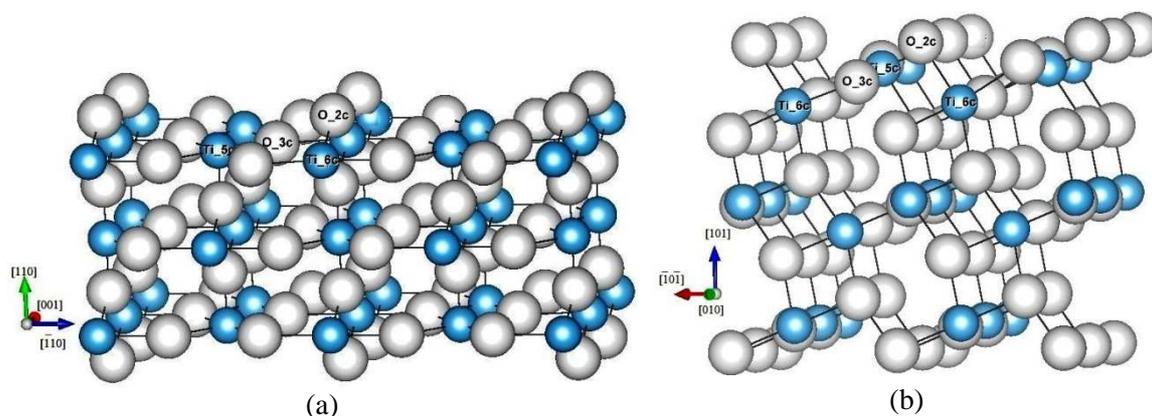
En la anatasa los octaedros se unen mediante disposiciones *cis* mientras que en el rutilo combinan disposiciones *cis* y *trans* (**Figura 1.9**). En la estructura rutilo cada octaedro está en contacto con 10 octaedros vecinos (dos compartiendo las caras y ocho compartiendo las esquinas), mientras que en la estructura de anatasa cada octaedro está en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una cara y cuatro compartiendo una esquina). Estas diferencias en la estructuras de la red producen diferentes densidades de masa y estructuras electrónicas de banda entre las dos formas del  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 1.9.** Imagen de los octaedros en anatasa y rutilo donde se indican los sitios de coordinación *cis* y *trans* adaptada de referencia [16].

Las superficies termodinámicamente más estables para el rutilo y la anatasa son la (110) y (101) respectivamente. Éstas están constituidas por Ti penta ( $\text{Ti}_{5c}$ ) y hexacoordinados ( $\text{Ti}_{6c}$ ) así como por O bi ( $\text{O}_{2c}$ ) y tricoordinados ( $\text{O}_{3c}$ ) (**Figura**

**1.10).** Cada capa de las mismas se encuentra formada por tres planos atómicos. La primera y la tercera capas están compuestas por oxígenos puentes y la segunda por dos filas de titanios y dos de oxígenos. Las diferencias en las propiedades estructurales entre polimorfos influyen en sus propiedades electrónicas, por esto, por ejemplo, el mismo dopado en ambos sistemas no conlleva a las mismas modificaciones. En la anatasa al ser menos densa, las distancias Ti-O son mayores y el solapamiento entre los orbitales  $d$  de los cationes es menor, lo que conlleva a una mayor localización de los orbitales  $3d$ , un estrechamiento de la banda de conducción y un mayor carácter  $2p$  O y  $3d$  Ti de la banda de valencia.



**Figura 1.10.** Superficies más estables de los polimorfos (a) rutilo (110) y (b) anatasa (101) Se indica la coordinación de algunos átomos de la superficie.

### 1.3 Objetivos de la tesis

El principal objetivo de esta tesis es realizar un estudio teórico riguroso utilizando herramientas de primeros principios para determinar las propiedades pasivas y reactivas del  $\text{TiO}_2$  sin y con dopaje de metales. Como propiedades pasivas se entienden el ancho de la banda prohibida de este óxido y sus estados localizados superficialmente; como propiedades reactivas aquellas que se derivan de la adsorción y reacción superficial de moléculas. Se pretende relacionar el elemento dopante con las propiedades catalíticas en la búsqueda de nuevos materiales de interés tecnológico.

Para lograr el objetivo propuesto el trabajo se divide en cuatro ítems menores escalonados y relacionados entre sí:

**1- Optimización rigurosa de las estructuras teóricas a estudiar.** Este propósito se fundamenta en las dificultades conocidas de la teoría DFT para la representación de óxidos de metales de transición y en la controversia existente en la literatura al respecto. En particular el estudio se basó en hallar un parámetro óptimo, conocido como *parámetro de Hubbard* (U), que permita representar la estructura electrónica compatible con las propiedades conocidas del material. Los detalles se presentan en el **Capítulo III**.

**2- Estudio de las modificaciones estructurales y electrónicas producidas por elementos dopantes** no metales, como C y N en diferentes posiciones de la red, así como de elementos metales como Pt y V. El análisis de dopantes se completó con el aporte de estudios teóricos de codopados que permiten comprender las observaciones realizadas en estudios experimentales así como proponer nuevas combinaciones de elementos. En particular los estudios se han realizado en anatasa codopada con C - Pt, N - Pt y C -V. Los cálculos se detallan en los **Capítulos IV, V y VI**.

**3-Análisis de la alineación de bandas en las fases mixtas anatasa-rutilo de la titania.** Es sabido que la hetero-unión de dos catalizadores diferentes o de dos o más fases de un mismo catalizador como la titania favorece la eficiencia de la separación de los portadores de carga y actúa modificando las propiedades óxido-reductoras finales del sistema. Los detalles se presentan en el **Capítulo VII**.

**4- Propiedades reactivas de la titania.** Como ejemplo se seleccionó el modelado de dos de los pasos elementales de la reacción de WGS en los sistemas metal/soporte puro y metal/soporte modificado. Este estudio complementó los resultados experimentales obtenidos en simultáneo para los mismos sistemas. Los mismos se presentan en el **Capítulo VIII**.

## Referencias bibliográficas

- [1] M. Pelaez, N. Nolan, S. Pillai, M. Seery, P. Falaras, A. Kontos, P. Dunlop, J. Hamilton, J. Byrne, K. O'Shea, M. Entezari, D. Dionysiou, *Appl. Cat. B: Environmental* 125 (2012) 331.
- [2] B. Smith, M. Loganathan, M. Shantha, *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 8 (2010) 1.
- [3] U. Diebold, *Surf. Sci. Reports* 48 (2003) 53.
- [4] A. Fujishima, T. Rao, D. Tryk, *J. Photochem. and Photobiol. C Photochem. Rev.* 1 (2000) 1.
- [5] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, *Jap. J. of Appl. Phys.* 44 (2005) 8269.
- [6] A. Linsebigler, G. Lu, J. Yates, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735.
- [7] T. Thompson, J. Yates Jr., *Chem. Rev.* 106 (2006) 4428.
- [8] R. Hoffmann, "Solids and Surfaces", VCH Publishers (1988).
- [9] L. Smart y E. Moore Addison, "Química del Estado Sólido: Una introducción", Wesley, Iberoamericana, Wilmington, USA (1995).
- [10] P.A. Cox, "The Electronic Structure and Chemistry of Solids" Oxford Univ. Press, Oxford (1987).
- [11] R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 3581.
- [12] A. Zaleska, *Recent Patents on Engineering* 2 (2008) 157.
- [13] S. Kumar, L. Devi *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 13211.
- [14] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li *Chem. Rev.* 114 (2014) 9987
- [15] J. Muscat, V. Swamy, N. Harrison, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 224112.
- [16] Q. Mfengfzu *Scientific Reports* 3 *Proceedings East China University Theses included* (2013).

## **2.1. Introducción**

La simulación teórica de procesos químicos, posibilitada por el gran incremento en la potencia computacional y el desarrollo de códigos teóricos eficaces en los últimos tiempos constituye una herramienta complementaria fundamental de la investigación experimental. A partir de la química y física teóricas se permite clarificar y obtener información que no es fácilmente asequible a través de técnicas experimentales.

## **2.2. Métodos *ab initio***

La química-física teórica tiene por objetivo resolver la ecuación de Schrödinger para el sistema considerado:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

En la ecuación,  $\hat{H}$  es el operador de energía del sistema que involucra las energías cinéticas de núcleos y electrones, así como los términos de energía potencial debidos a las interacciones entre las partículas;  $E$  es la energía del sistema y  $\Psi$  la función de estado (o función de onda) que contiene toda la información accesible y depende de las coordenadas de las partículas:

$$\Psi = \Psi(r_i, R_I) \quad (2.2)$$

siendo  $r_i$  las coordenadas de los electrones de valencia y  $R_I$  las coordenadas de los iones formados por el núcleo más los electrones internos (*cores*).

El operador hamiltoniano no relativista puede escribirse como la suma del operador de energía cinética ( $\hat{T}$ ) y el operador de energía potencial ( $\hat{V}$ ), donde se separan las contribuciones de cada operador:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} \quad (2.3)$$

Los dos primeros términos corresponden a los operadores de energía cinética de los electrones:

$$\hat{T}_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i^2 \quad (2.4)$$

y de los núcleos:

$$\hat{T}_N = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_i^2 \quad (2.5)$$

El tercero es el operador de energía potencial de repulsión electrón-electrón:

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.6)$$

el cuarto de repulsión núcleo-núcleo:

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.7)$$

y el quinto de atracción electrón-núcleo:

$$\hat{V}_{Ne} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (2.8)$$

La obtención de soluciones exactas para sistemas de muchas partículas es una tarea casi imposible debido a las interacciones electrón-electrón, núcleo-núcleo y electrón-núcleo que tornan la ecuación de Schrödinger no separable. Se requiere por lo tanto, efectuar varias aproximaciones:

La primera de estas es la de Born-Oppenheimer [1-2] que permite desacoplar el movimiento de electrones y núcleos, fundamentándose en que la masa relativa de los núcleos es muy superior a la de los electrones. A medida que la masa nuclear (M) se hace muy grande, el término asociado a la energía cinética (**ecuación 2.5**) puede ser ignorado. Esta aproximación simplifica los cálculos teóricos al permitir la separación de

variables fijando la posición de los núcleos y resolver únicamente la ecuación electrónica. Esta última describe el movimiento de los electrones dentro del campo de los núcleos fijos. Por tanto, la energía electrónica es función de la posición de los núcleos. La representación de la energía electrónica en función de la posición de los núcleos es una superficie de energía potencial. Se denomina de esta forma porque los núcleos, a partir de la aproximación de Born-Oppenheimer se mueven según la superficie de energía potencial obtenida resolviendo la parte electrónica. Por lo tanto, según esta aproximación, el hamiltoniano se puede separar como un hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (2.9)$$

La interacción núcleo-electrón, es decir, el potencial externo  $\bar{V}_{Ne}$ , es una interacción Coulombiana clásica, mientras que la interacción electrón-electrón  $\bar{V}_{ee}$ , es un término asociado a los efectos mecánico-cuánticos de correlación e intercambio. Por otra parte, la dependencia de  $\Psi_e(\vec{r}_i)$  de  $3N$  variables de un sistema de  $N$  electrones exige una gran capacidad computacional, incluso para el almacenamiento de datos. Esto significa que es necesario formalizar otros enfoques y más aproximaciones para realizar cálculos. DFT es uno de los métodos más exitosos en la obtención de cálculos rápidos y precisos de muchos sistemas, junto con los métodos de Hartree-Fock y Monte Carlo.

### 2.3. Teoría de la Funcional Densidad

Los métodos *ab initio* de estructura electrónica son los más costosos pero también los que conducen a resultados más exactos. Utilizan únicamente como datos de entrada el tipo de átomos y el número de electrones del sistema, y a partir de ellos permiten deducir todas las propiedades del sistema, tanto electrónicas como estructurales y mecánicas. Sin embargo, el tiempo de cálculo aumenta normalmente como  $N^3$ - $N^5$ , siendo  $N$  el número total de electrones.

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) representa una forma alternativa a la de los métodos *ab initio* convencionales de introducir los efectos de la correlación electrónica en la resolución de la ecuación de Schrödinger. De acuerdo con la DFT, la

energía del estado fundamental de un sistema polielectrónico puede expresarse a partir de la densidad electrónica en lugar de la función de onda para el cálculo de la energía.

Esta teoría se empezó a emplear en el campo de la química y la física cuántica a mediados de los años '60 como fruto del trabajo realizado por Hohenberg, Kohn y Sham [3,4] quienes demostraron que el estado fundamental de un sistema con muchos electrones está completamente determinado por su densidad electrónica.

A principios de 1970, Slater [5] empezó a aplicar el método DFT en algunos sistemas químicos, y se obtuvieron resultados satisfactorios, sobre todo en metales de transición y en moléculas organometálicas. En los '80 se consiguieron mejoras tanto a nivel teórico como de software que lograban cálculos más precisos, se implementaron potenciales no locales y los paquetes de software se extendieron tanto a nivel académico como industrial. En los años '90, el software a nivel DFT alcanzó la mayoría de programas *ab initio* que se usan en la actualidad, y su aplicación creció en muchos campos de la química y de la física cuántica.

La fórmula matemática exacta que relaciona la energía con la densidad electrónica no es conocida, y es necesario recurrir a expresiones aproximadas. Estas expresiones proporcionan resultados muy buenos si uno considera las aproximaciones en las que éstas se basan.

### 2.3.1 Fundamentos de la Teoría del Funcional de la Densidad

El hamiltoniano electrónico de la **ecuación 2.9** sugiere que para cualquier sistema de muchas partículas, los electrones que interactúan se mueven en un potencial externo. La teoría de Thomas-Fermi [6] fue la primera en considerar que la energía de un átomo podría ser analizada utilizando la densidad de electrones como la variable central de la función de onda. Aunque este modelo no describe con precisión los sistemas reales, DFT tomó esta aproximación y así surgió como un método de gran rigor teórico.

La función densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$ , o función distribución de la densidad electrónica en tres dimensiones, nos da la probabilidad de encontrar un electrón en un pequeño elemento de volumen  $d\vec{r}$  en un punto del espacio  $\vec{r}$ :

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \quad (2.10)$$

Dada una densidad electrónica, se puede construir un operador hamiltoniano asociado a ella y, de esa manera, encontrar la función de onda asociada a él que nos permita obtener todos los observables de nuestro sistema.

Hohenberg y Kohn [7] fueron los primeros en resolver el problema por esta vía con sus dos teoremas. Cualquier propiedad del estado fundamental de un sistema puede ser descrita a partir de la densidad electrónica. De esta forma la energía del estado fundamental puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental:

$$E_0 = \int V_{Ne}(\bar{r})\rho(\bar{r})d\bar{r} + F[\rho(\bar{r})] \quad (2.11)$$

En la **ecuación 2.11**, la expresión  $F[\rho(\bar{r})]$  es la energía cinética asociada a la interacción electrón-electrón. Es un funcional universal independiente del sistema en consideración. Desafortunadamente, a partir de estos teoremas no es posible conocer la forma exacta de este funcional.

Para poner en práctica los teoremas de Hohenberg–Kohn, Kohn y Sham [8] presentaron una solución al problema de la indeterminación del funcional  $F[\rho(\bar{r})]$  en la cual la densidad es representada con un conjunto de funciones auxiliares que permiten calcular la energía cinética de manera sencilla para una partícula simple:

$$\rho(\bar{r}) = \sum_i |\Phi_i(\bar{r})|^2 \quad (2.12)$$

El formalismo de Kohn–Sham asume un sistema auxiliar de electrones que no interactúan, experimentando un potencial efectivo,  $V_{eff}$ , que imita no sólo el potencial iónico de nuestro sistema verdadero, sino también las interacciones con todos los otros electrones. El  $V_{eff}$  contiene el potencial externo  $V_{Ne}$  y las contribuciones de las interacciones electrón-electrón. Esta última se divide en dos términos: el primero es el término Hartree que describe la repulsión de Coulomb de un sistema de electrones que no interactúan; y el segundo término es el potencial de correlación e intercambio,  $V_{xc}$ , debido a los efectos derivados de la interacción entre los electrones, cuya forma en general es desconocida. Luego, el  $V_{eff}$  en términos de densidad es:

$$V_{\text{eff}} = \int V_{\text{Ne}}(\bar{r})\rho(\bar{r})d\bar{r} + \int \frac{\rho(\bar{r})\rho(\bar{r}')}{|\bar{r}-\bar{r}'|}d\bar{r}d\bar{r}' + V_{\text{XC}} \quad (2.13)$$

Estas definiciones de la densidad y del potencial efectivo de una partícula cargada, en términos de la ecuación de Schrödinger, quedan:

$$\hat{H}_{\text{eff}} = [\hat{T}' + \hat{V}_{\text{eff}}] \Phi_i(\bar{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\bar{r}) \quad (2.14)$$

En el hamiltoniano de Kohn-Sham ( $\hat{H}_{\text{eff}}$ ) la energía cinética,  $\hat{T}'$  se representa con prima, debido a que no es la energía cinética real del sistema. Una corrección de la energía cinética para el caso de interacción electrónica se incluye dentro de  $V_{\text{XC}}$  [9]. Este potencial  $V_{\text{XC}}$  se define como la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación,  $E_{\text{XC}}$ , con respecto a la densidad.

Las ecuaciones de Kohn-Sham tienen la característica peculiar de que el  $V_{\text{eff}}$  depende de la densidad, que es el parámetro desconocido a encontrar. Por lo tanto, sólo pueden resolverse mediante cálculos iterativos dentro de un ciclo auto-consistente.

### 2.3.2. Bases de ondas planas

Para la resolución numérica de las ecuaciones de Kohn-Sham (K-S) (**ecuación 2.14**), los orbitales de K-S deben ser ampliados en términos de un conjunto de bases finitas. Estas pueden ser elegidas como un conjunto de ondas planas u orbitales localizados.

Es necesario trabajar en el espacio recíproco si se emplea una base de ondas planas. La relación entre los vectores primitivos  $\bar{a}_i$  del espacio real y los vectores primitivos del espacio recíproco,  $\bar{b}_j$  es:

$$\bar{a}_i \cdot \bar{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.17)$$

La celda unidad recíproca definida por  $\bar{b}_j$  es la primera zona de Brillouin y los vectores infinitos que se extienden en este volumen se denotan por  $\bar{k}$ . Los vectores  $\bar{G}$  que abarcan todo el espacio recíproco se definen como:

$$\bar{G}_m = m_j \bar{b}_j \quad (2.18)$$

con  $m \in \{1,2,3\}$ .

En un cristal, como los iones se organizan con regularidad, el potencial creado es periódico. La expansión de la onda plana de los orbitales de K-S es el resultado directo de la estructura cristalina. De acuerdo con el Teorema de Bloch [10], la función de onda de las partículas puesta en este potencial también será periódico con la misma periodicidad que el potencial. Se establece que las funciones propias de la ecuación de Shrödinger  $\Phi(\bar{r})$  para tal potencial son el producto de una función periódica de la celda,  $u(\bar{r}, \bar{k})$  y una onda plana:

$$\Phi(\bar{r}) = u(\bar{r}, \bar{k}) e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}} \quad (2.19)$$

Como cualquier función periódica se puede expandir en términos de ondas planas de la siguiente manera:

$$u(\bar{r}, \bar{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\bar{G}_m} c_i(\bar{k}, \bar{G}_m) e^{\bar{G}_m \cdot \bar{r}} \quad (2.20)$$

donde  $\Omega$  es el volumen de la celda unidad y  $c_i(\bar{k}, \bar{G}_m)$  son los coeficientes de expansión.

Por lo tanto, la función de onda del sistema, en términos de ondas planas, es:

$$\Phi(\bar{r}) = \Phi_i(\bar{r}, \bar{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\bar{G}_m} c_i(\bar{k}, \bar{G}_m) e^{i(\bar{k} + \bar{G}_m) \cdot \bar{r}} = \sum_{\bar{G}_m} c_i(\bar{k}, \bar{G}_m) |\bar{k} + \bar{G}_m\rangle \quad (2.21)$$

Para un  $\bar{k}$  dado, la propiedad de ortonormalidad de las ondas planas, se lee así:

$$\langle \bar{k} + \bar{G}_m | \bar{k} + \bar{G}_m \rangle = \delta_{mm'} \quad (2.22)$$

Usando las **ecuaciones 2.21** y **2.22**, el hamiltoniano K-S (**ecuación 2.14**) se puede escribir como:

$$\sum_{\bar{G}_m} \langle \bar{k} + \bar{G}_m | \hat{H}_{\text{eff}} | \bar{k} + \bar{G}_m \rangle c_i(\bar{k} + \bar{G}_m) = \varepsilon_i \sum_{\bar{G}_m} \delta_{mm'} c_i(\bar{k}, \bar{G}_m) = \varepsilon_i \sum_{\bar{G}_m} c_i(\bar{k}, \bar{G}_m) \quad (2.23)$$

Esta matriz se puede escribir de forma compacta como:

$$\sum_{\bar{G}_m} H_{mm'} c_{i,m} = \varepsilon_i \sum_{\bar{G}_m} c_{i,m'} \quad (2.24)$$

Cada operador del hamiltoniano debe considerarse por separado. El operador de la energía cinética está dado por:

$$\langle \bar{k} + \bar{G}_m | \hat{T} | \bar{k} + \bar{G}_m \rangle = -\langle \bar{k} + \bar{G}_m | \frac{1}{2} \Delta^2 | \bar{k} + \bar{G}_m \rangle = \frac{1}{2} |\bar{k} + \bar{G}_m|^2 \delta_{mm'} \quad (2.25)$$

El potencial efectivo es periódico y se puede extender en la función de onda de la **ecuación 2.20** que en realidad es una transformación inversa de Fourier:

$$V_{\text{eff}}(\bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\bar{G}_m} V_{\text{eff}}(\bar{G}_m) e^{i(\bar{k} + \bar{G}_m) \cdot \bar{r}} \quad (2.26)$$

La transformada de Fourier del espacio recíproco real integrado en el espacio real de vectores es:

$$V_{\text{eff}}(\bar{G}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\bar{r}} V_{\text{eff}}(\bar{r}) e^{-i(\bar{k} + \bar{G}_m) \cdot \bar{r}} \quad (2.27)$$

Combinando las **ecuaciones 2.26** y **2.27**, el potencial efectivo de la matriz se expresa como:

$$\langle \bar{k} + \bar{G}_m | V_{\text{eff}}(\bar{r}) | \bar{k} + \bar{G}_m \rangle = \sum_{\bar{G}_m} V_{\text{eff}}(\bar{G}_m) \delta_{\bar{G}_m - \bar{G}_m', \bar{G}_m} = V_{\text{eff}}(\bar{G}_m - \bar{G}_m') \quad (2.28)$$

A partir de las **ecuaciones 2.23 y 2.27** se obtienen los elementos de la matriz del Hamiltoniano de Kohn-Sham:

$$H_{mm'} = \frac{1}{2} |\bar{k} + \bar{G}_m|^2 \delta_{mm'} + V_{\text{eff}}(\bar{G}_m - \bar{G}_{m'}) \quad (2.29)$$

Las expansiones requieren la sumatoria de infinitos vectores  $\bar{G}$  que son imposibles de calcular computacionalmente. Sin embargo, para grandes  $\bar{G}$  las ondas planas pueden ser despreciables y por lo tanto, la suma puede ser truncada en un valor determinado o  $G_{\text{cut-off}}$ . La correspondiente energía de corte o *cut-off*,  $E_{\text{cut-off}}$ , generalmente se expresa en términos de energía cinética. Cuando se amplía la  $E_{\text{cut-off}}$  se obtienen resultados más precisos, pero conlleva más tiempo computacional, pues el número de ondas planas aumenta en consecuencia.

Otra aproximación es la discretización del conjunto de puntos  $k$ . Debido al hecho de que las funciones de onda en puntos  $k$  muy cercanos, son casi idénticas, una determinada región del espacio recíproco puede ser representada por un solo punto  $k$ . Se han propuesto diferentes métodos para esta discretización. Al igual que para el caso de la  $E_{\text{cut-off}}$ , se determinó la grilla de puntos  $k$  que representara mejor a nuestro sistema y realizar así los cálculos correspondientes.

### 2.3.3. Pseudopotenciales

En la mayoría de sistemas, los electrones internos o de *core* no contribuyen al enlace, siendo su energía afectada por un potencial electrostático promedio. Además, alrededor de las regiones cercanas a los iones, el potencial, y por lo tanto la función de onda electrónica, tiene un comportamiento muy oscilante. Una representación precisa de ese comportamiento requiere de un gran número de ondas planas. Las oscilaciones se deben principalmente a los electrones internos y la parte de las funciones de onda de los electrones de valencia alrededor de los iones oscilan debido a la condición de ortogonalidad. Sin embargo, a partir de un determinado radio la función de onda que describe el comportamiento de los electrones de valencia, tiende a ser suave y puede ser adecuadamente descrita por pocas ondas planas. Debido al hecho de que casi todas las propiedades químicas y físicas de los materiales dependen de los electrones de valencia, es posible sustituir la parte oscilatoria central por pseudopotenciales suaves.

La aproximación en el uso de pseudopotenciales consiste en reemplazar los electrones del *core* por una carga nuclear efectiva y por una función de energía potencial. Al eliminar electrones en el cálculo *ab-initio* se economiza costo computacional. Esta aproximación fue propuesta inicialmente por Phillips y Kleinman [11]. Se han desarrollado distintos tipos de pseudopotenciales mejorando su eficacia y adaptándose a los distintos métodos teóricos. Algunos de estos, son los *Non-Conserving Pseudopotentials* [12,3-4], *Ultrasoft Pseudopotentials* [13-14], y PAW (*Projector Augmented Wave*) [15-16]. Los pseudopotenciales se generan resolviendo la ecuación de Schrödinger para un átomo o un ión mediante el método *ab initio* en el que van a ser utilizados. Dentro de un cierto radio de *core*, los orbitales de valencia o funciones propias de valencia son reemplazadas por pseudo-orbitales o pseudo-funciones de onda sin nodos. Fuera del radio de *core* elegido, estas funciones son iguales a las obtenidas anteriormente. Los pseudo-potenciales se obtienen por inversión de la ecuación esférica de Schrödinger para pseudo-funciones de onda. Para cada número cuántico esférico obtenemos un pseudo-potencial. Estos pueden ser combinados en un único potencial mediante operadores de proyección.

#### **2.3.4. Funcionales de correlación e intercambio**

Dado que esencialmente el potencial de correlación e intercambio contiene todas las correcciones asociadas a la interacción electrón-electrón, se puede pensar como que a cada electrón independiente le “acompaña” un agujero o zona donde la presencia de otros electrones está excluida a consecuencia de la interacción electrón-electrón. Esta región del espacio es la llamada agujero de correlación e intercambio. Se puede interpretar como que un electrón situado en  $r_1$  excluiría en mayor o menor medida a los otros electrones que se acerquen dentro de la distancia  $s$ . Esta función contiene toda la información sobre el intercambio y la correlación, así como la influencia de la correlación en la energía cinética de los electrones. Mediante modelos aproximados de esta función, se puede obtener una buena estimación de la energía y la densidad electrónica, resolviendo las ecuaciones de K-S.

El agujero de correlación e intercambio también se llama agujero de Fermi-Coulomb porque tiene dos contribuciones. Por una parte, el agujero de Fermi, que nos da idea de hasta qué punto el electrón de referencia impide el acercamiento de un electrón del mismo spin. Este hueco se incorpora al realizar los cálculos Hartree-Fock y

tiene naturaleza estática, es decir, su forma no varía al cambiar la posición del electrón de referencia, ya que impide que un electrón del mismo spin ocupe el mismo orbital (Principio de Pauli). Por otra parte, el agujero de Coulomb da cuenta de la zona en la que la presencia de un electrón  $\beta$  estaría excluida o favorecida, para un electrón de referencia de espín  $\alpha$  situado en  $r_1$ . Este agujero no se contempla a nivel HF (ya que no hay correlación entre los electrones de spin diferente) y tiene naturaleza dinámica, esto es, su forma varía según sea la posición del electrón de referencia. Su integración da cero, de manera que, a la vez que disminuye la probabilidad de encontrar un electrón de spin diferente en la región cercana al de referencia, aumenta la probabilidad de encontrarlo en regiones alejadas.

Para construir funciones modelo del agujero de correlación e intercambio se buscan expresiones que satisfagan las principales propiedades que se conocen de estos huecos.

A continuación se exponen las aproximaciones más relevantes: LDA y GGA.

### 2.3.4.1. Aproximación local de la densidad (LDA)

Este formalismo consiste en reemplazar la energía de correlación-intercambio en cada punto por la de un gas de electrones homogéneo ( $\epsilon_{xc}$ ), ya que se supone que la densidad electrónica varía lentamente. La densidad electrónica de un gas de electrones homogéneo es constante en todo el espacio. La expresión de la energía de correlación e intercambio toma la forma:

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.30)$$

donde  $\epsilon_{xc}$  es la densidad de energía de intercambio y correlación de un gas uniforme de electrones con densidades de spin  $\rho_\alpha(r)$  y  $\rho_\beta(r)$  iguales a los valores atómicos o moleculares locales.

Para sistemas de capa abierta, las densidades  $\rho_\alpha(r)$  y  $\rho_\beta(r)$  no coinciden, por lo que es necesario minimizarlas por separado, y en este caso la aproximación pasa a denominarse *Aproximación Local de la Densidad de Spin* (LSDA). En esta aproximación, la energía de intercambio y correlación es un funcional que depende únicamente de la densidad. Habitualmente se divide en los términos de intercambio  $\epsilon_x^{LDA}[\rho]$  y de correlación  $\epsilon_c^{LDA}[\rho]$ . El intercambio actúa solamente entre electrones del

mismo spin, mientras que la correlación describe las interacciones entre todos los electrones. La parte de intercambio se describe mediante el modelo de un gas uniforme de electrones, con densidad homogénea y constante. Slater, [5] propuso una ecuación para obtener la energía de intercambio a partir de este modelo. Para la parte de correlación, Vosko, Wilk y Nusair,[17] desarrollaron una expresión analítica a partir de la interpolación de una serie de valores de energías de correlación obtenidas con cálculos Monte Carlo.

Los resultados obtenidos con este funcional son, en general, sorprendentemente buenos, teniendo en cuenta que la representación del hueco de intercambio-correlación a la que se llega, es cualitativamente pobre. Se consiguen buenas geometrías, buenas frecuencias vibracionales y densidades de carga razonables, excepto en las regiones cercanas al núcleo. Las energías de enlace obtenidas no son tan precisas y tienden a sobreestimarse en un 30% aproximadamente.

#### 2.3.4.2 Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

En la aproximación LDA los efectos de intercambio-correlación son locales, es decir, dependen sólo del valor de la densidad en cada punto. El siguiente paso para mejorar la descripción de la energía de correlación es añadir los efectos del gradiente de la densidad. En estos métodos conocidos como GGA o *Aproximación del Gradiente Generalizado* se tiene en cuenta tanto la densidad como la variación de la densidad alrededor de cada punto y por lo tanto se trata de una corrección semilocal. El potencial de intercambio-correlación incluye ahora una componente con el gradiente de la densidad:

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} - \nabla \cdot \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial (\nabla \rho(\vec{r}))} \quad (2.31)$$

La introducción de los efectos de gradiente conduce a una mejora en las geometrías calculadas, las frecuencias y las densidades de carga, en comparación con la aproximación LDA. No obstante, el principal argumento a favor del método GGA es la mejora en las energías de enlaces obtenidas.

Algunos de los funcionales GGA más empleados son: Perdew-Wang 86 (PW86) [15-16], Becke-Perdew (BP) [18], Lee-Yang-Parr (LYP) [19], Perdew-Wang 91

(PW91) [20-21], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [22], y Revised Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE)[23].

La mayoría de los funcionales contienen algún parámetro ajustado de forma que se reproduzcan las energías de una serie de átomos. El funcional PW91 es el único puramente *ab initio*, ya que fue construido utilizando datos del gas uniforme de electrones y condiciones exactas. El funcional PBE corrige algunos defectos del anterior, pero las energías resultantes son prácticamente las mismas. El funcional RPBE modifica la parte local de intercambio del funcional PBE, y conduce, por ejemplo, a una mejora en las energías de adsorción de átomos y moléculas sobre superficies de metales de transición.

### 2.3.5 DFT+U. Parámetro de Hubbard

Es bien sabido que los cálculos GGA y LDA pueden subestimar los intervalos de banda de semiconductores con errores de hasta un 50%. El formalismo DFT + U [24] ha demostrado su capacidad para corregir esta deficiencia.

Básicamente, DFT + U impone un adicional de funcional tipo Coulomb para la representación correcta de los orbitales *d* localizadas de metales de transición:

$$E'_{XC} = E_{XC} + E_U \quad (2.32)$$

$$E_U = U \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (2.33)$$

donde el número llamado el *parámetro Hubbard*  $U$  tiene unidades de energía y los factores  $n_i$  y  $n_j$  son números de ocupación. La determinación del parámetro  $U$  apropiado para un elemento dado en un sitio particular requiere varias pruebas y cálculos para la obtención de resultados apropiados.

La teoría DFT posee una dificultad sistemática proveniente de que una interacción no física de un electrón con el mismo. En el método de Hartree-Fock (HF) la energía libre de la interacción espuria se cancela exactamente por las contribuciones a la energía de intercambio. Esto también ocurriría en DFT si supiéramos el potencial exacto de Kohn- Sham. En cualquier funcional DFT aproximado surge un error sistemático debido a la cancelación incompleta de la energía libre de interacción. Las consecuencias

físicas del error de auto-interacción son fáciles de detectar en el  $\text{H}_2^+$ , un sistema de un electrón. En este ejemplo no debe haber interacciones electrón-electrón en absoluto, y sin embargo el potencial Hartree es distinto de cero. Cálculos DFT darían una descripción cualitativa incorrecta de la disociación de  $\text{H}_2^+$  debido al error de auto-interacción. En términos más generales, el error de auto-interacción provoca que los orbitales de K-S que están fuertemente localizados sean incorrectamente desestabilizados con los funcionales aproximados de correlación e intercambio. Cuando existen estados electrónicos con muchos electrones, estos estados son fuertemente correlacionados. Los materiales más conocidos de este tipo son los actínidos y diversos óxidos de metales de transición que incluyen orbitales  $d$  o  $f$  parcialmente llenos. Los errores de libre interacción puede dar lugar una configuración  $d^n s^1$  incorrecta en lugar de la configuración  $d^n s^2$  en algunos metales de transición  $3d$ , lo que da cuenta de los errores en el cálculo de las energías cohesivas para determinados materiales. El error de auto-interacción también puede afectar el cálculo de defectos en los sólidos. El hecho de que los errores de auto-interacción se cancelan exactamente en los cálculos HF sugiere que una combinación juiciosa de un enfoque-HF como para localizar estados con DFT para "todo lo demás" puede ser un enfoque viable para la fuerza en materiales de electrones correlacionados. Esta idea es la motivación para un grupo de métodos conocidos como DFT+U. La aplicación habitual de este método introduce una corrección a la energía DFT que corrige la libre interacción de un electrón por la introducción de un parámetro numérico único, U-J, donde U y J implican diferentes aspectos de la libre interacción.

El uso de DFT+U obviamente requiere la especificación del valor numérico del parámetro. Existen dos formas imperfectas para resolver el problema [25].

El primer enfoque es tomar una propiedad conocida de algún material relevante de un cristal perfecto, y determinar qué valor de U-J da el resultado más cercano a esta propiedad para un dado funcional. Un segundo enfoque es utilizar algún otro tipo de cálculo *ab initio* en un sistema de prueba en la que estos cálculos son factibles para estimar U-J. Este enfoque tiende a dar rangos de U-J en lugar de valores exactos.

Debido a las ambigüedades asociadas con la asignación del valor de U-J, es importante cuando se realizan cálculos DFT+U comprender la sensibilidad de los resultados al valor de este parámetro.

En esta tesis se usará la aproximación de Dudarev [26] implementada en el VASP, a través de una cuidadosa selección del U, alcanzando excelentes acuerdos con

los valores experimentales de *band gap* y módulo de bulk obtenidos para los sistemas investigados.

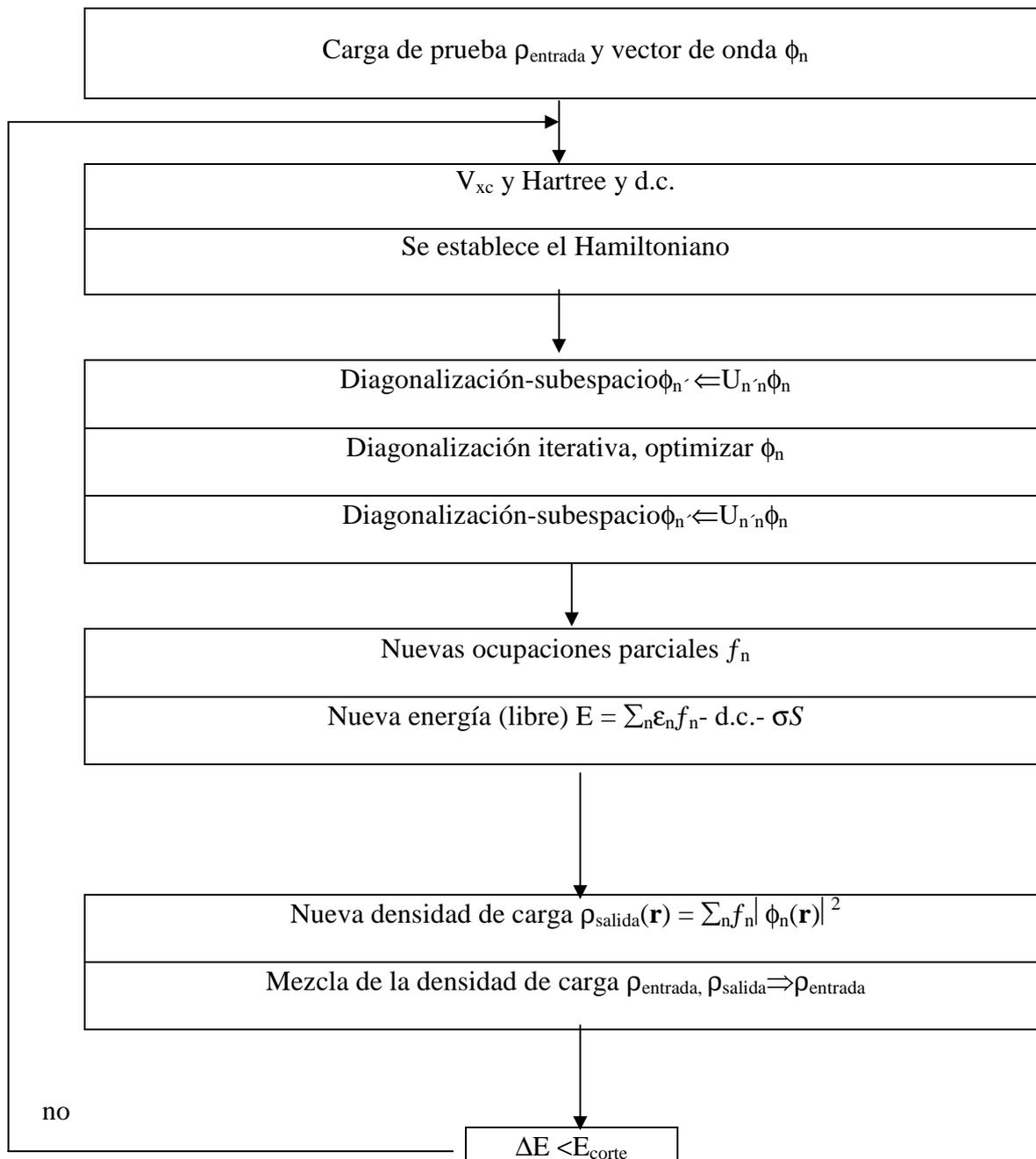
## 2.4 Código VASP

En nuestro caso se ha elegido al código VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) como método de cálculo, un método basado en un modelo periódico. Este programa desarrollado por G. Kresse, J. Furthmüller y J. Hafner [27-31] está enmarcado dentro de la Teoría del Funcional de la Densidad y fue empleado para todos los cálculos realizados en esta tesis.

El código VASP es un complejo paquete que permite la realización de simulaciones *ab-initio* de dinámica molecular de la mecánica cuántica (MD) utilizando pseudopotenciales y un conjunto base de ondas planas. El enfoque aplicado en VASP se basa en la aproximación de densidad local con la energía libre como una cantidad variacional y una exacta evaluación del estado electrónico fundamental instantáneo en cada paso. La interacción entre los iones y los electrones se describe por Pseudopotenciales Ultra Suaves de Vanderbilt (US-PP) o por el Método de Onda Proyectada Aumentada (PAW). Ambos métodos permiten una reducción considerable del número de ondas por átomo.

En el VASP las ecuaciones de Kohn-Sham son resueltas mediante ciclos auto-consistentes. La mayoría de los algoritmos implementados utilizan un proceso iterativo en la diagonalización de la matriz. Estos algoritmos se basan en: el esquema del gradiente conjugado [32-33], el esquema de Davidson [34-35], o en un esquema de minimización residual (RMM-DIIS) [36-37]. Generalmente, el proceso iterativo para lograr la auto-consistencia involucra algunos pasos de mezclado de la densidad de carga, que son realizados empleando un eficiente esquema de Broyden/Pulay [38-40].

En la **Figura 2.1** se muestra un diagrama de flujo que emplea el programa para la convergencia electrónica. Para más información acerca del código VASP se puede consultar la página web: <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>



**Figura 2.1.** Ciclo autoconsistente del Vasp

### 2.4.1. Cálculo de frecuencias

Las espectroscopias vibracionales como las espectroscopias Infrarroja y HREELS (*High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy* [41-42] entre otras, proporcionan una información muy valiosa sobre la estructura del adsorbato, los modos de enlace y el sitio de adsorción preferido. Sin embargo, a pesar de la utilidad indudable de estas

técnicas, la complejidad que presentan algunos espectros experimentales hace que la asignación de los modos vibracionales del adsorbato no sea sencilla. La determinación de frecuencias vibracionales mediante métodos computacionales *ab initio* está tomando una importancia creciente por la ventaja de estos estudios que permiten obtener todas las frecuencias y sus intensidades relativas a partir de herramientas de primeros principios.

El cálculo de las frecuencias de vibración se realiza habitualmente bajo la aproximación armónica. Esta aproximación supone que la energía en las proximidades del punto estacionario puede expresarse como un desarrollo en serie de Taylor donde se desprecian los términos de orden superior a dos:

$$E = E_{eq} + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial E}{\partial x_i} \right)_{eq} x_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{eq} x_i x_j \quad (2.34)$$

Para facilitar el cálculo de frecuencias, este desarrollo se realiza en función de las coordenadas cartesianas de desplazamiento, es decir, respecto a la posición de equilibrio,  $x_i$ , ( $x_i = x'_i - x'_{i,eq}$ ), y ponderadas por la masa atómica. En el punto estacionario, el gradiente es nulo, con lo que la expresión anterior queda como:

$$E = E_{eq} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} h_{ij} x_i x_j \quad (2.35)$$

donde  $h_{ij}$  son los elementos de la matriz hessiana en coordenadas ponderadas por la masa. La matriz hessiana puede diagonalizarse a partir de una ecuación de autovalores. La matriz de vectores propios define el conjunto de coordenadas normales que corresponden a direcciones de movimientos vibracionales independientes. A partir de los autovalores, obtenemos las frecuencias de vibración  $\nu_i$ , según la siguiente expresión:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{w_i} \quad (2.36)$$

siendo  $w_i$  los autovalores obtenidos a partir de la diagonalización del hessiano obtenido con las coordenadas pesadas en masa. El hessiano puede ser calculado a partir de las segundas derivadas analíticas o numéricas.

El cálculo de frecuencias es de utilidad en la caracterización de los puntos estacionarios. Por ejemplo, un mínimo de energía en la superficie potencial debe mostrar todas las frecuencias de vibración reales, mientras que un punto de ensilladura debe mostrar todas las frecuencias de vibración reales menos una que debe ser imaginaria. Esto es debido a que en el punto de ensilladura hay una dirección normal en la que la energía disminuye. El valor propio obtenido para esta dirección es negativo y a partir de la **ecuación 2.36** se obtiene una frecuencia imaginaria.

Para el cálculo de las frecuencias de vibración del adsorbato, con la finalidad de reducir el costo computacional cuando el hessiano se calcula numéricamente, se suele realizar la siguiente aproximación: debido a que las frecuencias de vibración del adsorbato y el substrato son muy diferentes, éstas se consideran desacopladas. De esta forma sólo se calcula el hessiano de las coordenadas del adsorbato manteniendo fija las posiciones del substrato y reduciendo así, el costo computacional.

#### **2.4.2. Cargas de Bader**

En la literatura es posible hallar diferentes aproximaciones para el análisis de las poblaciones electrónica tales como los métodos de Mulliken, Bader y Voroni entre otros. En nuestro trabajo hemos utilizado las cargas de Bader [43] o de átomos en moléculas (AIM, *Atoms in Molecules*). En esta aproximación se analiza la topología de la densidad de carga de los orbitales ocupados. Se define al átomo como un “atractor” rodeado de una nube de carga negativa (densidad electrónica) y unas regiones espaciales propias de cada núcleo. El gradiente de la densidad en cada punto apunta en la dirección del núcleo que lo atrae con mayor fuerza. Las cargas de Bader se obtienen integrando en dichas regiones para cada átomo.

#### **2.4.3. Densidad de estados.**

Para el estudio de semiconductores como la titania es fundamental comprender cómo las impurezas e imperfecciones del cristal modifican su estructura electrónica.

Para ello el análisis de la densidad de estados (DOS, *Density of States*) es fundamental. Para cada energía  $E$ , la DOS da el número de estados en el intervalo  $[E, E+\delta E]$

$$\text{DOS}(E) = \frac{\text{número de estados entre } E \text{ y } E + \delta E}{\delta E} \quad (2.37)$$

Es decir, la DOS de un sistema químico se define como el número de niveles electrónicos existentes en un intervalo infinitesimal de energía. Su representación en función de ésta aporta información valiosa sobre la estructura electrónica del sistema.

En algunas oportunidades es valioso estudiar la densidad de estados localizada (LDOS, *Local Density of States*). Esta consiste en dividir la DOS “total” a partir de sus contribuciones parciales, o sea a la aportada por un conjunto de átomos de interés particular y no a la totalidad del sistema. Los orbitales locales en el VASP, son los esféricos armónicos. Al proyectar la DOS “total” sobre los esféricos armónicos (de radio fijo) de cada átomo, se obtiene la densidad de estados “proyectada” (PDOS, *Projected Density of States*).

#### 2.4.4. Estructura de bandas. Concepto de masa efectiva

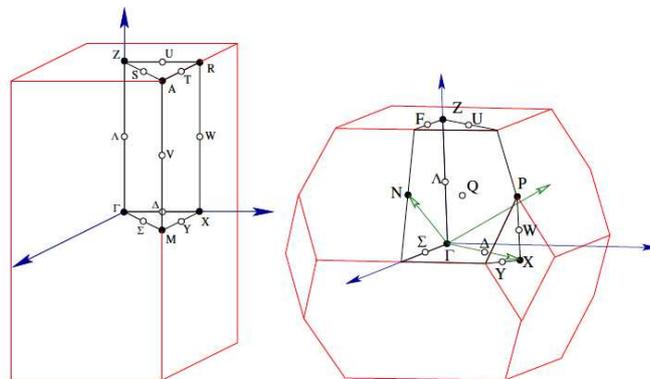
Como se explicó en la **sección 2.3.2** y a partir del Teorema de Bloch (**ecuación 2.19**) para un dado valor de  $\mathbf{k}$  existen varias soluciones a la ecuación de Schrödinger. Debido a las condiciones periódicas de borde, se puede pensar a **(2.24)** como un problema de autovalores hermítico restringido a una sola celda primitiva del cristal. Debido a que el problema de autovalores está restringido a un volumen fijo y finito, se puede esperar en términos generales a encontrar una familia infinita de soluciones con autovalores espaciados en forma discreta, y a cada nivel se lo puede caracterizar con su índice  $n$ .

Hay que destacar que en el problema de autovalores determinado por **(2.24)** el vector de onda  $\mathbf{k}$  aparece solamente como un parámetro del hamiltoniano sin restricciones especiales. En consecuencia, se espera que cada nivel de energía, para un dado  $\mathbf{k}$ , varíe en forma continua al variar  $\mathbf{k}$ . En este sentido se llega a una descripción de los niveles de un electrón en un potencial periódico en términos de una familia continua de funciones  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ .

Aunque todo el conjunto de niveles puede ser descrito con un  $\mathbf{k}$  restringido a una única celda primitiva, comúnmente es fructífero permitir a  $\mathbf{k}$  variar en el rango de todo el espacio  $k$ , aun teniendo una descripción altamente redundante. Debido a que el conjunto de todas las funciones de onda y niveles de energía para dos valores de  $\mathbf{k}$  que difieren en el vector de la red recíproca deben ser necesariamente idénticos, se pueden asignar índices  $n$  a los niveles en un sentido tal que para un dado  $n$ , los autoestados y autovalores son funciones periódicas de  $\mathbf{k}$  en la red recíproca. Esto lleva a una descripción general de los niveles de un electrón en un potencial periódico en términos de una familia continua de funciones  $\varepsilon_{nk}$  o  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ , cada una con la periodicidad de la red recíproca. La información contenida en estas funciones es la referida a la *estructura de bandas* del sólido. El nivel  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  se lo denomina *energía de banda*.

Las zonas de Brillouin (ZB) de las estructuras primitivas de los polimorfos anatasa y rutilo que se usaran en esta tesis, se muestran en la **Figura 2.2**; los puntos  $k$  usados para definir los caminos de alta simetría usados en las gráficas de estructura de bandas se listan en la **Tabla 2.1** donde sus posiciones son indicadas en términos de los vectores bases de la red recíproca definidos como:

Tetragonal simple - TS (rutilo)	Tetragonal centrada en el cuerpo - TCC (anatasa)
$\bar{b}_1 = 2\pi (1,0,0) / a$	$\bar{b}_1 = 2\pi (0,1, a / c) / a$
$\bar{b}_2 = 2\pi (0,1,0) / a$	$\bar{b}_2 = 2\pi (1,0, a / c) / a$
$\bar{b}_3 = 2\pi (0,0, a / c) / a$	$\bar{b}_3 = 2\pi (1,1,0) / a$



**Figura 2.2.** Zonas de Brillouin de rutilo (izquierda) y anatasa con  $c > a$  (derecha). Los puntos convencionales de alta simetría están indicados con puntos negros mientras que las líneas que

conectan los puntos están marcadas con puntos blancos. En el caso de la anatasa los vectores base de la red recíproca no coinciden con los ejes cartesianos y están representados con flechas de punta blanca (los vectores base son del orden del doble de los representados en la figura).

**Tabla 2.1.** Puntos de alta simetría en la ZB de rutilo (TS) y anatasa (TCC)

Rutilo		Anatasa			
TS		TCC		→ TS	
Nombre	coordenadas	Nombre	coordenadas	Nombre	coordenadas
Γ	(0, 0, 0)	Γ	(0, 0, 0)	Γ	(0, 0, 0)
X	(½, 0, 0)	N	(0, ½, 0)	R	(½, 0, ½)
R	(½, 0, ½)	X	(0, 0, ½)	M	(½, ½, 0)
Z	(0, 0, ½)	P	(¼, ¼, ¼)	A	(½, ½, ½)
M	(½, ½, 0)	Z	(½, ½, -½)	2Z	(0, 0, 1)
A	(½, ½, ½)				

Para señalar brevemente la descripción de ciertas propiedades del sólido se puede especificar que un electrón en un nivel específico de una banda con índice  $n$  y un vector  $\mathbf{k}$  tiene una velocidad media no despreciable dada por:

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) \quad (2.38)$$

Este es un hecho sumamente destacado. Afirma que existen estados estacionarios para un electrón en un potencial periódico en el cual, a pesar de la interacción del electrón con la red de iones fijos, el mismo se mueve indefinidamente sin ninguna pérdida en su velocidad media. Esto está estrictamente en contraste con la idea del modelo de Drude donde las colisiones son simples encuentros entre el electrón y los iones estáticos.

Otro concepto que surge del estudio de la topología de las estructuras de bandas es la idea de *masa efectiva* o *tensor masa efectiva*, que juega un papel importante al determinar la dinámica de los electrones cercanos a mínimos anisotrópicos (o *huecos* electrónicos cercanos a máximos anisotrópicos). El *tensor masa efectiva* está definido como:

$$[\mathbf{m}^*(\mathbf{k})]_{ij} = \pm \frac{1}{\hbar^2} \left[ \frac{\partial^2 \epsilon(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right]^{-1} \quad (2.39)$$

donde el signo + o – depende de si  $\mathbf{k}$  se encuentra cercano a un máximo de la banda de valencia (*hueco*) o a un mínimo de la banda de conducción (electrón).

#### 2.4.5. Detalles computacionales

Los cálculos de esta tesis fueron realizados, con la inclusión del coeficiente de Hubbard (DFT+U) actuando sobre los estados  $3d$  del Ti y del V. Un valor de 8 eV fue cuidadosamente optimizado (**Capítulo III**) para representar correctamente el ancho del *band gap* o ancho de banda prohibida (BG), obteniéndose un valor de 3.21 eV para la anatasa (experimental 3.2 eV) y de 2.61 eV para el rutilo (experimental 3.0 eV) [44]. La interacción entre los electrones del carozo y los de valencia fue descrita por el método PAW. Esta representación permite reducir considerablemente el número necesario de ondas planas por átomo, especialmente para los casos de metales de transición y de los elementos de la primera fila. Se pueden calcular fácilmente las fuerzas y las tensiones con el VASP y ser usadas para relajar los átomos en su estado fundamental instantáneo. Los efectos de correlación e intercambio fueron descriptos mediante la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) utilizando el funcional de Perdew–Wang (PW91). Con el fin de evaluar las propiedades magnéticas de los sistemas, los cálculos se realizaron en el espín polarizado. El criterio de convergencia en energía utilizada fue de 0.1 meV. Las bases de ondas planas para los electrones de los elementos involucrados fueron generadas considerando 4 electrones para el Ti ( $3d^3 4s^1$ ), 6 electrones para el O ( $2s^2 2p^4$ ), 5 electrones para el N ( $2s^2 2p^3$ ), 4 electrones para el C ( $2s^2 2p^2$ ), 5 electrones para el V ( $3d^4 4s^1$ ) y 10 electrones para el Pt ( $5d^9 6s^1$ ). Las funciones de onda electrónicas de Kohn-Sham fueron expandidas en una base de ondas planas con una energía de corte optimizada de 400 eV para la energía cinética. El cálculo se realizó en todos los casos considerando la polarización de spin. Los sistemas *bulk* se modelizaron utilizando  $15 \times 15 \times 15$  puntos  $k$  de acuerdo al esquema de Monkhorst-Pack. En los estudios de dopado, codopado y sistemas reducidos se utilizaron superceldas ( $3 \times 3 \times 1$ ) con  $3 \times 3 \times 1$  puntos  $k$  para anatasa y ( $2 \times 2 \times 2$ ) con  $5 \times 5 \times 1$  puntos  $k$  para rutilo. Las superficies (101) y (110) se modelaron usando *slabs* de 3 capas, siendo las superceldas usadas de ( $2 \times 2 \times 1$ ) con

una grilla de  $5 \times 5 \times 1$  puntos k para anatasa (101) y  $(2 \times 1 \times 2)$  con  $7 \times 1 \times 5$  puntos k para rutilo (110) respectivamente.

Los respectivos parámetros de celda utilizados, así como la cantidad de átomos en cada celda, se detallan en cada sección respectivamente.

## 2.5 Código PHONOPY

Muchas veces estamos motivados en estudiar diferentes propiedades termodinámicas empleando métodos *ab initio* como por ejemplo:

- Densidad de estados de fonones;
- Calores específicos vibracionales a V y P constantes;
- Coeficiente de expansión térmica;
- Energías libres.

Esto hace necesario tener que conocer las diferentes frecuencias fonónicas y autovectores calculados a partir de matrices dinámicas, para puntos k específicos. Esta matriz se construye a partir de constantes de fuerza calculadas de un conjunto de fuerzas generadas a partir de desplazamientos de los átomos de su posición de equilibrio generados con el uso del *Phonopy* [45]. A continuación se resume los fundamentos teóricos de este software.

### 2.5.1 Aproximación armónica

#### 2.5.1.1 Fundamento teórico

La Energía libre en la aproximación adiabática viene dada por la siguiente expresión:

$$F(V, T) = F^{el}(V, T) + F^{vib}(V, T) \quad (2.40)$$

Dentro de la DFT a temperaturas finitas  $F^{el}$  está dada por:

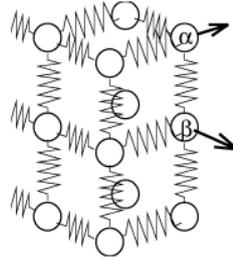
$$F^{el} = E^{tot}(T) - TS^{el} \quad (2.41)$$

donde  $E^{tot}$  es la energía total y  $S^{el}$  es la entropía electrónica. En la aproximación armónica, la energía libre vibracional, por átomo,  $F^{vib}$  en la celda unidad es:

$$F^{vib} = \frac{1}{N} \sum_i^{3N} \left( \frac{1}{2} \hbar \omega_i + k_B T \ln [1 - \exp(-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T})] \right) \quad (2.42)$$

donde el conjunto de  $\{\omega_i\}$  son las frecuencias de los fonones.  $N$  es el número de átomos dentro de la celda que obedecen condiciones periódicas de contorno de Born-Von Karman.

Podemos representar el movimiento clásico de los átomos en el campo de fuerzas generado por los demás iones imaginando como si los átomos estuvieran unidos por resortes como se ilustra en la siguiente figura:



Si consideramos al cristal como un sistema de osciladores acoplados, podemos escribir el hamiltoniano como:

$$H = \sum_{\alpha} \frac{M_{\alpha}}{2} \sum_{i=1}^3 (\dot{u}_{\alpha}^i)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{ij} F_{\alpha\beta}^{ij} u_{\alpha}^i u_{\beta}^j \quad (2.43)$$

donde:

$$F_{\alpha\beta}^{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha}^i \partial u_{\beta}^j} \quad (2.44)$$

es la matriz de constantes de fuerza y  $u_{\alpha}$  es el vector desplazamiento del átomo  $\alpha$ . Para un sistema de  $N$  partículas estas ecuaciones conducen a un sistema de  $3N$  ecuaciones acopladas:

$$M_{\alpha} \ddot{u}_{\alpha}^i = - \sum_{\beta} \sum_j F_{\alpha\beta}^{ij} u_{\beta}^j \quad (2.45)$$

Para un cristal, considerando simetría traslacional y trabajando en el espacio recíproco:

$$M_s \ddot{u}_{sk}^i = - \sum_{s'}^n \sum_j^3 F_{ss'}^{ij}(k) u_{s'k}^j$$

$$u_\alpha \sim u_{\mathbf{k}} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_\alpha - \omega t)}$$

donde  $\mathbf{k}$  es el vector de ondas en la zona de Brillouin en el espacio recíproco;  $\mathbf{r}_\alpha$  es el vector posición del átomo  $\alpha$  en la celda unitaria;  $s$  y  $s'$  representan las direcciones espaciales x, y, z.

Esto da lugar a 3N ecuaciones (N es el número de átomos por celda unidad):

$$\begin{pmatrix} \vdots \\ \frac{F_{ss'}^{ij}(\mathbf{k})}{\sqrt{M_s M_{s'}}} - \omega^2 \delta_{ss'} \delta_{ij} \\ \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ u_{s'k}^j \sqrt{M_{s'}} \\ \vdots \end{pmatrix} = 0$$

Igualando a cero el determinante se obtiene los autovalores de la matriz dinámica,  $\omega^2$ .

$$\frac{F_{ss'}^{ij}(\mathbf{k})}{\sqrt{M_s M_{s'}}} \quad (2.46)$$

Si estos valores son menores que cero, indica una inestabilidad mecánica del sistema: el sistema no se encuentra en equilibrio o sufre una transición de fase.

## 2.5.2 Aproximación cuasiarmónica

A partir de las frecuencias obtenidas es posible evaluar la **ecuación 2.42**. Como se indicó en la **ecuación 2.40** la energía libre puede depender tanto del volumen como de la temperatura. En el caso en que la contribución electrónica ( $F^{\text{el}}$ ) dependa tanto de V como de T, las frecuencias de los fonones también van a depender de V y de T:  $\omega_i = \omega_i(V, T)$  y consecuentemente  $F^{\text{vib}} = F^{\text{vib}}(V, T)$

Para cálculos a  $T = 0\text{K}$  se desprecia el efecto de la temperatura sobre las constantes de fuerza y se reemplaza  $F^{\text{el}} \sim E^{\text{el}}(T = 0\text{K})$ . Esto remueve la dependencia

explícita de las frecuencias con la temperatura, por lo tanto:  $\omega_i = \omega_i(V)$  y eso se conoce como *aproximación cuasiarmónica*.

### 2.5.3 Cálculo de frecuencias

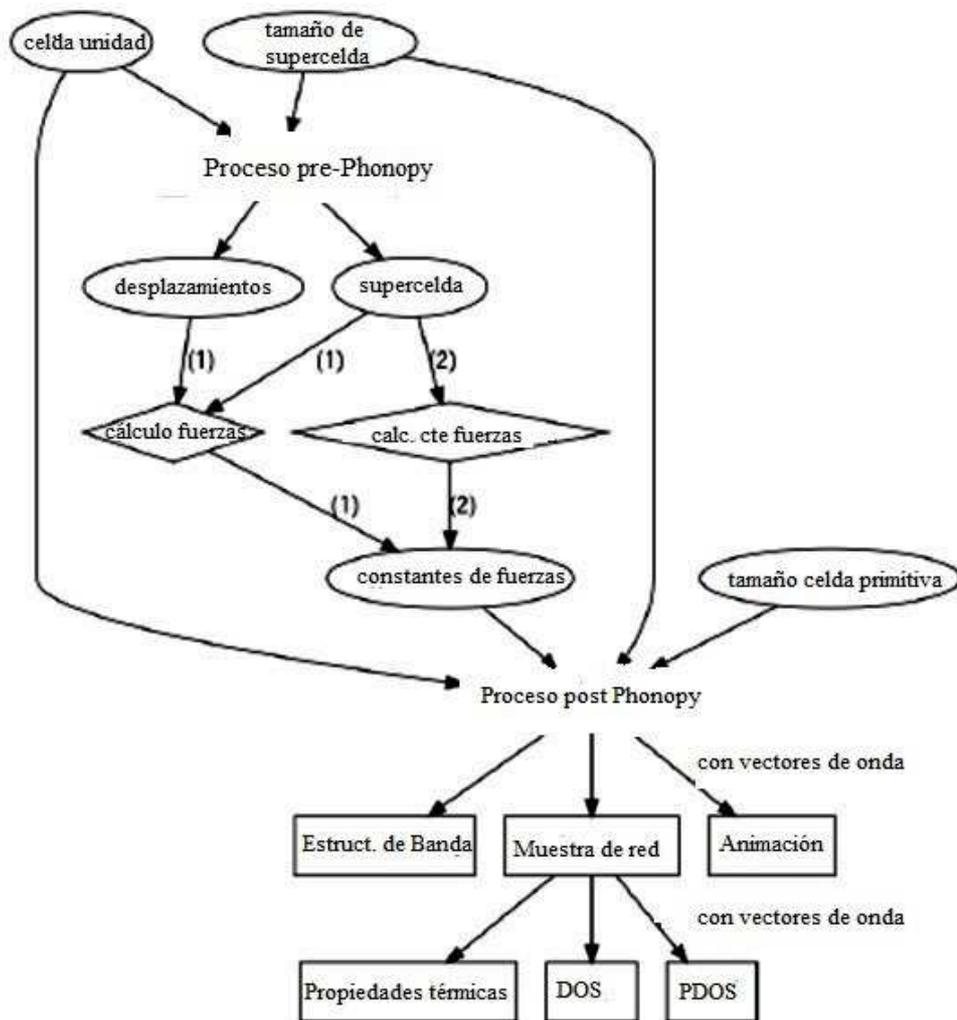
Las frecuencias se calculan con el *método de la supercelda* implementado en el Phonopy: se genera una supercelda para calcular las constantes de fuerza; se supone que el rango de las interacciones está confinado dentro del tamaño de la supercelda. Los átomos se desplazan de sus posiciones de equilibrio de acuerdo a la **ecuación 2.47** (**Figura 2.3**) y se determinan las fuerzas sobre todos los demás átomos. Se utiliza la simetría del sistema para establecer el mínimo necesario de desplazamientos equivalentes para construir la matriz de constantes de fuerza.

$$\Phi_{ij}(M_u, N_v) \simeq -\frac{F_i [M_u; \Delta r_j(N_v)]}{\Delta r_j(N_v)} \quad (2.47)$$



**Figura 2.3.** Esquema del desplazamiento de los átomos en la supercelda. Las flechas blancas indican las fuerzas sobre un átomo ( $F_i$ ) y la amarilla el desplazamiento atómico ( $\Delta r_j$ ).

A partir de esta matriz dinámica y para puntos  $k$  específicos, se calculan las diferentes frecuencias fonónicas y autovectores que permitirán calcular las diferentes propiedades termodinámicas mencionadas al inicio de esta sección. El flujo de un cálculo Phonopy se esquematiza en la **Figura 2.4**.



**Figura 2.4.** Flujo de trabajo seguido por un cálculo *Phonopy*

## 2.6. Referencias bibliográficas

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84 (1927) 457.
- [2] C. Eckart, *Phys. Rev.* 46 (1935) 383.
- [3] G. Kerker, *J. Phys. C* 13 (1980) L189.
- [4] A. Zunger, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 18 (1978) 5449; *Phys. Rev. B* 20 (1979) 4082.
- [5] J. C. Slater, “Quantum Theory of Molecules and Solids”, Vol. 4 Mc Graw-Hill New York (1974).
- [6] E. Fermi, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
- [7] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [8] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [9] R. M. Martin, “Electronic Structure” Cambridge University Press (2004).
- [10] C. Kittel, “Introducción a la física del estado sólido” Reverté, Barcelona (1984).
- [11] J. C. Phillips, L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116 (1959) 287.
- [12] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.
- [13] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [14] K. Laasonen, A. Pasquarello, C. Lee, R. Car, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 10142.
- [15] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [16] G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [17] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [18] A. Becke, *Phys. Rev. A*, 38 (1988) 3098.
- [19] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [20] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [21] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [23] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 7413.
- [24] V. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein, *J. Phys. Condens. Matter.* 9 (1997) 767.
- [25] D. S. Sholl, J. A. Steckel, “Density Functional Theory. A practical Introduction”, J. Wiley & Sons (2009).

- [26] S. Dudarev, G. Botton, S. Savrasov, C. Humphreys, A. Sutton, Phys. Rev. B 57 (1998) 1505.
- [27] G. Kresse y J. Hafner, Phys. Rev. B 47 (1993) 558.
- [28] G. Kresse y J. Hafner, Phys. Rev. B 48 (1993) 13115.
- [29] G. Kresse y J. Hafner, Phys. Rev. B 49 (1994) 14251.
- [30] G. Kresse y J. Furthmüller, Comp. Mat.Sci. 6 (1996) 15.
- [31] G. Kresse y J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [32] M. P. Teter, M. C. Payne y D.C. Allan, Phys. Rev. B 40 (1989) 12255.
- [33] D. M. Bylander, L. Kleinman y S. Lee, Phys Rev. B 42 (1990) 1394.
- [34] E.R. Davidson, "Methods in Computational Molecular Physics", editado por G. H. F. Diercksen y S. Wilson Vol. 113 NATO Advanced Study Institute, Series C Plenum, New York (1983).
- [35] B. Liu, Workshop: "Numerical Algorithms in Chemistry: Algebraic Methods" editado por C. Moler y I. Shavitt Lawrence Berkley Lab. Univ. of California (1978).
- [36] D. M. Wood y A. Zunger, J. Phys. A 3 (1985) 134.
- [37] P. Pulay, Chem. Phys. Lett.73 (1980) 393.
- [38] S. Blügel, PhD Thesis, RWTH Aachen (1988).
- [39] D. D. Johnson, Phys. Rev. B 38 (1988) 12087.
- [40] P. Pulay, Chem. Phys. Lett. 73 (1980) 393.
- [41] R. Ryzkowski, Cat. Today 68 (2001) 263.
- [42] P. Hollins, J. Pritchard, Prog.in Surf. Sci. 19 (1985) 275.
- [43] R. Bader, Chem. Rev. (1991) 893.
- [44] J. Muscat, V. Swamy, and N. M. Harrison, Phys. Rev. B 65 (2002) 224112.
- [45] <http://phonopy.sourceforge.net/>

### **3.1. Estado del arte**

Muchos son los trabajos teóricos y experimentales sobre la titania. Sin embargo, a pesar del creciente número de publicaciones sobre el tema, aún existen varios puntos en discusión. Uno de los que presenta mayor controversia es la representación correcta de la estructura electrónica de este óxido y cómo ésta afecta las propiedades obtenidas. Es de destacar que el porcentaje más grande de los datos experimentales proporcionados por la literatura corresponde al estudio de la superficie  $\text{TiO}_2(110)$  de rutilo [1] y en algunos casos, las conclusiones se han extendido para explicar el comportamiento de otros polimorfos de interés mayor como el caso de la anatasa [2]. La primera aproximación al estudio de la titania es obtener una representación de los sistemas de interés mediante métodos teóricos que no pierdan de vista los resultados experimentales.

La descripción correcta de las propiedades electrónicas de óxidos de metales de transición es una deficiencia bien conocida de la Teoría del Funcional Densidad (DFT), que particularmente subestima el ancho de la banda prohibida (BG). Un enfoque viable para resolver los errores de auto-interacción para materiales de electrones fuertemente correlacionados es el uso de métodos conocidos como DFT + U, explicados en el **Capítulo II** (ver **sección 2.3.6**).

El objetivo de esta parte del trabajo es colaborar en la aclaración de varios puntos de debate en la literatura actual con respecto a la mejor forma de representar la estructura electrónica de este óxido. La **Tabla 3.1** presenta una recopilación resumida de las publicaciones más importantes referidas a ambos polimorfos [2-9] anatasa (A) y rutilo (R). La tabla también detalla el método y el código utilizado por cada grupo, el potencial de correlación e intercambio, parámetros de celda y el BG correspondiente obtenido a partir de la estructura electrónica. En términos generales, es posible ver una tendencia a aumentar el valor de U en trabajos publicados recientemente, así como una selección de GGA en lugar de LDA.

**Tabla 3.1.** Recopilación de los trabajos teóricos más importantes que se presentan en la literatura para los polimorfos de TiO<sub>2</sub> anatasa (A) y rutilo (R). XC: potencial de correlación e intercambio. U/J: parámetros de Hubbard (U: interacción de Coulomb - J: corrección de intercambio de energía); BG: banda prohibida; *a* y *c*: parámetros de la celda.

Método	Fase	XC	U/J (eV)	BG (eV)	<i>a/c</i> (Å)	Observaciones	Ref.
<b>VASP</b>	A	LDA	---	2.32	3.764 9.466	Ninguno de los cuatro defectos de baja energía (Ti <sub>i</sub> , O <sub>i</sub> , V <sub>Ti</sub> , V <sub>O</sub> ) presenta estados dentro del BG.	[3]
<b>Quantum ESPRESSO</b>	A	PBE_GGA B3LYP (20%)	2-4	2.87	3.786 9.737	Los resultados muestran ser altamente dependientes del método teórico empleado.	[2]
<b>CRYSTAL</b>		H&HLYP (50%)		3.92	3.776 9.866		
<b>CRYSTAL</b>	A	B3LYP (20%)	3 y 4	3.9 (Γ) y 4.4 (X)	3.776 9.866	Estudian estados de defecto en la titania reducida y dopada tipo n. Los resultados muestran que las soluciones localizadas son muy próximas en energía a las deslocalizadas.	[4]
<b>VASP</b>	A - R	PBE-GGA	4.2	---	3.907 9.724	Las vacancias de oxígeno en A y R dan lugar a la presencia de estados en el BG correspondientes a electrones localizados en centros Ti <sup>3+</sup> .	[5]
<b>CASTEP</b>	R	PBE_GGA	---	1.85	4.635 2.959	Las vacancias de oxígeno en rutilo no producen la formación de estados en el BG.	[6]
<b>SCC-DFTB</b>	R	LDA	---	2.46	4.70 2.92	SCC-DFTB sobrestima la energía superficial de TiO <sub>2</sub> (110), comparada con LDA-DFT. Las relajaciones de la superficie (110) son bien reproducidas.	[8]
<b>VASP</b>	R(110)	PBE_GGA	4.2	2.68	4.669 2.970	$U \geq 4.2$ eV permiten representar los estados experimentales observados en el BG, y separarlos de la base de la BC para dar un sistema aislante.	[7]
<b>CAS+S</b>	R(110)	LDA + U GGA para optimizar la geometría	5.5			El valor de U fue determinado mediante cálculos sobre clusters. $U = 5$ eV da una buena descripción de los estados en el BG.	[9]

Particularmente para los sistemas reducidos sólo los cálculos utilizando GGA + U y los híbridos funcionales son capaces de reproducir la presencia de los estados por

debajo de la banda de conducción que han sido observados experimentalmente en la titania reducida. La diferencia entre ambos métodos es que el uso de métodos híbridos sobreestima el ancho del BG obtenido [4].

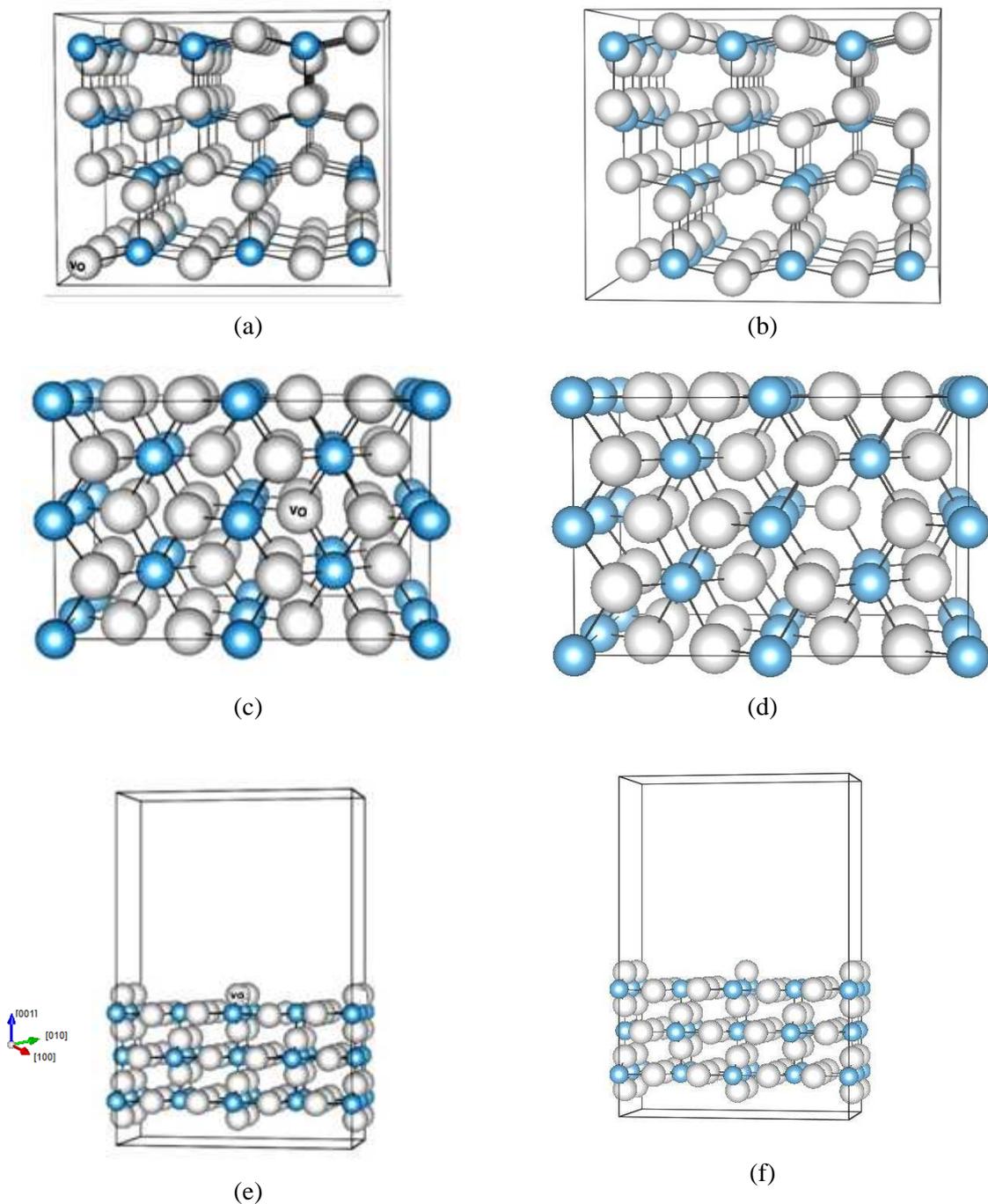
Este capítulo comienza con una investigación rigurosa sobre la influencia que el factor  $U$  y los potenciales de correlación e intercambio (LDA o GGA) tienen sobre la estructura geométrica y electrónica de los polimorfos más importantes de la titania.

## 3.2. Optimización del modelado del óxido

### 3.2.1. Detalles del cálculo

Los cálculos se realizaron con el código VASP [10]. Las interacciones entre los electrones internos y los de valencia fueron descritas empleando los pseudopotenciales PAW [11]. Para estudiar la influencia del funcional de correlación e intercambio se emplearon ambas aproximaciones: la del gradiente generalizado (GGA) de Perdew y Wang conocida como PW91 [12] y la de densidad local (LDA) de Ceperley y Alder [13]. La base de ondas planas se generó considerando 4 electrones de valencia para el Ti ( $3d^3 4s^1$ ) y 6 electrones para el O ( $2s^2 p^4$ ).

El valor de la energía de corte para la expansión de ondas planas de la función de onda electrónica ( $E_{cut-off}$ ) y el número de puntos  $k$  en la zona de Brillouin (BZ) fueron testeados para cada sistema en estudio. En este trabajo se determinó que el menor valor aceptable de  $E_{cut-off}$  era 400 eV. La integración en la zona de Brillouin se realizó empleando una red de puntos  $k$  de Monkhorst-Pack [14]. Para dicha integración, los valores optimizados fueron de  $15 \times 15 \times 15$  puntos  $k$  para las celdas unitarias estequiométricas (**Figura 3.1a-c**),  $3 \times 3 \times 1$  puntos  $k$  para la supercelda ( $3 \times 3 \times 1$ ) empleada para representar la anatasa reducida (en presencia de vacancia de oxígeno) (**Figura 3.1b**);  $5 \times 5 \times 1$  puntos  $k$  para la supercelda de rutilo reducido ( $2 \times 2 \times 2$ ) (**Figura 3.1d**) y  $7 \times 1 \times 5$  puntos  $k$  para la superficie  $TiO_2(110)$  estequiométrica y reducida representadas por una supercelda ( $2 \times 1 \times 2$ ) (**Figura 3.1e-f**). El criterio para la convergencia auto-consistente de la energía total fue de 0.1 meV.



**Figura 3.1.** Modelos de las celdas utilizadas para representar las estructuras cristalinas de anatasa (a), rutilo (c) y la superficie  $\text{TiO}_2(110)$  (e). En (b), (d) y (f) se representan los sistemas mencionados en forma reducida (con vacancia de O). Los átomos de oxígeno y titanio se representan por esferas blancas y celestes, respectivamente.  $\text{V}_\text{O}$ : indica la ubicación de la vacante de oxígeno para generar los sistemas reducidos.

En este estudio el valor de  $U$  se varió de 0 a 10 eV para cada potencial de correlación e intercambio utilizados. Para cada valor de  $U$ , las estructuras se optimizaron con respecto a los parámetros de celda ( $a$ ,  $c$ ) y a los grados de libertad

internos compatibles con el grupo de simetría espacial de la estructura cristalina, hasta que las fuerzas fueron menores a  $20 \text{ meV}/\text{\AA}$  y las variaciones de energía menores que  $1 \text{ meV}/\text{átomo}$ . Para cada estructura optimizada, tanto de rutilo como de anatasa, se calculó la densidad de estados (DOS) para obtener el valor correspondiente al ancho de banda prohibida (BG). El estudio se completó evaluando el módulo de bulk (B). Para esto, se calcularon la energía total (E) y la presión externa (P) variando ligeramente los valores de volumen (V) alrededor del de equilibrio (hasta  $\pm 3\%$ ) y relajando todas las coordenadas externas e internas del sistema. El valor se obtuvo empleando la siguiente ecuación:

$$B = -V_0 \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{V_0} \quad (3.1)$$

donde P es la presión del sistema, V es el volumen de la celda y  $V_0$  es el volumen de la celda correspondiente al parámetro de la celda optimizado.

Todos los cálculos se realizaron considerando la polarización del espín. Para completar el análisis, se calcularon los momentos magnéticos de la celda ( $\mu_{\text{celda}}$  en  $\mu\text{B}$ ) y las correspondientes cargas de Bader [15].

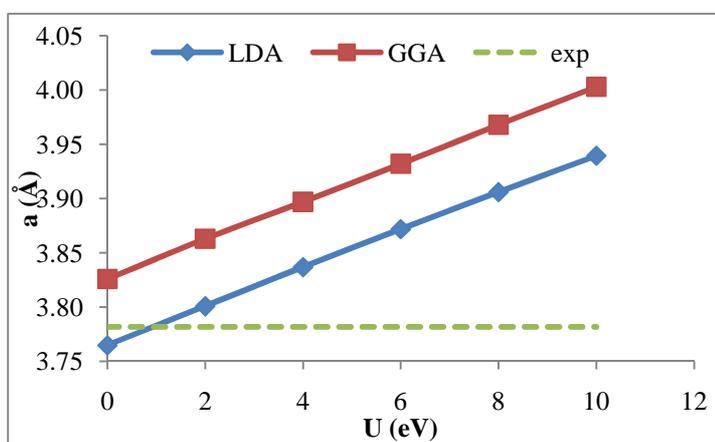
Las propiedades térmicas (energía libre de Helmholtz, capacidad calorífica y entropía a volumen constante) se calcularon utilizando el programa *Phonopy* [16]. Aquí sólo se presentan los resultados obtenidos para la capacidad calorífica a volumen constante ( $C_V$ ) para comparar con la información experimental disponible.

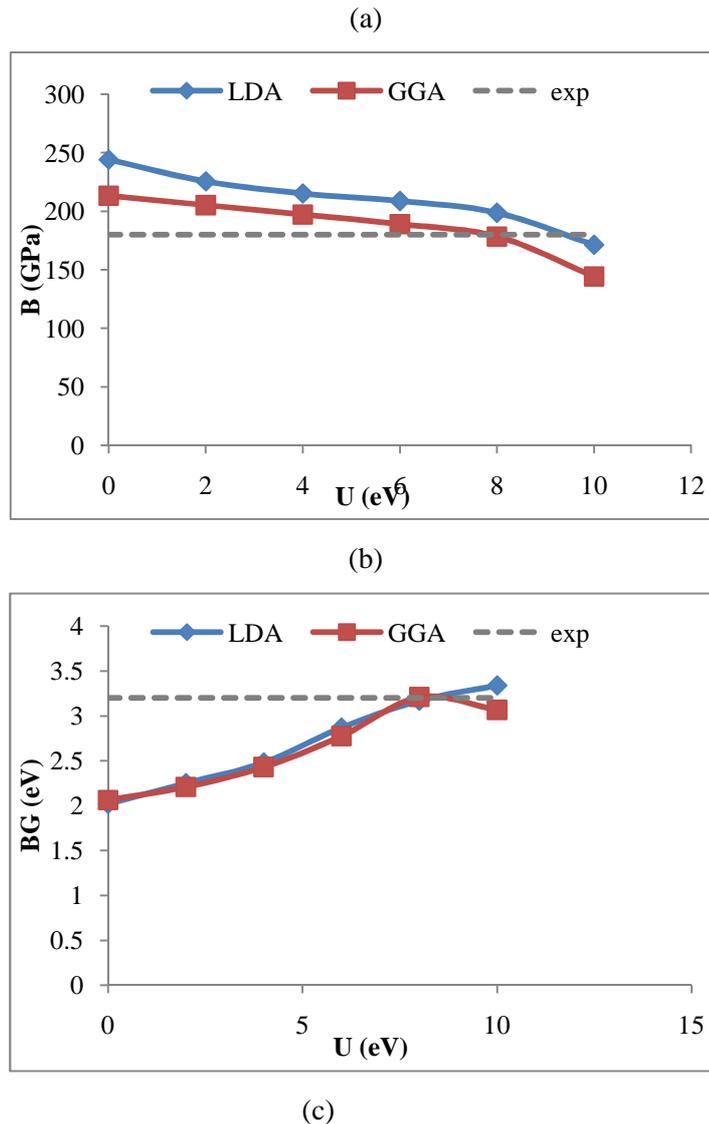
A los efectos de obtener la mejor representación de nuestros sistemas y contrastarla con los parámetros electrónicos experimentales reportados en la bibliografía, especialmente en lo que respecta a la superficie  $\text{TiO}_2(110)$  del rutilo, ampliamente estudiada, los cálculos han sido realizados para las configuraciones electrónicas de espín singlete y triplete. Es sabido que el estado singlete aparece con frecuencia en la física atómica como una de las formas en que los espines no nulos de dos partículas pueden combinarse siendo la otra posibilidad el estado triplete. Un único electrón puede poseer un espín igual a  $(+1/2)$  ó  $(-1/2)$ . Sus representaciones pueden descomponerse como la suma, el triplete, estado excitado o como la resta, el singlete o estado basal o fundamental. Esto es, los espines de un par de electrones se pueden combinar para formar un estado de espín total 1 (triplete) o un estado de espín 0 (singlete). En los estados singlete, los números cuánticos adquieren valores  $s = 0$  y  $m = 0$  y los spines son antiparalelos mientras que en los triplete,  $s = 1$  y  $m = \pm 1$  ó 0 y los

spines son paralelos. Por el principio de exclusión de Pauli dos electrones con spines paralelos no pueden coincidir en el mismo orbital. Para niveles singletes el momento cinético total es igual que el momento cinético orbital mientras que para los niveles triplete puede tomar los valores de  $l-1$ ;  $l$  o  $l+1$  [17,18].

### 3.2.2. Titania estequiométrica

Consideraremos en primer lugar el caso de  $\text{TiO}_2$  estructura *anatasa*. La **Figura 3.2a** muestra los valores obtenidos de la constante de red  $a$  en función de  $U$  empleando ambos potenciales LDA y GGA. La línea punteada corresponde al valor experimental [19]. En la figura se observa un crecimiento de la recta con el aumento del valor del coeficiente  $U$  utilizado. La sobrestimación del valor de  $a$  obtenido usando GGA con respecto a LDA es una característica ya conocido de este potencial. La **Figura 3.2b** muestra los resultados obtenidos para el módulo de bulk ( $B$ ) en función de  $U$ . Una vez más la línea de puntos corresponde al valor experimental. En este caso, los valores de  $B$  disminuyen a medida que aumenta  $U$ , en concordancia con lo observado previamente. En particular, para  $U = 8$  eV, el valor de  $B$  obtenido usando GGA coincide con los datos experimentales con un error del 0.3%. Para este estudio la información más importante la proporciona la **Figura 3.2c**. Como se mencionó en el **Capítulo I**, uno de los objetivos es obtener una representación adecuada de la estructura electrónica de la anatasa, en particular, de su ancho de BG. Claramente, para  $U = 8$  eV los valores de BG obtenidos tanto con LDA (3.17 eV) como con GGA (3.21 eV) son los más cercanos al valor experimental (3.2 eV). Se puede observar que el valor de BG, usando GGA, empieza a disminuir para  $U > 8$  eV. En ningún caso se observan estados en el BG.





**Figura 3.2.** Resultados obtenidos, variando  $U$ , para el parámetro de red (a), el ancho de banda prohibida (BG) y el módulo de bulk (B) para anatasa  $\text{TiO}_2$  estequiométrica, utilizando los funcionales LDA y GGA. En línea punteada se muestran los valores experimentales.

La **Tabla 3.2** muestra los valores obtenidos a partir de la optimización geométrica seleccionados para  $U = 8$ : constantes de red, distancias Ti-O apicales y ecuatoriales, BG, B, momento magnético de celda, así como los valores experimentales para su comparación.

El mismo estudio se realizó para *rutilo*  $\text{TiO}_2$ . Ligeras diferencias se pueden observar en las **Figuras 3.3 a-b** en comparación con el caso de anatasa, excepto en la curva de BG vs  $U$ . La principal diferencia en el caso de rutilo es que los valores de BG obtenidos usando ambos potenciales están siempre por debajo del valor experimental.

El valor del módulo de bulk obtenido usando GGA difiere en un 5.7% con respecto al experimental [20].

**Tabla 3.2.** Parámetros geométricos y electrónicos obtenidos con GGA y  $U = 8$  para los sistemas estequiométricos (A: anatasa, R: rutilo). Los valores experimentales se muestran en cursiva.

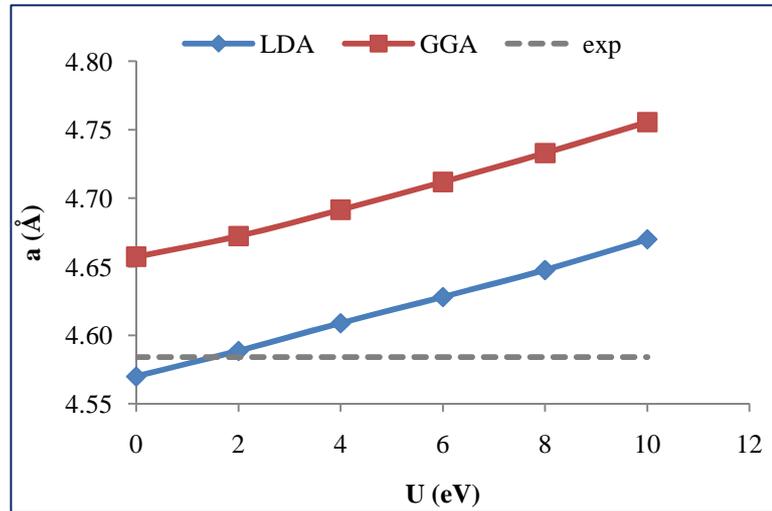
Sistema	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$d_{ap}$ Ti-O (Å)	$d_{eq}$ Ti-O (Å)	BG (eV)	B (GPa)	$\mu_{celda}$ ( $\mu_B$ )
A	3.956	9.761	2.032	2.019	3.21	178.5	0
	<i>3.782<sup>a</sup></i>	<i>9.502<sup>a</sup></i>	<i>1.979<sup>a</sup></i>	<i>1.932<sup>a</sup></i>	<i>3.2</i>	<i>178<sup>b</sup></i>	
R	4.733	3.10	2.046	2.025	2.61	200.0	0
	<i>4.586<sup>a</sup></i>	<i>2.954<sup>a</sup></i>	<i>1.976<sup>a</sup></i>	<i>1.946<sup>a</sup></i>	<i>3.0</i>	<i>212<sup>b</sup></i>	

<sup>(a)</sup> [21]

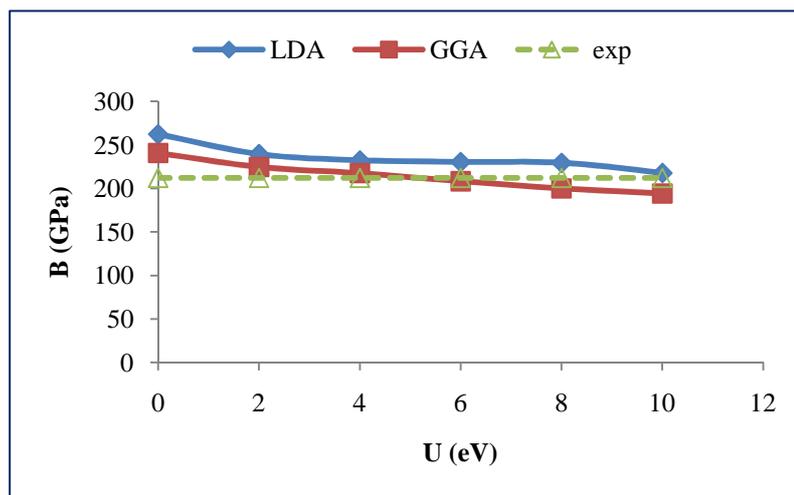
<sup>(b)</sup> [22]

Vale mencionar que el valor óptimo de  $U$  determinado de este modo para  $TiO_2$  anatasa coincide con el obtenido para el rutilo.

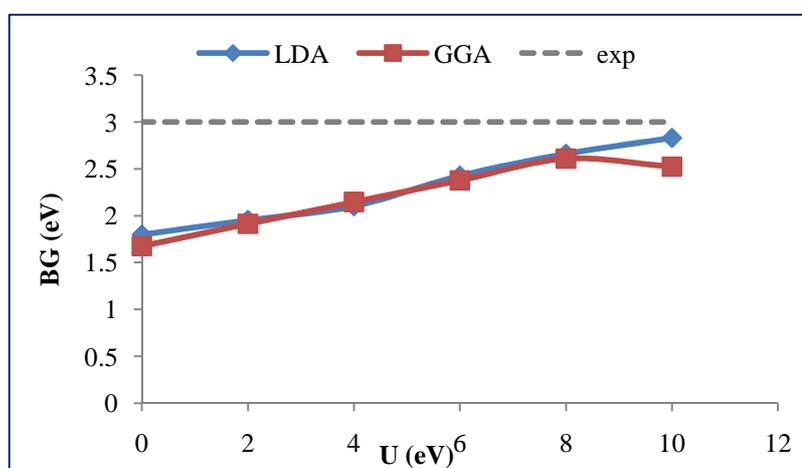
Por su parte, la **Tabla 3.3** resume las principales distancias entre átomos Ti-Ti, Ti-O y O-O obtenidas para anatasa y rutilo empleando GGA +  $U$  con  $U = 8$  eV.



(a)



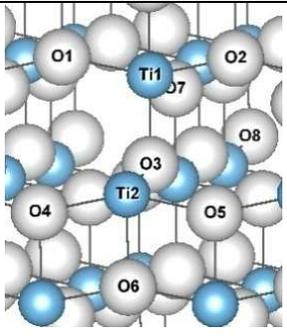
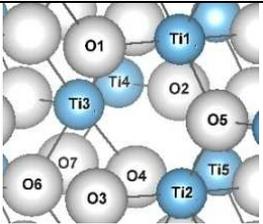
(b)



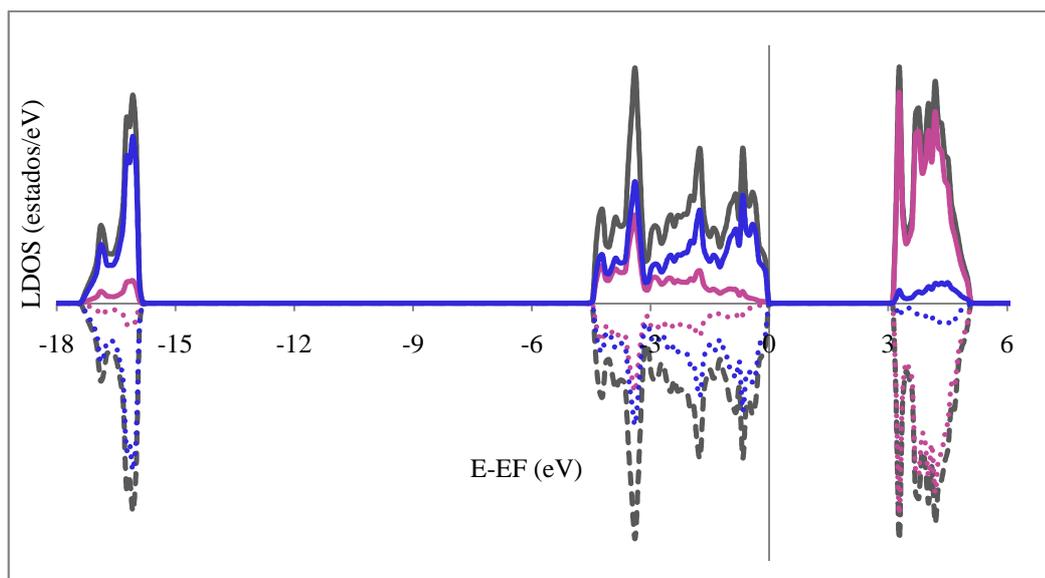
(c)

**Figura 3.3.** Resultados obtenidos, variando  $U$ , para el parámetro de red (a), el ancho de banda prohibida (BG) y el módulo de bulk (B) para rutilo  $\text{TiO}_2$  estequiométrico, utilizando los funcionales LDA y GGA.

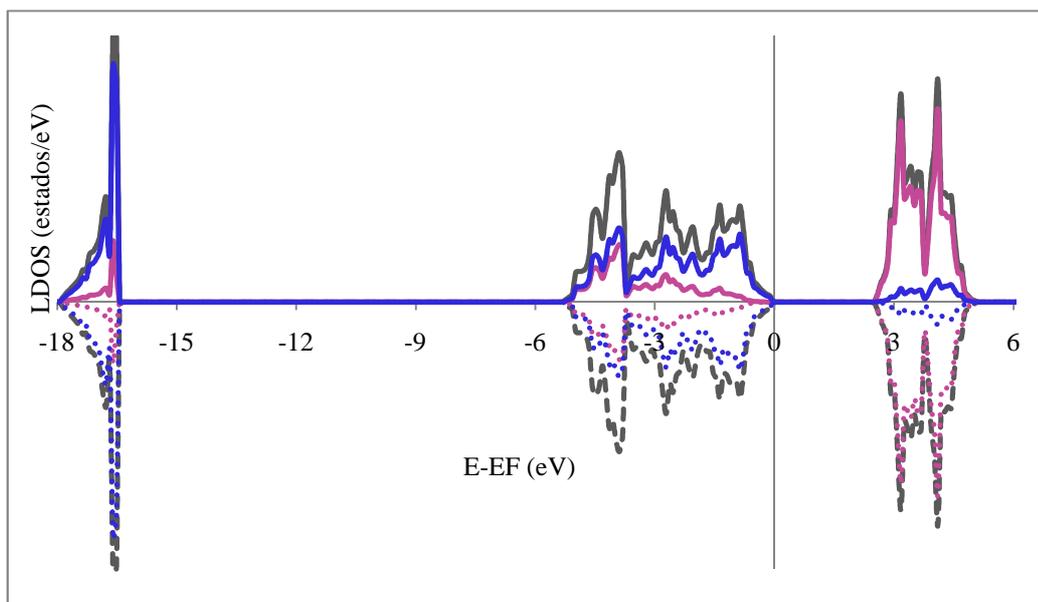
**Tabla 3.3.** Principales distancias entre átomos para anatasa y rutilo TiO<sub>2</sub> estequiométricos. Los números de átomos correspondientes se indican en la figura incluida en la Tabla.

	Anatasa		Rutilo		
	Átomos	Distancia (Å)	Átomos	Distancia (Å)	
	Ti1-O1/O2	2.019	Ti1-O1	2.046	
	Ti1-O3	2.032	Ti1-O2	5.933	
	Ti1-O7	2.019	Ti1-O3	3.717	
	Ti2-O4/O5	2.019	Ti2-O3	2.046	
	Ti2-O6	2.032	Ti2-O4	3.590	
	Ti2-O3	2.019	Ti1/Ti2-O5	2.025	
	Ti1-Ti2	3.141	Ti2-O6	3.590	
	O3-O4/O5	2.914	Ti3-O3	4.218	
	O1-O2	3.956	Ti3-O5	4.647	
	O4-O5	3.956	Ti3-O4/O6	2.025	
			Ti4-O4	4.218	
			Ti4-O7	2.025	
			Ti1-Ti2	3.103	
			Ti1-Ti3	3.689	

Las correspondientes densidades de estados electrónicas (DOS) obtenidas para ambas estructuras usando GGA y  $U = 8$  eV, se muestra en la **Figura 3.4**.



(a)



(b)

**Figura 3.4.** Densidades locales de estados (LDOS) de Ti (en morado) y de O (en azul) obtenidas para  $\text{TiO}_2$  anatasa (a) y rutilo (b) estequiométricos. La correspondiente DOS total se representa en color gris. El origen de la escala de energía corresponde al nivel de Fermi. Los casos de espín-down se representaron como valores negativos para facilitar su visualización.

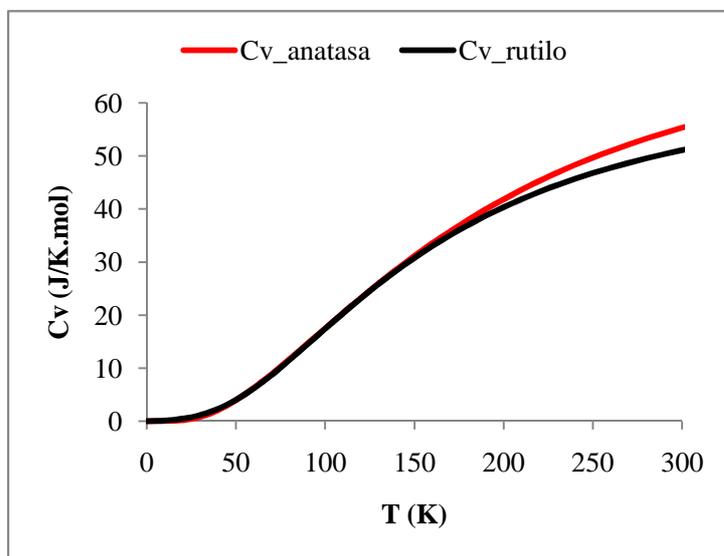
Ambas curvas de densidad de estados tienen características similares con una banda de valencia (BV) de un ancho de aproximadamente 5 eV asociada principalmente con la hibridación de estados O  $2p$  y Ti  $3d$ . La banda de conducción (BC), con carácter predominante Ti  $3d$  es ligeramente más ancha en rutilo (2.4 eV) que en anatasa (1.8 eV). Vale la pena mencionar que el enlace Ti-O en titanía no puede considerarse totalmente iónico (63% iónica y 37% carácter covalente [23] debido a que las bandas que resultan de cálculos (**Figura 3.4**) o de espectroscopia de fotoelectrones son apreciablemente anchas [24].

El valor del parámetro de Hubbard optimizado es compatible con el recientemente reportado en la literatura por otros autores [25]. Vale mencionar que el valor óptimo de  $U$  determinado de este modo es el mismo tanto para  $\text{TiO}_2$  anatasa como para rutilo.

En la **Tabla 3.2** presentada anteriormente también se muestran los principales parámetros obtenidos para  $U = 8$  para el rutilo y en la **Tabla 3.3** se resumen las principales distancias entre los átomos Ti-Ti, Ti-O y O-O para este polimorfo.

Las propiedades térmicas fueron calculadas empleando el *Phonopy* a partir de las frecuencias de fonones en una red en el espacio recíproco de  $31 \times 31 \times 31$  puntos  $k$ .

Las capacidades caloríficas molares a volumen constante ( $C_V$ ) obtenidas para la anatasa y rutilo, se representan en función de la temperatura en la **Figura 3.5**. Los valores obtenidos a temperatura ambiente son  $55.30 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  para anatasa (experimental  $54.62 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) y  $51.09 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  para el rutilo (experimental  $54.13 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) [26].



**Figura 3.5.** Capacidad calorífica molar para el  $\text{TiO}_2$  fases anatasa y rutilo.

### 3.2.3 Titania reducida

Aún en la actualidad, la descripción de defectos como las vacancias de oxígeno, empleando métodos de cálculo teórico sigue siendo controversial [2]. Por otro lado, el estudio teórico de las mismas es de gran importancia porque han sido informadas como responsables de mejoras significativas en procesos de fotocatalisis [27].

Una de las posibles razones de la diferencia en la fotorreactividad entre anatasa y rutilo podría ser la presencia de vacantes de oxígeno generadas espontáneamente y que producen diferentes coordinaciones lo que conduce a modificaciones disímiles en las respectivas estructuras electrónicas.

Uno de los argumentos es justamente la representación electrónica de los defectos en cuanto a la naturaleza de los iones  $\text{Ti}^{+3}$  formados por la presencia de vacancias de oxígeno, en particular, en términos de distribución espacial de la función de onda correspondiente [4]. Esta representación es crucial para la comprensión de muchos comportamientos del óxido en aplicaciones tecnológicas.

En particular, resultados teóricos obtenidos por otros grupos, para anatasa reducida, muestran soluciones energéticamente degeneradas correspondientes a estados localizados en el BG, estados altamente deslocalizados (en la banda de conducción) o estados parcialmente localizados y deslocalizados (presentes tanto en el BG como en la BC). A menudo se asume que diferentes técnicas experimentales ponen en evidencia el mismo tipo de especies  $Ti^{+3}$ . Sin embargo, esto no es necesariamente cierto; por ejemplo, algunas técnicas son más sensibles a iones del *bulk* mientras que otras son más sensibles a los  $Ti^{+3}$  superficiales. La idea de que podrían existir diferentes tipos de especies  $Ti^{+3}$  e incluso coexistir en la misma muestra se ve corroborada por los primeros experimentos de Ghosh *et al.* [28]; de hecho, Di Valentin y su grupo [4] mostraron que al menos podrían existir cuatro tipos diferenciados de iones  $Ti^{+3}$ . La situación es aún más complicada si se considera también la superficie del material. A continuación mostramos el análisis de las estructuras electrónicas de anatasa y rutilo en presencia de vacancias de oxígeno a partir de la optimización realizada de la representación de la titania.

Para el estudio de los sistemas reducidos, la energía promedio de formación del defecto se definió y calculó como:

$$E_{for\_VO} = \frac{E_{def} - E_{puro} + \frac{1}{2}EO_2}{N_{def}} \quad (3.2)$$

donde  $E_{def}$ ,  $E_{puro}$  y  $EO_2$  representan las energías totales de los sistemas reducidos, libres de defectos y la energía del oxígeno molecular respectivamente.  $N_{def}$  es el número de vacancias de oxígeno en el modelo. Un valor positivo para  $E_{for\_VO}$  indica que la formación de vacancias es endergónica.

Consideramos en primer lugar el caso de la *anatasa* reducida. De la supercelda ( $3 \times 3 \times 1$ ) de 108 átomos empleada para modelizar este sistema, quitamos un oxígeno como se ilustra en la **Figura 1b**. Esta situación corresponde a una vacancia de oxígeno ( $V_O$ ) cuya concentración corresponde a un 1.4 % (1 de 72 átomos de O). Los parámetros de celda calculados (**Tabla 3.6**) confirman que la celda unidad de la anatasa reducida es mayor que la estequiométrica. Además, estos sistemas poseen un momento magnético efectivo distinto de cero. La titania estequiométrica sólo contiene iones  $Ti^{4+}$  por lo que presenta un comportamiento no magnético. La titania reducida por su parte presenta

electrones no apareados en el orbital  $3d$ , generalmente  $Ti^{3+}$  y algunos iones  $Ti^{2+}$  los que potencialmente serían la causa del magnetismo.

**Tabla 3.6.** Parámetros geométricos y electrónicos obtenidos con GGA y  $U = 8$  para los sistemas reducidos (A: anatasa, R: rutilo); (s) y (t) representan estados singlete y triplete, respectivamente.

Sistema	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$d_{ap}Ti-O$ (Å)	$d_{eq}Ti-O$ (Å)	BG (eV)	B (GPa)	$\mu_{celda}$ ( $\mu_B$ )
A+V <sub>O</sub> (s)	3.974	9.797	2.025 <sup>#</sup>	2.025 <sup>#</sup>	3.31	----	0
A+V <sub>O</sub> (t)	3.971	9.802	2.035 <sup>#</sup>	2.021 <sup>#</sup>	3.23 <sup>*</sup>	----	2
R+V <sub>O</sub> (s)	4.775	3.129	2.082 <sup>#</sup>	2.025 <sup>#</sup>	2.46 <sup>*</sup>	----	0
R+V <sub>O</sub> (t)	4.765	3.143	2.055 <sup>#</sup>	2.046 <sup>#</sup>	2.57 <sup>*</sup>		2

\*Presencia de estados del defecto en el BG

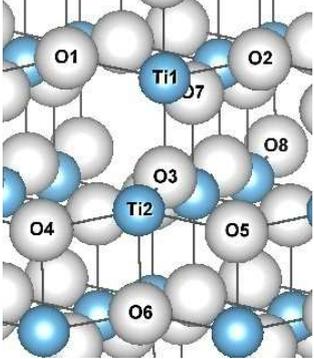
# Distancias medias obtenidas a partir de las **Tablas 3.7** y **3.9**

La energía necesaria para crear este defecto se obtuvo mediante la aplicación de la **ecuación 3.2**. Tales valores son 4.43 eV y 3.48 eV, para soluciones de estado singlete y triplete, respectivamente, lo que indica que la formación de una vacancia de O, en este último, es energéticamente menos costosa. Es decir, el triplete es más estable que el singlete por 0.95 eV. Al estar muy próximos en energía, se presentan los resultados obtenidos para el sistema en ambos estados de espín.

La **Tabla 3.7** resume las principales distancias entre átomos Ti-Ti, Ti-O y O-O obtenidas para anatasa y rutilo en presencia de una vacancia de oxígeno (reducida) para ambas configuraciones de espín, singlete (s) y triplete (t).

Tras la creación de una vacancia de oxígeno en anatasa, los átomos alrededor del defecto sufren pequeños desplazamientos que varían entre el 0.3 y el 1.9 % (**Tabla 3.7**). En particular, se puede mencionar que la distancia entre dos iones Ti adyacentes a la vacante (Ti1, Ti2) aumenta, especialmente para estado triplete, acortando la distancia al O3; los átomos O1 y O4 se mueven hacia el sitio vacante de manera que su distancia a los iones Ti adyacentes también aumenta.

**Tabla 3.7.** Principales distancias entre átomos para TiO<sub>2</sub> anatasa en presencia de vacancia de oxígeno, obtenidas a partir de los estados singlete y triplete. Las variaciones de las distancias con respecto al sistema estequiométrico, se presentan entre paréntesis. Los números de átomos correspondientes se indican en las figuras incluidas en la Tabla.

	átomos	Distancia (Å)	
		singlete	triplete
	Ti1-O1/O2	2.026 (0.007)	2.016 (-0.003)
	Ti1-O3	1.986 (-0.046)	1.985 (-0.047)
	Ti1-O7	2.027 (0.008)	1.984 (-0.035)
	Ti2-O4/O5	2.045 (0.026)	2.083 (0.064)
	Ti2-O6	2.063 (0.031)	2.085 (0.053)
	Ti2-O3	2.002 (-0.017)	2.002 (-0.017)
	Ti1-Ti2	3.201 (0.060)	3.377 (0.236)
	O3-O4/O5	2.933 (0.019)	3.005 (0.091)
	O1-O2	3.968 (0.012)	3.951 (-0.005)
	O4-O5	4.009 (0.053)	4.105 (0.149)

Las correspondientes cargas de Bader para los sistemas estequiométricos y reducidos, así como los momentos magnéticos de diferentes átomos (estado triplete) se presentan en la **Tabla 3.8**. El exceso de carga se encuentra principalmente en varios Ti alrededor de la vacancia: Ti1 y Ti3 adquieren aproximadamente  $0.31e$  (s) y  $0.25e$  (t), y Ti2, situado por debajo de  $V_O$ ,  $0.48e$  (s) y  $0.46e$  (t); los valores de carga adquiridos por los átomos de oxígeno están cerca de  $0.03e$ , excepto para el O3 que cobra más carga negativa, sobre todo si tenemos en cuenta el estado triplete ( $\sim 0.1e$  en comparación con el  $0.06e$  del estado singlete). Los mayores momentos magnéticos en el estado triplete se encuentran principalmente en Ti1 ( $0.5 \mu_B$ ), Ti2 ( $1 \mu_B$ ) y Ti3 ( $0.5 \mu_B$ ).

La detección de iones Ti magnéticos en muestras de TiO<sub>2</sub> no carece de precedentes. En un trabajo de Senftle y colaboradores [29] atribuyen una susceptibilidad magnética aumentada en TiO<sub>2</sub> anatasa por la presencia de cationes trivalentes de Ti. De hecho, muestras de TiO<sub>2</sub> que incluyen concentraciones significativas de defectos, muestran paramagnetismo a temperatura ambiente.

Las características más importantes obtenidas a partir de la estructura electrónica de la anatasa reducida se muestran en la **Figura 3.6**. Para una mejor observación de los cambios, se seleccionó el área correspondiente a las energías del BG. Para el estado singlete, el ancho del BG es 3.31 eV, 0.1 eV mayor que para la anatasa estequiométrica (véase la **Tabla 3.2**) y no se observan estados en él. Para el estado triplete la situación cambia drásticamente: el ancho del BG se reduce (3.23 eV), el nivel de Fermi se desplaza a valores más bajos de energía, situándose en la parte superior de la BV y dos

picos pueden ser observados: uno situado a 0.09 eV con respecto al borde inferior de la BC (Ti3*d*) correspondiente a electrones completamente deslocalizados y otro estado localizado, separado del resto de la BC en 2.21 eV (Ti1*d* - Op). El estado del borde de la banda de conducción tiene carácter *d* (Ti) mientras que el otro estado tiene carácter *d* (Ti) y *p* (O).

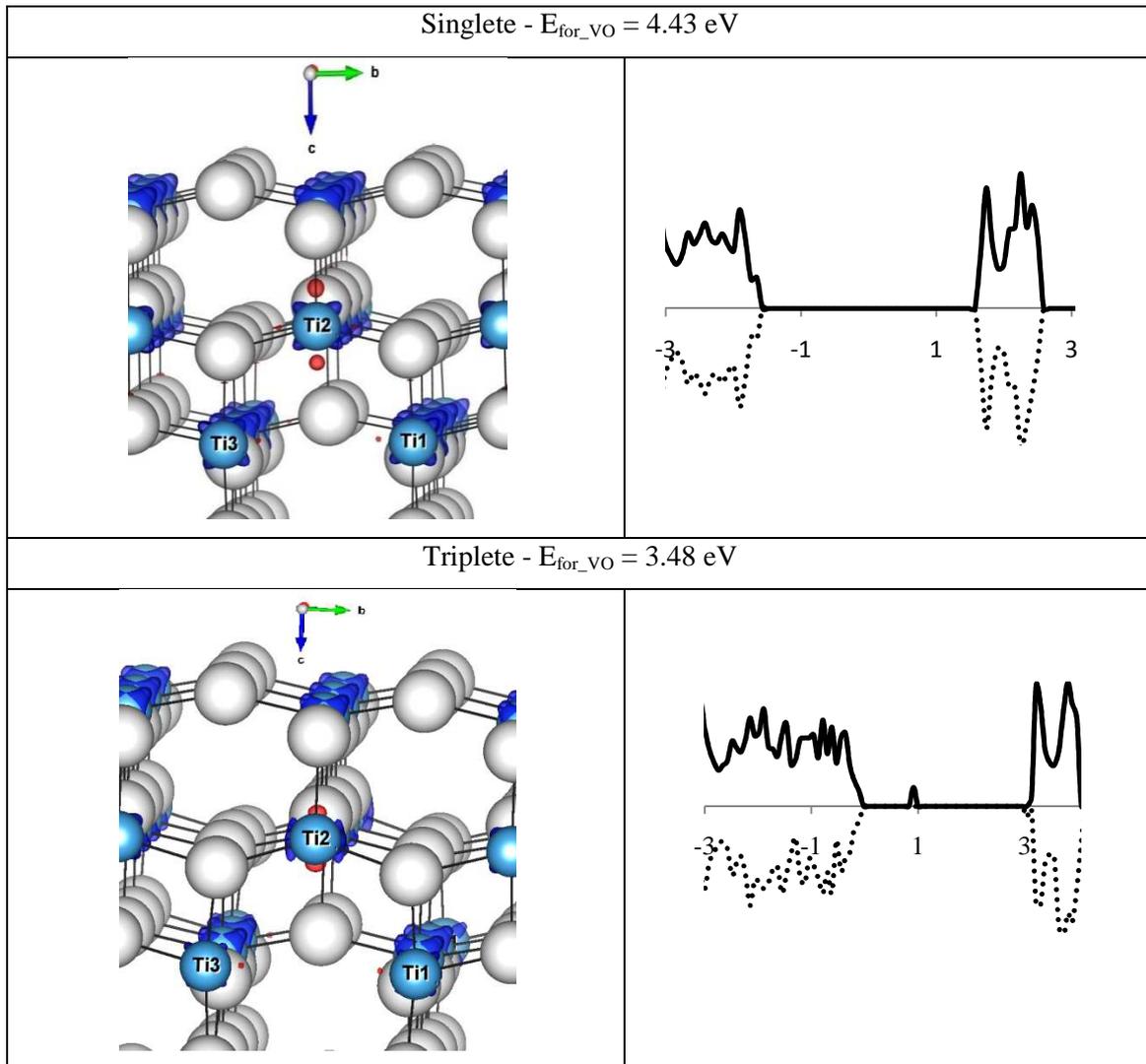
**Tabla 3.8.** Cargas de Bader, diferencia de carga con respecto al sistema estequiométrico (mostrado entre paréntesis) para anatasa TiO<sub>2</sub> estequiométrica y reducida (soluciones singlete y triplete) y momentos magnéticos para el triplete (en  $\mu_B/\text{átomo}$ ). Los átomos se muestran en las figuras correspondientes a las **Tablas 3.3** (caso estequiométrico) y **Tabla 3.7**.

Átomos	Estequiométrica	Singlete	Triplete	
	Cargas de Bader	Cargas de Bader	Cargas de Bader	Mom. Magn.
Ti1	2.748	2.436 (-0.312)	2.496 (-0.252)	0.545
Ti2 (delante de V <sub>O</sub> )	2.748	2.270 ( <b>-0.478</b> )	2.292 ( <b>-0.456</b> )	<b>1.084</b>
Ti3 (detrás de V <sub>O</sub> )	2.748	2.434 (-0.314)	2.495 (-0.253)	0.545
O1	-1.375	-1.401 (-0.026)	-1.403 (-0.028)	-0.014
O2	-1.375	-1.401 (-0.026)	-1.403 (-0.028)	-0.014
O3	-1.372	-1.430 ( <b>-0.058</b> )	-1.470 ( <b>-0.098</b> )	-0.044
O4	-1.373	-1.396 (-0.024)	-1.384 (-0.011)	-0.008
O5	-1.373	-1.396 (-0.024)	-1.384 (-0.011)	-0.008
O6	-1.373	-1.348 (0.024)	-1.390 (-0.017)	-0.014

# Para el estado triplete, los oxígenos situados detrás de la vacante (V<sub>O</sub>) en la misma fila, adquieren un momento magnético de -0.040  $\mu_B/\text{átomo}$ ; situación similar presenta los oxígenos situados debajo de la vacante con un momento magnético de -0.044  $\mu_B/\text{átomo}$ .

Para evaluar los cambios en la densidad electrónica debido a la formación de la vacancia se representaron las isosuperficies correspondientes a la diferencia de densidad de carga entre el sistema relajado (con defecto creado) y el sistema no relajado (con el defecto congelado).

Recientes estudios experimentales basados en resonancia paramagnética electrónica demuestran que para anatasa, los electrones excedentes producto de las vacancias, corresponden a señales compatibles con estados ubicados en varios Ti análogos [30]. Este resultado coincide con nuestro análisis que explica que el exceso de electrones estaría deslocalizado principalmente en Ti1, Ti2 y Ti3. El Ti más cercano a la vacancia adquiere momento magnético al igual que varios átomos de oxígeno de  $\sim -0,01 \mu_B/\text{átomo}$  (véase la **Tabla 3.8**).



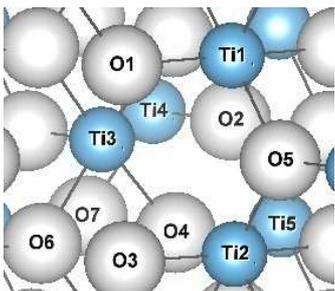
**Figura 3.6.** Densidades de estados de espín singlete y triplete de la anatasa reducida. Para mayor claridad, las DOS correspondientes se presentan en el intervalo de energía cercano a la banda prohibida. El origen de la escala de energía corresponde al nivel de Fermi. Los casos de espín-down se representaron como valores negativos. Los cambios en la densidad de carga sobre la creación de defecto se muestran a la derecha. El rojo y el azul representan las isosuperficies  $0.03 \text{ e}/\text{Å}^3$  positivas y negativas. Los valores de energía correspondiente a la formación de defectos ( $E_{\text{for\_VO}}$ ) se obtuvieron utilizando la ecuación (1).

El óxido de titanio en su polimorfo *rutilo* es el sistema más estudiado en referencia a los óxidos de metales de transición. La estructura de  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $\text{TiO}_2 + \text{V}_\text{O}$ ) es compleja porque se forman una familia de fases de Magnéli estables entre  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  [31]. A concentraciones inferiores a  $x < 10^{-4}$ , las vacancias se alojan y concentran en puntos de defectos. En concentraciones más altas, se forman planos cristalográficos discontinuos. La estructura reducida puede ser producida experimentalmente por calentamiento y se evidencia por el cambio de la coloración del material de transparente

a azul claro y azul oscuro. Estas desviaciones se han atribuido a los electrones de conducción atrapados en los sitios  $Ti^{3+}$ . Aunque ha habido muchas investigaciones teóricas sobre superficies en presencia de vacancias de oxígeno, se han realizado pocos estudios en presencia de tales defectos en *bulk*.

Para representar mejor este sistema, se utilizó una supercelda ( $2 \times 2 \times 2$ ) de 48 átomos y se quitó un oxígeno como se ilustra en la **Figura 1d**. Esta situación corresponde a una concentración de 3.1% (1 de 32 átomos de O) de vacancias de oxígeno ( $V_O$ ). Los parámetros estructurales (**Tabla 3.2**) confirman que, como en el caso de anatasa, las celdas unitarias reducidas del rutilo presentan un incremento de tamaño. La presencia de la vacancia produce cambios en las longitudes de enlace entre los átomos que la rodean y los que se ubican a mayor distancia de la misma. El análisis de las posiciones relajadas de estos átomos muestra que los principales cambios se producen entre Ti1-Ti3, Ti3-O5, Ti3-O3 y átomos Ti1-O2 para ambos estados de espín (**Tabla 3.9**).

**Tabla 3.9.** Principales distancias entre átomos para  $TiO_2$  rutilo en presencia de vacancia de oxígeno, obtenidas a partir de los estados singlete y triplete. Las variaciones de las distancias con respecto al sistema estequiométrico, se presentan entre paréntesis. Los números de átomos correspondientes se indican en las figuras incluidas en la Tabla.

	Átomos	Distancia (Å)	
		singlete	triplete
	Ti1-O1	2.082 (0.036)	2.055 (0.009)
	Ti1-O2	6.004 (0.071)	6.068 (0.135)
	Ti1-O3	3.751 (0.034)	3.800 (0.063)
	Ti2-O3	2.082 (0.036)	2.055 (0.009)
	Ti2-O4	3.611 (0.020)	3.662 (0.072)
	Ti1/Ti2-O5	2.010 (-0.015)	1.999 (-0.026)
	Ti2-O6	3.611 (0.021)	3.662 (0.072)
	Ti3-O3	4.316 (0.098)	4.373 (0.155)
	Ti3-O5	4.767 (0.120)	4.848 (0.201)
	Ti3-O4/O6	2.024 (-0.001)	2.105 (0.080)
	Ti4-O4	4.288 (0.070)	4.323 (0.105)
	Ti4-O7	2.041 (0.016)	2.034 (0.009)
	Ti1-Ti2	3.136 (0.033)	3.251 (0.148)
	Ti1-Ti3	3.843 (0.154)	4.027 (0.338)
	Ti3-Ti4	4.704 (-0.029)	4.621 (-0.112)
	O1-O2	7.332 (0.046)	7.284 (-0.002)
	O3-O4	4.730 (-0.003)	4.695 (-0.038)
	O3-O5	2.912 (0.033)	2.881 (0.003)
	O4-O5	5.048 (-0.021)	5.033 (-0.036)

Las energías de formación de  $V_O$  son 5.10 eV (s) y 3.99 eV (t), de acuerdo con las estimaciones previas de 4.4 eV [32]. Como en el caso de anatasa, el estado triplete es más estable que el singlete por 1.1 eV. Las correspondientes cargas de Bader para el sistema estequiométrico y reducido y los momentos magnéticos para diferentes átomos se presentan en la **Tabla 3.10**.

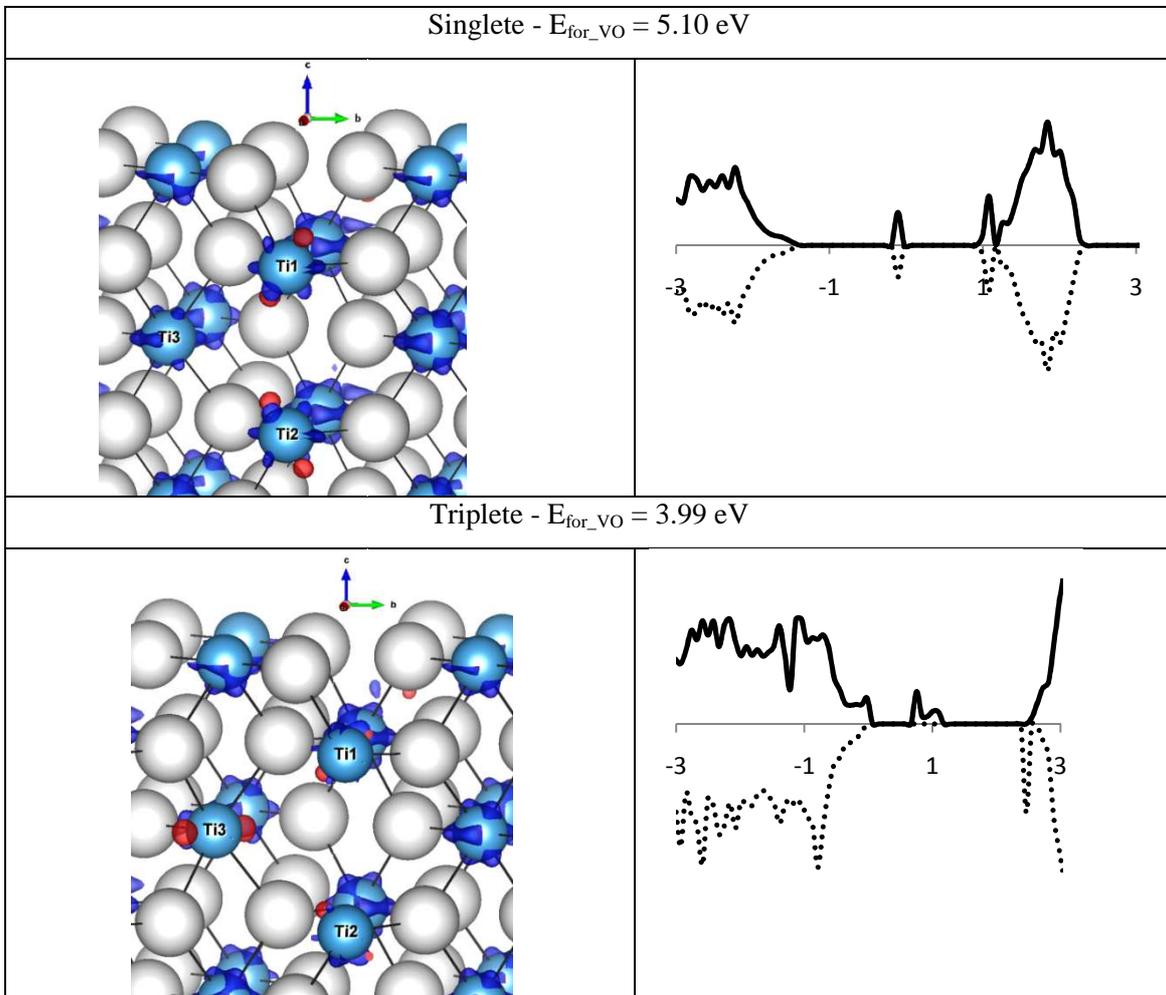
**Tabla 3.10.** Cargas de Bader, diferencia de carga con respecto al sistema estequiométrico (mostrado entre paréntesis) y momentos magnéticos (en  $\mu_B/\text{átomo}$ ) para rutilo  $TiO_2$  estequiométrica y reducida (soluciones singlete y triplete). Los átomos se muestran en las figuras correspondientes a las **Tablas 3.3** (caso estequiométrico) y **Tabla 3.9**.

Átomo	Estequiométrico	Singlete	Triplete	
	Cargas de Bader			Mom. Magn.
Ti1	2.733	2.298 ( <b>-0.435</b> )	2.476 (-0.256)	0.670
Ti2	2.733	2.298 ( <b>-0.435</b> )	2.476 (-0.256)	0.668
Ti3	2.733	2.560 (-0.173)	2.320 ( <b>-0.413</b> )	<b>1.040</b>
O1	-1.374	-1.398 (-0.024)	-1.388 (-0.014)	-0.022
O2	-1.374	-1.398 (0.015)	-1.367 (0.008)	-0.002
O3	-1.374	-1.398 (-0.023)	-1.388 (-0.013)	-0.022
O4	-1.374	-1.396 (-0.022)	-1.413(-0.039)	-0.013
O5	-1.374	-1.456 ( <b>-0.081</b> )	-1.463 ( <b>-0.088</b> )	-0.049
O6	-1.374	-1.379 (-0.004)	-1.402 (-0.027)	-0.013
O7	-1.374	-1.369 (+0.013)	-1.372 (0.002)	-0.001

En el caso de la presencia de una vacancia de oxígeno en el rutilo, el exceso de carga se distribuye principalmente entre los Ti que rodean la vacancia. A diferencia del estado de singlete, en el que los Ti1 y Ti2 obtienen más carga que Ti3 ( $0.43e$  vs.  $0.17e$ ), en el estado de triplete es el Ti3 que adquiere la mayor carga ( $0.41e$  vs.  $0.26e$ ). Es de destacar la contribución de O5 vinculado a Ti1 y Ti2 en ambos casos. Los mayores momentos magnéticos se encuentran principalmente en Ti1 ( $0.67 \mu_B$ ), Ti2 ( $0.67 \mu_B$ ) y Ti3 ( $1.04 \mu_B$ ). Vale la pena señalar que el O unido a Ti2 (no mostrado en la figura) adquiere un momento magnético de  $-0.2 \mu_B/\text{átomo}$  en el estado triplete, lo que sugiere cargas localizadas en varios Ti alrededor de la vacante.

Las estructuras electrónicas de rutilo reducido para singlete y triplete se muestran en la **Figura 3.7**. Para el estado singlete, el ancho del BG es 2.63 eV y se produce un desplazamiento a energías más alta con respecto a la estructura sin defecto del nivel de Fermi. La formación de una vacancia de oxígeno produce una nueva característica en el BG. Para el estado singlete, esta característica es un doble pico, uno

de ellos (up y dn) desocupado a 0.09 eV ( $Ti3d$ ) por debajo del borde de BC y el otro corresponde a un estado ocupado (up y dn) a 1.27 eV (hibridación entre  $Ti1d - Op$ ). Existe otro pico localizado a 0.7 eV en concordancia con resultados experimentales [33]. En el estado triplete, el ancho del BG también se mantiene casi sin cambios con respecto al rutilo puro (2.57 eV). El nivel de Fermi se encuentra en la parte superior de la BV y podemos ver dos picos: uno (dn) situado a 0.09 eV ( $Ti3d$ ) con respecto a la base de la BC (estado en la BC) y otro (up), desocupado, dividido en dos centrados en 1.54 eV y 1.80 eV. El estado del borde de la banda de conducción tiene carácter puramente  $Tid$ , mientras que los otros estados tienen tanto carácter  $Tid$  como  $Op$  (hibridación entre  $Ti1d - Ti2d$  y  $Op$ ).



**Figura 3.7.** Densidades de estados singlete y triplete de rutilo reducido. Para mayor claridad, las DOS correspondientes se presentan en el intervalo de energía cercano a la banda prohibida. El origen de la escala de energía corresponde al nivel de Fermi. Los casos de espín-down se representaron como valores negativos. Los cambios en la densidad de carga sobre la creación de defecto se muestran a la derecha. El rojo y el azul representan las isosuperficies  $0.03 \text{ e}/\text{Å}^3$

positivas y negativas, respectivamente. Los valores de energía correspondiente a la formación de defectos ( $E_{\text{for\_VO}}$ ) se obtuvieron utilizando la ecuación (1).

### 3.2.4 Superficie $\text{TiO}_2(110)$

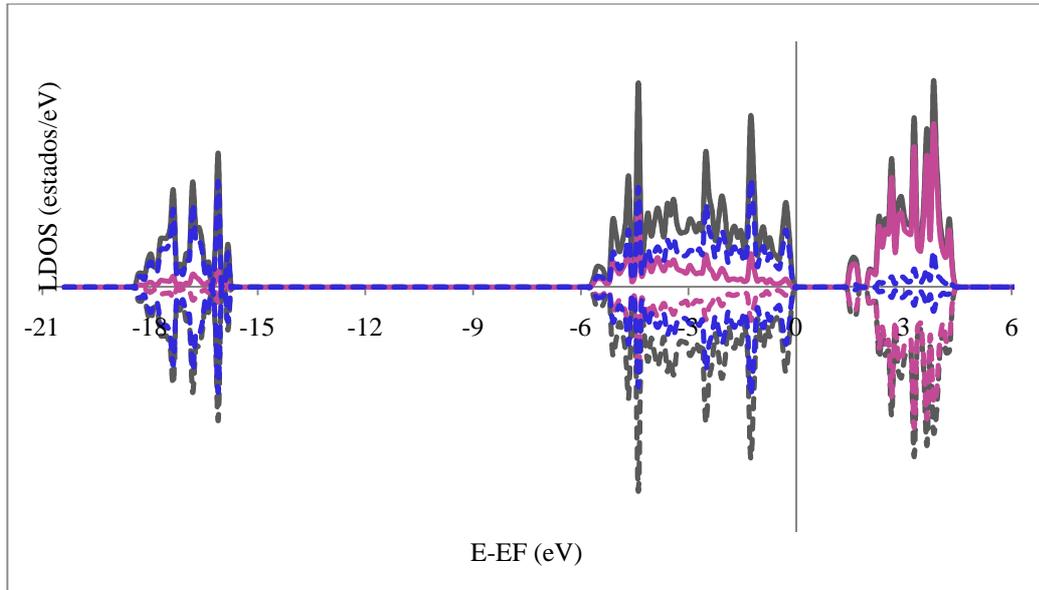
En esta sección, se presenta un estudio sistemático de los resultados correspondientes a la superficie de rutilo  $\text{TiO}_2(110)$  a partir de la representación optimizada del óxido. La elección de  $\text{TiO}_2(110)$  se justifica por la extensa literatura disponible para estas superficies ya sea desde los puntos de vista experimentales o computacional [1] [31-35].

La superficie se modeló empleando una celda ( $2 \times 1 \times 2$ ) con capas periódicas constituidas por unidades tricapas repetitivas separadas por una capa de vacío de 12.9 Å; se dejó fija la capa inferior para simular el *bulk* y se relajaron las posiciones de los átomos de las capas restantes. Cada unidad posee carga neutra en la dirección [110] normal a la superficie. Las dimensiones optimizadas de la celda unidad de la superficie pura (110) utilizando GGA y  $U = 8$  son:  $a = 3.10$  Å,  $b = 19.98$  Å (incluido el vacío) y  $c = 6.69$  Å.

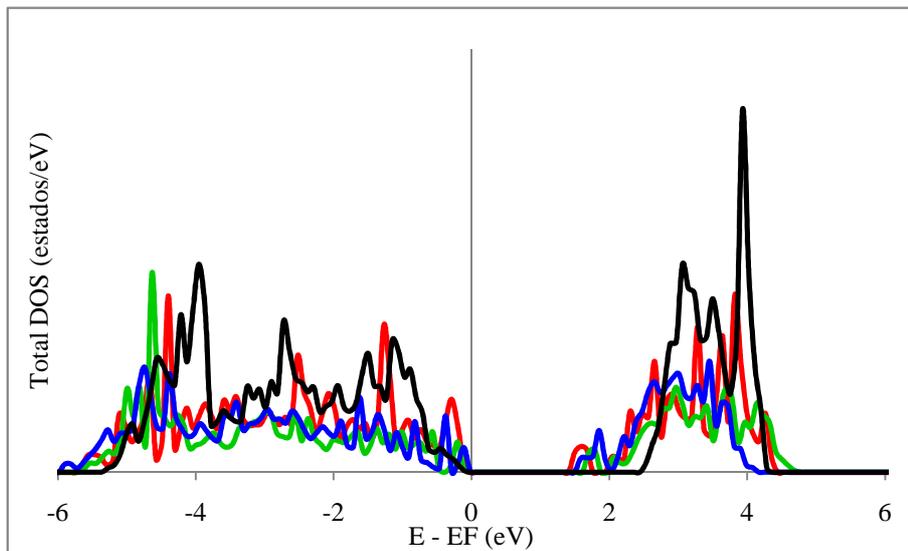
La densidad local de estados (LDOS) correspondiente se presenta en la **Figura 3.8**. El ancho del BG obtenido es de 1.61 eV.

Comparando la superficie estequiométrica (110) con la DOS del rutilo *bulk*, podemos observar que la característica principal es el desplazamiento del borde inferior de la BC en 0.41 eV y la aparición de un pico situado en 0.45 eV con respecto a la parte inferior de esta banda. El mismo cálculo se hizo utilizando cuatro y cinco capas con el fin de descartar el hecho de que el pico fuese consecuencia del número de capas considerado para representar la superficie. Sin embargo, el pico sigue apareciendo; de hecho, cuanto mayor es el número de capas, más cerca de la parte inferior de la BC se localiza, específicamente a 0.36 eV y 0.27 eV (**Figura 3.8**).

El desplazamiento correspondiente del borde de la BC obtenido es 0.39 eV y 0.33 eV para cuatro y cinco capas, respectivamente.



**Figura 3.8.** LDOS de Ti (en morado) y de O (en azul) obtenidos a partir de un cálculo espín polarizado para superficie  $\text{TiO}_2(110)$  estequiométrica del rutilo. La correspondiente DOS total se representa en color gris. El origen de la escala de energía corresponde al nivel de Fermi. Los casos de espín-down se representaron como valores negativos a facilitar la visualización.



**Figura 3.9.** DOS de la superficie  $\text{TiO}_2(110)$  para los casos de slabs de tres (rojo), cuatro (verde) y cinco (azul) capas; para facilitar la comparación se incluye la DOS del rutilo *bulk* (negro). El origen de la escala de energía corresponde al nivel de Fermi.

Los valores de carga de la capa inferior del Ti se acercan al valor de la carga de Ti en forma de rutilo *bulk* ( $2.73e$ ) al incrementar el número de capas analizado:  $2.69e$  (3 capas),  $2.70e$  (4 capas) y  $2.71e$  (5 capas).

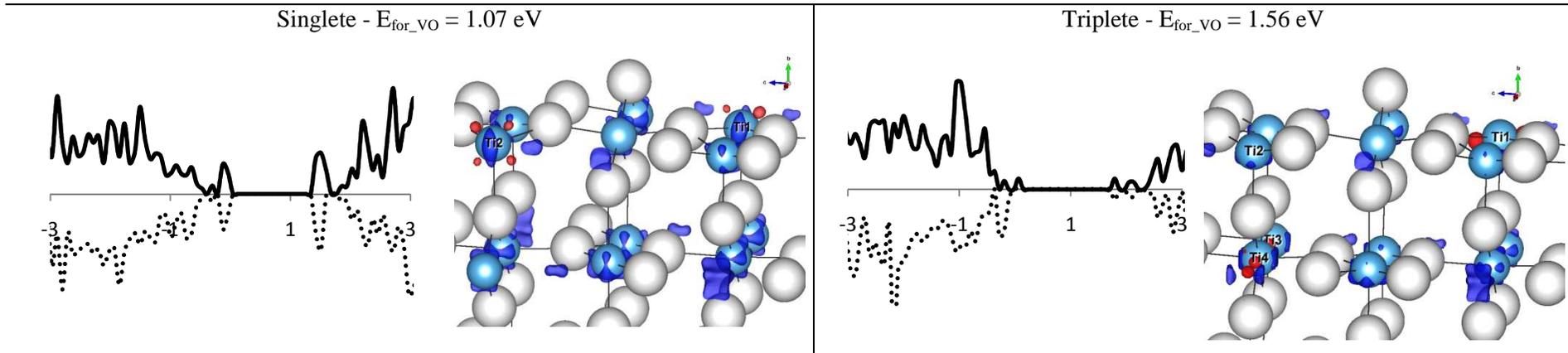
El análisis de las LDOS de las capas que componen la superficie, permite señalar que el pico a 0.45 eV se compone principalmente de la participación de Ti de la capa inferior (fijo) y, en menor medida, de la capa intermedia. Esta característica no se ha analizado en el pasado y es esencial si queremos explicar la presencia de estados después de la formación de vacancias de oxígeno.

En esta sección, nos centraremos exclusivamente en el análisis de la estructura y los cargos electrónicos después de la eliminación de un oxígeno doblemente coordinado de la superficie (ver **Figura 1f**). Recordemos que la concentración de vacancias considerada para un slab de tres capas es 2.1% (1 de 48 átomos de O).

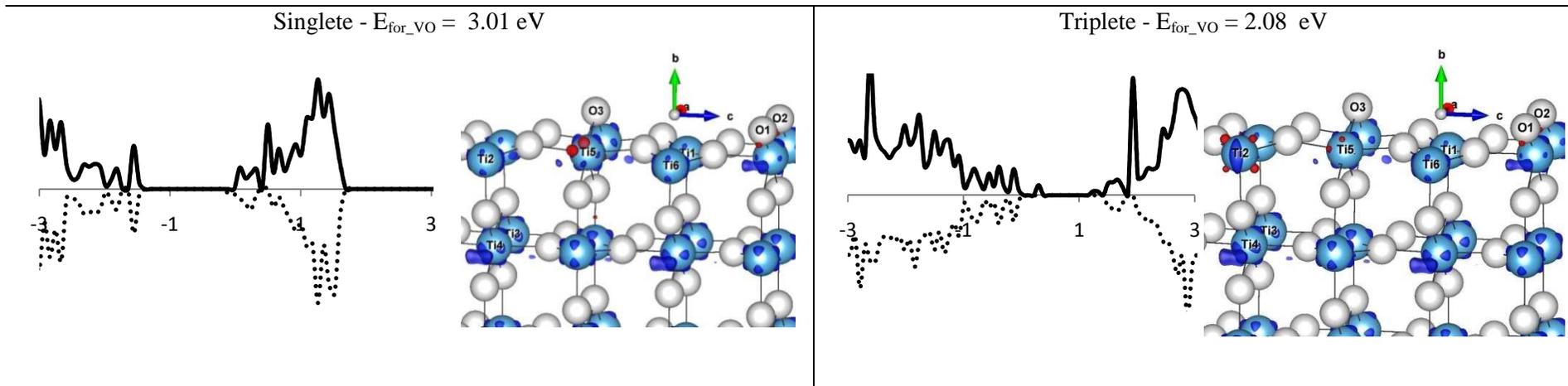
Para la superficie reducida  $\text{TiO}_2(110)$ , el análisis de la estructura electrónica es complejo porque los estados de defecto están muy cerca de los bordes de las bandas, por lo que resulta difícil medir el ancho de la banda prohibida. Sin embargo, podemos destacar la presencia de estados ocupados cercanos a la BV ( $O_p$ ) y estados desocupados cercanos al borde de la BC ( $Ti_d$ ) para los dos estados de espín analizados (**Figura 3.10**).

A partir de los resultados obtenidos para el estado singlete, podemos apreciar dos estados localizados en el borde de la BV a continuación del nivel de Fermi correspondiente a  $O_p$ . El ancho de BG es 1.90 eV y ningún estado se observan en el BG. El exceso de carga se localiza principalmente en los Ti segundos vecinos en el mismo plano de la vacante ( $Ti_1$  y  $Ti_2$  en la **Figura 3.10**). Este estado de espín es menos estable que el triplete por 0.49 eV. El estado en 0.35 eV ( $Ti_d$ ) con respecto a la parte inferior de la BC corresponde al estado en 0.45 eV observado en la superficie estequiométrica (110).

Slab  $\text{TiO}_2(110)$  3-capas (a)



Slab  $\text{TiO}_2(110)$  5-capas (b)



**Figura 3.10.** Densidades de estados de espín singlete y triplete de  $\text{TiO}_2(110)$  para los casos de *slabs* de 3 capas (a) y 5 capas (b). Para mayor claridad, las DOS correspondientes se presentan en el intervalo de energía cercano a la banda prohibida. El origen de la escala de energía corresponde al nivel de Fermi. Los casos de espín-down se representaron como valores negativos. Los cambios en la densidad de carga sobre la creación de defecto se muestran a la derecha. El rojo y el azul representan las isosuperficies  $0.03 \text{ e}/\text{\AA}^3$  positivas y negativas, respectivamente. Los valores de energía correspondiente formación de defectos ( $E_{\text{for\_VO}}$ ) se obtuvieron utilizando la **ecuación 3.2**.

El ancho del BG para el estado triplete es de 2.33 eV y dos estados aparecen debajo de la BC a 0.35 eV y 0.60 eV, teniendo ambos carácter  $Ti d$ . El análisis LDOS permite identificar que el pico situado a 0.60 eV está formado por los estados  $d$  de los átomos de Ti de la capa inferior de la superficie; es decir, el pico situado en 0.45 eV en el caso estequiométrico se desplaza hacia energías más bajas. El nuevo pico situado en 0.35 eV, que corresponde a un estado de defecto, está formado por estados  $d$  de átomos Ti de la superficie (primeros vecinos a la vacante). La carga se distribuye principalmente sobre segundos vecinos Ti situados en el mismo plano ( $Ti1$ ) y en el plano por debajo de la vacancia ( $Ti3$  y  $Ti4$  en la **Figura 3.10**). Los átomos de oxígeno doblemente coordinados disminuyen su carga negativa con respecto a la superficie sin defecto. En particular, para O3, donde este efecto es más evidente, se observa una disminución en la longitud del enlace Ti-O (1.44%), posiblemente debido a un aumento en la proporción covalente de la naturaleza del enlace.

Es de destacar que en el caso de la estructura de 5 capas en el estado triplete, la concentración de vacancias disminuye de 2.1% a 1.3% (1 de 79 átomos de O). La DOS (**Figura 3.10**) muestra tres picos situados a 0.34 eV, 0.69 eV y 1.63 eV a partir de la parte inferior de la base de la BC. Se puede inferir a partir del análisis de las LDOS que todos los picos tienen carácter  $d$  del Ti. En particular, el pico más cercano a la BC es amplio y formado por la contribución de átomos de Ti de la última capa más interna. Los otros dos picos son el resultado del defecto y corresponden a estados  $d$  de los Ti de la superficie, más cercanos a la vacancia. A partir de los valores obtenidos para las cargas de Bader, podemos concluir que a medida que el número de capas en la superficie aumenta, la carga del defecto se encuentra principalmente en la superficie. Como en el caso de 3-capas, los átomos de oxígeno doblemente coordinados también disminuyen su carga negativa con respecto a la superficie sin defecto. En particular, este efecto es más evidente para O1 y O2 (**Figura 3.10**), donde se observa una disminución en la longitud del enlace Ti-O (0.16%).

En una importante revisión [35] basada en el estudio de las vacancias en diferentes metales de transición y óxidos de tierras raras se resumen los resultados obtenidos para vacancias de oxígeno en  $TiO_2(110)$  utilizando diferentes métodos. Al igual que en nuestros estudios, los autores se centran también en un slab de 3 capas y estado de espín triplete. Las principales observaciones producto del análisis de la estructura electrónica en todos los casos son: la aparición de estados de defecto en el BG y la ubicación de las cargas excedentes en los átomos de Ti. En este trabajo las

diferencias se centran básicamente en las concentraciones de vacantes definidas como  $\theta_{\text{def}}$  en el trabajo que oscilan entre 0.17 y 1.  $\theta_{\text{def}} = 1$  para sistemas totalmente reducidos donde los Ti superficiales adquieren coordinación 4. En nuestro caso  $\theta_{\text{def}} = 0.25$ .

Con respecto a trabajos experimentales, los resultados obtenidos en los últimos 70 años muestran estados superficiales electrónicos asociados a los defectos. Los mismos han sido estudiados por Espectroscopía Ultravioleta de Fotoelectrones (UPS), Espectroscopía de Pérdida de Energía Electrónica (EELS), Espectroscopía de Electrones Auger (AES) y Difracción de Electrones de Baja Energía (LEED) entre otros. Las evidencias se dan para tres diferentes fases que dependen de la concentración superficial de defectos. La llamada *fase I* contiene estados aislados superficiales a 0.7 eV por debajo de la banda de conducción cuando la concentración de defectos es baja. Estos estados se mueven hacia la parte inferior de la banda de conducción cuando la concentración de defectos aumenta; la *fase II* se asocia con la creación de pares  $\text{Ti}^{3+}$ , y la *fase III* consiste en capas ordenadas de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  [34]. Las dos primeras fases mencionadas se corresponden con los resultados obtenidos en este trabajo.

Conclusiones similares fueron publicadas años después por varios grupos experimentales [36,37]. En particular, Krischoky y colaboradores [38] estudiaron  $\text{TiO}_2(110)$  con baja concentración de defectos mediante la combinación de técnicas como Espectroscopía de Impacto Electrónico Metaestable (MIES) y, UPS (HeI); pero el estado observado en el BG atribuido a especies  $\text{Ti}^{3+}(3d)$  se encontraría a 0.9 eV. Estos autores propusieron que el exceso de carga estaría deslocalizada sobre varios sitios Ti de la superficie y cercanos a ella. En base a lo expuesto se puede concluir que, dependiendo de las técnicas experimentales empleadas y las condiciones de trabajo, los estados de defecto aparecerían en el BG en el intervalo de 0.3 eV a  $\sim 1$  eV, (medidos desde la base de la BC). Valores consistentes con nuestros resultados han sido también recientemente publicado por Di Valentin y Pacchioni [39] quienes muestran una comparación directa entre los datos experimentales de técnicas espectroscópicas y computacionales (utilizando funcionales híbridos) para algunos materiales seleccionados como  $\text{TiO}_2$ , ZnO y  $\text{WO}_3$ .

### 3.3. Estado del arte. Discusión

En virtud de la importancia existente en una correcta determinación de la estructura electrónica de un óxido con tantas aplicaciones como el caso de la titania y que durante el desarrollo de esta tesis varios trabajos publicados han presentado diferentes criterios en la utilización del mencionado coeficiente  $U$ , se creyó adecuado incluir una sección especial con la discusión de este tema.

Entre los trabajos mencionados algunos autores como Park [40], Arroyo [25] y Morgan [7] han publicado acerca de la inconveniencia en utilizar valores altos de  $U$  en la representación de la titania. Otros por su parte, han seguido esta tendencia marcando en la literatura cierta resistencia a utilizar valores de  $U$  mayores a 5 ó a 7 [41, 42]. Otros autores, en cambio [43-46], han realizado cálculos que coinciden con nuestros resultados de emplear  $U$  altos como óptimos para la representación de la titania. Cabe aclarar que el último trabajo citado [46] fue publicado cuando nos encontrábamos escribiendo los resultados de nuestros propios cálculos, siendo con el que mayor coincidencia tenemos.

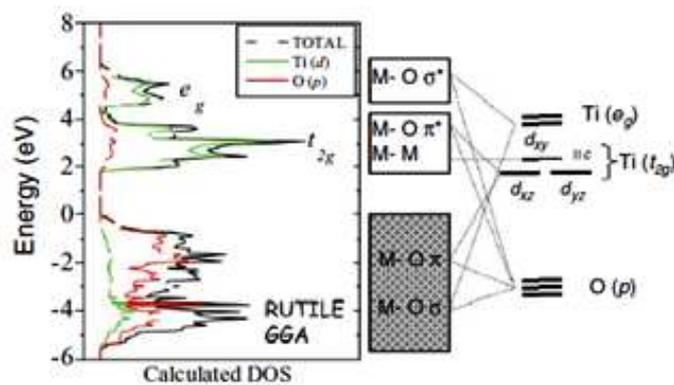
Con la intención de buscar respuestas se ha realizado una extensa búsqueda acerca de las posibles razones de la inconveniencia en utilizar valores altos de  $U$ . En esta sección se analizan las explicaciones propuestas en los únicos trabajos que justifican sus afirmaciones junto con nuestras propias apreciaciones y resultados.

En el trabajo del grupo de Park [41] se propone la utilización de valores de  $U$  sobre los electrones  $p$  del O para obtener una correcta descripción del BG (aumentar el valor del mismo) ya que al utilizar dicha corrección sobre los electrones de la banda de valencia ésta sufre un desplazamiento que aumenta el valor del BG. Estudian por otra parte al rutilo *bulk* con vacancias de O y encuentran que valores de  $U$  mayores que 7 sobre los electrones  $d$  del Ti provocan la presencia de dos estados de defecto en el gap (como nuestros resultados) y se aferran a la idea fuertemente colectivizada de que las vacancias de O serían las responsables de la aparición de un solo estado a 1 eV por debajo de la BC. Creemos que esta es otra afirmación fuertemente arraigada que en los últimos tiempos empieza a ser revisada tal cual lo hemos explicado anteriormente.

La corrección de Hubbard debería aplicarse a electrones fuertemente correlacionados como son los de los orbitales  $d$  del Ti. No compartimos la idea de aplicar dicha corrección a electrones que son bien representados como los de los orbitales  $p$  del O. Es un artificio que además varía la posición de la BV del

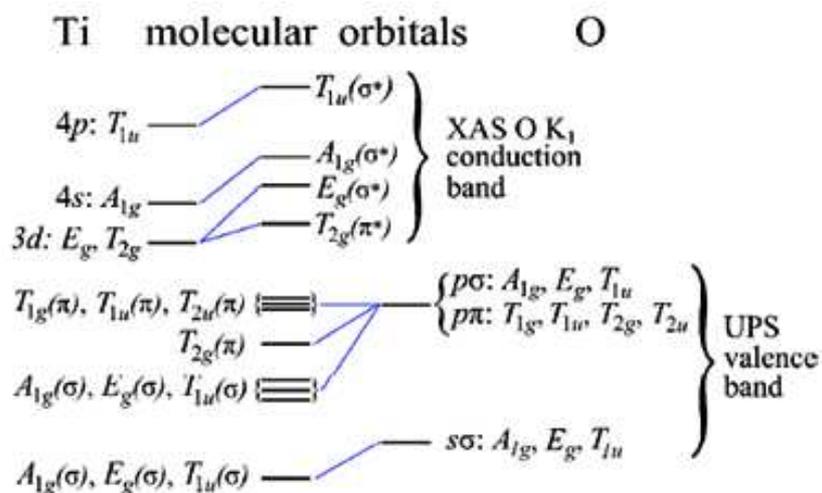
semiconductor y en consecuencia, modifica la energía de ionización asociada y el potencial de reducción de los huecos de la titania excitada.

El trabajo de Arroyo y colaboradores [25] investiga las estructuras cristalinas, electrónicas, el comportamiento de los polimorfos: anatasa, rutilo y culombita bajo presión y la estabilidad relativa entre ellas. Encuentran que la mejor representación para los anchos de los BG se da con valores de  $U$  entre 8 y 10 mientras que la estructura cristalina y las presiones de transición entre fases son mejor representadas con valores de  $U$  menores que 5. Valores altos de  $U$  implicarían para estos autores una distorsión en cuanto al desdoblamiento de los orbitales  $d$  en  $e_g$  y  $t_{2g}$  en la BC. La curva DOS correspondiente se muestra en la **Figura 3.11**.



**Figura 3.11.** Densidad de estados de rutilo  $\text{TiO}_2$  obtenida empleando GGA con  $U = 0$  eV extraída de ref [47]. El nivel de Fermi ha sido arbitrariamente elegido como origen de energía. El panel de la derecha es una representación esquemática de la estructura de banda del rutilo adaptada de las referencias [48].

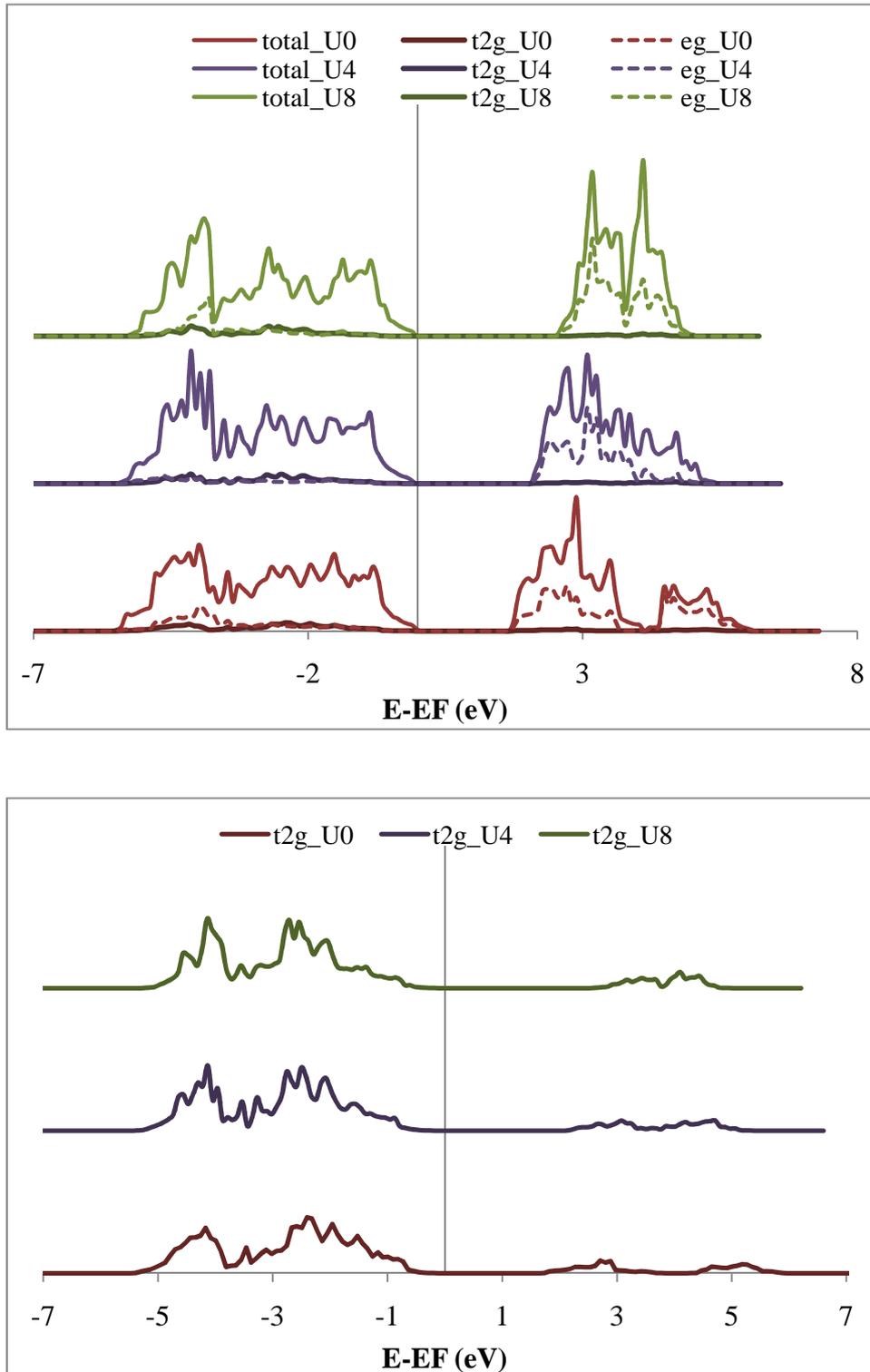
Según nuestros cálculos el desdoblamiento predicho en el año 1995 por Burdett [48] no es tan marcado. Nuestras observaciones referidas a las correspondientes LDOS del rutilo discriminando el comportamiento de los niveles  $e_g$  y  $t_{2g}$  es que al incrementarse el valor de  $U$ , disminuye la diferencia de energía entre los dos picos de la BC tendiendo a la formación de una banda más angosta pero manteniendo el carácter  $\text{Ti}(t_{2g}) - \text{O}p$  y el  $\text{Ti}(e_g) - \text{O}p$ . Según nuestros cálculos coincidentes con los experimentales de Fleming y colaboradores [49] la presencia de los estados  $\text{Ti}(t_{2g})$  es de mayor importancia en la BV (UPS, espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos UV) mientras que los orbitales  $\text{Ti}(e_g)$  tienen mayor participación en la BC (XAS, Espectroscopía Absorción de Rayos X) como se esquematiza en la **Figura 3.12**.



**Figura 3.12** Diagrama de teoría de orbitales moleculares para los átomos de Ti y O en coordinación octaédrica usada en la ref [50] por los autores de la ref [49] para interpretar el espectro UPS de la titania.

Por otro lado, el trabajo de Arroyo y su grupo expone que para representar las estabildades experimentales relativas de los polimorfos estudiados el valor de  $U$  óptimo debería estar en el rango de 5 a 8 eV mientras que el ancho del BG en un valor de 10 eV pero que a su vez estos reproducirían mal la estructura de bandas. Ellos subrayan la idea de que no sería posible obtener un valor único para reproducir todas las propiedades del  $\text{TiO}_2$ .

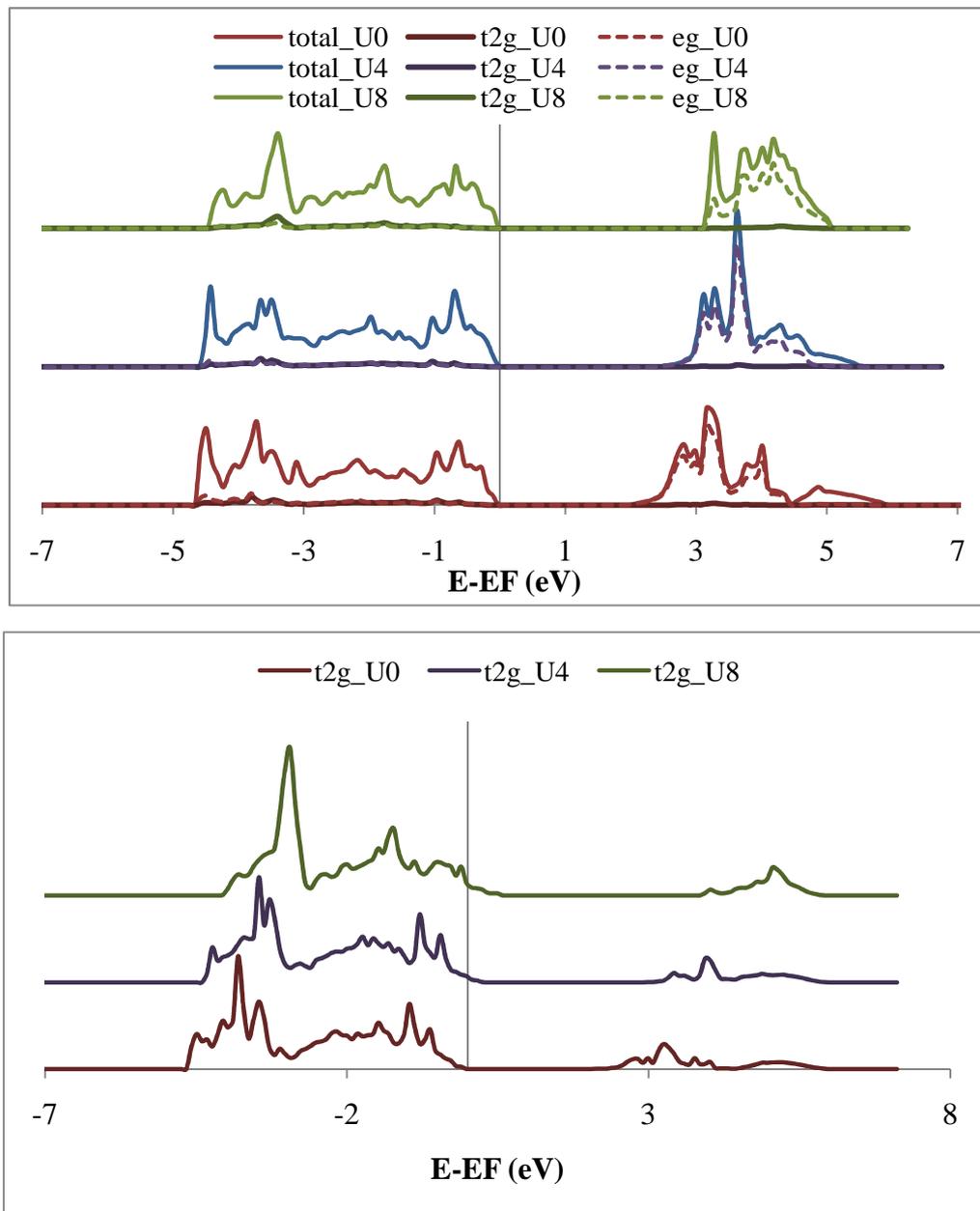
Nuestras gráficas de LDOS Ti  $d$  (estados/eV) divididos en  $eg$  y  $t2g$  se muestran a continuación para rutilo (**Figura 3.13.**) (estados/eV) divididos en  $eg$  y  $t2g$  para  $U=0$ ,  $U=2$  y  $U=4$ . En la figura superior por efectos de escala no pueden observarse la contribución de orbitales  $t2g$ . Estos últimos son representados en la figura inferior con un aumento de 100 veces la escala. Como se muestra en las curvas expuestas a continuación, el desdoblamiento en dos picos diferenciables en la BC para los orbitales  $t2g$  predicho no se observa y esto es independiente del valor de  $U$ .



**Figura 3.13.** LDOS Ti d (estados/eV) para rutilo divididos en  $e_g$  y  $t_{2g}$  para  $U=0$ ,  $U=2$  y  $U=4$ . En la figura superior por efectos de escala no pueden observarse la contribución de orbitales  $t_{2g}$ . Estos últimos son representados en la figura inferior con un aumento de 100 veces la escala.

Nuestras gráficas de LDOS Ti d (estados/eV) divididos en  $e_g$  y  $t_{2g}$  se muestran a continuación para anatasa *bulk* (**Figura 3.14.**) con  $U$  variando entre 2, 4 y 8. Como se

puede apreciar las conclusiones obtenidas para este polimorfo son las mismas que para el rutilo.



**Figura 3.14.** LDOS Ti d (estados/eV) para anatasa divididos en  $e_g$  y  $t_{2g}$  para  $U=0$ ,  $U=2$  y  $U=4$ . En la figura superior por efectos de escala no pueden observarse la contribución de orbitales  $t_{2g}$ . Estos últimos son representados en la figura inferior con un aumento de 100 veces la escala.

### 3.4. Conclusiones del Capítulo

Esta forma de trabajo proporcionó una estrategia eficiente para analizar tanto los efectos del potencial de intercambio y correlación usados en DFT como del valor del parámetro de Hubbard ( $U$ ) en las propiedades geométricas y electrónicas del óxido de titanio, así como sobre propiedades térmicas tales como la capacidad calorífica a volumen constante ( $C_V$ ). Curiosamente, el valor óptimo  $U = 8$  eV determinado para  $\text{TiO}_2$  anatasa resultó compatible para el polimorfo rutilo y proporcionó mejoras adicionales en la descripción de la estructura electrónica de los sistemas reducidos. En particular, la eliminación de un átomo de oxígeno en este tipo de sistemas produce estados de defecto en el BG que se ubican en el intervalo de 0.1 eV a 2.2 eV (medido siempre desde la base de la BC). Nuestros resultados muestran que el exceso de carga de estos sistemas se encuentra principalmente en los átomos de Ti alrededor de la vacancia.

Los resultados obtenidos discriminando las soluciones de espín singlete y triplete son muy cercanos en energía. En particular, el estado triplete resultó más estable que el singlete en  $\sim 1$  eV para anatasa y rutilo, y la energía de formación de una vacante de oxígeno en el estado triplete es energéticamente menos costosa en todos los casos estudiados, a excepción del sistema estudiado de la superficie empleando un *slab* de 3 capas. La inclusión de más capas en el *slab* para representar la superficie  $\text{TiO}_2$  reducida no ha proporcionado cambios significativos en la representación correcta de la estructura electrónica de la superficie  $\text{TiO}_2(110)$ . Sin embargo, permite una mejor representación de las carga de defecto superficiales.

En resumen, entendemos que la mejor representación de los sistemas que pretendemos estudiar se obtiene con GGA +  $U$  ( $U = 8$  eV).

### 3.5. Referencias bibliográficas

- [1] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. 48 (2003) 53.
- [2] E. Finazzi, C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, J. Chem. Phys. 129 (2008) 154113.
- [3] S. Na-Phattalung, M. F. Smith, K. Kim. M. Hua Du, S. Huai Wei, S. B. Zhang and S. Limpijumnong, Phys. Rev. B 73 (2006) 125205.
- [4] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, J. Phys. Chem, C 113 (2009) 20543.
- [5] B. Morgan, G. W. Watson, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 2321.
- [6] G. Oertzen. A. Gerson, J. Phys Chem Solids 68 (2007) 324.
- [7] B. Morgan. G. Watson, Surf. Sci. 601 (2007) 5034.
- [8] H. Fox, K. E. Newman, W. F. Schneider, S. A. Corcelli, J. Chem. Theory Comput. 6 (2010) 499.
- [9] C. J. Calzado, N. C. Hernández, Javier Fernandez. Sanz, Phys. Rev. B 77 (2008) 045118.
- [10] G. Kresse, J. Furthmuller, Phys. Rev. B54 (1996) 11169.
- [11] P. Blochl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- [12] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 33 (1986) 8822.
- [13] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev.140 (1965) A1133.
- [14] M. Methfessel, A.T. Paxton, Phys. Rev. B 40 (1989) 3616.
- [15] R. F. W. Bader, "Atoms in Molecules": A Quantum Theory, Oxford University, Press, Oxford (1990).
- [16] A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, Phys. Rev. B 78 (2008) 134106.
- [17] E. Wichmann, "Física Cuántica" Ed. Reverte. Barcelona, España (1986).
- [18] A. Grob, "Theoretical Surface Science. A Microscopic Perspective". Ed Springer-Verlag Berlin, Alemania (2009).
- [19] J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson, Jr. J. V. Smith, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 3639.
- [20] D.G. Isaak, J.D. Carnes, O.L. Anderson, H. Cynn, E. Hake, Phys. Chem. Minerals 26, 31 (1998).
- [21] J. Muscat, V. Swamy, N. M. Harrison, Phys. Rev. B 65 (2002) 224112.
- [22] Z. Mei, Y. Wang, S. Shang, Z. Liu, Computational Mat Science 83 (2014) 114.
- [23] "Handbook of Chemistry and Physics", Editor Robert C. Weast Ed. 70 (1989).
- [24] A.T. Paxton, L. Thiên-Nga, Phys. Rev. B.57 (1998) 1579.

- [25] M. E. Arroyo-de Dompablo, A. Morales-García, M. Taravillo, *J. Chem. Phys.* 135 (2011) 054503.
- [26] H. Showmate, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 218.
- [27] Y Wang, D.J.Doren, *Solid State Communications* 136 (2005) 186.
- [28] A. Ghosh, F. Wakim, R. Addis, *Phys. Rev.* 184 (1969) 979.
- [29] F.E. Senftle, T. Pankey, F.A. Grant. *Phys. Rev.* 120 (1960) 820.
- [30] S. Livraghi, M. Chielsa, M. C. Paganini, E. Giamello, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 25413.
- [31] S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna, A. Magneli, *Acta Chem. Scand.* 11 (1957)1641; J.B. Goodenough "Progress in Solid State Chemistry", vol. 5, Pergamon, New York (1972).
- [32] G. Mattioli, F. Filippone, P. Alippi A. Amore Bonapasta, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 241201(R).
- [33] A. K. See, R. A. Bartynski, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992) 2591.
- [34] V.E. Henrich, G. Dresselhaus, H.J. Ziegler, *Phys. Rev. Lett.* 36 (1976) 1335.
- [35] M. V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer, *Surf. Sci. Rep.* 62 (2007) 219.
- [36] M. A. Henderson W. S. Epling, C. H. F. Peden, and C. L. Perkins, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 534.
- [37] R. L. Kurtz, R. Stock-Bauer, T. E. Madey, *Surf. Sci.* 218, (1989) 178.
- [38] S. Krischok, J. Günster, D.W. Goodman, O. Höfft, V. Kempter, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 77.
- [39] C. Di Valentin, G. Pacchioni, *Acc. Chem. Res.* ([dx.doi.org/10.1021/ar4002944](https://doi.org/10.1021/ar4002944)) (2014).
- [40] S. Park, B. Magyari -Köpe, Y. Nishi, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 115109.
- [41] M. Islam, M. Calatayud, G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 6809.
- [42] S. Ammal, A. Heyden, *J. Catal.* 306 (2013) 78.
- [43] W. Hsuan-Chung, L. Yu-Siang, L. Syuan-Wei, *Int. J. Photoenergy* (2013), Article ID 289328.
- [44] C. Persson, F. Da Silva, *Appl Phys Lett* 86 (2005) 231912.
- [45] N. Deskin, M. Dupois, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 195212.
- [46] T. Mahmood, C. Chuanbao, R. Ahmed, M. Saedd, A. Maqsood *J. Optoelect. and Adv. Mat.* 16 (2014) 117.
- [47] J. Goodenough, *J. Prog Solid State Chem.* 5 (1971)145.

- [48] J. Burdett. "Chemical Bonding in Solids" Oxford University Press New York (1995).
- [49] L. Fleming, C. Fulton, G. Lucovsky, J. Rowe, J Appl. Phys. 102 (2007) 033707.
- [50] F.Cotton, "Chemical Applications of Group Theory" 2<sup>nd</sup> Ed. Wiley-interscience N. York (1971).

## ***CAPÍTULO IV***

### ***Dopado con no metales***

#### **4.1 Introducción**

Por lo expuesto en el **Capítulo I** es deseable que la modificación de la titania no sólo disminuya la energía requerida para su activación sino también la recombinación de las cargas generadas.

A pesar del reconocimiento de las ventajas del dopado con no metales como el carbono (C) en la actividad fotocatalítica de la titania, la comprensión de los mecanismos electrónicos implicados aún es muy limitada. En particular en uno de los trabajos consultados, el dopado con C ha resultado ser cinco veces más efectivo que el dopado con nitrógeno (N) para la degradación del 4-clorofenol con luz artificial ( $\lambda > 455$  nm) [1].

Por otra parte la mayoría de los estudios sobre titania dopada han sido realizados en fase anatasa o en cristales que presentan diferentes proporciones de los polimorfos más abundantes. En particular existe escasa literatura que estudie la presencia de este dopado en la estructura rutilo, a pesar de conocerse la transformación de fase que sufre la anatasa en rutilo a altas temperaturas. Esta situación es aún más acentuada cuando el dopante es el carbono puesto que existe escasa literatura que estudie la presencia de este dopado en la estructura rutilo. Ciertos procesos tecnológicos se realizan en temperaturas pertenecientes al rango de la transición que va de 823 K a 953 K [2]. Por otra parte Shen y col. [3] han encontrado que calentando una muestra dopada con C a temperaturas cercanas a 623 K por un tiempo prolongado, se produce una transformación de anatasa a rutilo. Ellos asumen que el dopado con C podría modificar la temperatura de transición de fase del sistema.

Con respecto a los estudios experimentales, los diferentes métodos y precursores utilizados como reactivos en la obtención de las muestras a estudiar, influyen ampliamente en las observaciones realizadas de ambos polimorfos.

De acuerdo a los métodos de obtención de las muestras dopadas con C y a partir del análisis XPS, se puede determinar la naturaleza química de las impurezas de C como carburos, carbonatos y carboxilos [4]. La elucidación del tipo de estructura presente en cada caso amerita un estudio teórico riguroso ya que la naturaleza del dopado tiene

profunda implicancia en la configuración cristalina del sólido y por ende en sus propiedades ópticas, estructurales y magnéticas. La distorsión de la simetría con respecto al sólido estequiométrico consecuencia del dopaje, tiene implicancias no solo estructurales sino también electrónicas acompañadas por la distribución de cargas y el comportamiento óxido-reductor del fotocatalizador. El grado de distorsión geométrica para el caso de la incorporación de C en la titania es ampliamente dependiente de la posición de la impureza en la estructura cristalina que a su vez determina fuertemente el comportamiento aniónico o catiónico de la misma. La formación de estructuras  $\text{CO}_2$  o  $\text{CO}_3$  dentro del cristal son características propias de la naturaleza única del C frente a otros no metales estudiados.

Por otra parte, en la literatura publicada con referencia al estudio del óxido dopado con nitrógeno, en sus diferentes formas polimórficas, la información es ampliamente controversial. La mayoría de los estudios sobre titania dopada han sido realizados en fase anatasa o en cristales que presentan diferentes proporciones de ambos polimorfos. Con respecto al dopado con nitrógeno sustitucional se encuentra planteada una controversia con respecto a la diferente fotoactividad presente en ambas estructuras que hacen importante un análisis que aporte claridad al respecto. En particular el grupo teórico de Di Valentin [5,6] y el experimental de Diwald [7] concluyen que el dopado del rutilo con nitrógeno, a diferencia de en la anatasa, produce un corrimiento hacia el azul en el espectro electromagnético. Por su parte el grupo experimental de Dolat [8] y el teórico de Han [9] mencionan que tanto en rutilo como anatasa, el dopado con nitrógeno produce un corrimiento hacia el rojo.

Cabe destacar que la mayor dificultad en el análisis de las conclusiones publicadas en la bibliografía surge como consecuencia de las diferentes formas de representación teóricas utilizadas, así como de los códigos computacionales empleados, las diversas concentraciones de dopante estudiadas y las distancias internas de las impurezas dentro del cristal [6].

En los trabajos experimentales se adicionan parámetros a considerar como la presencia y concentración de vacancias, el desconocimiento de las distancias entre las mismas y los átomos dopantes, la pureza de la muestra, el grado de cristalinidad, el tamaño de grano así como temperatura, presión y atmósfera de trabajo [10].

Por lo expuesto el objetivo de este capítulo es investigar las propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de la titania en sus estructuras anatasa y rutilo dopadas con C y N en diferentes sitios y concentraciones. La modelización de estos

sistemas se basa en la representación teórica rigurosamente optimizada presentada en el **Capítulo III**.

## 4.2 Dopado con C

Para representar las diferentes concentraciones estudiadas de dopante (alta y baja) se emplearon las celdas y superceldas detalladas en la **Sección 2.4.1 (Capítulo II)**. Los correspondientes valores se expresan en porcentaje en masa (% m/m).

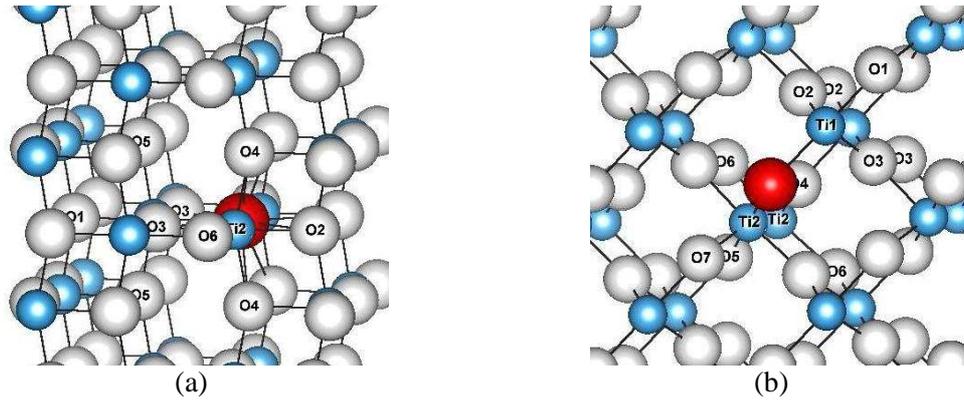
La notación empleada será, primero el tipo de polimorfo (A, R), luego el no metal seguido por el tipo de sitio acompañado del porcentaje en masa de la concentración de carbono (ejemplo: AC<sub>i</sub>\_3.66 %).

Los estudios realizados con dopantes no metálicos muestran que una posible respuesta a la absorción de energía para la activación del semiconductor en energías correspondientes al espectro visible se debe a estados electrónicos en la banda prohibida por encima de la banda de valencia [11]. Estos estados fueron interpretados por algunos autores como responsables de una reducción del BG [12].

### 4.2.1 Dopado sustitucional en sitio Oxígeno (C@O)

En el caso de anatasa, para representar el dopado de C en sitio O se substituyó un átomo de O por uno de C obteniéndose una concentración alta de 3.80 % m/m (1 de los 8 O de la celda) y una concentración baja de 0.42 % m/m (1 de los 72 O de la supercelda) (**Figura 4.1a**). Para el rutilo las concentraciones obtenidas son de 7.70 % m/m (1 en 4 O) y 0.94 % m/m (1 en 32 O) (**Figura 4.1b**), ambos valores comparables a las concentraciones experimentales.

Los parámetros de red optimizados para la anatasa son:  $a = b = 3.956 \text{ \AA}$  (exp.  $3.782 \text{ \AA}$ ) y  $c = 9.761 \text{ \AA}$  (exp.  $9.502 \text{ \AA}$ ). El sistema dopado cambia de red tetragonal a ortorrómbica presentando los siguientes parámetros de celda:  $a = 3.984 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.051 \text{ \AA}$  y  $c = 9.894 \text{ \AA}$  a altas concentraciones y  $a = 3.909 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.916 \text{ \AA}$  y  $c = 9.469 \text{ \AA}$  a bajas concentraciones. En promedio los enlaces apicales se alargan un 3.16% y los ecuatoriales un 1.67 %.



**Figura 4.1.** Superceldas empleadas para representar bajas concentraciones de dopado. (a) AC@O\_0.42% y (b) RC@O\_0.94%. Los O son representados con esferas blancas, los Ti con esferas celestes y el C con una esfera roja.

En el caso del rutilo los parámetros de celda obtenidos a altas concentraciones de dopado son:  $a = b = 4.878 \text{ \AA}$  y  $c = 3.123 \text{ \AA}$  manteniendo la estructura tetragonal; cuando el contenido de C disminuye los parámetros obtenidos son:  $a = b = 4.860 \text{ \AA}$  y  $c = 3.147 \text{ \AA}$ . En este caso, el promedio de aumento en el valor de los enlaces apicales es de 2.42% y 1.86% para los ecuatoriales. En resumen, el aumento de los parámetros de red es más pronunciado en la dirección [001] de la anatasa dopada mientras que para las direcciones [100] y [010] del rutilo.

Las correspondientes energías de formación para las diferentes concentraciones de C consideradas se calcularon de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E_{\text{for}}(\text{C@O}) = E_{\text{def}} - E_{\text{puro}} - E_{\text{C}} + \frac{1}{2} E_{\text{O}_2} \quad (4.1)$$

donde  $E_{\text{for}}(\text{C@O})$  es la energía de formación obtenida al sustituir un oxígeno por un carbono;  $E_{\text{def}}$  es la energía total de la titania con el defecto,  $E_{\text{puro}}$  es la energía total de la titania pura,  $E_{\text{C}}$  es la energía de un átomo de carbono aislado y  $E_{\text{O}_2}$  es la energía del oxígeno obtenida a partir del oxígeno molecular.

Los valores de energías de formación de los sistemas aumentan al disminuir la concentración del C dopante. Para anatasa obtener una concentración de 3.80 % m/m tiene un costo de 0.46 eV mientras que si la concentración es 0.42 % m/m el costo se eleva a 3.18 eV. En el rutilo sucede lo mismo siendo los valores de -0.07 eV y 1.10 eV para 7.70 % y 0.94 % respectivamente. Otros grupos han determinado que a bajas

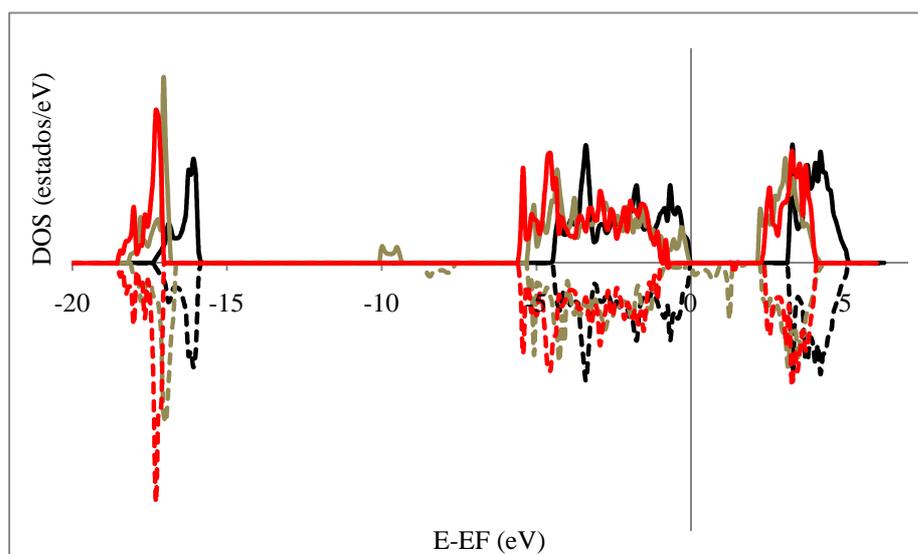
presiones parciales de oxígeno el dopado sustitucional en sitio O es energéticamente favorecido frente a otras posibles ubicaciones del C [13].

Para anatasa la diferente concentración de dopado no afecta el valor del momento magnético obtenido por celda unidad siendo este igual a  $2 \mu_B$  en ambos casos. Para el rutilo, polimorfo 9 % más denso que la anatasa, cuyas concentraciones estudiadas son aproximadamente el doble de las de anatasa, el valor del momento magnético aumenta al disminuir la concentración de dopante de  $0.45 \mu_B$  a  $2.16 \mu_B$ . La baja concentración de impurezas en el rutilo provoca una mayor distorsión geométrica y una mayor magnetización local en la zona del defecto (ver **Tabla 4.1**).

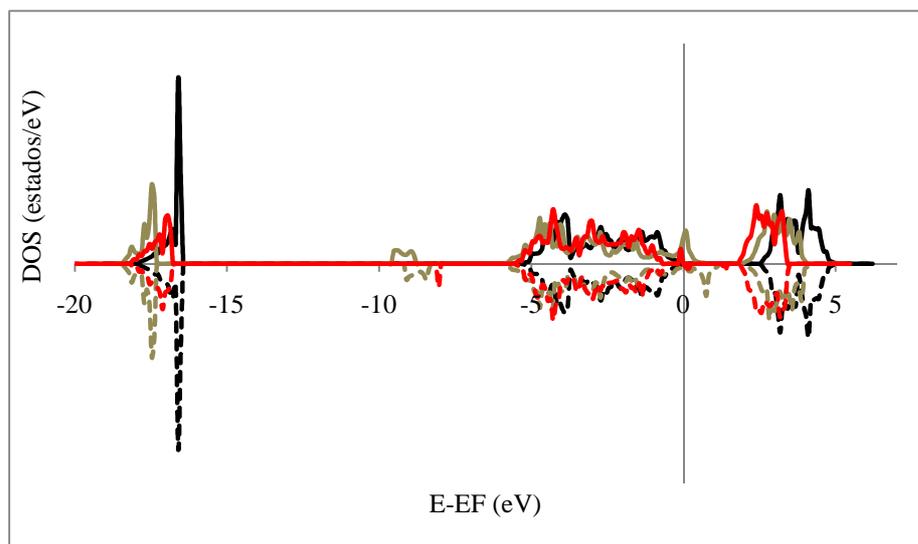
**Tabla 4.1.** Principales distancias, cargas y momentos magnéticos (mm) entre átomos cercanos al dopante para C@O a altas y bajas concentraciones. La numeración de los átomos se muestra en la **Figura 4.1**.

Anatasa				Rutilo			
Átomos	Dist. (Å)	Cargas (e)	mm ( $\mu_B$ )	Átomos	Dist. (Å)	Cargas (e)	mm ( $\mu_B$ )
$X_i-Y_j$	$X_i-Y_j$	$X_i/Y_j$	$X_i/Y_j$	$X_i-Y_j$	$X_i-Y_j$	$X_i/Y_j$	$X_i/Y_j$
<b>C@O_3.80%</b>				<b>C@O_7.70%</b>			
Ti1-C	2.174	2.64/-1.10	0.34/0.72	Ti1-C	2.146	2.63/-1.09	0.02/0.19
Ti1-O3	2.078	2.64/-1.36	0.34/0.02	Ti1-O1	2.063	2.63/-1.37	0.02/0.01
Ti1-O1	2.043	2.64/-1.35	0.34/0.02	Ti1-O2	2.050	2.63/-1.37	0.02/-0.00
Ti1-O5	2.033	2.64/-1.37	0.34/-0.01	Ti1-O3	2.050	2.63/-1.36	0.02/0.00
Ti2-O2	2.063	2.53/-1.36	-0.01/0.00	Ti2-O5	2.017	2.56/-1.37	0.04/0.01
Ti2-O3	2.105	2.53/-1.36	-0.01/0.02	Ti2-O6	2.044	2.56/-1.37	0.04/-0.01
Ti2-C	2.064	2.53/-1.10	-0.01/0.34	Ti2-C	2.219	2.56/-1.09	0.04/0.19
Ti2-O4	2.036	2.53/-1.36	-0.01/0.00	Ti2-O7	2.017	2.56/-1.37	0.04/0.01
<b>C@O_0.42%</b>				<b>C@O_0.94%</b>			
Ti1-C	2.224	2.67/-1.16	0.34/0.72	Ti1-C	2.177	2.64/-1.08	-0.13/0.69
Ti1-O3	1.989	2.67/-1.38	0.34/0.02	Ti1-O1	2.080	2.64/-1.36	-0.13/0.00
Ti1-O1	2.012	2.67/-1.36	0.34/0.02	Ti1-O2	2.064	2.64/-1.36	-0.13/0.03
Ti1-O5	1.987	2.67/-1.38	0.34/-0.00	Ti1-O3	2.064	2.64/-1.34	-0.13/0.03
Ti2-O2	2.025	2.67/-1.37	-0.01/0.03	Ti2-O4	2.064	2.63/-1.38	0.30/-0.01
Ti2-O3	2.027	2.67/-1.38	-0.01/0.02	Ti2-O5	2.045	2.63/-1.34	0.30/0.02
Ti2-C	2.054	2.67/-1.16	-0.01/0.72	Ti2-C	2.165	2.63/-1.08	0.30/0.69
Ti2-O4	1.994	2.67/-1.38	-0.01/0.03	Ti2-O6	2.111	2.63/-1.35	0.30/0.01
Ti2-O6	1.960	2.67/-1.38	-0.01/0.00	Ti2-O7	2.057	2.63/-1.37	0.30/-0.01

La naturaleza de las modificaciones inducidas por el C en la estructura electrónica es controversial. El debate radica entre quienes afirman que se produce un angostamiento del BG [14-15] y quienes sostienen la formación de estados de defecto localizados en el BG [1,16]. Los resultados obtenidos indican que el dopado aporta estados en el gap que dependen de la concentración del defecto (ver **Figura 4.2**).



(a)



(b)

**Figura 4.2** Estructuras electrónicas de anatasa (a) y rutilo (b). Las curvas corresponden a los sistemas puros (en negro), dopados a alta concentración (en gris) y a baja concentración (en rojo).

A partir de la observación de las estructuras electrónicas de los sistemas estudiados se observa que para ambos polimorfos, las BC se desplazan a menores energías producto del dopado sustitucional. Los estados en el BG están más localizados a bajas concentraciones de impurezas. Cuando la cantidad de C sustituyente aumenta, los estados en el BG se ensanchan. Estos estados corresponden principalmente a los estados  $2p$  del C. En el rutilo aparecen estados  $2s$  del C correspondientes a energías menores a las de la BV para ambas concentraciones estudiadas, mientras que en la

anatasa, éstas sólo se observan cuando la cantidad de C es alta. En la **Tabla 4.2** se resumen los valores de los anchos de las bandas de valencia y conducción, del BG, así como las posiciones de los picos dentro del BG medidos a partir del MBC para las estructuras estudiadas.

**Tabla 4.2.** Anchos de bandas de valencia (BV), bandas de conducción (BC) y banda prohibida (BG) de anatasa y rutilo puras y dopadas con C sustitucional. Se presentan los valores para altas y bajas concentraciones de C. La localización de los estados en el BG han sido medidos a partir del MBC (d: down - u: up).

	Anatasa		Rutilo	
	Sin dopar		Sin dopar	
<b>BG (eV)</b>	3.21		2.61	
<b>BV (eV)</b>	4.53		5.30	
<b>BC (eV)</b>	2.06		2.61	
<b>estados BG</b>	---		---	
	<b>C@O_3.80%</b>	<b>C@O_0.42%</b>	<b>C@O_7.70%</b>	<b>C@O_0.94%</b>
<b>BG (eV)</b>	2.22	3.19	1.24	2.40
<b>BV (eV)</b>	5.32	4.61	6.63	5.05
<b>BC (eV)</b>	2.13	1.86	2.40	1.80
<b>estados BG</b>	1.70 (d)	3.01 (u) - 2.92 (d) 0.80 (d)	0.91 (d)	1.88 (u) - 1.63(d) 0.43 (d)

En el caso de la anatasa (rutilo), cuando el C sustituye a un átomo de oxígeno, se encuentra reducido con una carga de  $-1.10e$  ( $-1.10e$ ) a altas concentraciones y  $-1.16e$  ( $-1.08e$ ) a bajas concentraciones. Esta carga negativa es menor que la que tendría el O sustituido en ambos sistemas estequiométricos ( $-1.37e$ ). Los O cercanos a la impureza en general pierden carga negativa (de  $-1.37e$  a  $-1.35e$ ) y los Ti se reducen de  $2.75e$  a  $2.67e$  en anatasa y a  $2.63e$  en rutilo, a bajas concentraciones de C, siendo este efecto más marcado cuando la concentración de C dopante es mayor  $2.63e$  y  $2.56e$  para anatasa y rutilo, respectivamente.

La elongación de la distancia C-Ti con respecto al enlace O-Ti para ambas estructuras, se interpreta como un debilitamiento del enlace debido a la menor electronegatividad del C (2.55) con respecto a la del O (3.44) y a su mayor radio atómico  $0.77 \text{ \AA}$  vs  $0.66 \text{ \AA}$ , respectivamente.

Además se observa una modificación de los momentos dipolares de los octaedros (Ver **Tabla 4.3**) debido a una doble justificación; por un lado la modificación de las cargas como producto del dopado y por el otro lado, el aumento de las distancias

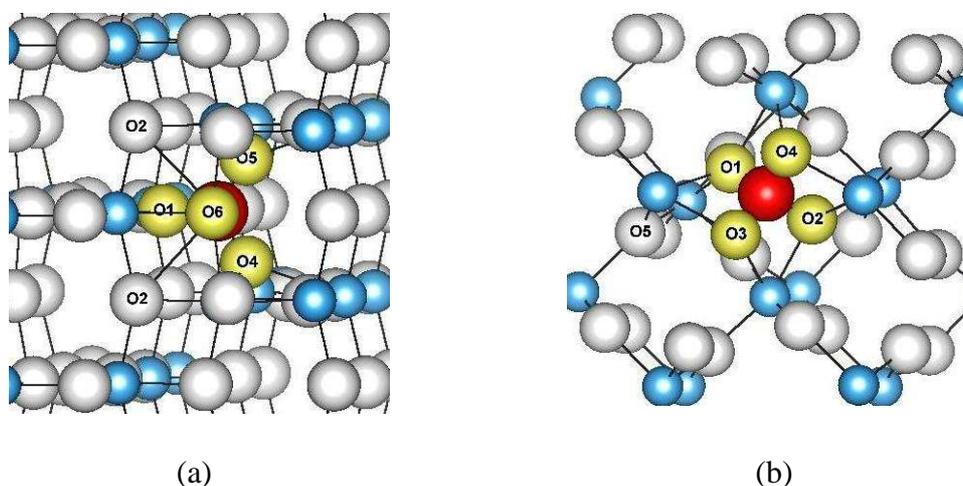
entre iones. Esto ha sido reportado como un beneficio del dopado en la eficiencia fotocatalítica por una posible reducción en la recombinación de cargas [17].

**Tabla 4.3.** Valores calculados de los momentos dipolares (apical y ecuatorial) producto del dopado del carbono para anatasa y rutilo (expresados en Debyes).

Momento Dipolar (Db)	Anatasa			Rutilo		
	Sin dopar	C@O_3.80%	C@O_0.42%	Sin dopar	C@O_7.70%	C@O_0.94%
apical	40.24	39.05	40.87	40.36	38.96	38.88
ecuatorial	39.98	36.01	37.38	39.95	38.45	38.61

#### 4.2.2 Dopado intersticial (Ci)

Las concentraciones estudiadas para el dopado intersticial de la anatasa son 3.66 % m/m y 0.42 % m/m y para el rutilo 6.98 % m/m y 0.93 % m/m que corresponden al agregado de un átomo de carbono intersticial ( $C_i$ ) en las celdas correspondientes para el estudio de alta y baja concentración, presentadas en el **Capítulo II (sección 2.4.1)** y graficadas en la **Figuras 4.3 (a) y (b)**.



**Figura 4.3.** Superceldas empleadas para representar bajas concentraciones de dopado. (a) ACi\_0.42% y (b) RCi\_0.93%. La información correspondiente a la numeración de los átomos se presenta en la **Tabla 4.4**. Los O son representados con esferas blancas, los Ti con esferas celestes y el C con una esfera roja. Los oxígenos involucrados en las estructuras tipo carbonato se destacan en amarillo.

Los parámetros de red obtenidos cuando la titania es dopada con C intersticialmente aumentan en todos los casos:  $a = 4.03 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.07 \text{ \AA}$  y  $c = 9.88 \text{ \AA}$  para  $AC_i_{3.66 \%}$ ;  $a = 4.01 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.02 \text{ \AA}$  y  $c = 10.06 \text{ \AA}$  para  $AC_i_{0.42 \%}$ ;  $a = 5.03 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.95 \text{ \AA}$  y  $c = 3.08 \text{ \AA}$  para  $RC_i_{6.98 \%}$  y  $a = 4.89 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.90 \text{ \AA}$  y  $c = 3.17 \text{ \AA}$  para  $RC_i_{0.93 \%}$ . Cuando el rutilo es dopado con alta concentración de C debido a su alta densidad sufre gran deformación. Los ángulos obtenidos son:  $\alpha = 87.37^\circ$ ;  $\beta = 101.27^\circ$  y  $\gamma = 85.79^\circ$  en lugar de los  $90^\circ$  del rutilo sin dopar.

Las energías necesarias para la formación de los sistemas dopados se calcularon de acuerdo a la siguiente ecuación:

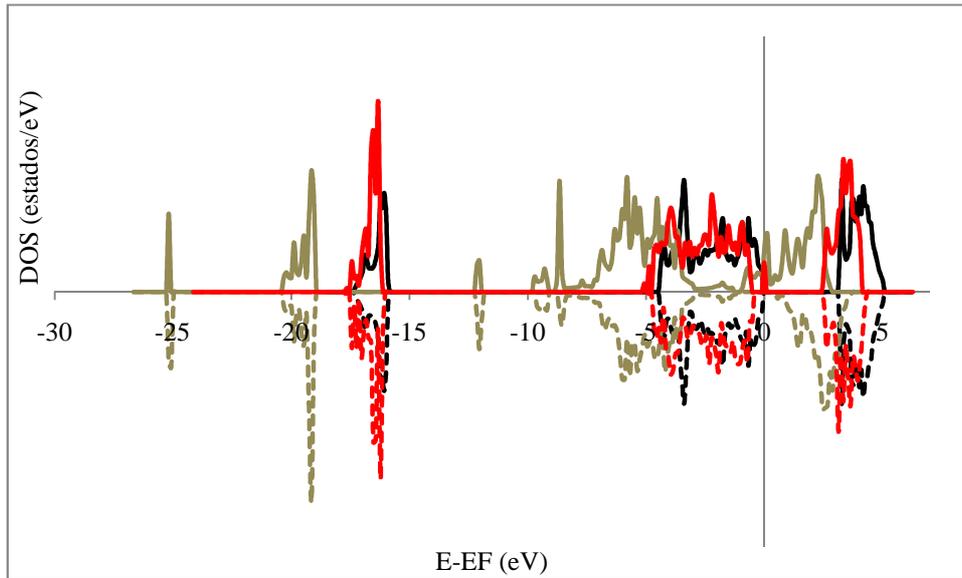
$$E_{\text{for}}(C_i) = E_{\text{def}} - E_{\text{puro}} - E_C \quad (4.2)$$

donde  $E_{\text{for}}(C_i)$  es la energía de formación obtenida al ubicar un carbono en un sitio intersticial;  $E_{\text{def}}$  es la energía total de la titania con el defecto,  $E_{\text{puro}}$  es la energía total de la titania pura y  $E_C$  es la energía de un átomo aislado de carbono.

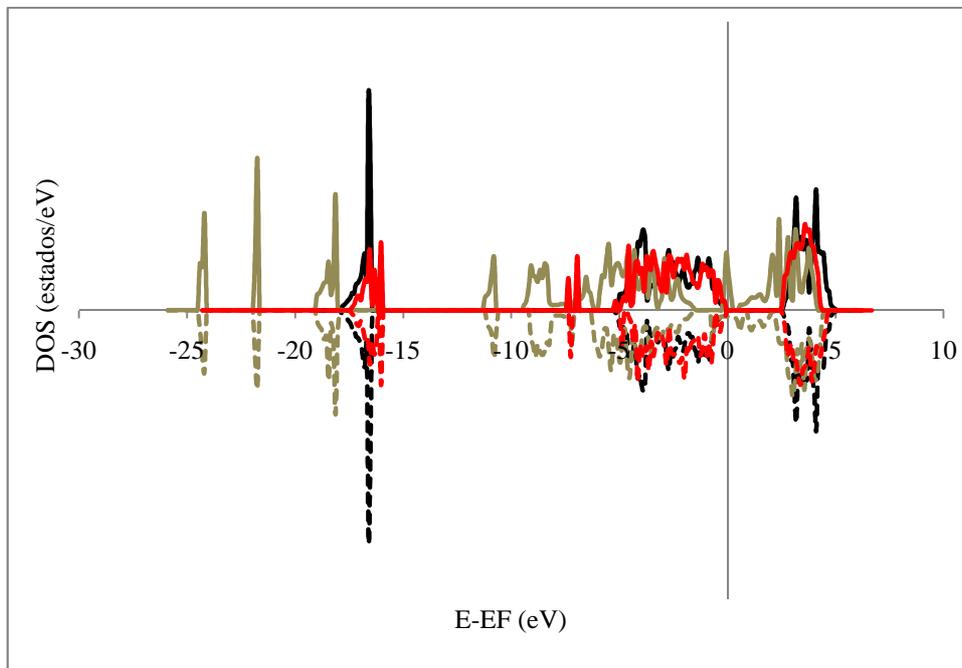
Los valores obtenidos de energía de formación disminuyen cuando las concentraciones de dopado son menores. Los valores para anatasa son  $-2.07 \text{ eV}$  y  $-6.13 \text{ eV}$  y para rutilo  $-4.55 \text{ eV}$  y  $-6.58 \text{ eV}$ . Estos valores son en todos los casos menores que los obtenidos para  $C@O$ .

Por otra parte, el magnetismo por celda unidad aumenta al disminuir la concentración de C y este incremento es más importante en el caso del rutilo. Los momentos magnéticos por celda unidad para la anatasa son  $1.74 \mu_B$  ( $AC_i_{3.66 \%}$ ) y  $4.00 \mu_B$  ( $AC_i_{0.42 \%}$ ) y para rutilo  $1.11 \mu_B$  ( $RC_i_{6.98\%}$ ) y  $4.00 \mu_B$  ( $RC_i_{0.93\%}$ ).

Para ambas concentraciones de dopado estudiadas tanto en anatasa como en rutilo, se observa un desplazamiento de las BV y BC hacia valores de energía menores comparadas con los de los sistemas sin dopar (**Figura 4.4**).



(a)



(b)

**Figura 4.4** Estructuras electrónicas de anatasa (a) rutilo (b). Las curvas corresponden a los sistemas puros (en negro), dopados a alta concentración de  $C_i$  (en gris) y a baja concentración de  $C_i$  (en rojo).

A altas concentraciones de  $C_i$  aparece la banda  $2s$  del C a energías cercanas a  $-25$  eV que no se observan en los sistemas puros. En anatasa, a concentraciones bajas de dopado se observa sólo un estado a  $2.53$  eV con respecto al MBC atravesado por el nivel de Fermi, situación que difiere cuando se incrementa la concentración de dopado, donde los estados están deslocalizados a lo largo del BG. El rutilo dopado con  $C_i$  no

presenta estados en el BG a ninguna de las concentraciones estudiadas. Para ambos polimorfos se observa a altas concentraciones un ensanchamiento importante de ambas bandas (ver **Tabla 4.4**) y el desplazamiento del nivel de Fermi hacia la base de la BC.

**Tabla 4.4.** Anchos de bandas de valencia (BV), bandas de conducción (BC) y banda prohibida (BG) de anatasa y rutilo dopadas con Ci para altas y bajas concentraciones de C. La localización de los estados en el BG ha sido medida a partir del MBC (d: down - u: up).

	Anatasa		Rutilo	
	Ci_3.66%	Ci_0.42%	Ci_6.98%	Ci_0.93%
<b>BG (eV)</b>	—	3.04	0.85	2.68
<b>BV (eV)</b>	7.62	4.36	7.76	5.37
<b>BC (eV)</b>	3.28	1.93	5.42	2.17
<b>Estados BG</b>	-----	2.53 (u)	---	---

El Ti se encuentra reducido en todos los casos de dopado intersticial estudiados con respecto a la titania pura. Esta disminución de la carga positiva del Ti es más pronunciada en el rutilo a altas concentraciones (adquiere  $0.42e$ ). Los O cercanos al C adquieren también carga negativa:  $0.60e$  para A\_Ci3.66%,  $0.46e$  para A\_Ci0.42% (O1 en la **Figura 4.3 a**) y  $0.45e$  para ambas concentraciones estudiadas de R\_Ci (O3 en la **Figura 4.3 b**) mientras que los O más alejados se oxidan (pierden  $0.17e$  para anatasa a alta concentración y  $0.02e$  para rutilo y anatasa a bajas concentraciones). En el caso de rutilo a alta concentración de C intersticial los O sólo sufren reducción. Por otra parte los C adquieren carga positiva en todos los casos estudiados siendo  $+1.59e$  para A\_Ci3.66%,  $+4e$  para A\_Ci0.42%,  $1.91e$  para R\_Ci6.98% y  $+4e$  para R\_Ci0.93 %.

El estado de oxidación formal del carbono va de -4 (como el caso de los carburos con enlaces Ti-C) a +4 (como los carbonatos con enlaces C-O). En este caso, la carga de  $+4e$  que adquiere el carbono cuando está a bajas concentraciones se relaciona con una estructura tipo tetraedro ( $CO_4$ ) con ángulos O-C-O cercanos a  $108^\circ$  en el caso de la anatasa y de  $105^\circ$  para el rutilo. Sin embargo, es importante mencionar la formación de un ángulo de  $119.1^\circ$  para la anatasa y dos ángulos de  $118.5^\circ$  para el rutilo, ambos cercanos a  $120^\circ$ , como el presente en las estructuras tipo carbonato, observados por algunos grupos de investigación [18,19]. En ambos casos, las distancias C-O son levemente menores a las de un simple enlace C-O ( $1.39/1.43 \text{ \AA}$  vs  $1.54 \text{ \AA}$ ). En relación a las cargas atómicas (**Tabla 5.5**), puede observarse que a bajas concentraciones de

dopado, el C está enlazado a átomos de oxígeno fuertemente reducidos ( $-1.80e$  en promedio).

**Tabla 4.5.** Principales valores de distancias, cargas y momentos magnéticos (mm) entre átomos cercanos al dopante para altas y bajas concentraciones de Ci. La numeración de los átomos se muestra en la **Figura 4.3**.

Anatasa				Rutilo			
Átomos	Dist. (Å)	Cargas ( $e$ )	mm ( $\mu_B$ )	Átomos	Dist. (Å)	Cargas ( $e$ )	mm ( $\mu_B$ )
$X_i-Y_j$	$X_i-Y_j$	$X_i/Y_j$	$X_i/Y_j$	$X_i-Y_j$	$X_i-Y_j$	$X_i/Y_j$	$X_i/Y_j$
<b>Ci_3.66%</b>				<b>Ci_6.98%</b>			
C-O1	1.250	1.59/-1.97	0.03/-0.01	C-O1	2.874	1.92/-1.43	0.06/0.01
C-O2	3.175	1.59/-1.37	0.03/-0.01	C-O2	1.327	1.92/-1.75	0.06/0.01
C-O3	2.062	1.59/-1.16	0.03/-0.01	C-O3	1.287	1.92/-1.82	0.06/-0.01
C-O4	2.214	1.59/-1.21	0.03/-0.01	C-O4	2.591	1.92/-1.49	0.06/0.01
<b>Ci_0.42%</b>				<b>Ci_0.93%</b>			
C-O1	1.391	4.00/-1.83	0.01/-0.02	C-O1	1.431	4.00/-1.81	0.00/-0.01
C-O2	3.185	4.00/-1.43	0.01/-0.07	C-O2	1.431	4.00/-1.79	0.00/-0.01
C-O3	2.753	4.00/-1.35	0.01/-0.00	C-O3	1.428	4.00/-1.81	0.00/-0.01
C-O4	1.426	4.00/-1.84	0.01/-0.01	C-O4	1.428	4.00/-1.82	0.00/-0.01
C-O5	1.426	4.00/-1.77	0.01/-0.01	C-O5	3.616	4.00/-1.43	0.00/-0.01
C-O6	1.452	4.00/-1.71	0.01/-0.03				

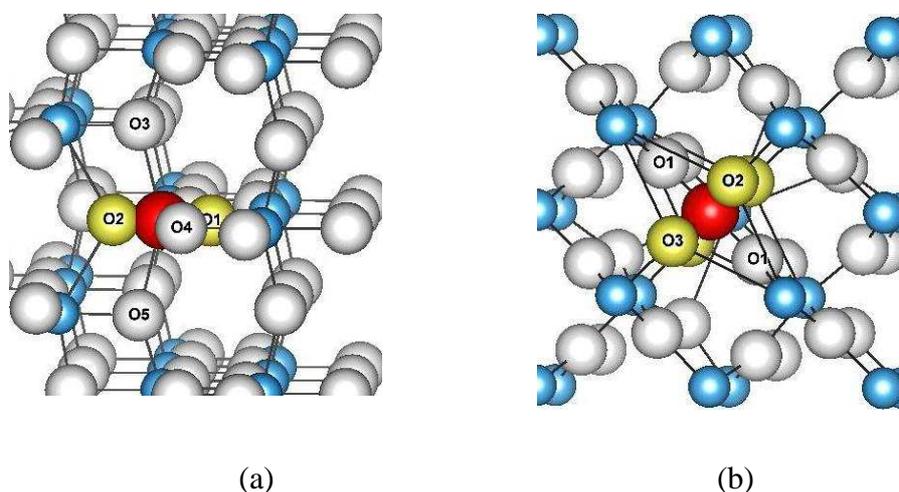
El grupo de Gao y colaboradores [20] predicen la formación de estructuras tipo carboxilato pero al estudiar el efecto del C  $+4e$  en sitio Ti, ellos fijan la carga en superceldas ( $2 \times 1 \times 1$ ), pero permiten a los iones y a la celda relajarse. Encuentran un aumento de volumen que sería compatible con un dopado intersticial (como en este caso) y no en sitio Ti. Una posible explicación es que al posicionar un C en sitio Ti con amplia libertad de relajación, éste termina desplazándose hacia un intersticio de la red. Según los cálculos de energías de formación en todos los casos analizados, el dopado intersticial es más favorable que el dopado en sitio catiónico. Además la densidad de estados presentada para anatasa en este sitio (C@Ti) por dicho grupo es similar a la hallada en este trabajo para ACi\_3.66%. Ellos predicen para este caso una transición de fase de semiconductor a conductor del tipo transición de Mott.

Estudios experimentales con Espectroscopía Infrarroja (IR) de muestras dopadas con carbono [16] mostraron diferentes picos entre  $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  asignados a componentes orgánicos residuales; las bandas cercanas a  $2350 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a  $\text{CO}_2$ , el pico a  $1719 \text{ cm}^{-1}$  ha sido atribuido a la formación de especies carbonato y las bandas a  $1738, 1096$  y  $798 \text{ cm}^{-1}$  son también indicativas de ion carbonato, en acuerdo con los resultados presentados. En suma, resultados experimentales recientes referidos a

propiedades paramagnéticas de  $\text{TiO}_2$  dopada con carbono [21] conteniendo 0.42 % m/m, mostraron una forma asimétrica de la señal obtenida con EPR (Espectroscopia electrónica de Resonancia Paramagnética) que puede ser asignada a radicales  $\text{CO}_2^-$ . Los autores asumen que los radicales  $\text{CO}_2^-$  se localizan en los sitios intersticiales de la red de  $\text{TiO}_2$ .

### 4.2.3 Dopado sustitucional en sitio Titanio (C@Ti)

Las concentraciones estudiadas para el dopado sustitucional en sitio Ti (C@Ti) son de 4.23 % m/m y 0.42 % m/m para el caso de la anatasa y de 9.69 % m/m y 0.97 % m/m para el caso del rutilo.



**Figura 4.5.** Superceldas empleadas para representar bajas concentraciones de dopado. (a) AC@Ti\_0.42% y (b) RC@Ti\_0.97%. La información correspondiente a la numeración de los átomos se presenta en la **Tabla 4.6**. Los O son representados con esferas blancas, los Ti con esferas celestes y el C con una esfera roja. Los oxígenos involucrados en las estructuras tipo  $\text{CO}_2$  se destacan en amarillo.

Los parámetros de red obtenidos son  $a = b = 4.05 \text{ \AA}$  y  $c = 9.09 \text{ \AA}$  para AC@Ti\_4.23%,  $a = b = 4.07 \text{ \AA}$  y  $c = 10.06 \text{ \AA}$  para AC@Ti\_0.42%,  $a = b = 4.73 \text{ \AA}$  y  $c = 3.21 \text{ \AA}$  para RC@Ti\_9.69% y  $a = b = 4.53 \text{ \AA}$  y  $c = 3.05 \text{ \AA}$  para RC@Ti\_0.97%. En todos los casos excepto para AC@Ti\_0.42%, los volúmenes de celdas disminuyen siendo el mayor porcentaje el caso RC@Ti\_9.69% con un valor de 19.92%.

Las correspondientes energías de formación para las diferentes concentraciones de C consideradas se calcularon de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E_{\text{for}}(\text{C@Ti}) = E_{\text{def}} - E_{\text{puro}} - E_{\text{C}} + E_{\text{Ti}} \quad (4.3)$$

donde  $E_{\text{for}}(\text{C@Ti})$  es la energía de formación obtenida al sustituir un titanio por un carbono;  $E_{\text{def}}$  es la energía total de la titania con el defecto,  $E_{\text{puro}}$  es la energía total de la titania pura,  $E_{\text{C}}$  y  $E_{\text{Ti}}$  son las energías de un átomo aislado de carbono y titanio, respectivamente.

Las energías calculadas a partir de la ecuación 3 para los sistemas estudiados son 2.61 eV (AC@Ti\_4.23%), 4.43 eV (AC@Ti\_0.42%), 2.62 eV (RC@Ti\_9.69%) y 6.89 eV (RC@Ti\_0.97%). En todos los casos dopar el sistema con C en sitio Ti es más costoso que en los casos anteriores.

Los sistemas C@Ti estudiados son en todos los casos no magnéticos. En relación con las cargas, los Ti alejados de la impureza se reducen, adquiriendo aproximadamente  $0.04e$  excepto para rutilo a baja concentración en el que todos los Ti se oxidan perdiendo alrededor de  $0.04e$ .

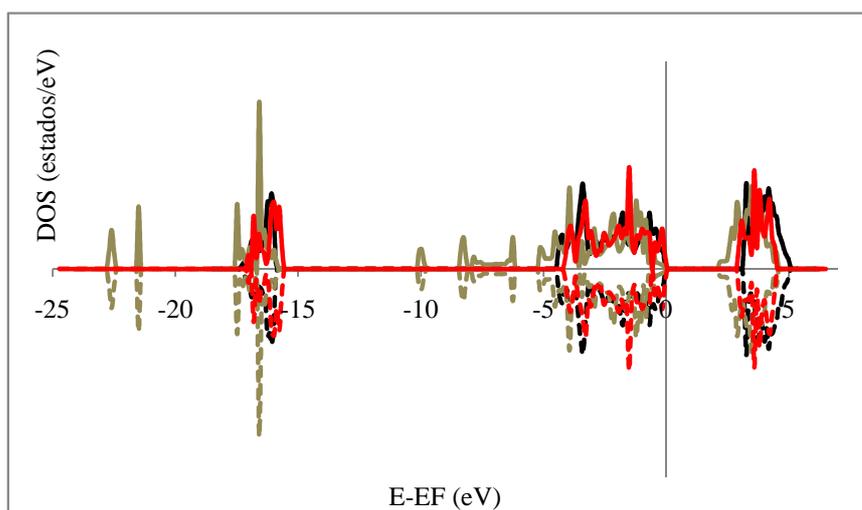
Para los dopados a alta concentración, los O que mayor oxidación sufren son los unidos ecuatorialmente al C (perdiendo  $0.23e$  en promedio). En cambio para anatasa a baja concentración, son los O alejados a la impureza los que sufren la mayor oxidación siendo la pérdida sólo de  $0.02e$ . Por otra parte en el rutilo dopado con concentraciones altas la mayor oxidación la presentan los O alejados del C ( $0.31e$ ). Con respecto a los O enlazados apicalmente al C, para los sistemas anatasa en ambas concentraciones y rutilo a concentraciones altas, éstos evidencian las mayores reducciones con una ganancia promedio de  $0.78e$ . En cambio, en el rutilo dopado a bajas concentraciones ésta reducción es de sólo  $0.05e$ .

Excepto en RC@Ti\_0.97% donde la carga de carbono es de  $+1.27e$ , la carga adquirida por él es de  $+4e$ . Estas diferencias se relacionan fuertemente con las distancias C-O. En los casos en que el C adquiere carga  $+4e$  se evidencia una estructura tipo  $\text{CO}_2$  entre el C dopante y los O enlazados apicalmente (O1 y O2). Las longitudes de enlace corresponden a una distancia intermedia entre un enlace covalente C-O simple y uno doble (ver **Tabla 4.6**).

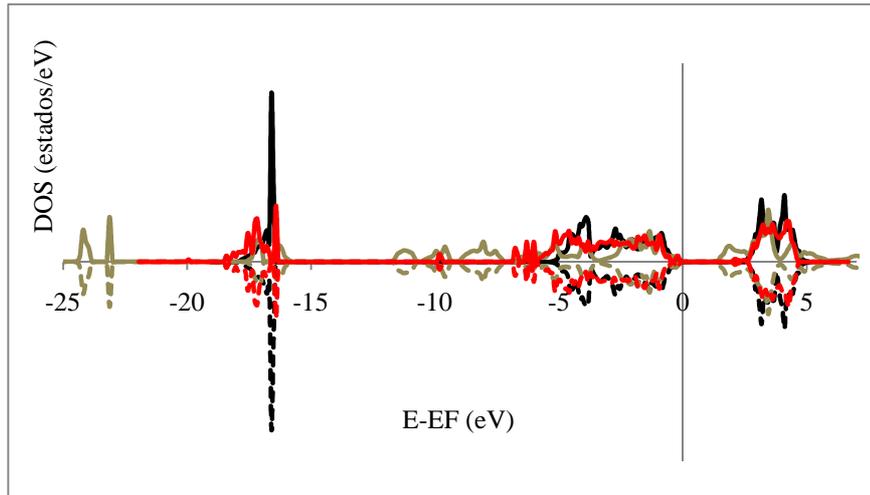
**Tabla 4.6.** Principales valores de distancias y cargas entre átomos cercanos al dopante para C@Ti a altas y bajas concentraciones. La numeración de los átomos se muestra en la **Figura 4.5.**

Anatasa			Rutilo		
Átomos $X_i-Y_j$	Dist. (Å) $X_i-Y_j$	Cargas (e) $X_i/Y_j$	Átomos $X_i-Y_j$	Dist. (Å) $X_i-Y_j$	Cargas (e) $X_i/Y_j$
<b>C@Ti_4.23%</b>			<b>C@Ti_9.69%</b>		
C-O1	1.298	4.00/-2.23	C-O1/2	2.128	4.00/-1.17
C-O2	1.298	4.00/-2.48	C-O3	1.226	4.00/-2.13
C-O3/4	2.032	4.00/-1.11	C-O4	1.226	4.00/-2.24
<b>C@Ti_0.42%</b>			<b>C@Ti_0.97%</b>		
C-O1	1.185	4.00/-2.04	C-O1	1.866	1.27/-1.18
C-O2	1.185	4.00/-2.05	C-O2/3	1.631	1.27/-1.07
C-O3/4	2.400	4.00/-1.27			
C-O5	2.400	4.00/-1.28			

Estudios experimentales empleando espectroscopia IR han reportado picos de absorción cercanos a  $2350\text{ cm}^{-1}$  compatibles con estructuras tipo  $\text{CO}_2$  [22]. Mientras ciertos trabajos reportan el hallazgo de estructuras tipo  $\text{CO}_3$  [23] para este tipo de dopado o  $\text{CO}_4$  [13]; los resultados publicados por el grupo de Yang Kesong [19] coinciden con los hallados por nosotros e incluso relacionan los picos experimentales de XPS a  $288.6\text{eV}$  [24] a enlaces C=O.



(a)



(b)

**Figura 4.6** Estructuras electrónicas de anatasa (a) rutilo (b). Las curvas corresponden a los sistemas puros (en negro), dopados a alta concentración de C@Ti (en gris) y a baja concentración de C@Ti (en rojo).

**Tabla 4.7.** Anchos de bandas de valencia (BV), bandas de conducción (BC) y banda prohibida (BG) de anatasa y rutilo dopadas C@Ti para altas y bajas concentraciones de C. La localización de los estados en el BG han sido medidos a partir de la base de BC (d: down - u: up).

	Anatasa		Rutilo	
	C@Ti 4.23%	C@Ti 0.42%	C@Ti 9.69 %	C@Ti 0.97 %
<b>BG (eV)</b>	2.31	3.02	1.08	2.57
<b>BV (eV)</b>	5.22	4.27	6.70	5.63
<b>BC (eV)</b>	2.61	1.67	7.54	2.86
<b>Estados BG</b>	---	---	---	2.19 (u-d)

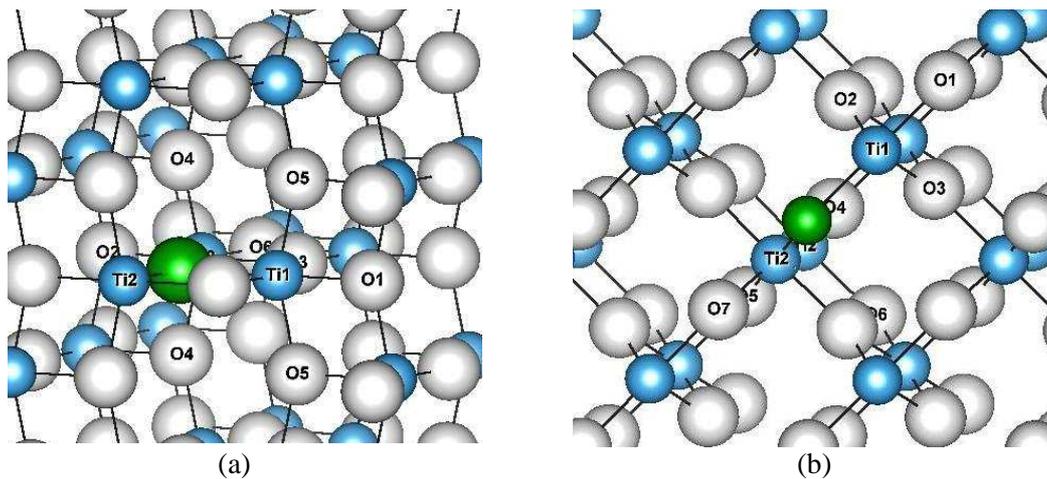
Del análisis de las estructuras electrónicas de estos sistemas se desprenden las siguientes conclusiones: los anchos del BG se angostan, las BV se ensanchan a excepción de la anatasa dopada a baja concentración y la BC sufre un gran ensanchamiento cuando el rutilo es dopado con carbono a alta concentración. El único sistema que mostró un estado localizado intragap a 0.2 eV del MBV, fue el RC@Ti<sub>0.97%</sub>. Llamativamente este sistema muestra marcadas diferencias con respecto a los demás; es el más inestable, presenta un estado en el BG, la carga del C dopante no es  $+4e$  sino  $+1.27e$  lo cual ha sido observado también por el grupo de Di Valentin [13] y los O unidos apicalmente al mismo sufren una reducción mucho menor que en el resto de los sistemas (ver **Tabla 4.7**). Lo más destacado para este sistema es

que no evidencia la formación de estructuras internas tipo  $\text{CO}_2$  que sí se encuentran en el resto de los casos estudiados cuando el dopado con C es en sustitución de Ti; en contraste se observan estructuras  $\text{CO}_4$ . Además, las distancias C-O en la unidad planar cuadrada son mayores que en los casos donde se observó la estructura  $\text{CO}_2$ , similar a lo reportado por Yang [19].

### 4.3 Dopado con N.

#### 4.3.1 Dopado sustitucional en sitio Oxígeno (N@O)

Cuando el elemento dopante es N las concentraciones obtenidas en la anatasa sustituyendo un oxígeno de ambas celdas por un nitrógeno son: 4.41 % m/m y 0.49 % m/m. Para rutilo en cambio, la sustitución de un oxígeno en las dos celdas dan una concentración de 8.87 % m/m y 1.10 % m/m respectivamente.



**Figura 4.7.** Superceldas empleadas para representar bajas concentraciones de dopado. (a) AN@O\_0.49% y (b) RN@O\_1.10%. Los O son representados con esferas blancas, los Ti con esferas celestes y el N con una esfera verde.

Los parámetros de red para la anatasa dopada optimizada son:  $a = b = 3.967 \text{ \AA}$  y  $c = 9.967 \text{ \AA}$  a altas concentraciones y  $a = b = 3.981 \text{ \AA}$  y  $c = 9.888 \text{ \AA}$  a bajas concentraciones. Para el rutilo dopado a altas concentraciones los valores obtenidos son:  $a = b = 4.788 \text{ \AA}$  y  $c = 3.135 \text{ \AA}$ ; cuando el contenido de N disminuye en esta estructura los parámetros obtenidos son:  $a = b = 4.795 \text{ \AA}$  y  $c = 3.125 \text{ \AA}$ . Para la anatasa dopada, el aumento de los parámetros de red es más pronunciado en la dirección [001] mientras que para rutilo lo es en las direcciones [100] y [010].

Las energías de formación se calcularon de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E_{\text{for}}(\text{N@O}) = E_{\text{def}} - E_{\text{puro}} - \frac{1}{2} E_{\text{N}_2} + \frac{1}{2} E_{\text{O}_2} \quad (4.4)$$

donde  $E_{\text{for}}(\text{N@O})$  es la energía de formación obtenida al sustituir un oxígeno por un nitrógeno;  $E_{\text{def}}$  es la energía total de la titania con el defecto,  $E_{\text{puro}}$  es la energía total de la titania pura,  $E_{\text{N}_2}$  es la energía de una molécula de nitrógeno y  $E_{\text{O}_2}$  es la energía de una molécula de oxígeno.

Obtener una concentración de 4.41% m/m de anatasa dopada con N libera una energía igual a 1.14 eV mientras que si la concentración es 0.48 % esta es de 1.22 eV. En rutilo las energías liberadas son 1.32 eV para concentraciones altas y 1.05 eV para bajas concentraciones respectivamente. Esto demuestra que el dopado con N es más estable que con C en los cuatro casos estudiados.

Tanto para anatasa como para rutilo la diferente concentración de dopado no afecta el valor del momento magnético obtenido por celda unidad siendo este igual a  $1\mu_B$ .

Del análisis de la estructura electrónica puede observarse que el dopado con N de la anatasa disminuye el ancho del BG en particular cuando la concentración de dopante es baja. En el caso del rutilo el dopado con N produce un aumento del ancho del BG a altas concentraciones de dopante (2.72 eV) y disminuye cuando la concentración también lo hace (2.52 eV). [25,5]; En el BG aparecen estados (d) cercanos a la banda de valencia propios de las impurezas. Los anchos de las bandas BV y BC y del BG, así como las posiciones de los picos en el BG medidos respecto a la base de la BC para las estructuras estudiadas se muestran en la **Tabla 4.8**.

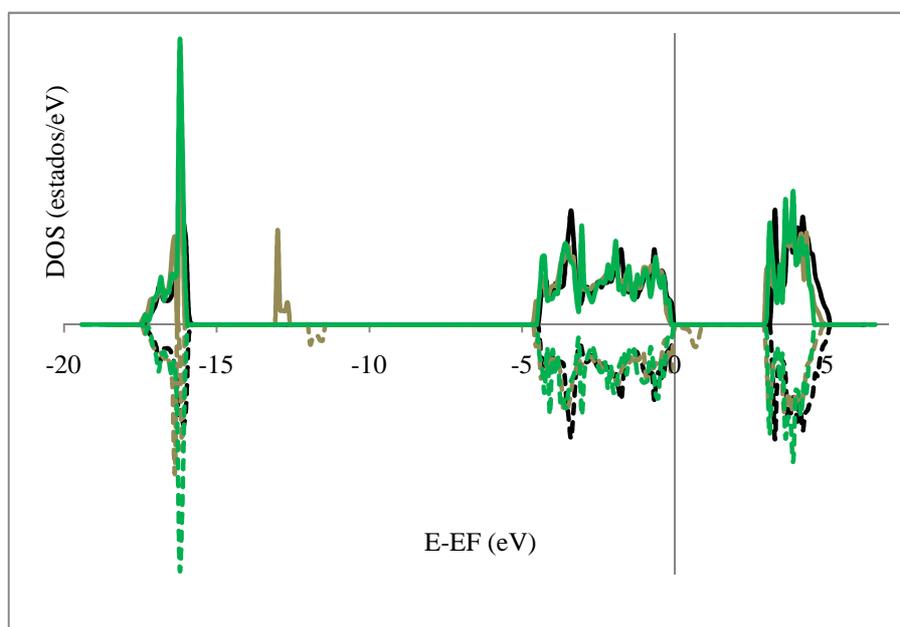
Es importante destacar que si bien para el caso de la anatasa el BG sufre una reducción de su ancho cuando el polimorfo es rutilo y el dopante se encuentra a alta concentración el ancho del gap crece. Esto ha sido descrito por el grupo de Di Valentin [5] como un efecto *blue shift*.

Las BV se angostan en todos los casos excepto para la anatasa dopada a altas concentraciones mientras que las BC siempre se achican producto del dopado con N.

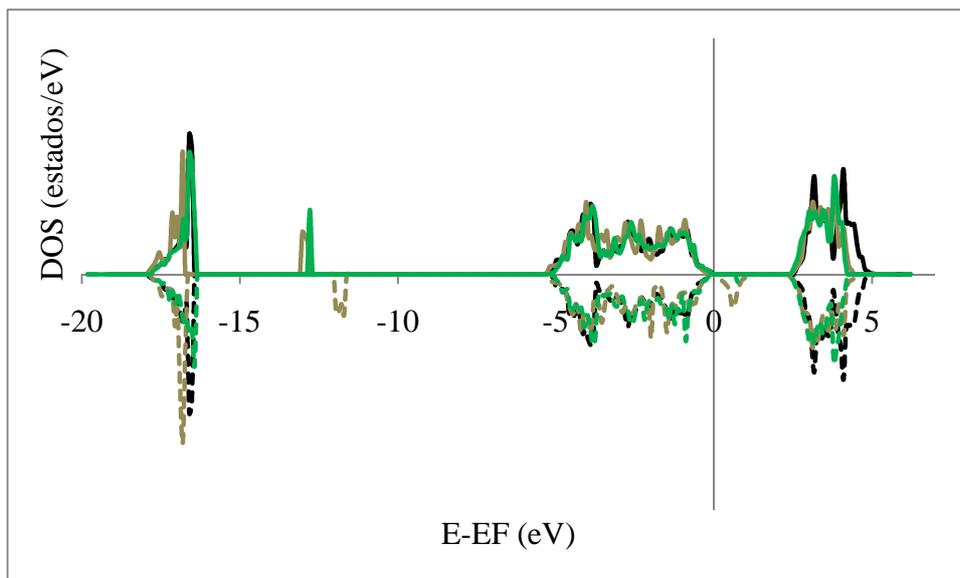
**Tabla 4.8.** Anchos de bandas de valencia (BV), bandas de conducción (BC) y banda prohibida (BG) de anatasa y rutilo dopadas N@O para altas y bajas concentraciones de N. La localización de los estados en el BG han sido medidos a partir de la base de BC (d: *down* - u: *up*).

	Anatasa		Rutilo	
	N@O_4.41%	N@O_0.49%	N@O_8.87%	N@O_1.10%
<b>BG (eV)</b>	3.20	2.87	2.72	2.52
<b>BV (eV)</b>	4.59	4.42	5.19	5.21
<b>BC (eV)</b>	2.05	1.65	2.22	1.91
<b>estados BG</b>	2.63 (d)	2.85 (d)	1.65 (d)	1.65 (d)

A continuación se presentan las gráficas DOS para anatasa y rutilo dopadas a las dos concentraciones de N estudiadas. En ambos casos, tanto para anatasa como para rutilo, cuando los sistemas son dopados con este no metal los anchos de las BC se angostan. A concentraciones menores de dopante se angostan ambas bandas, BV y BC, para anatasa pero sólo lo hace la BC para el rutilo. El dopado a bajas concentraciones en ambos polimorfos aporta estados polarizados en el BG por encima del borde superior de la BV. Los desplazamientos en energía son insignificantes para ambos polimorfos.



(a)



(b)

**Figura 4.8.** Estructuras electrónicas de anatasa (a) rutilo (b). Las curvas corresponden a los sistemas puros (en negro), dopados a alta concentración de N@O (en gris) y a baja concentración de N@O (en verde).

Los Ti cercanos al N en la anatasa dopada sufren reducción ganando entre  $0.01e$  y  $0.06e$  cuando la concentración de N es alta y entre  $0.15e$  y  $0.18e$  cuando ésta es baja. En la estructura rutilo a alta concentración de N la reducción es entre  $0.04e$  y  $0.08e$  y a baja entre  $0.01e$  y  $0.05e$ . El N adquiere en todos los casos una carga aproximada de  $-1.30e$  y el O se oxida ante la presencia de N en la red siendo esta oxidación más importante en la anatasa y en particular cuando ésta es dopada a baja concentración. En este caso la pérdida es de aproximadamente  $0.09e$ . En el resto de los casos varía en promedio entre  $0.01e$  y  $0.02e$ .

Las distancias N-Ti (**Tabla 4.9**) son mayores que las O-Ti de los sistemas estequiométricos tanto para anatasa ( $2.019 \text{ \AA}$  para la distancia ecuatorial y  $2.032 \text{ \AA}$  la apical) como para rutilo ( $2.025 \text{ \AA}$  y  $2.046 \text{ \AA}$ , respectivamente). Esto se debe probablemente a la menor electronegatividad y mayor radio del N con respecto al O.

**Tabla 4.9.** Principales distancias, cargas y momentos magnéticos (mm) entre átomos cercanos al dopante para N@O a altas y bajas concentraciones. La numeración de los átomos se muestra en la **Figura 4.7.**

Anatasa				Rutilo			
Átomos $X_i-Y_j$	Dist. (Å) $X_i-Y_j$	Cargas (e) $X_i/Y_j$	mm ( $\mu_B$ ) $X_i/Y_j$	Átomos $X_i-Y_j$	Dist. (Å) $X_i-Y_j$	Cargas (e) $X_i/Y_j$	mm ( $\mu_B$ ) $X_i/Y_j$
<b>N@O_4.41%</b>				<b>N@O_8.87%</b>			
Ti1-N	2.073	2.68/-1.31	-0.03/0.54	Ti1-N	2.100	2.70/-1.28	-0.02/0.58
Ti1-O3	2.027	2.68/-1.37	-0.03/0.05	Ti1-O1	2.033	2.70/-1.37	-0.02/0.02
Ti1-O1	2.073	2.68/-1.36	-0.03/0.00	Ti1-O2	2.043	2.70/-1.36	-0.02/0.09
Ti1-O5	2.073	2.68/-1.35	-0.03/0.00	Ti1-O3	2.044	2.70/-1.35	-0.02/0.07
Ti2-O2	2.027	2.69/-1.34	0.00/0.01	Ti2-O5	2.047	2.65/-1.36	-0.07/0.09
Ti2-O3	2.027	2.69/-1.34	0.00/0.05	Ti2-O6	2.040	2.65/-1.37	-0.07/0.02
Ti2-N	2.027	2.69/-1.31	0.00/0.54	Ti2-N	2.096	2.65/-1.28	-0.07/0.58
Ti2-O4	2.073	2.69/-1.37	0.00/0.13	Ti2-O7	2.047	2.65/-1.35	-0.07/0.07
<b>N@O_0.49%</b>				<b>N@O_1.10%</b>			
Ti1-N	2.114	2.55/-1.27	0.00/0.47	Ti1-N	2.103	2.69/-1.29	0.01/-0.05
Ti1-O3	2.048	2.55/-1.28	0.00/0.03	Ti1-O1	2.068	2.69/-1.37	0.01/-0.01
Ti1-O1	2.060	2.55/-1.29	0.00/0.00	Ti1-O2	2.043	2.69/-1.35	0.01/-0.04
Ti1-O5	2.037	2.55/-1.30	0.00/0.01	Ti1-O3	2.043	2.69/-1.35	0.01/-0.02
Ti2-O2	2.049	2.56/-1.29	-0.03/0.00	Ti2-O4	2.044	2.73/-1.38	0.01/-0.02
Ti2-O3	2.052	2.56/-1.28	-0.03/0.03	Ti2-O5	2.035	2.73/-1.35	0.01/-0.01
Ti2-N	2.064	2.56/-1.27	-0.03/0.47	Ti2-N	2.085	2.73/-1.29	0.01/-0.05
Ti2-O4	2.033	2.56/-1.28	-0.03/0.04	Ti2-O6	2.080	2.73/-1.36	0.01/-0.04
Ti2-O6	2.030	2.56/-1.30	-0.03/0.00	Ti2-O7	2.040	2.73/-1.35	0.01/-0.03

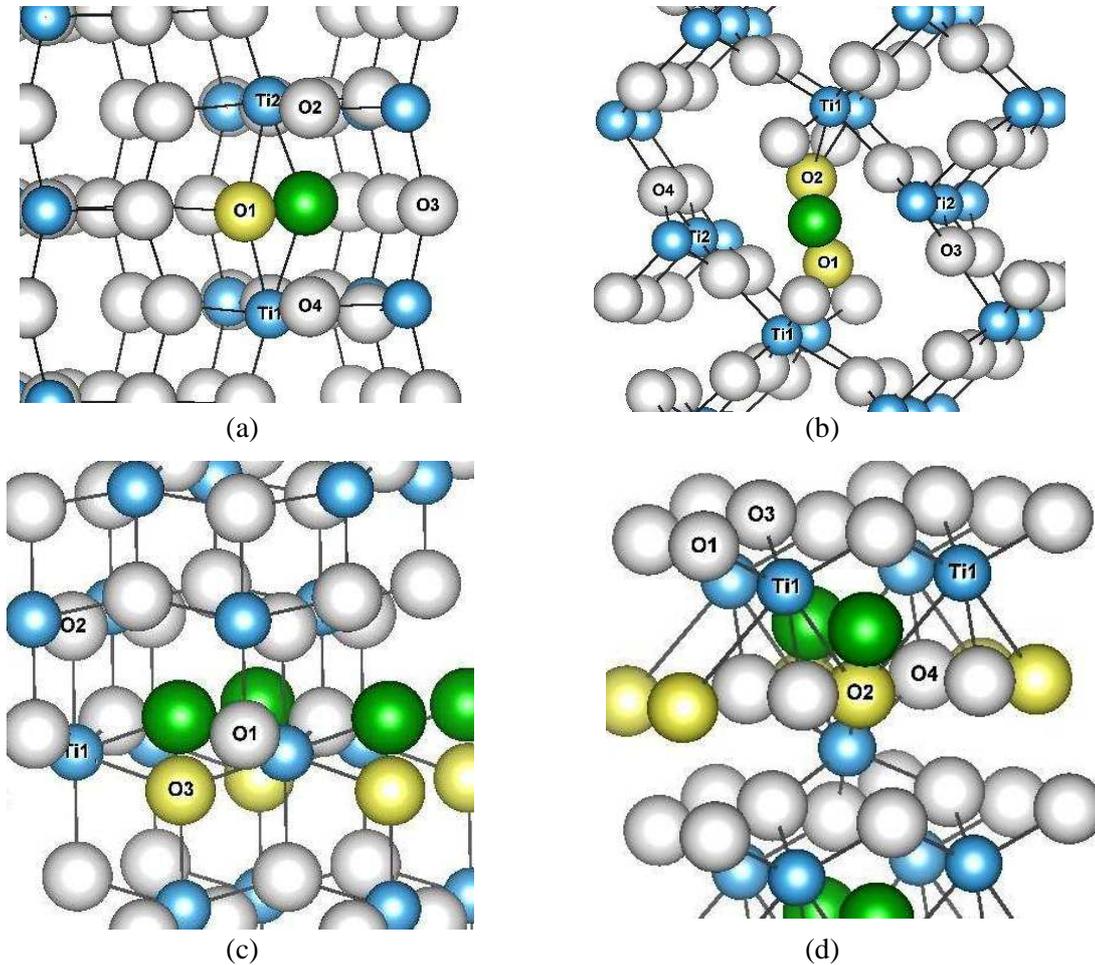
**Tabla 4.10.** Valores calculados de los momentos dipolares (apical y ecuatorial) para anatasa y rutilo N@O. Unidades expresadas en Deby.

Momento Dipolar (Db)	Anatasa		Rutilo	
	N@O_4.41%	N@O_0.49%	N@O_8.87%	N@O_1.10%
apical	39.72	39.40	39.92	40.20
equatorial	38.85	38.46	39.87	40.27

### 4.3.2 Dopado intersticial (Ni)

Las concentraciones estudiadas para el dopado intersticial con N son 4.20 % m/m y 0.48 % m/m para la anatasa y 8.06 % m/m y 1.08 % m/m para el rutilo. En ambos polimorfos y para ambas concentraciones se adicionó un átomo de N en sitio

intersticial ( $N_i$ ) en las celdas descritas anteriormente, en la misma ubicación inicial que en el caso del dopado intersticial con C.



**Figura 4.9.** Superceldas empleadas para representar bajas concentraciones de dopado: (a) ANi\_0.48%, (b) RNi\_1.08% y altas concentraciones (c) ANi\_4.20% y (d) RNi\_8.06%. La información correspondiente a la numeración de los átomos se presenta en la **Tabla 4.12**. Los O son representados con esferas blancas, los Ti con esferas celestes y el N con una esfera verde. Los oxígenos involucrados en las estructuras tipo NO y NO<sub>2</sub> se destacan en amarillo.

Los parámetros de red obtenidos aumentan en todos los casos:  $a = 3.97 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.06 \text{ \AA}$  y  $c = 10.22 \text{ \AA}$  para ANi\_4.20 %;  $a = 4.03 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.05 \text{ \AA}$  y  $c = 10.11 \text{ \AA}$  para ANi\_0.48 %;  $a = 5.03 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.17 \text{ \AA}$  y  $c = 3.22 \text{ \AA}$  para RNi\_8.06 % y  $a = 5.23 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.12 \text{ \AA}$  y  $c = 3.21 \text{ \AA}$  para RNi\_1.08 %. Cuando el rutilo es dopado de forma intersticial sufre una gran deformación debido a su alta densidad. Para alta concentración, los ángulos obtenidos son:  $\alpha = 89.78^\circ$ ;  $\beta = 89.77^\circ$  y  $\gamma = 80.62^\circ$  en lugar

de los  $90^\circ$  del rutilo sin dopar y cuando la concentración es baja  $\alpha = 90^\circ$ ;  $\beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 95.37^\circ$ .

Las energías necesarias para la formación de los sistemas dopados se calcularon de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E_{\text{for}}(\text{N}_i) = E_{\text{def}} - E_{\text{puro}} - \frac{1}{2}E_{\text{N}_2} \quad (4.5)$$

donde  $E_{\text{for}}(\text{N}_i)$  es la energía de formación obtenida al ubicar un nitrógeno en un sitio intersticial;  $E_{\text{def}}$  es la energía total de la titania con el defecto,  $E_{\text{puro}}$  es la energía total de la titania pura y  $E_{\text{N}_2}$  es la energía de una molécula de nitrógeno aislada.

Los valores obtenidos de energía de formación son exergónicos para concentraciones altas y endergónicos a bajas. Al formarse anatasa dopada con N intersticial se liberan 1.05 eV para alta concentración y son necesarios 0.68 eV para obtener concentraciones bajas. A partir del análisis de la **Tabla 4.11** y de la observación de las **Figuras 4.9 (a y c)** puede inferirse la formación de estructuras tipo  $\text{NO}^-$  donde el átomo dopante adquiera carga neta negativa a ambas concentraciones ( $-0.26e$  a alta y  $-0.07e$  a baja). En el caso del rutilo se liberan 2.59 eV cuando la concentración de N es alta y se necesitan 4.28 eV si la concentración de N es baja. Esta mayor diferencia de energía (6.87 eV frente a los 1.73 eV de la anatasa) posiblemente se deba a que cuando la concentración de nitrógeno es alta se forman sistemas NO que estabilizan en parte a la red, mientras que cuando es baja, se forman estructuras tipo  $\text{NO}_2$  (**Tabla 4.11** y **Figuras 4.9 b y d**). Es importante destacar que en ambos casos los N adquieren carga positiva.

Cuando en el cristal se encuentran átomos intersticiales de N los Ti cercanos sufren una reducción, siendo esta de mayor importancia en el rutilo a alta concentración (ganancia aproximada de  $0.41e$ ). Por su parte, los O cercanos al dopante sufren una oxidación siendo la de mayor importancia en el caso del rutilo a baja concentración (pérdida de  $0.69e$ ). El Ti<sub>2</sub>, cercano al defecto en el sistema rutilo dopado con alta concentración de N sufre un importante incremento de su momento magnético (**Tabla 4.11**).

**Tabla 4.11.** Principales distancias, cargas y momentos magnéticos (mm) entre átomos cercanos al dopante para Ni a altas y bajas concentraciones. La numeración de los átomos se muestra en la **Figura 4.9**.

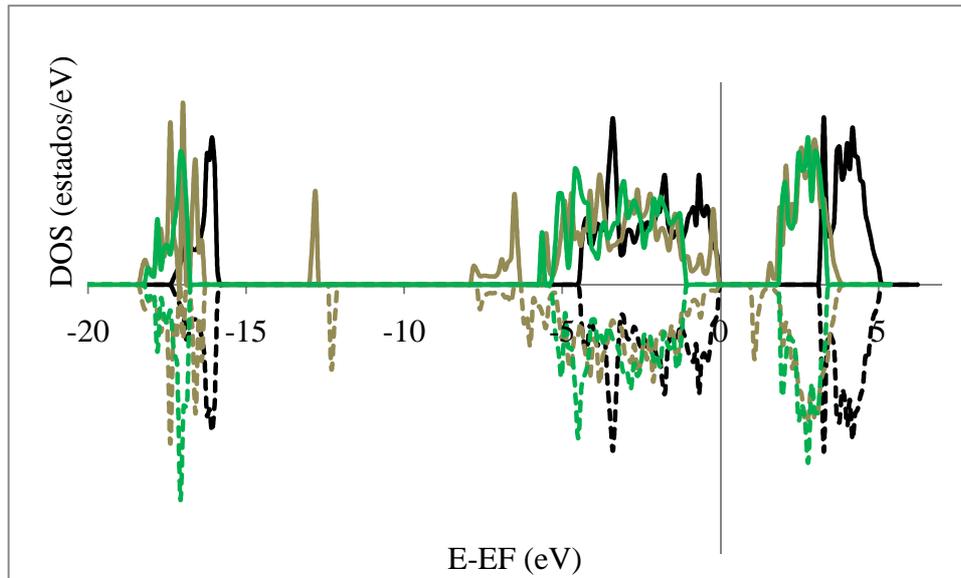
Anatasa				Rutilo			
Átomos	Dist. (Å)	Cargas (e)	mm ( $\mu_B$ )	Átomos	Dist. (Å)	Cargas (e)	mm ( $\mu_B$ )
$X_i-Y_j$	$X_i-Y_j$	$X_i/Y_j$	$X_i/Y_j$	$X_i-Y_j$	$X_i-Y_j$	$X_i/Y_j$	$X_i/Y_j$
<b>Ni_4.20%</b>				<b>Ni_8.06%</b>			
N-O1	2.848	-0.26/-1.40	0.54/0.04	N-O1	2.894	0.03/-1.44	0.02/0.48
N-O2	2.620	-0.26/-1.32	0.54/0.01	N-O2	1.233	0.03/-0.83	0.02/0.06
N-O3	1.339	-0.26/-0.96	0.54/-1.19	N-O3	2.742	0.03/-1.37	0.02/0.01
N-Ti1	2.133	-0.26/2.58	0.54/-0.13	N-Ti1	2.236	0.03/2.33	0.02/-0.80
<b>Ni_0.48%</b>				<b>Ni_1.08%</b>			
N-O1	1.302	-0.07/-0.83	-0.87/-0.33	N-O1	1.275	0.57/-0.68	-0.07/-0.04
N-O2	2.885	-0.07/1.41	-0.87/-0.02	N-O2	1.275	0.57/-0.68	-0.07/-0.04
N-O3	2.947	-0.07/-1.35	-0.87/0.00	N-O3	3.894	0.57/-1.40	-0.07/-0.03
N-O4	2.944	-0.07/-1.36	-0.87/0.00	N-O4	3.894	0.57/-1.40	-0.07/-0.03
N-Ti1	2.437	-0.07/2.72	-0.87/0.00	N-Ti1	3.152	0.57/2.71	-0.07/0.02
N-Ti2	2.276	-0.07/2.36	-0.87/0.00	N-Ti2	3.245	0.57/2.35	-0.07/1.04

El BG para la anatasa dopada con N intersticial disminuye su valor, esto es aún más pronunciado para concentraciones altas de dopado. En el caso del rutilo esto difiere ya que el dopado intersticial aumenta el valor del ancho de la banda prohibida cuando la concentración de dopante es alta. Cuando las concentraciones de N intersticial son altas en ambos polimorfos aparecen estados en el BG (**Tabla 4.12**).

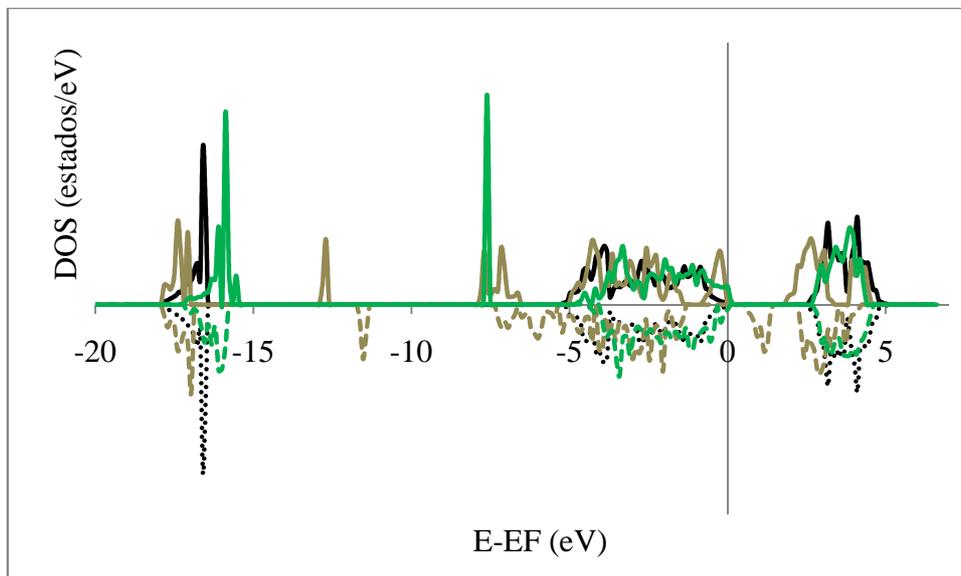
**Tabla 4.12.** Anchos de bandas de valencia (BV), bandas de conducción (BC) y banda prohibida (BG) de anatasa y rutilo dopadas Ni para altas y bajas concentraciones de N. La localización de los estados en el BG han sido medidos a partir de la base de BC (d: down - u: up).

	Anatasa		Rutilo	
	Ni_4.20%	Ni_0.48%	Ni_8.06%	Ni_1.08%
<b>BG (eV)</b>	1.70	3.02	3.31	2.65
<b>BV (eV)</b>	5.59	4.37	3.73	4.74
<b>BC (eV)</b>	2.40	1.66	2.88	1.99
<b>estados BG</b>	0.30 (d)	----	0.99 (d) - 2.35 (u)	----

El dopado intersticial en la anatasa modifica la posición de las bandas haciendo que a ambas concentraciones el sistema sea menos reductor pero que a bajas su BV tenga mayor poder oxidante.



(a)



(b)

**Figura 4.10.** Estructuras electrónicas de anatasa (a) rutilo (b). Las curvas corresponden a los sistemas puros (en negro), dopados a alta concentración de Ni (en gris) y a baja concentración de Ni (en verde).

La **Figura 4.10b** compara las densidades de estados para el rutilo a ambas concentraciones. Puede observarse que la energía necesaria para la excitación electrónica disminuye a alta concentración ya que presenta estados ocupados en el BG a partir del cual la energía necesaria para acceder a la BC es menor que en el sistema sin dopar. La grafica muestra que el dopado a bajas concentraciones no sería tan efectivo.

## 4.4 Análisis comparativo

### 4.4.1 Efecto del no metal dopante en anatasa y rutilo a bajas concentraciones

Como es sabido, en un sólido en el estado fundamental, y a 0 K, los electrones ocupan estados electrónicos según el Principio de exclusión de Pauli, hasta un determinado valor de energía conocida como Energía de Fermi (EF) quedando los estados con energía mayor a ésta desocupados. La sustitución de algunos átomos del sólido con impurezas introduce niveles localizados cuya energía cae dentro del *gap*.

Los elementos dopantes tipo *n* son aquellos que aportan exceso de electrones al sólido. Estos electrones en exceso aportan estados localizados con energía próxima al mínimo de la banda de conducción. La presencia de estas impurezas *donoras* aumenta la densidad de electrones, que son los portadores de carga mayoritarios. Análogamente, las impurezas *aceptoras*, deficitarias en electrones con respecto al material de base, generan niveles localizados de energía próxima al tope de la banda de valencia. En estos semiconductores, de tipo *p*, los portadores de carga son mayoritariamente huecos.

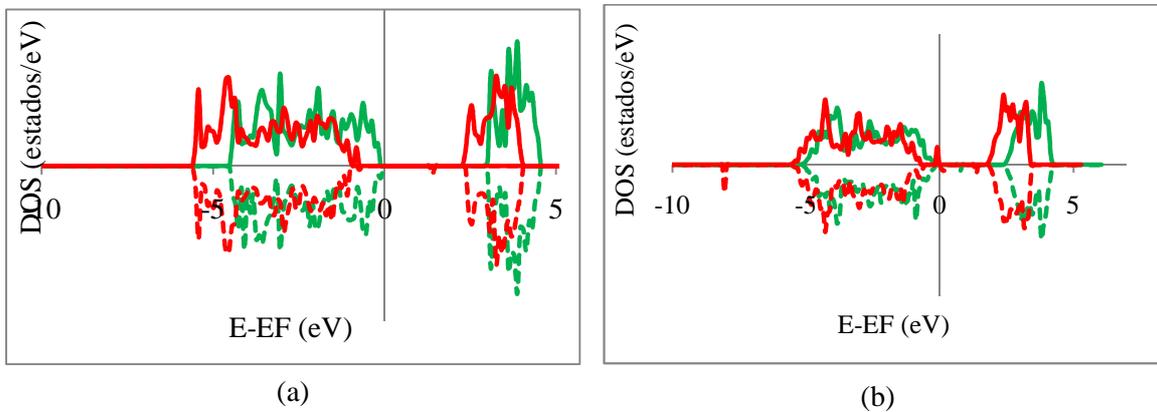
La densidad de electrones, *n*, y de huecos, *p*, en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente, están dadas por las **ecuaciones 4.6** y **4.7**, en las que  $N_C$  y  $N_V$  son las densidades de estados en las bandas de conducción y de valencia,  $E_C$  y  $E_V$  corresponden al mínimo de la BC y al máximo de la BV, respectivamente,  $k_B$  es la constante de Boltzman y T la temperatura:

$$n = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}} \quad (4.6)$$

$$p = N_V e^{\frac{E_V - E_F}{k_B T}} \quad (4.7)$$

En el caso que nos interesa analizar, cuando en la titania se sustituye un átomo de O ( $2s^2 2p^4$ ) por uno de C ( $2s^2 2p^2$ ) o de N ( $2s^2 2p^3$ ), se está dopando al sistema con una impureza tipo *p* siendo, como se advierte de sus configuraciones electrónicas, de mayor grado en el caso del C que en el del N. Por esta razón y a partir de la **ecuación 4.7** es esperable que cuando se comparan sistemas dopados con C o con N, las BV del

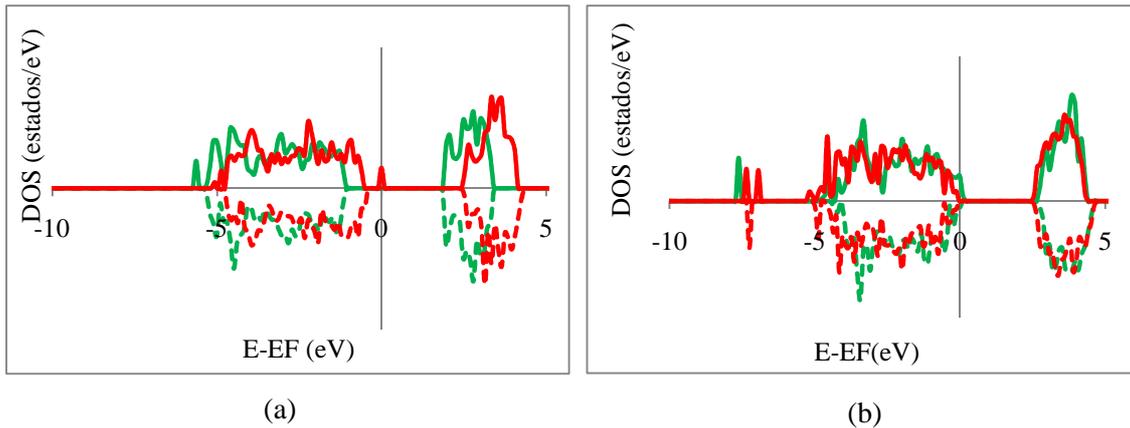
primero se encuentren a menores energías porque el mismo aporta un mayor número de cargas tipo  $p$ . Esto se corrobora en las **Figuras 4.11** donde se comparan las DOS para los sistemas dopados con C@O y N@O anatasa **(a)** y rutilo **(b)**, respectivamente.



**Figura 4.11.** Estructuras electrónicas comparativas de anatasa **(a)** rutilo **(b)**. Las curvas corresponden a los sistemas dopados C@O (en rojo) y dopados N@O (en verde), ambas a baja concentración.

Cuando los no metales C y N se incorporan al cristal en sitios intersticiales, éstos actúan incrementando el número de electrones en la red, como dopantes tipo  $n$  y de acuerdo a la **ecuación 4.6** sería esperable que las bandas del N se ubicaran a niveles de energía menores que las bandas del C. Esto es claro en la **Figura 4.12a** que muestra las curvas de DOS para anatasa dopada con C y N en sitio intersticial a baja concentración.

En el caso del rutilo dopado con C y N en sitio intersticial, también a baja concentración (**Figura 4.12b**) las bandas se encuentran casi superpuestas; presumiblemente esto puede explicarse por la formación de estructuras tipo  $\text{CO}_4$  (para  $\text{RCi}$  – **Figura 4.3b**) y  $\text{NO}_2$  (para  $\text{RNi}$  – **Figura 4.9b**)

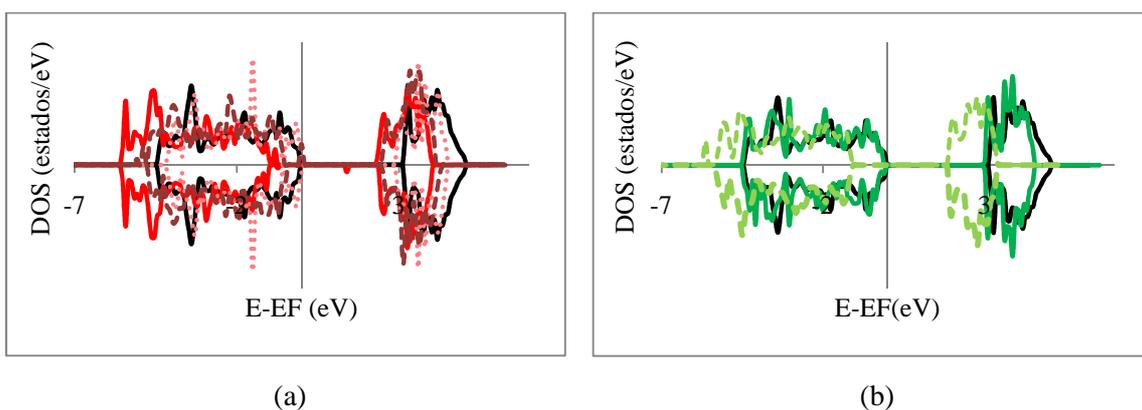


**Figura 4.12.** Estructuras electrónicas comparativas de anatasa (a) rutilo (b). Las curvas corresponden a los sistemas dopados Ci (en rojo) y dopados Ni (en verde), ambas a baja concentración.

#### 4.4.2 Efecto de la posición del dopante en anatasa y rutilo a bajas concentraciones

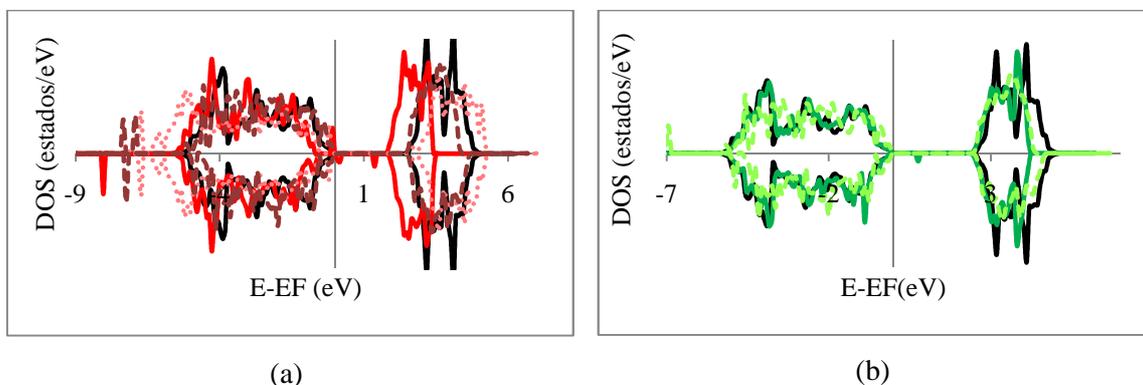
También es de interés analizar cómo la diferente ubicación de una misma impureza, modifica significativamente la estructura electrónica del sistema afectando su comportamiento como catalizador.

Las **Figuras 4.13 y 4.14** presentan las curvas DOS comparativas para los dopados sustitucionales e intersticiales con C y con N para ambos polimorfos, respectivamente.



**Figura 4.13.** Estructuras electrónicas comparativas de anatasa (a) dopada con C y (b) dopada con N. Las curvas corresponden a los sistemas puros (en negro), dopados C@O, (línea roja entera) Ci (línea roja de guiones) y C@Ti (línea roja de puntos), N@O (línea verde entera) y Ni (línea verde de guiones). Todas las curvas son para concentraciones bajas de dopante.

Los sistemas más oxidantes que los puros, son los de sustitución aniónica C@O y N@O, ya que adicionan huecos a la red siendo este efecto más pronunciado para el C lo que desplaza la BV hacia la izquierda. En cambio, el sistema Ci es levemente más reductor, ya que aporta electrones a la red; llamativamente lo es más aún, el sistema C@Ti (**Figura 4.13a**). Posiblemente esto se explique por la formación de las estructuras tipo CO<sub>2</sub> observadas en el último caso. Tanto el C como el Ti aportan 4 *e*<sup>-</sup> a la red. Considerando que el C aporta electrones de valencia que corresponden a orbitales *s* y *p* mientras que los del Ti, pertenecen a orbitales *d*, y si además se tiene en cuenta que el C posee una electronegatividad (2.5) mayor que el Ti (1.5), es factible que la naturaleza más reductora de este dopado pueda deberse a los dobles enlaces C-O evidenciados.



**Figura 4.14.** Estructuras electrónicas comparativas de rutilo (a) dopado con C y (b) dopado con N. Las curvas corresponden a los sistemas puros (en negro), dopados C@O, (línea roja entera) Ci (línea roja de guiones) y C@Ti (línea roja de puntos), N@O (línea verde entera) y Ni (línea verde de guiones). Todas las curvas son para concentraciones bajas de dopante.

Con respecto a los sistemas Ni se puede observar que en el caso del rutilo, las conclusiones son las mismas que cuando el dopante es C. En cambio, cuando se analiza la anatasa dopada con Ni, se observa un comportamiento inesperado, más oxidante, posiblemente debido a la formación de estructuras NO inestables (**Figura 4.9a**).

#### 4.5. Conclusiones del Capítulo

Del análisis de los datos obtenidos puede observarse que el dopado con C o N en sustitución de O o en sitio intersticial produce un aumento del volumen de la celda mientras que cuando el dopado es con C en sustitución de un Ti se produce por el contrario una disminución del mismo.

Si se comparan los alargamientos de los enlaces no metal-Ti se observa que a menor electronegatividad del no metal mayor longitud del enlace. Esto se relaciona con la fuerza del enlace respectivo que en orden creciente es C-Ti < N-Ti < O-Ti. Consecuente con el aumento en las distancias es la modificación en las cargas. A mayor distancia de enlace, menor diferencia de cargas entre anión y catión. Los enlaces pierden ionicidad del O-Ti al C-Ti, siendo la del enlace N-Ti intermedia. La oxidación de los O y la reducción de los Ti, disminuye la diferencia entre las cargas de aniones y cationes que a su vez disminuye la atracción electrostática provocando el aumento de las distancias de enlace observadas.

A bajas concentraciones de impureza el sitio más estable para el C es el intersticial mientras que para el N es en sustitución de O. El dopado con C en sustitución de Ti es energéticamente el más costoso.

Los sistemas dopados con C presentan magnetismo excepto el sistema C@Ti. Tanto para anatasa como para rutilo dopados con N a diferente concentración de dopado sustitucional la impureza aporta un momento magnético de  $1\mu_B$  por celda unidad.

El carbono cuando está ubicado intersticialmente en el cristal y a bajas concentraciones se relaciona con una estructura tipo tetraedro ( $CO_4$ ) con ángulos O-C-O cercanos a  $108^\circ$  en el caso de la anatasa y de  $105^\circ$  para el rutilo. Sin embargo, es importante mencionar para estos sistemas la formación de un ángulo de  $119.1^\circ$  en la anatasa y dos ángulos de  $118.5^\circ$  en el rutilo, ambos cercanos a  $120^\circ$ , como el presente en las estructuras tipo carbonato, observadas por otros grupos de investigación. En estos casos el C adquiere características catiónicas siendo su carga  $+4e$ , mientras que por el contrario cuando se ubica en sitio O adquiere carga negativa  $\sim -1.10e$  y no se evidencian estructuras internas particulares. Por su parte cuando el C dopante se ubica en sustitución de átomos de Ti la carga adquirida es  $+4e$  y se formarían estructuras internas tipo  $CO_2$  donde las longitudes de enlace C-O se ubicarían a valores correspondientes a los propios de una distancia intermedia entre las de un enlace covalente simple y uno doble. Cabe destacar que el rutilo dopado con C a baja concentración presenta una anomalía a este comportamiento, siendo el sistema de mayor inestabilidad, no presentaría estructuras internas particulares, la carga del C es  $+1.27e$  y presentaría las mayores distancias C-O.

Cuando el elemento dopante es N y se ubica intersticialmente se observan para rutilo formaciones tipo  $NO_2$  donde el N adquiere carga positiva, en la anatasa por el

contrario, se observa estructuras tipo NO donde la carga del N es negativa. Por su parte Cuando el N se ubica sustituyendo un átomo de O su estado de oxidación es negativo. Estructuras similares han sido observadas por otros investigadores tanto teórica como experimentalmente [25].

Las complicadas implicancias que presentan los no metales como dopantes explican la controversia de los resultados experimentales publicados hasta el momento. Del estudio teórico realizado queda demostrado la complejidad de los efectos propios de la naturaleza del dopante (tipo *n* o *p*), que la formación de estructuras estabilizadas particulares dentro del sólido no sólo dependen de la posición en la red de las impurezas estudiadas sino también de la concentración de las mismas y del polimorfo.

Quedan más estudios por hacer ya que intuimos por los resultados obtenidos que sería necesario explicar además cómo afectaría a las estructuras geométricas y electrónicas del sistema dopado el hecho que las impurezas se encuentren solas o cercanas a vacancias de átomos propios de la red o cercanas o alejadas a las superficies potencialmente reactivas.

#### **4.6. Referencias bibliográficas**

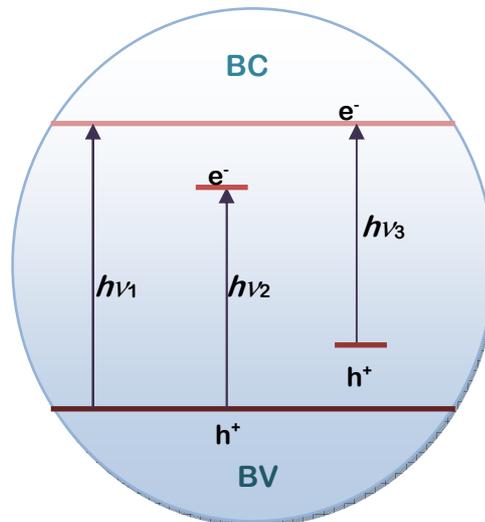
- [1] S. Sakthivel, H. Kisch, Chem. Int. Ed 42 (2003) 4908.
- [2] J. Zhang, M. Li , Z. Feng ,J. Chen, C. Li, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 927.
- [3] M. Shen, Z.Wu, H. Huang,Y. Du , Z. Zou, P. Yang, Mat. Lett. 60 (2006) 693.
- [4] E. Reyes-Garcia, Y. Sun, K. Reyes-Gil, D. Raftery, D., Solid State Nuclear Magnetic Resonance 35 (2009) 74.
- [5] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, Phys. Rev. B 70 (2004) 085116.
- [6] E. Finazzi, C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, J. Chem. Phys. 129 (2008) 154113.
- [7] O. Diwald, T. Thompson, E. Goralski, S. Walck, J. Yates, J. Phys. Chem. B108 (2004) 52.
- [8] D. Dolat, S. Mozia, B. Ohtani, A. Morawski, Chem. Eng. J. 225 (2013) 358.
- [9] X. Han, G. Shao, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 8274.
- [10] J. Ananpattarachai, P. Kajitvichyanukul, S. Seraphin, J. Hazardous Mat. 168 (2009) 253.
- [11] A. Zaleska, Recent papers on Engineering 2 (2008) 157.
- [12] R. Asahi, T. Morikawa, K. Aoki, Y. Taga, Science 293 (2001) 269.

- [13] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, *Chem. Mater.* 17 (2005) 6656.
- [14] S. Khan, M. Al-Shahry, W. Ingler Jr., *Science* 297 (2002) 2243.
- [15] E. Barborini, A. Conti, I. Kholmanov, P. Miseri, C. Cepek, O. Sakho, R. Macovez M. Sancrotti, *Adv. Mater* 17 (2005) 1842.
- [16] Y. Choi, T. Umebayashi, M. Yoshikawa, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 1837.
- [17] Z. Zhao, Q. Liu, *J. Phys. D Appl. Phys.* 41 (2008) 025105.
- [18] Y. Park, W. Kim, H. Park, T. Tachikawa, T. Majima, W. Choi, *Appl. Catal. B: Env.* 91 (2009) 355.
- [19] K. Yang, Y. Dai, B. Huang, M. Whangobo, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 2624.
- [20] H. Gao, C. Ding, D. Dai, *J. Molecular Structure Theochem* 944 (2010) 156.
- [21] A. A. Minnekhanov, D. M. Deygen, E. A. Konstantinova, A. S. Vorontsov, P. K. Kashkarov, *Nanoscale Research Lett.* 7 (2012) 333.
- [22] K. Palanivelu, J. Im, Y. Lee, *Carbon Science* 3 (2007) 214.
- [23] H. Kamisaka, T. Adachi, K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 084704.
- [24] W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou, *Appl. Catal. B: Env.* 69 (2007) 138.
- [25] C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M Paganini, E. Giamello, *Chem. Phys.* 339 (2007) 44.

**5.1. Introducción**

El dióxido de titanio ha sido dopado con diferentes metales tales como Ag, Fe, Os, Y, La, Pt, Cr y V en diferentes concentraciones, con distintos protocolos y a partir de diversas vías sintéticas. Se ha señalado que los metales Pt, V, Fe y Cr inhiben en parte la transformación anatasa-rutilo con la temperatura y que aumentan el rango de absorción de radiación electromagnética extendiéndolo hasta longitudes de onda correspondientes al espectro visible. Otros metales como Ag, Rb, Y y La no mejorarían la absorción de energía en el espectro visible [1].

Es sabido que a diferencia del dopado con no metales, en general los metales aportan estados cercanos a la banda de conducción como se esquematiza en la **Figura 5.1**.



**Figura 5.1.** Mecanismo de la fotocatalisis de  $\text{TiO}_2$ ;  $h\nu_1$ : anatasa pura;  $h\nu_2$ : anatasa dopada con metales. Es frecuente que los metales dopantes aporten estados sin ocupar cercanos a la BC;  $h\nu_3$ : anatasa dopada con no metales.

Sin embargo en la bibliografía, los resultados experimentales reportados de titania dopada con metales, han sido obtenidos en materiales con diferente estructura tridimensional, del tipo nanométricos, tubulares o laminares, donde las diferentes

relaciones *bulk*-superficie juegan un rol importante y no sería clara la modificación aportada por el átomo dopante en el interior del óxido.

En particular, los estudios con metales nobles como Ag, Au y Pt se han realizado en general con dichos metales depositados sobre las superficies de la titania. Existen a nuestro conocimiento pocos estudios donde éstos sean estudiados como dopantes dentro de la estructura cristalina. Refuerza nuestra motivación en el estudio del Pt como dopante aislado, el trabajo experimental del grupo de Kim Soonhyun [2]. En dicho estudio reportan importantes mejoras notables en la fotoactividad de la titania dopada con ión Pt y destacan la no inactivación del catalizador tras el uso repetitivo.

Por otro lado existen trabajos experimentales [3] que indicarían que la titania dopada con V muestra actividad en el espectro visible de radiación electromagnética, mientras otras investigaciones en laboratorio concluyen que el dopado con V reduciría la recombinación de portadores de carga [4] además de preservar la fase anatasa post calcinación a 400 °C y promover el crecimiento de las partículas mejorando el área superficial expuesta [5]. Dichas características serían compatibles con una prometedora modificación del óxido en cuanto a sus propiedades fotocatalíticas pero aún los mecanismos implicados en los procesos no son claros. Por otra parte existen estudios que reportan que el sistema dopado con V presenta propiedades magnéticas lo cual implicaría la apertura del desarrollo de materiales útiles en electrónica particularmente en espintrónica.

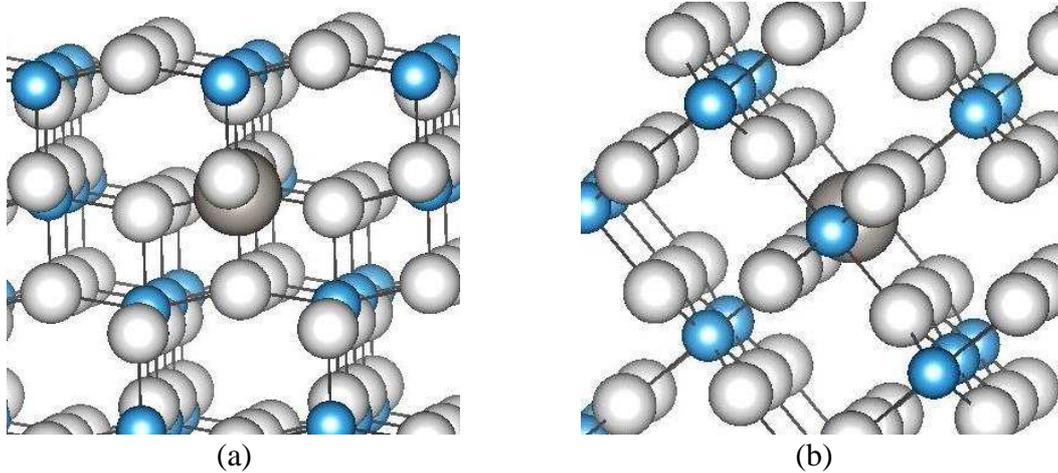
Nuestro estudio en este Capítulo tiene como objetivo aportar resultados teóricos que clarifiquen acerca de las modificaciones electrónicas y estructurales, tanto en anatasa como en rutilo *bulk*, cuando los metales V o Pt sustituyen átomos de Ti, o cuando el V se ubica intersticialmente en el cristal. El análisis se realiza a dos concentraciones diferentes para evaluar el efecto de la dilución o concentración de los defectos.

## **5.2 Dopado con Pt**

### **5.2.1 Dopado con Pt en sitio Ti (Pt@Ti)**

Para representar el dopado de la titania con Pt se sustituyó un átomo de Ti por uno de Pt obteniéndose una concentración expresada en porcentaje en masa de 41.79 % m/m para la celda (1 × 1 × 1) (1 en 4 Ti) y de 6.45 % m/m para la supercelda

( $3 \times 3 \times 1$ ) (1 en 36 O) en el caso de anatasa (**Figura 5.2a**). Las concentraciones obtenidas para el rutilo (**Figura 5.2b**) son de 63.55 % m/m para la celda ( $1 \times 1 \times 1$ ) (1 en 2 Ti) y de 13.68 % m/m para la supercelda ( $2 \times 2 \times 2$ ) (1 en 16 O). Los valores altos de concentración en % m/m se deben al alto peso atómico del Pt en comparación al del Ti.



**Figura 5.2.** Superceldas empleadas para representar bajas concentraciones de dopado. (a) APt@Ti\_6.45% y (b) RPt@Ti\_13.68%. Los O son representados con esferas blancas, los Ti con esferas celestes y el Pt con una esfera gris.

La **Tabla 5.1** resume los resultados obtenidos de la optimización de los cuatro sistemas estudiados. Para facilitar el análisis de los valores obtenidos se agregaron los resultados correspondientes a los sistemas puros.

El sistema rutilo dopado a baja concentraciones sufre una deformación de su estructura tetraédrica regular disminuyendo el valor del parámetro  $b$  en  $0.03 \text{ \AA}$  con respecto al valor de  $a$ . En la anatasa el dopado a bajas concentraciones (APt@Ti\_6.45%) disminuye el valor del volumen de la celda debido a una mayor atracción de los átomos en las direcciones  $[100]$  y  $[010]$ . Para la estructura rutilo en cambio, esta reducción del volumen de la celda ocurre para concentraciones de dopado altas (RPt@Ti\_63.55%). Esta reducción del volumen de celda resulta llamativa considerando que el radio atómico del Pt (139 pm) es mayor al del Ti (135 pm).

Cuando el óxido es dopado con Pt los Ti cercanos sufren reducción de entre  $0.01e$  y  $0.03e$  aproximadamente. Los átomos de Pt adquieren carga positiva menor que cuando el metal dopante es V (**Tabla 5.3**). Los O próximos al defecto se encuentran en

el óxido dopado, más oxidados que en la titania pura, siendo esta característica más significativa para los O ecuatoriales a altas concentraciones.

**Tabla 5.1.** Valores obtenidos de la optimización de los parámetros de celda  $a$  y  $c$  (Å), las distancias apicales ( $d_{ap}$ ) y ecuatoriales ( $d_{eq}$ ) entre Pt y O (Å), las cargas ( $q$ ) de los átomos cercanos al defecto expresados en electrones ( $e$ ) y el volumen  $V$  de la celda (Å<sup>3</sup>)

Sistema	$a$	$c$	$d_{ap}$	$d_{eq}$	$q_{Ti}$	$q_{Pt}$	$q_{O_{ap}}$	$q_{O_{eq}}$	$V$
A pura	3.96	9.76	2.03	2.02	2.75	----	-1.37	-1.37	154.7
APt@Ti_41.79%	3.98	9.84	2.05	2.04	2.73	1.73	-1.21	-1.02	155.7
APt@Ti_6.45%	3.95	9.69	2.04	2.02	2.74	1.81	-1.21	-1.21	150.9
R puro	4.73	3.10	2.05	2.03	2.73	----	-1.37	-1.37	69.36
RPt@Ti_63.55%	4.67	3.16	2.02	2.03	2.72	1.81	-1.21	-1.05	68.82
RPt@Ti_13.68%	4.95	3.15	2.11	2.08	2.70	1.68	-1.18	-1.18	76.66

Las correspondientes energías de formación para las diferentes concentraciones de Pt consideradas se calcularon de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E_{for}(Pt@Ti) = E_{def} - E_{puro} - E_{Pt} + E_{Ti} \quad (5.1)$$

donde  $E_{for}(Pt@Ti)$  es la energía de formación obtenida al sustituir un titanio por un platino;  $E_{def}$  es la energía total de la titania con el defecto,  $E_{puro}$  es la energía total de la titania pura,  $E_{Pt}$  y  $E_{Ti}$  son las energías del Pt y del Ti aislados respectivamente.

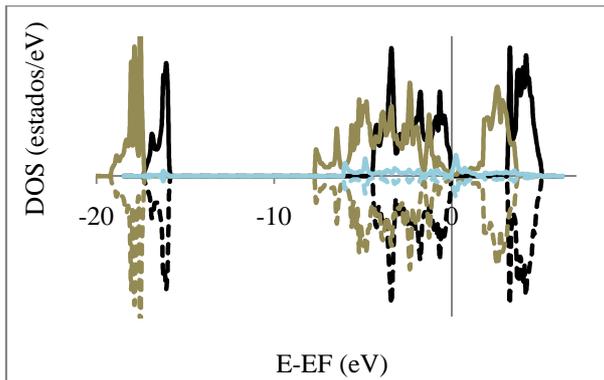
Los valores de energías de formación de los sistemas aumentan al disminuir la concentración del dopante. Para anatasa obtener una concentración de 41.79 % m/m tiene un costo de 1.83 eV mientras que si la concentración es 6.45 % m/m el costo se eleva a 2.34 eV. En el rutilo sucede lo mismo siendo los valores de 1.27 eV y 4.35 eV para 63.55 % y 13.68 % respectivamente

Del estudio de las curvas de densidad de estados (**Figura 5.3**) puede mencionarse en primer lugar, que todos los sistemas dopados con Pt son no magnéticos. En ambos polimorfos para dopado a altas concentraciones (**Figura 5.3a y c**) el BG sufre una importante reducción mientras que las BV y BC se ensanchan significativamente. El desplazamiento de las bandas a energías menores observado para concentraciones

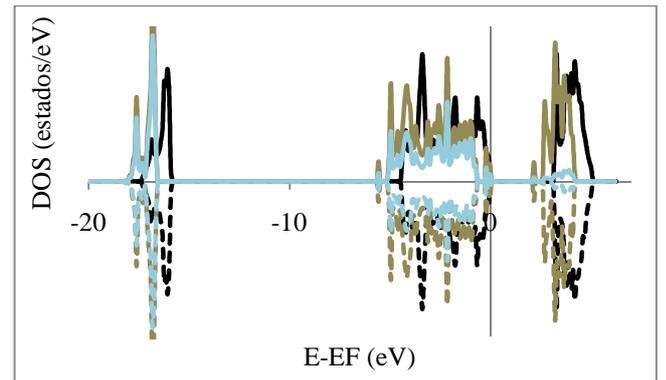
bajas también se evidencia con concentraciones elevadas siendo de magnitud mucho más importante para la BC en ambos polimorfos. En el caso de la anatasa a baja concentración de impureza (**Figura 5.3b**), el BG se ensancha levemente al igual que la BV. La BC por el contrario, sufre una reducción (ver **Tabla 5.2**). Se observa también un desplazamiento de ambas bandas a valores inferiores de energías y un desplazamiento del nivel de Fermi. El dopado introduce tres estados fuertemente localizados pertenecientes a los orbitales  $5d$  del Pt y  $2p$  del O, dos de los cuales son atravesados por el nivel de Fermi. Para el rutilo dopado a bajas concentraciones de Pt, el BG se reduce al igual que las BV y BC (**Figura 5.3d**). Aparece un estado en el gap producto de la hibridación de orbitales  $5d$  del Pt y  $2p$  del O.

**Tabla 5.2.** Anchos de bandas medidos en eV. Los estados en el gap fueron medidos a partir de la base de la BC.

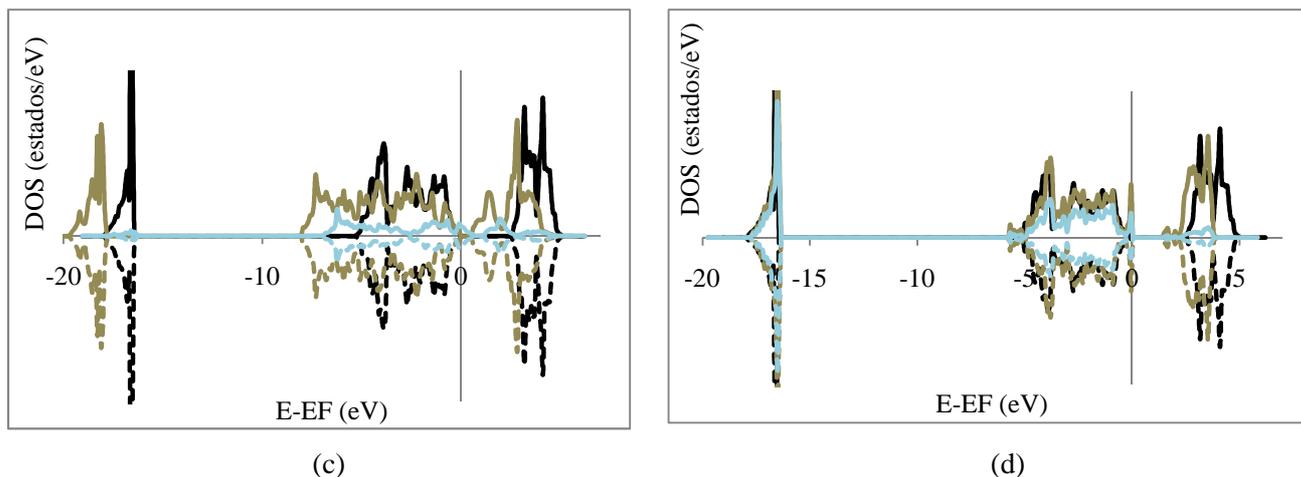
	APt@Ti_41.79%	RPt@Ti_63.55%
<b>BG (eV)</b>	0.17	0.45
<b>BV (eV)</b>	7.74	8.11
<b>BC (eV)</b>	3.77	4.46
<b>estados BG</b>	Sin estados	Sin estados
	APt@Ti_6.45%	RPt@Ti_13.68%
<b>BG (eV)</b>	3.34	2.22
<b>BV (eV)</b>	4.57	5.03
<b>BC (eV)</b>	1.76	1.79
<b>estados BG</b>	0.44-2.64-2.81	0.51



(a)



(b)



**Figura 5.3.** Estructuras electrónicas de anatasa a altas (a) y bajas (b) concentraciones de Pt, y de rutilo a altas (c) y bajas (d) concentraciones de Pt. Las curvas corresponden a los sistemas puros (en negro), dopados (en gris) y a las LDOS del Pt (en celeste).

### 5.3 Dopado con V

#### 5.3.1 Dopado con V (V@Ti)

Los sistemas estudiados con V en sustitución de Ti tienen concentraciones de 15.79 % m/m y 1.77 % m/m para anatasa, y 38.90 % m/m y 3.98 % m/m para rutilo a altas y bajas concentraciones de dopado, respectivamente. Para los sistemas con concentraciones altas se utilizaron, para ambos polimorfos, celdas ( $1 \times 1 \times 1$ ) y para estudiar las concentraciones bajas se emplearon superceldas ( $3 \times 3 \times 1$ ) para la anatasa y ( $2 \times 2 \times 2$ ) para el rutilo.

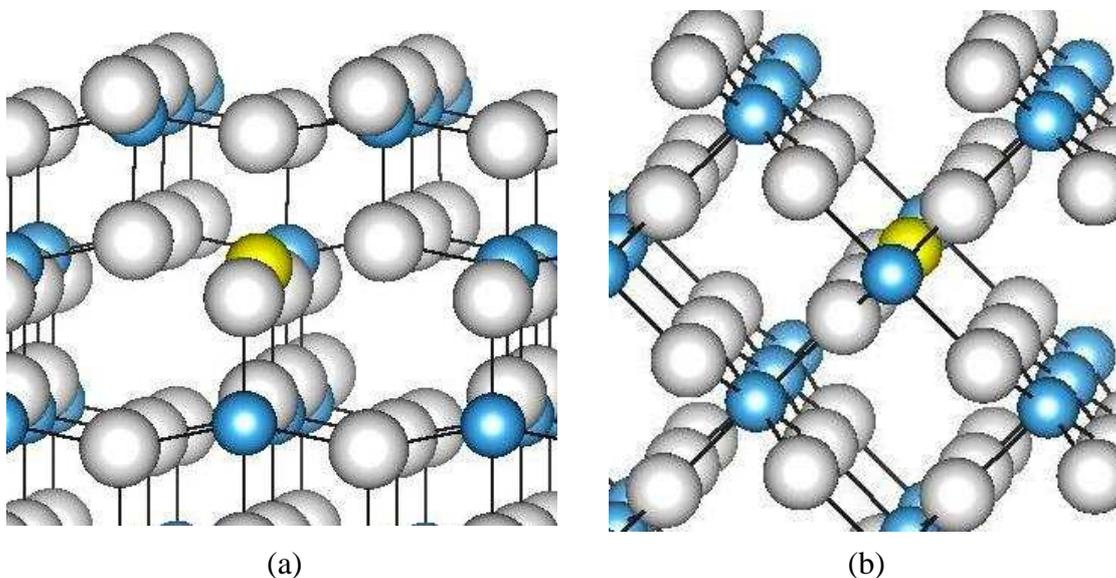
La **Tabla 5.3** resume los resultados obtenidos de la optimización de los cuatro sistemas estudiados.

En todos los casos a excepción del rutilo dopado a baja concentración el dopado con V disminuye el tamaño de la celda ya que el V (122 pm) es un átomo más pequeño que el Ti. Sin embargo, cuando el rutilo es dopado a baja concentración se observa una ligera deformación de la estructura tetragonal siendo la distancia  $b \neq a$ ,  $b = 4.91 \text{ \AA}$  y los ángulos rectos de la estructura tetraédrica perfecta se deforman siendo sus valores  $\alpha = \beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 90.15^\circ$  respectivamente. Esta distorsión geométrica se refleja en el mayor costo energético necesario para la obtención de este sistema en particular.

**Tabla 5.3.** Valores obtenidos de la optimización de los parámetros de celda  $a$  y  $c$  (Å), las distancias apicales ( $d_{ap}$ ) y ecuatoriales ( $d_{eq}$ ) entre V y O (Å), las cargas ( $q$ ) de los átomos cercanos al defecto expresados en electrones ( $e$ ) y el volumen  $V$  de la celda (Å<sup>3</sup>).

Sistema	$a$	$c$	$d_{ap}$	$d_{eq}$	$q_{Ti}$	$q_V$	$q_{O_{ap}}$	$q_{O_{eq}}$	$V$
AV@Ti_15.79%	3.92	9.69	1.93	1.98	2.75	1.31	-1.32	-1.22	148.57
AV@Ti_1.77%	3.95	9.69	2.12	2.03	2.75	1.22	-1.31	-1.37	150.86
RV@Ti_38.90%	4.64	3.03	1.94	1.95	2.71	1.36	-1.32	-1.22	65.16
RV@Ti_3.98%	4.93	3.17	2.11	2.13	2.71	1.21	-1.33	-1.34	76.66

Las cargas de los V (**Tabla 5.3**) en todos los casos es menos positiva que cuando el metal es un Pt (**Tabla 5.1**) ya que el V tiene una energía de ionización mayor que el Pt. En el rutilo los Ti se encuentran más reducidos cuando el óxido es dopado con V mientras que esto no se observa en la anatasa. Los O en general frente al átomo dopante sufren oxidación la cual es de mayor importancia para los O ecuatoriales de los sistemas altamente dopados.



**Figura 5.4.** Superceldas empleadas para representar bajas concentraciones de dopado. (a) AV@Ti\_1.77% y (b) RV@Ti\_3.98%. Los O son representados con esferas blancas, los Ti con esferas celestes y el V con una esfera amarilla.

La energía de formación de los sistemas descritos ha sido calculada mediante la siguiente ecuación:

$$E_{\text{for}}(\text{V@Ti}) = E_{\text{def}} - E_{\text{puro}} - E_{\text{V}} + E_{\text{Ti}} \quad (5.2)$$

donde  $E_{\text{for}}(\text{V@Ti})$  es la energía de formación obtenida al sustituir un titanio por un vanadio;  $E_{\text{def}}$  es la energía total de la titania con el defecto,  $E_{\text{puro}}$  es la energía total de la titania pura,  $E_{\text{V}}$  y  $E_{\text{Ti}}$  son las energías del V y del Ti aislados, respectivamente.

Como en el caso del Pt, los valores de energías de formación de los sistemas aumentan al disminuir la concentración del dopante. Para anatasa obtener una concentración de 15.79 % m/m tiene un costo de -3.91 eV mientras que si la concentración es 1.77 % m/m el costo se eleva a 3.32 eV. En el rutilo sucede lo mismo siendo los valores de -3.92 eV y 5.34 eV para 38.90 % y 3.98 % respectivamente.

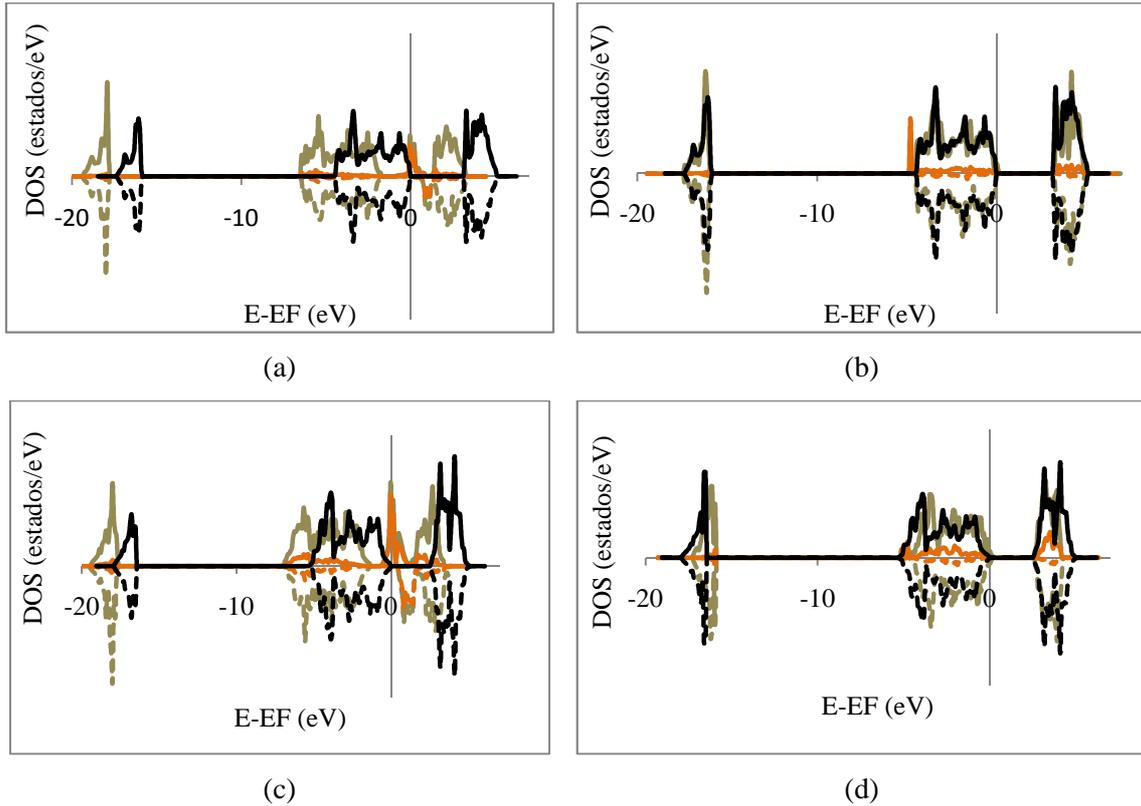
De los sistemas estudiados se observa que dopar en bajas concentraciones es energéticamente más costoso posiblemente debido a que cuando la concentración de impurezas es baja, la distorsión geométrica y electrónica es mayor.

**Tabla: 5.4.** Anchos de bandas medidos en eV. Los estados en el gap fueron medidos a partir de la base de la BC.

	AV@Ti_15.79%	RV@Ti_38.90%
<b>BG (eV)</b>	2.99	1.87
<b>BV (eV)</b>	4.90	5.71
<b>BC (eV)</b>	2.24	3.41
<b>estados BG</b>	0.97	0.99
	AV@Ti_1.77%	RV@Ti_3.98%
<b>BG (eV)</b>	3.16	2.39
<b>BV (eV)</b>	4.65	2.86
<b>BC (eV)</b>	1.84	1.88
<b>estados BG</b>	Sin estados	Sin estados

El momento magnético por celda es de  $1 \mu_{\text{B}}$  excepto para el rutilo dopado a bajas concentraciones que se eleva a  $1.96 \mu_{\text{B}}$ . Esto se observa en el desbalance entre las densidades *up* y *down* de las curvas

Cuando un átomo de V ( $3p^6 3d^4 4s^1$ ) se incorpora al cristal como sustituyente de un átomo de Ti, actúa incrementando el número de electrones en la red, es decir, como dopante tipo  $n$ . De acuerdo a la **ecuación 4.6** presentada en el **Capítulo IV** sería esperable entonces que las bandas del sistema dopado se ubicaran a niveles menores de energía que las bandas del sistema puro. Esto es claro cuando la concentración de átomos de V en la red es alta tanto para la anatasa como para el rutilo (**Figuras 5.5 a y c**).



**Figura 5.5.** Estructuras electrónicas de anatasa a altas (a) y bajas (b) concentraciones de V, y de rutilo a altas (c) y bajas (d) concentraciones de V. Las curvas corresponden a los sistemas puros (en negro), dopados (en gris) y a las LDOS del V (en naranja). Las LDOS del V a bajas concentraciones fueron multiplicada por un factor 10 para su mejor visualización.

### 5.3.2 Dopado con V intersticial ( $V_i$ )

Para el estudio del efecto de una impureza de V intersticial en la titania se utilizaron las mismas celdas de  $(1 \times 1 \times 1)$ ,  $(3 \times 3 \times 1)$  y  $(2 \times 2 \times 2)$  que las empleadas en los apartados anteriores. Las concentraciones obtenidas para anatasa fueron 13.64 % m/m y 1.74 % m/m y para rutilo 18.33 % m/m y 3.83 % m/m, respectivamente.

Los resultados obtenidos de la optimización de los cuatro sistemas estudiados se

resumen en la **Tabla 5.7**. El dopado intersticial distorsiona la geometría tetragonal propia de la titanía; esto se evidencia en algunos casos en la diferencia de magnitud entre los parámetros a y b o en los valores del ángulo  $\gamma$  (formado por el plano xy y el eje z).

La energía de formación de los sistemas descritos ha sido calculada mediante la siguiente ecuación:

$$E_{\text{for}}(\text{Vi}) = E_{\text{def}} - E_{\text{puro}} - E_{\text{V}} \quad (5.3)$$

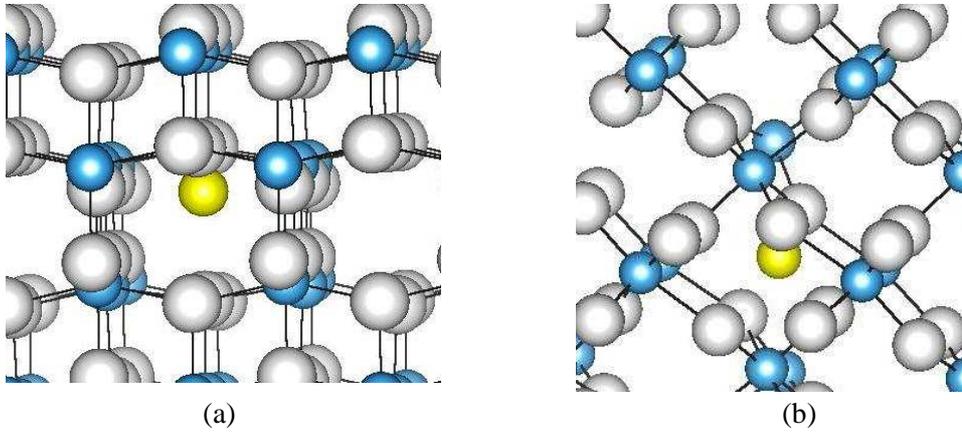
donde  $E_{\text{for}}(\text{Vi})$  es la energía de formación obtenida al ubicar un vanadio en un sitio intersticial;  $E_{\text{def}}$  es la energía total de la titanía con el defecto,  $E_{\text{puro}}$  es la energía total de la titanía pura y  $E_{\text{V}}$  es la energía del V aislado. Los valores obtenidos son -4.43 eV y -1.89 eV para anatasa y -4.53 eV y -0.98 eV para rutilo a altas y bajas concentraciones, respectivamente.

Con respecto a las cargas puede mencionarse que el V adquiere carga positiva considerablemente menor al Ti que reemplaza. En promedio, los Ti cercanos a la impureza también se encuentran reducidos, siendo este comportamiento más marcado en el sistema RVi\_18.33%. A su vez, los oxígenos también se reducen. Es de destacar el alto valor del momento magnético de la celda de los sistemas dopados a bajas concentraciones ( $5.0 \mu_{\text{B}}$ ), situación que se evidencia en las curvas de densidades de estados (**Figura 5.7**)

**Tabla 5.7.** Valores obtenidos de la optimización de los parámetros de celda a y c (Å), las distancias apicales ( $d_{\text{ap}}$ ) y ecuatoriales ( $d_{\text{eq}}$ ) entre V y O (Å), las cargas (q) de los átomos cercanos al defecto expresados en electrones (e), el volumen (V) de la celda (Å<sup>3</sup>) y el momento magnético (mm) del vanadio en  $\mu_{\text{B}}$ .

Sistema	a	b	c	$d_{\text{ap}}$	$d_{\text{eq}}$	V	qTi	qV	qO	mmV
AVi_13.64%	4.04	4.11	9.41	2.08	2.05	156.28	2.30	0.71	-1.53	-0.59
AVi_1.74%	4.02	4.03	9.99	2.07	2.05	162.00	2.72	0.63	-1.47	2.95
RVi_18.33%	4.36	4.36	3.69	2.11	1.85	68.64	1.74	0.96	-1.53	-1.59
RVi_3.83%	4.97	4.87	3.17	2.28	2.24	76.66	2.35	1.38	-1.40	1.21

El momento magnético por celda, tanto para anatasa como para rutilo dopados con V intersticial en concentraciones bajas es de un valor de  $5 \mu_B$ . Este valor elevado hace de este metal un candidato interesante como dopante para la generación de materiales spintrónicos.

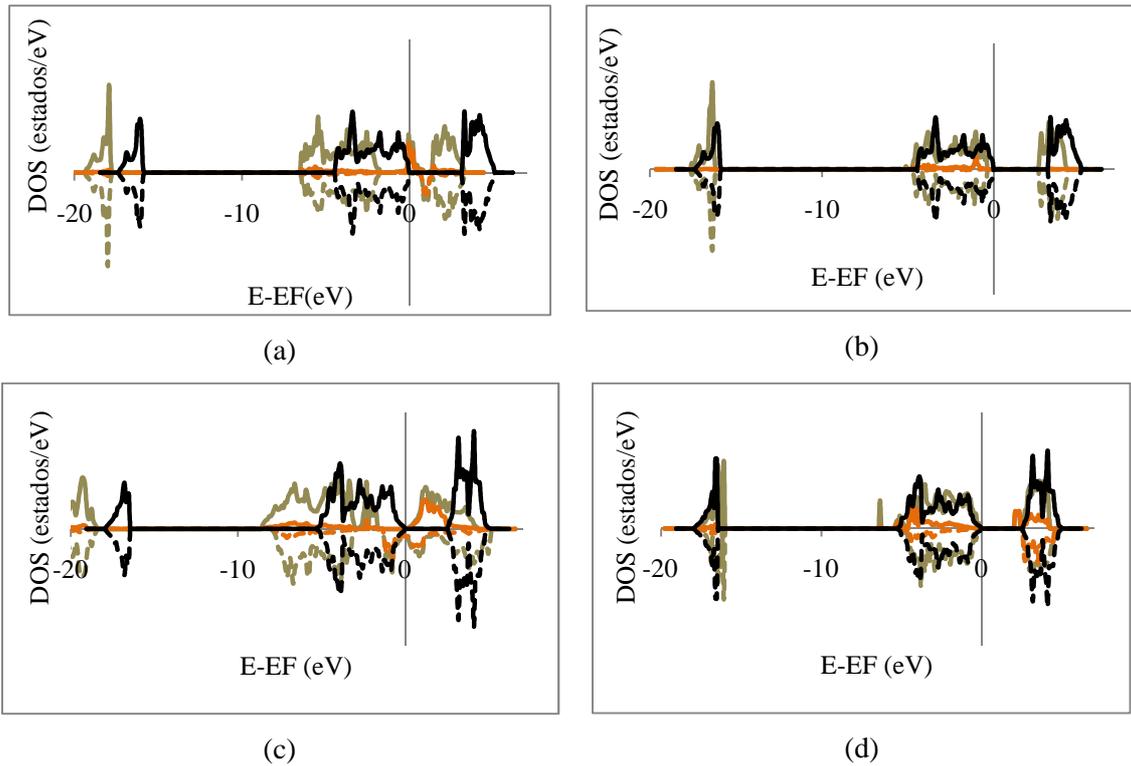


**Figura 5.6.** Superceldas empleadas para representar bajas concentraciones de dopado. (a) AV@Ti\_1.77% y (b) RV@Ti\_3.98%. Los O son representados con esferas blancas, los Ti con esferas celestes y el V con una esfera amarilla.

**Tabla: 5.8.** Anchos de bandas medidos en eV. Los estados en el gap fueron medidos a partir de la base de la BC.

	AVi_13.64%	RVi_18.33%
<b>BG (eV)</b>	-----	1.72
<b>BV (eV)</b>	-----	5.73
<b>BC (eV)</b>	-----	6.68
<b>estados BG</b>	-----	0.69 (u)
	AVi_1.74%	RVi_3.98%
<b>BG (eV)</b>	3.11	2.63
<b>BV (eV)</b>	4.50	5.02
<b>BC (eV)</b>	1.73	2.19
<b>estados BG</b>	Sin estados	0.35 (u)

El sistema anatasa dopado con altas concentraciones de V presenta un comportamiento conductor.



**Figura 5.7.** Estructuras electrónicas de anatasa a altas (a) y bajas (b) concentraciones de V, y de rutilo a altas (c) y bajas (d) concentraciones de V. Las curvas corresponden a los sistemas puros (en negro), dopados (en gris) y a las LDOS del V (multiplicada por un factor 10 para su mejor visualización, en naranja).

## 5.4 Análisis comparativo

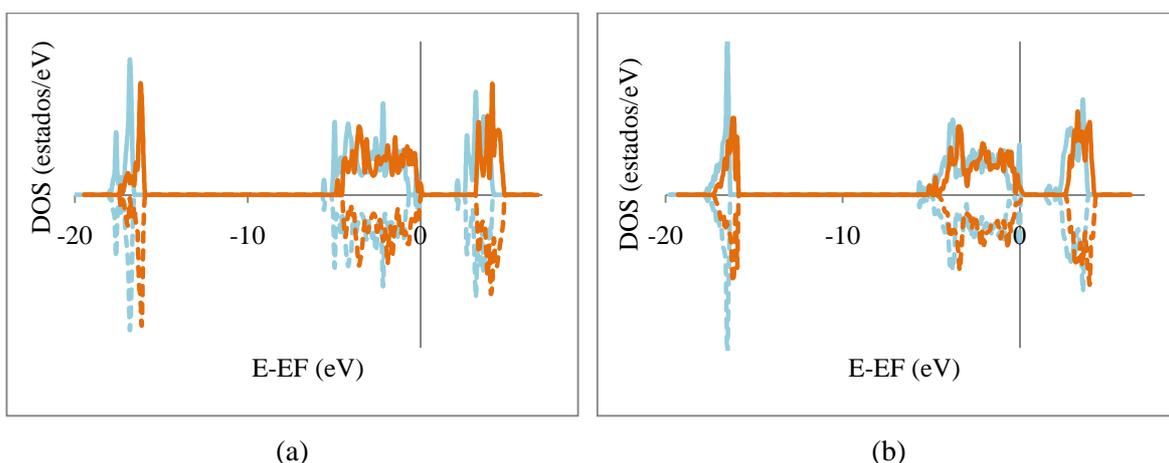
### 5.4.1 Efecto del metal dopante (@Ti) en anatasa y rutilo a bajas concentraciones

Ambos metales estudiados en este Capítulo presentan mayor número de electrones de valencia que el Ti al cual sustituyen. En el **Capítulo II**, ha sido expuesto, que las configuraciones electrónicas analizadas con las que se han efectuado los cálculos son  $(3d^3 4s^1)$  para el Ti,  $(3d^4 4s^1)$  para el V y  $(5d^9 6s^1)$  para el Pt. Estas estructuras electrónicas representan 4 electrones externos para el Ti, 5 para el V y 10 para el Pt respectivamente.

De acuerdo al análisis efectuado en el **Capítulo 4, Sección 4.4.1** y de acuerdo a la **ecuación 4.6** al aportar mayor número de electrones a la red el Pt sería esperable que las bandas del mismo se encuentren a valores de energías menores que las del V.

La **Figura 5.8** compara las DOS de los sistemas APt@Ti\_6.45% y AV@Ti\_1.77% (a) y RPt@Ti\_13.68% con RV@Ti\_3.98% (b) obedeciendo a esta observación.

Existen, sin embargo, algunas diferencias marcadas entre los dos metales que hacen que este efecto sea menos pronunciado que el esperable para las configuraciones electrónicas de las capas de valencia. El Pt, a saber presenta un comportamiento del tipo de un metal noble ya que su electronegatividad es mayor que la esperable, su potencial de ionización (9.03 eV) mayor que el del V (6.81 eV) y su estado de oxidación más estable es menor (+2) que el más estable del V (+3). Estas características sugieren que la cantidad de electrones aportados a la red no es la que cabría esperarse de un metal de gran tamaño (Pt, período 6 y V, período 4). Se considera que las características del Pt mencionadas podrían ser las responsables de que el desplazamiento comparativo de las bandas no sea importante.



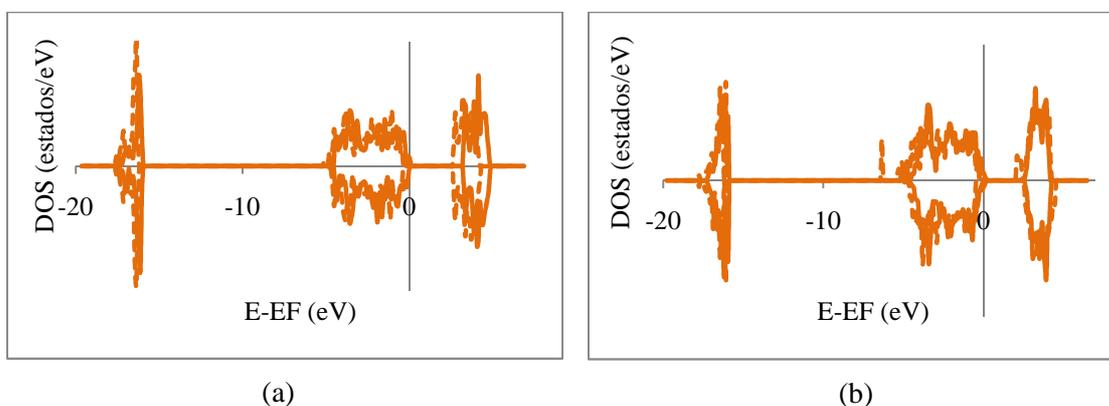
**Figuras 5.8** comparación de las DOS para los sistemas dopados con Pt@Ti (turquesa) y V@Ti (naranja) para anatasa (a) y rutilo (b), respectivamente.

#### 5.4.2 Efecto de la posición del dopante en anatasa y rutilo a bajas concentraciones

El dopado con V es de tipo *n* tanto para el caso sustitucional como para el intersticial. La cantidad de electrones aportados al cristal sin embargo es mayor cuando los metales se ubican en intersticios lo que provoca que las bandas sufran un desplazamiento a energías menores.

Este análisis no pudo realizarse con el Pt por su incapacidad de incorporarse a la red en un intersticio por su amplio radio atómico.

La **Figura 5.9** presenta las DOS comparativas para los dopados sustitucionales e intersticiales con V para ambos polimorfos.



**Figuras 5.9** comparación de las DOS para los sistemas dopados con V@Ti (línea entera) y Vi (línea discontinua para anatasa (a) y rutilo (b), respectivamente).

## 5.5 Conclusiones del Capítulo

Cuando el metal dopante es Pt, y a pesar de su gran radio atómico, se observa en la anatasa dopada a bajas concentraciones (APt@Ti\_6.45%) una disminución del valor del volumen de la celda debido a una mayor atracción de los átomos en las direcciones [100] y [010]. Para la estructura rutilo en cambio, esta reducción del volumen de la celda ocurre para concentraciones de dopado altas (RPt@Ti\_63.55%). En todos los casos a excepción del rutilo dopado a baja concentración el dopado con V disminuye el tamaño de la celda. Sin embargo, cuando el rutilo es dopado tanto con Pt como con V a bajas concentraciones se observa deformación de la estructura tetragonal. El dopado intersticial con V distorsiona la geometría tetragonal propia de la titania; esto se evidencia las diferentes magnitudes entre los parámetros a y b o en los valores del ángulo  $\gamma$  que adoptan los sistemas luego de la relajación. El Pt por su parte por su gran tamaño, no puede ocupar intersticios de la red de titania en ninguno de los polimorfos y concentraciones estudiados.

Los sistemas dopados sustitucionalmente con metales a bajas concentraciones son más costosos que a concentraciones elevadas, posiblemente porque en los primeros las respectivas simetrías sufren mayor distorsión. Dopar a bajas concentraciones de

metal es menos costoso para el Pt que para el V. El dopado con V intersticial es siempre exergónico.

Puede mencionarse que todos los sistemas dopados con Pt son no magnéticos, mientras que si el metal dopante es V sustitucional, el momento magnético por celda es de  $1 \mu_B$  excepto para el rutilo dopado a bajas concentraciones que se eleva a  $1.96 \mu_B$ . Es importante destacar el momento magnético por celda, para ambos polimorfos dopados con V intersticial en concentraciones bajas, que tiene un valor de  $5 \mu_B$ . Este valor elevado hace de este metal un candidato interesante como dopante para la generación de materiales espintrónicos. El desplazamiento de las bandas a energías menores cuando la impureza es el Pt observado para concentraciones bajas también se evidencia con concentraciones elevadas siendo de magnitud mucho más importante para las BC en ambos polimorfos. En el caso del V sustitucional, esto sólo se observa con concentraciones bajas de metal dopante. La cantidad de electrones aportados al cristal por el V (dopante tipo  $n$ ) es mayor cuando los metales se ubican en intersticios lo que provoca que las bandas sufran un desplazamiento a energías menores.

Al analizar comparativamente las DOS de los sistemas dopados sustitucionalmente se evidencian comportamientos que podrían considerarse atípicos a los esperados por la cantidad de electrones de valencia y tamaños atómicos respectivos pero concordantes con la naturaleza de metal noble que tiene el Pt y no el V.

## 5.6 Referencias bibliográficas

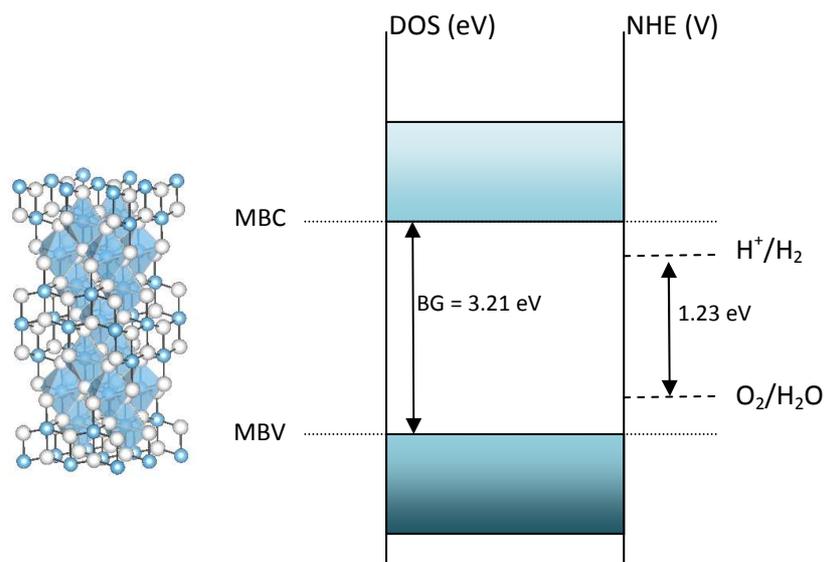
- [1] J. Choi, H. Park, M. Hoffmann, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 783.
- [2] K. Soonhyun, S-J Hwang, W. Choi, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 24260.
- [3] S. Klosek, D. Raftery, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 2815.
- [4] S. Chang, W. Liu, App. Catal. B Env. 101 (2011) 333.
- [5] J.C-S Wu, C.-H Chen, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 163 (2004) 509.

#### **6.1 Introducción**

Para mejorar la actividad fotoelectroquímica de la titania, por ejemplo en la producción de hidrógeno a través de la disociación del agua, sería deseable que los bordes de las bandas de valencia y de conducción se aproximen a los potenciales redox adecuados. El potencial de reducción se mide desde la base de la banda de conducción (MBC) mientras que el de oxidación se mide a partir del máximo de la banda de valencia (MBV).

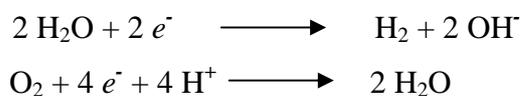
El principio de diseño del fotocatalizador debe considerar que cuanto más cerca del nivel de vacío se encuentre MBC, más fuerte será el poder reductor y que cuanto menor sea la energía del MBV, mayor será el poder oxidante. Por ejemplo, para que sea posible la producción espontánea de  $H_2$  a partir de la reducción del  $H^+$  producto de la disociación del  $H_2O$ , los bordes de las bandas deberían incluir a los niveles de potencial redox del  $H_2O$  como se ilustra en la **Figura 6.1**.

En los últimos años, se han hecho grandes esfuerzos para modificar la estructura de bandas del  $TiO_2$ . La finalidad de la amplia variedad de estudios realizados con dopantes, apuntaba en general a cambiar la absorción de la radiación de la titania hacia energías ubicadas dentro del espectro de la luz visible. La finalidad era mejorar la capacidad fotocatalítica ya que la radiación UV (adecuada para activar a la titania pura) sólo representa aproximadamente un 5 % de la radiación solar total. Se realizaron estudios dopando la titania con diferentes aniones y cationes para modificar este rango. Sin embargo, estudios experimentales más recientes mostraron que el monodopado con aniones o con cationes no ha alcanzado la eficiencia esperada. La hipótesis aceptada es que las bandas parcialmente ocupadas, producto de las impurezas adicionadas, actuarían como centros de recombinación (los electrones de los estados parcialmente ocupados de las impurezas aniquilarían los huecos generados por la radiación absorbida) o como centros de reducción de la movilidad de los transportadores de carga (los estados de las impurezas aceptoras captarían electrones producto de la excitación en estados por debajo de la banda de conducción inmovilizándolos).

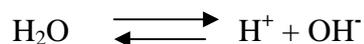


**Figura 6.1.** Posición de los extremos de las bandas de  $\text{TiO}_2$  relativos a los potenciales standard a  $\text{pH} = 0$  referenciados al electrodo normal de hidrógeno (NHE). Esquema adaptado de referencia [1].

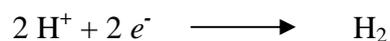
Las ecuaciones de reducción y de oxidación del  $\text{H}_2\text{O}$  se muestran a continuación:



El potencial de reducción del agua tiene un valor de  $-0.83 \text{ eV}$  y el de oxidación de  $-1.23 \text{ eV}$ . Por otra parte es sabido que el agua sufre un proceso de autoionización:



que, aunque presenta una constante de equilibrio baja, ( $K = 10^{-14}$ ) puede desplazarse por el Principio de Le Chatelier hacia la generación de  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) si el hidrogenión se reduce a  $\text{H}_2$ . El potencial de reducción del protón (o hidrogenión) es de  $0.00 \text{ eV}$ :



Se plantea entonces la hipótesis que el codopado utilizando parejas donante - receptor, metal (M) - no metal (NM), pasivaría los huecos en los niveles aceptores de las impurezas manteniendo el carácter semiconductor del sistema.

En los últimos años se han realizado una serie de estudios con sistemas codopados, primero experimentales [2] y más recientemente teóricos [3], buscando la pareja óptima de dopantes que cumpla la condición mencionada anteriormente. La mayoría de los trabajos publicados se basan en la elección de los no metales N o C con diferentes metales de transición.

Por ejemplo, se ha observado experimentalmente que la impregnación de Pt en nanocristales mesoporosos de titania dopada con N mejora considerablemente la producción fotocatalítica de  $H_2$  [4]. Además polvos de  $TiO_2$  que fueron también dopados con átomos de N y Pt mostraron una excelente actividad fotocatalítica para la degradación de óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) bajo irradiación con luz visible [5].

Por otra parte, estudios en materiales basados en titania dopada con C modificados con Pt, han mostrado una actividad seis veces mayor que sin el agregado de Pt en la degradación de tolueno en aire [6]. Este elevado aumento de la actividad podría ser atribuido al aumento de activación por luz visible y la mejora en los procesos de movilidad y separación de transportadores de cargas. Por otro lado nanotubos de  $TiO_2$  anatasa dopados con Pt-C mostraron mejoras en las propiedades catalíticas para la oxidación de metanol [7].

El conocimiento actual del tema motiva el intento de aportar resultados propios a la ingeniería de estructuras de bandas. Para ello se realizaron estudios de codopado del tipo n-p en los que se investigan las propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de la titania en su estructura anatasa codopada con Pt - C, Pt - N y V - C.

La elección del metal Pt se fundamenta en que algunos metales nobles son usualmente depositados sobre  $TiO_2$  como co-catalizadores. Pocos estudios existen sobre Pt como ión dopante dentro del cristal. Sin embargo se ha demostrado que el ión Pt como metal dopante exhibe características únicas para la degradación de dicloroacetato y 4-clorofenol [8]. La elección del V se fundamenta en resultados de trabajos previos de codopado V-N que reportan una amplia mejora de la reactividad química del sistema [9-12].

Al presente no existen aún suficientes trabajos donde se investiguen las propiedades de sistemas codopados como los que se han seleccionado estudiar en esta

tesis. A continuación se presentan los resultados obtenidos para los sistemas arriba mencionados.

## 6.2 Codopados M/NM

Las nomenclaturas utilizadas en este capítulo para identificar los dopados sustitucionales e intersticiales para los diferentes metales (M) y no metales (NM) considerados son las siguientes: Pt/C@O (Pt en sitio Ti y C en sitio O), Pt/C@Ti (Pt en sitio Ti y C en sitio Ti) y Pt/Ci (Pt en sitio Ti y C en sitio intersticial). Se estudiaron además los sistemas V/C@O (V en sitio Ti y C en sitio O) y Pt/N@O (Pt en sitio Ti y N en sitio O).

A partir de las estructuras optimizadas de los sistemas estudiados, se procedió al análisis de las distancias interatómicas, de las cargas de Bader ( $q$ ), de los momentos magnéticos ( $\mu$ ) y de las correspondientes curvas de densidad de estados (**Figura 6.2**). Los principales valores obtenidos se resumen en la **Tabla 6.1**.

Las correspondientes energías de formación de los sistemas codopados se calcularon de la siguiente manera:

- para sistemas codopados sustitucionales Pt/C (Pt/C@O, Pt/C@Ti), Pt/N (Pt/N@O) y V/C (V/C@O):

$$E_{\text{for}} = E_{\text{dopado}} - E_{\text{puro}} - n_{\text{NM}}E_{\text{NM}} - n_{\text{M}}E_{\text{M}} + n_{\text{Ti}}E_{\text{Ti}} + n_{\text{X}}E_{\text{X}} \quad (6.1)$$

- para sistemas codopados intersticiales Pt/C (Pt/C<sub>i</sub>):

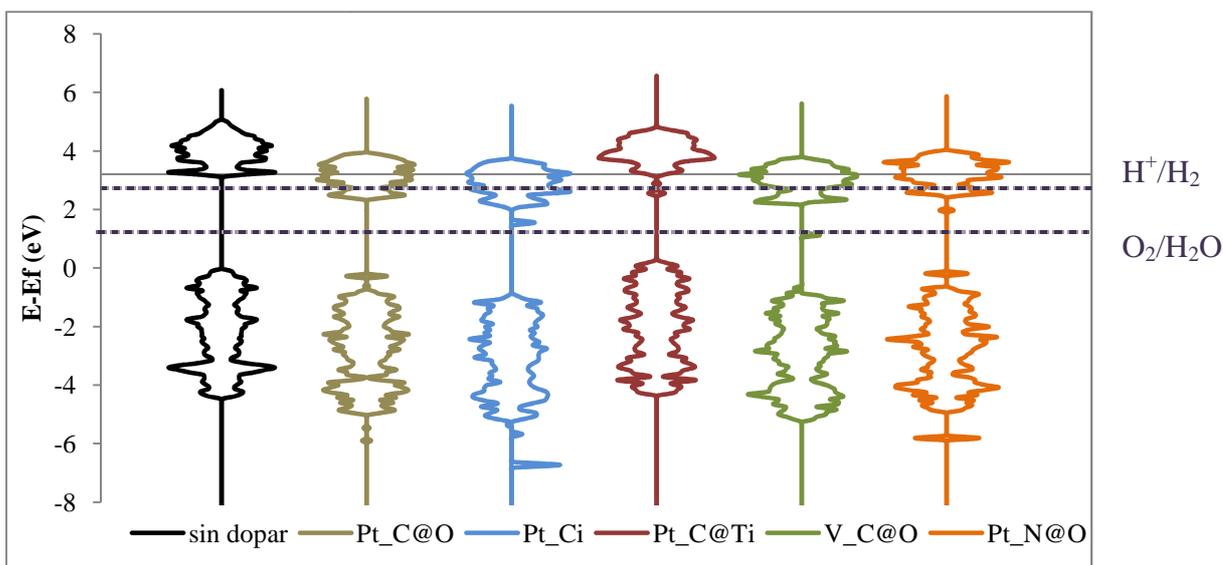
$$E_{\text{for}} = E_{\text{dopado}} - E_{\text{puro}} - n_{\text{C}}E_{\text{C}} - n_{\text{Pt}}E_{\text{Pt}} + n_{\text{Ti}}E_{\text{Ti}} \quad (6.2)$$

donde  $E_{\text{dopado}}$  y  $E_{\text{puro}}$  son las energías totales de las superceldas con y sin dopantes, respectivamente,  $n_{\text{M}}$  es el número de átomos de metal (Pt, V),  $E_{\text{M}}$  es la energía de un átomo aislado de metal ( $E_{\text{Pt}}$ ,  $E_{\text{V}}$ ),  $n_{\text{NM}}$  es el número de átomos de no metal (C, N),  $E_{\text{NM}}$  es la energía de un átomo aislado de no metal ( $E_{\text{C}}$ ,  $E_{\text{N}}$ ),  $n_{\text{Ti}}$  es el número de átomos de titanio sustituidos por Pt o V,  $E_{\text{Ti}}$  se refiere a la energía de un átomo aislado de Ti,  $n_{\text{X}}$  es el número de oxígenos o titanios sustituidos y  $E_{\text{X}}$  se refiere a la energía total del oxígeno obtenida a partir de la energía de oxígeno molecular ( $1/2 E_{\text{O}_2}$ ) o a la energía de un átomo aislado de Ti. Todos los valores de energía corresponden a los sistemas optimizados.

**Tabla 6.1.** Información de las principales características de la estructura electrónica, valores de cargas de Bader de los dopantes ( $q$ ), distancia metal (M) – no metal (NM) y valores de los momentos magnéticos de los átomos dopantes ( $\mu$ ). La posición de los estados de defecto en el BG está medida a partir del MBC.  $\Delta E_V$  y  $\Delta E_C$  son las diferencias de los valores de los MBV y MBC de las bandas de los codopados con respecto a los valores de la anatasa pura.

	<b>pura</b>	<b>Pt/C@O</b>	<b>Pt/Ci</b>	<b>Pt/C@Ti</b>	<b>V/C@O</b>	<b>Pt/N@O</b>
a (Å)	3.96	4.00	4.01	3.99	3.99	4.00
b (Å)	3.96	4.00	4.03	4.02	4.00	4.01
c (Å)	9.76	9.95	10.02	9.95	9.97	9.96
$E_{for}$ (eV)	-----	2.58	-1.33	3.27	-3.52	1.25
BG (eV)	3.21	3.20	3.04	<i>3.03#</i>	3.11	3.20
BV (eV)	4.53	4.41	4.61	4.66	4.49	4.41
BC (eV)	2.06	1.64	1.78	1.73	1.64	1.64
$\Delta BG$ (eV)	-----	0.01	0.17	<i>0.18#</i>	0.10	0.01
$\Delta E_V$ (eV)	-----	-0.70	-0.87	<i>0.28#</i>	-0.76	-0.61
$\Delta E_C$ (eV)	-----	-0.79	-1.12	<i>-0.02#</i>	-0.95	-0.71
Estados en el BG	-----	0.4-2.7-3.0	0.5	0.65-0.3	1.1-2.9	0.5-2.7
qPt ( $e$ )	-----	1.76	1.76	1.74	-----	1.76
qV ( $e$ )	-----	-----	-----	-----	2.45	-----
qC ( $e$ )	-----	-1.09	1.63	<b>4.00</b>	-1.31	-----
qN ( $e$ )	-----	-----	-----	-----	-----	-1.29
dM-NM (Å)	-----	6.09	3.01	4.86	6.02	6.05
$\mu_{Pt}$ ( $\mu_B$ )	-----	-----	0.01	-----	-----	-----
$\mu_V$ ( $\mu_B$ )	-----	-----	-----	-----	0.81	-----
$\mu_C$ ( $\mu_B$ )	-----	-----	-----	-----	0.28	-----
$\mu_N$ ( $\mu_B$ )	-----	-----	-----	-----	-----	0.55

# Valores óptimos para la reacción redox del  $H_2O$  para producir  $H_2$  y  $O_2$  se resaltan en cursiva.

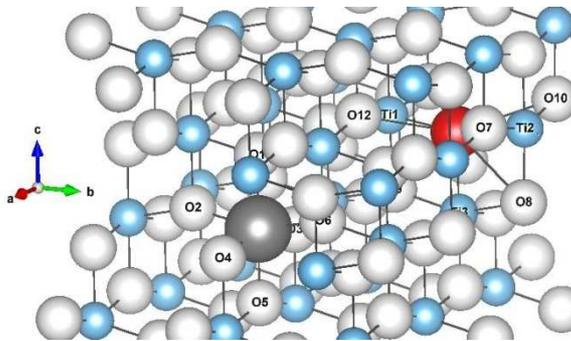


**Figura 6.2.** Curvas de densidades de estados (DOS) de los diferentes casos estudiados de anatasa codopada. Se presenta la DOS de la anatasa pura para facilitar su comparación.

### 6.2.1 Pt/C@O

Para estudiar la anatasa codopada con Pt y C en sustitución de O (**Pt/C@O**) se realizaron cálculos a bajas concentraciones que corresponden a 6.46 % m/m de Pt y 0.40 % m/m de C. En la **Figura 6.3** se presenta la correspondiente celda cuyos parámetros de celda optimizados aumentaron en las tres direcciones consecuencia del codopado y en comparación a la anatasa pura, como se observa en la **Tabla 6.1**.

La energía necesaria para la formación del sistema codopado se calculó de acuerdo a la **ecuación 6.1** donde NM corresponde al C, M corresponde al Pt y x corresponde al O. El valor obtenido es de 2.58 eV. En lo que respecta a las propiedades magnéticas, el sistema es no magnético.



**Figura 6.3.** Supercelda empleada para representar el sistema codopado **Pt/C@O**. Los O son representados con esferas blancas, los Ti con esferas celestes, el C con una esfera roja y el Pt con una esfera gris. La información correspondiente a la numeración de los átomos se presenta en la **Tabla 6.2**.

Del análisis de la estructura electrónica del sistema **Pt/C@O** (**Figura 6.2**) se deduce una reducción de los anchos de las bandas de valencia y de conducción (**Tabla 6.1**). La reducción del ancho del BG es de sólo 0.01 eV pero el codopado aporta en el BG tres estados de impureza simétricos (up-down) fuertemente localizados y ocupados correspondientes a la hibridación entre los orbitales *5d* del Pt, *2p* del O y *3d* del Ti, ubicados a 0.43 eV, 2.68 eV y 3.03 eV medidos respecto al MBC. Se observan a 0.43 eV y 0.87 eV por debajo de la BV estos estados ocupados y simétricos correspondientes a los mismos orbitales. Al comparar las densidades de estados

electrónicos de los sistemas puro y codopado se observa que las impurezas desplazan las BV y BC hacia valores menores de energía.

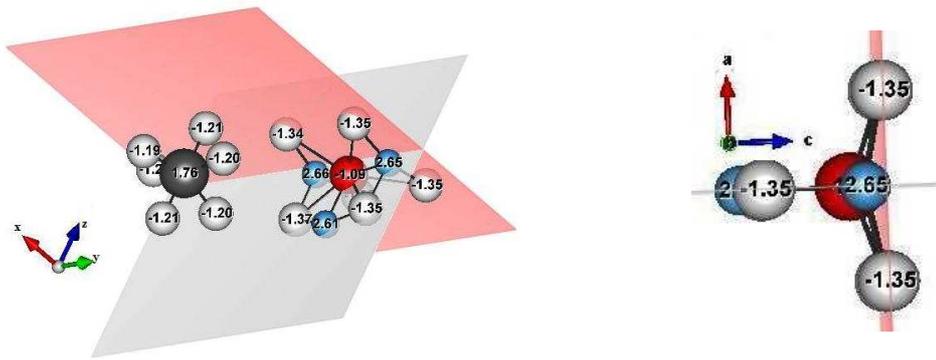
Con respecto a las cargas, los Ti enlazados a los átomos de C se reducen ganando aproximadamente  $0.10e$ . Los O enlazados al Pt sufren una oxidación mayor perdiendo en promedio  $0.17e$ ; ésta oxidación es menor para los O que más se acercan al Pt (**Tabla 6.2**).

**Tabla 6.2.** Distancias interatómicas y cargas para los átomos más representativos del Pt/C@O.

Átomos $X_i-Y_j$	Dist. (Å) $X_i-Y_j$	Cargas ( $e$ ) $X_i/Y_j$
Pt-O04	2.052	1.76/-1.19
Pt-O03	2.051	1.76/-1.20
Pt-O01/05	2.055	1.76/-1.21
Pt-O02/06	2.056	1.76/-1.20
C-O10	2.876	-1.09/-1.35
C-O07	2.868	-1.09/-1.35
C-O08	2.690	-1.09/-1.36
C-O09	2.685	-1.09/-1.37
C-O12	2.866	-1.09/-1.34
C-O11	2.877	-1.09/-1.35
C-Ti02	2.114	-1.09/2.65
C-Ti01	2.114	-1.087/2.66
C-Ti3	2.242	-1.087/2.61

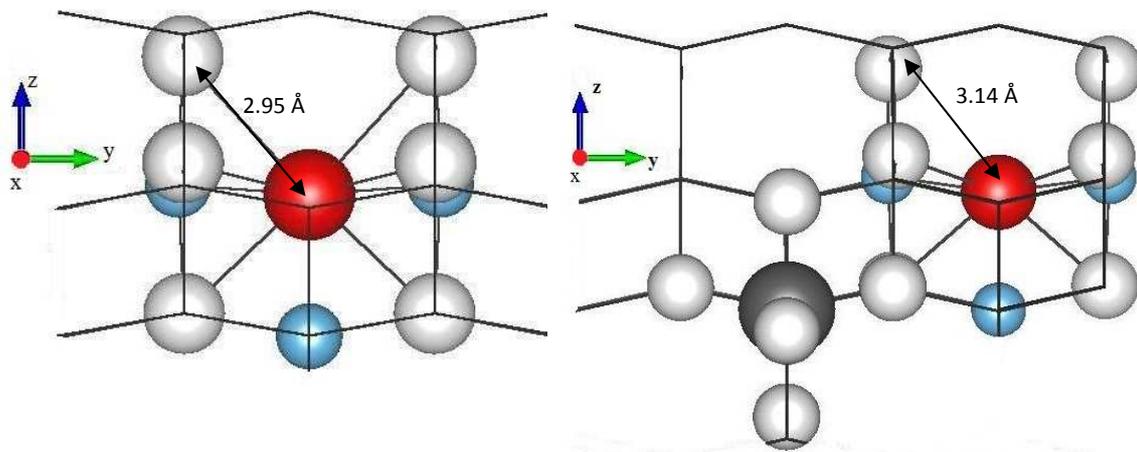
La característica más llamativa para este codopado es la formación de compuestos de coordinación entre el Ti, el C y el O dentro del cristal. Esto se observa tanto para altas (42.14 % m/m Pt y 2.59 % m/m C) como para bajas concentraciones de dopado. Se forma una estructura en dos planos casi ortogonales (**Figura 6.4**) en los cuales por un lado se enlazan 3Ti y dos de los O con el C central en un plano y por otro lado, se unen 4 O radiales al C en el plano perpendicular al primero formando entre sí ángulos que varían entre  $85^\circ$  y  $88^\circ$ . Estos 4 O están elevados aproximadamente unos  $27^\circ$  con respecto al plano  $xy$  que contiene al C (**Figura 6.4 b**).

Cuando la anatasa es codopada con Pt y C la distancia del C a los O del plano superior (**Figura 6.5**) es  $3.15 \text{ \AA}$ . Cuando el sistema es monodopado con C (ver **Sección 4.2.1. Capítulo IV**) esa distancia es  $2.95 \text{ \AA}$ . Esto hace suponer que el Pt ejercería fuerzas electroestáticas a distancia que justificarían ese aumento en las distancias de enlace.



**Figura 6.4.** Dos vistas parciales diferentes de la geometría parcial del modelo para el Pt/C@O. Las correspondientes cargas de Bader están indicadas en las esferas. Los planos están coloreados como guía para la vista.

Cuando la concentración de dopantes n y p es alta se forma entonces una línea de defectos que podría suponerse como una línea de fractura y a su vez de alta reactividad del material.



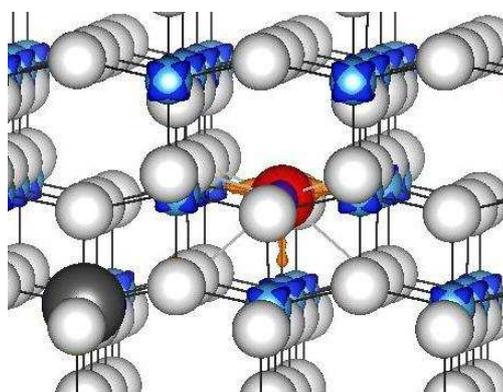
**Figura 6.5.** Geometrías parciales de los modelos para el monodopado con C y el codopado Pt/C@O. Formación de compuestos de coordinación dentro del cristal entre átomos de Ti, el C y algunos O.

Esta misma observación puede hacerse cuando los sistemas son dopados con Pt-N o V-C, descartando que el efecto pudiera deberse a la química particular del C o al gran tamaño de las nubes electrónicas del Pt. El trabajo de Zongyan y su grupo [9] hacen referencia a que las impurezas se encapsulan en estructuras estables como resultado de una fuerte interacción en el caso del N-V. Mencionan que dichas

estructuras tienen tendencia a formar agregados debido a las fuertes interacciones atómicas.

Este efecto que se ha observado cuando el C se encuentra en sitio Ti o cuando el no metal estudiado (C o N) se ubica en sustitución de O; no está relacionado con la distancia metal - no metal ya que no ha sido observado cuando el C se encuentra ubicado intersticialmente siendo que en esa estructura la distancia metal, resulta ser la menor según la ubicación analizada en nuestros cálculos.

Con el objetivo de completar la visualización del efecto de codopado sobre la geometría local interna observada se realizaron las correspondientes diferencias de densidad de carga. Las curvas de isosuperficies se graficaron a un valor de  $0.03 \text{ e}/\text{\AA}^3$  (**Figura 6.6**).



**Figura 6.6.** Diferencias de densidad de carga del Pt/C@O para visualizar los efectos del no metal (C) y el metal (Pt) en la estructura electrónica de la anatasa TiO<sub>2</sub>. Las isosuperficies naranja y azul representan los niveles positivo y negativo, respectivamente. El valor del nivel es:  $0.03 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Las esferas blancas representan los átomos de O y las celestes representan los átomos de Ti, la esfera gris representa el átomo de Pt y la roja, el átomo de C.

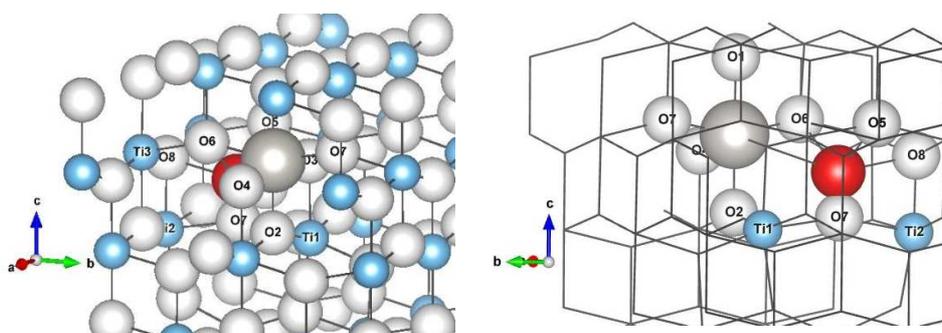
### 6.2.2 Pt/C<sub>i</sub>

La energía de formación del sistema codopado con un Pt en sitio Ti y un C ubicado intersticialmente, se calculó de acuerdo a la **ecuación 6.2**. El valor obtenido para una concentración de 0.40 % en masa para C y 6.42 % en masa para Pt es de -1.328 eV. Los valores de los parámetros de celda se incrementaron en las tres direcciones y la celda sufrió una distorsión de sus ángulos perdiendo levemente su

carácter tetragonal. Los valores obtenidos se presentan en la **Tabla 6.1** y los ángulos entre los diferentes parámetros de celda son  $\alpha = 90.17^\circ$ ,  $\beta = 89.99^\circ$  y  $\gamma = 89.98^\circ$ .

A partir del análisis de la DOS se pudo determinar que tanto el BG como la BV incrementan sus anchos (**Tabla 6.1**), mientras que la BC disminuye su ancho. Como consecuencia del dopado se ubica en el BG, un estado localizado, vacío y con spin up a 0.52 eV del MBC correspondiente a orbitales *d* del Pt y del Ti. Por debajo de la BV se localizan además otros dos estados a 0.52 eV y 1.36 eV de la base de la misma correspondientes, a la hibridación de orbitales *f* del Pt y *d* del Ti el primero y *p* del C con *d* del Ti en mayor grado y *d* del Pt con *p* del Ti y *p* del O en menor grado, el segundo. Todas las bandas por efecto del dopado se desplazan a valores menores de energía (**Figura 6.2**). El momento magnético total por celda es de  $2 \mu_B$ .

Las distancias entre los átomos más representativos, las cargas y los momentos magnéticos respectivos se presentan en **Tabla 6.3** Con respecto al análisis de cargas de Bader se puede observar que los oxígenos unidos al Pt se oxidan perdiendo en promedio  $0.180e$  y el Pt se oxida más que en los casos de codopado Pt/C@Ti (**sección 6.2.3**) y Pt/C@O, siendo las cargas de  $1.762e$  en comparación con  $1.735e$  y  $1.758e$  de los respectivos codopados mencionados. El C adquiere carga positiva pero menor que cuando ocupa un sitio Ti. Los Ti lindantes al C se reducen adquiriendo  $0.312e$  en promedio.



**Figura 6.7.** Supercelda empleada para representar el sistema codopado **Pt/C@O**. Los O son representados con esferas blancas, los Ti con esferas celestes, el C con una esfera roja y el Pt con una esfera gris. La información correspondiente a la numeración de los átomos se presenta en la **Tabla 6.3**.

**Tabla 6.3.** Distancias, cargas y momentos magnéticos por átomo para los átomos más representativos del sistema Pt/Ci graficado en la **Figura 6.7**.

Átomos $X_i-Y_j$	Dist. (Å) $X_i-Y_j$	Cargas (e) $X_i/Y_j$	m m.( $\mu_B$ ) $X_i/Y_j$
Pt-O01	2.047	1.76/-1.19	0.009/-0.002
Pt-O02	2.070	1.76/-1.26	0.009/-0.008
Pt-O03	2.091	1.76/-1.16	0.009/0.011
Pt-O04	2.044	1.76/-1.18	0.009/0.000
Pt-O06	2.047	1.76/-1.17	0.009/-0.017
Pt-O07	2.049	1.76-1.22	0.009/0.004
C-Ti01	2.750	1.63/2.22	-0.002/1.049
C-Ti02	2.770	1.63/2.73	-0.002/0.005
C-Ti03	2.976	1.63/2.36	-0.002/1.022
C-O05	2.499	1.63/-1.34	-0.002/0.000
C-O06	2.499	1.63/-1.17	-0.002/-0.017
C-O07	1.208	1.63/-1.22	-0.002/0.004

### 6.2.3 Pt/C@Ti

Para estudiar el efecto del codopado con ambos elementos en sitio Ti (Pt/C@Ti) se utilizó una concentración en masa de 6.53% de Pt y 0.40% de C. La energía de formación se calculó de acuerdo a la **ecuación 6.1**. El valor de energía obtenido para la formación del sistema con dicha concentración es de 3.268 eV. La titania así dopada no presenta momento magnético.

Los parámetros de celda aumentaron (**Tabla 6.1**) lo que representa un incremento del volumen del 4.48 % con respecto a la anatasa sin dopar.

Del análisis de la estructura electrónica se observa un pequeño desplazamiento de 0.18 eV del nivel de Fermi atravesando el borde superior de la BV. El ancho de la BV sufre un leve incremento de 0.13 eV, mientras que el BG se angosta 0.5 eV. En el BG se observa un estado desocupado a 0.33 eV por debajo de la BC producto del dopado, correspondiente a la hibridación entre los orbitales  $5d$  del Pt,  $2p$  del O y  $3d$  del Ti. Este sistema es no magnético.

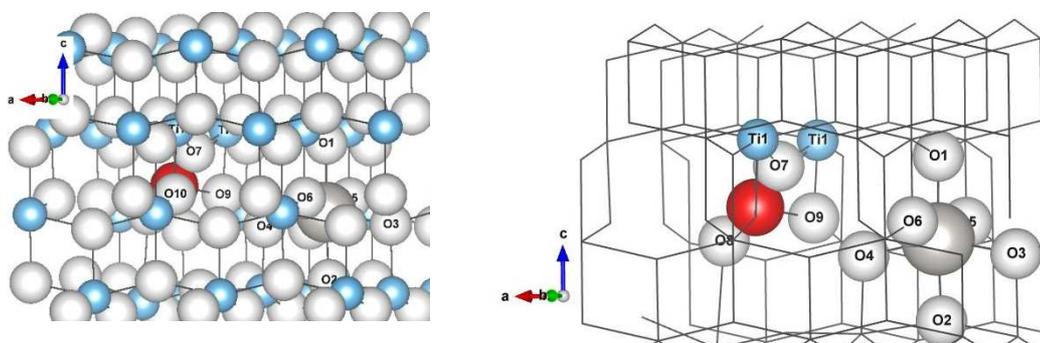
Los principales valores de distancia interatómica y cargas se resumen en la **Tabla 6.4**. El Pt adquiere una carga positiva  $1.73e$  mayor que la carga del Ti al que reemplaza y los O coordinados a él sufren una importante oxidación, perdiendo en promedio  $0.19e$ . A su vez el C adquiere una carga positiva de  $+4e$ , como en los casos de sistemas de monodopado con C en sitio Ti (**sección 3.1.3**). De los cuatro O coordinados

al C, dos sufren oxidación (perdiendo  $0.1e$ ) y los otros dos, más fuertemente enlazados al C, sufren una importante reducción adquiriendo en promedio  $0.7e$ . El C coordina también con dos Ti, los cuales sufren una pérdida aproximada de  $0.18e$ .

Como en el caso de la titania codopada Pt/C@O es singular la geometría interna que adquieren los átomos alrededor del átomo de C (**Figura 6.9**). El C se enlaza con hibridación  $sp^2$  a dos O en línea recta y a otros dos O con hibridación  $sp^3$  formando un ángulo de  $138.67^\circ$  aproximadamente con él. En el plano que contiene a los O doblemente enlazados al C, el C también coordina con dos Ti con enlaces largos ( $2.93 \text{ \AA}$ ). Dichos Ti no sufren modificación de sus cargas originales y el ángulo Ti-C-Ti formado es de aproximadamente  $99.67^\circ$ .

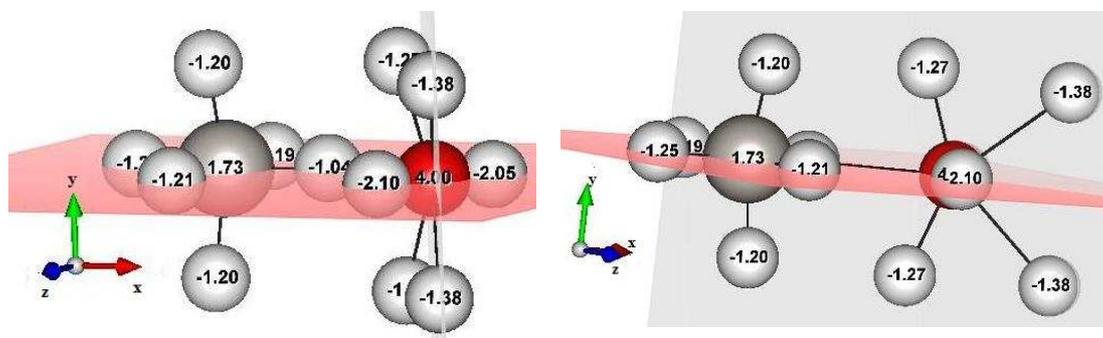
**Tabla 6.4.** Distancias y cargas para los átomos más representativos del sistema Pt/C@Ti graficado en la **Figura 6.8**.

Átomos	Dist. ( $\text{\AA}$ )	Cargas ( $e$ )
$X_i-Y_j$	$X_i-Y_j$	$X_i/Y_j$
Pt-O01	2.066	1.74/-1.22
Pt-O02	2.049	1.74/-1.19
Pt-O03	2.088	1.74/-1.25
Pt-O05	2.062	1.74/-1.20
Pt-O04	1.994	1.74/-1.04
Pt-O06	2.062	1.74/-1.20
C-O08	1.175	4.00/-2.05
C-O07	1.201	4.00/-2.10
C-O10	1.310	4.00/-1.27
C-O09	2.310	4.00/-1.27
C-Ti01	2.927	4.00/2.75
C-Pt	4.859	4.00/1.74



**Figura 6.8.** Supercelda empleada para representar el sistema codopado Pt/C@Ti. Los O son representados con esferas blancas, los Ti con esferas celestes, el C con una esfera roja y el Pt

con una esfera gris. La información correspondiente a la numeración de los átomos se presenta en la **Tabla 6.4**.



**Figura 6.9.** Dos vistas parciales diferentes de la geometría parcial del modelo para el Pt/C@Ti. Las correspondientes cargas de Bader están indicadas en las esferas. Los planos están coloreados como guía para la vista.

#### 6.2.4 V/C@O

La concentración estudiada de este sistema es de 1.77 % m/m de V y 0.42 % m/m de C. Los valores de los parámetros de la celda unidad aumentaron en las tres direcciones consecuencia del codopado como se detalla en la **Tabla 6.1**.

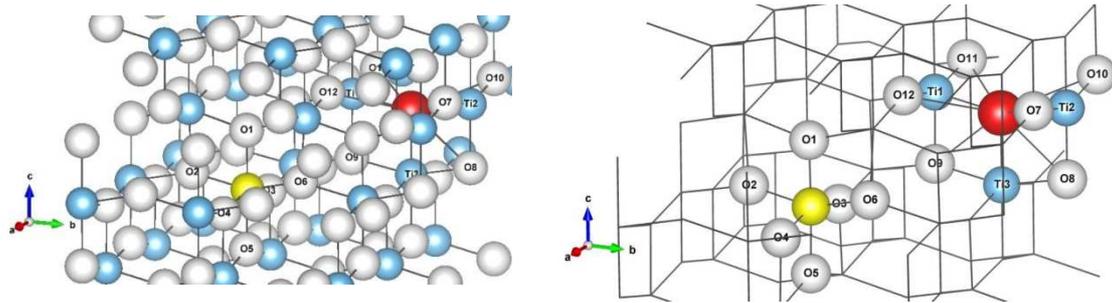
La energía necesaria para la formación del sistema codopado se calculó de acuerdo a la **ecuación 6.1** y el valor obtenido es de -3.517 eV y es el sistema más estable de los estudiados. El sistema tiene un momento magnético por celda de 1.44  $\mu_B$ .

Las BV y BC sufren una reducción del ancho de 0.04 eV y 0.42 eV respectivamente además de un fuerte corrimiento hacia valores menores de energía. (0.76 eV para la BV y 0.95 para la BC). Este codopado a las concentraciones estudiadas aporta dos estados fuertemente localizados en el BG uno ocupado (spin down) a 2.93 eV y otro desocupado a 1.12 eV (spin up), medidos ambos desde la base de la BC.

Con respecto a las cargas los valores correspondientes a los átomos más significativos se detallan en la **Tabla 6.5**. Los Ti enlazados a los átomos de C se reducen ganando aproximadamente 0.14e. Por otra parte los O enlazados al V sufren una oxidación mayor perdiendo en promedio 0.12e.

**Tabla 6.5.** Distancias, cargas y momentos magnéticos por átomo para los átomos más representativos del sistema V/C@O graficado en la **Figura 6.9**.

Átomos $X_i-Y_j$	Dist. (Å) $X_i-Y_j$	Cargas ( $e$ ) $X_i/Y_j$	mm ( $\mu_B$ ) $X_i/Y_j$
V-O01	1.946	2.45/-1.26	0.805/-0.055
V-O05	1.948	2.45/-1.26	0.805/-0.066
V-O03	1.889	2.45/-1.24	0.805/-0.085
V-O02	1.956	2.45/-1.26	0.805/-0.048
V-O04	1.949	2.45/-1.25	0.805/-0.070
V-O06	1.889	2.45/-1.24	0.805/-0.068
C-O10	2.962	-1.31/-1.34	0.276/0.019
C-O07	2.963	-1.31/-1.36	0.276/0.020
C-O08	2.654	-1.31/-1.36	0.276/0,023
C-O09	2.658	-1.31/-1.36	0.276/0,013
C-O12	2.982	-1.31/-1.35	0.276/0,017
C-O11	2.961	-1.31/-1.36	0.276/0,017
C-Ti02	2.070	-1.31/2.65	0.276/0,029
C-Ti01	2.066	-1.31/2.65	0.276/0,045
C-Ti03	2.092	-1.311/2.531	0.276/-0,208



**Figura 6.9** Supercelda empleada para representar el sistema codopado V/C@O. Los O son representados con esferas blancas, los Ti con esferas celestes, el C con una esfera roja y el V con una esfera amarilla. La información correspondiente a la numeración de los átomos se presenta en la **Tabla 6.5**.

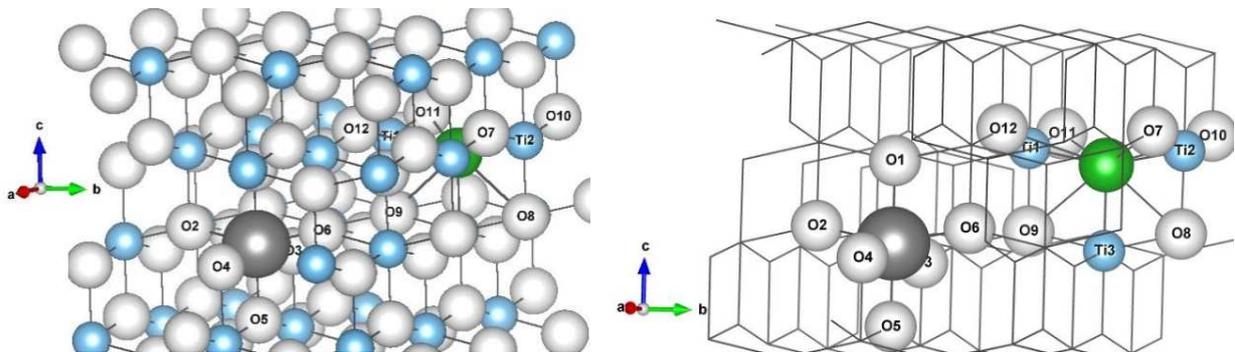
### 6.2.5 Pt/N@O

Para estudiar la anatasa codopada con Pt y N en sustitución de O se realizaron cálculos con altas y bajas concentraciones de dopantes pero sólo se presentaran en esta sección los resultados obtenidos para las concentraciones menores. Se estudió el sistema con una concentración de 6.45 % m/m de Pt y 0.46 % m/m de N. Los valores de los parámetros de la celda unidad también aumentaron en las tres direcciones consecuencia del codopado como se indica en la **Tabla 6.1**.

La energía necesaria para la formación del sistema codopado se calculó de acuerdo a la **ecuación 6.1**. La energía necesaria calculada para la obtención del sistema es de 1.25 eV (0.74 eV más costosa que para una concentración en masa de 41.97 % Pt y 3.01 % N). El sistema tiene un momento magnético por celda de  $-1\mu_B$ .

Del análisis de la estructura electrónica se deduce una ligera reducción de los anchos de las bandas BV y BC. La reducción del ancho del BG es de sólo 0.01 eV como en el codopado con C y Pt. El codopado aporta dos estados fuertemente localizados y desocupados correspondientes a la hibridación del N y del Pt. Por otra parte, debajo de la base de la banda de valencia, se ubica un estado correspondiente a orbitales híbridos entre el N y el Ti. Las bandas si bien se angostan no sufren desplazamientos con respecto a la anatasa sin dopar.

Los Ti enlazados a los átomos de N se reducen ganando aproximadamente  $0.05e$  (**Tabla 6.6**). Los O enlazados al Pt sufren una oxidación mayor perdiendo en promedio  $0.18e$ .



**Figura 6.10.** Supercelda empleada para representar el sistema codopado **Pt/N@O**. Los O son representados con esferas blancas, los Ti con esferas celestes, el N con una esfera verde y el Pt con una esfera gris. La información correspondiente a la numeración de los átomos se presenta en la **Tabla 6.6**.

**Tabla 6.6.** Distancias, cargas y momentos magnéticos por átomo para los átomos más representativos del sistema Pt/N@O detallados en la **Figura 6.10**.

Átomos $X_i-Y_j$	Dist. (Å) $X_i-Y_j$	Cargas ( $e$ ) $X_i/Y_j$	mm ( $\mu_B$ ) $X_i/Y_j$
Pt-O01/05	2.058	1.76/-1.21	-0,002/-0.002
Pt-O03	2.052	1.76/-1.20	-0,002/-0.002
Pt-O02/04/06	2.055	1.76/-1.19	-0,002/0.000
N-O10	2.931	-1.29/-1.36	-0,551/0.032
N-O07/12	2.928	-1.29/-1.35	-0,551/0.032
N-O08	2.617	-1.29/-1.36	-0,551/-0.002
N-O09	2.613	-1.29/-1.36	-0,551/-0.002
N-O11	2.933	-1.29/-1.36	-0,551/-0.031
N-Ti02/Ti02	2.077	-1.29/2.70	-0,551/0.042
N-Ti03	2.128	-1.29/2.68	-0,551/0.039

### 6 3 Conclusiones del Capítulo

Lo más destacado en los sistemas codopados estudiados con no metal en sitio aniónico (O), o C en sitio catiónico (Ti) es sin duda la formación de un tipo de compuesto altamente simétrico formado entre C, Ti y O, donde el átomo central es el C o el N. Son compuestos que recuerdan a los complejos de coordinación pero donde llamativamente el átomo central no es un metal de transición. Como ha sido mencionado, lo deseable para la reacción de óxido-reducción del H<sub>2</sub>O con producción de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> sería obtener un BG de aproximadamente 2 eV y las posiciones de los extremos superior de la BV e inferior de la BC adecuadas a los potenciales redox del agua. El codopado más efectivo dentro de los analizados podría ser el de Pt/C@Ti porque es el que presenta la mayor reducción del BG (0.18 eV) y menor corrimiento de la BC (0.02 eV). A su vez es el único que modifica favorablemente la posición de la banda de valencia (0.28 eV). Para el resto de los codopados analizados las BC sufren un desplazamiento opuesto en energía al deseable. En todos los casos a excepción de Pt/C@O este desplazamiento ubica a la BC en posición desfavorable para la reacción de reducción del H<sup>+</sup> y generación de H<sub>2</sub>.

#### 6.4. Referencias bibliográficas

- [1] G. Yanqin, L. Jingbo, L. Shun-Shen, X. Jian- Bai, W. Su-Huai, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 036402.
- [2] R. Jaiswal, N. Patel, D. Kothari, A. Miotello, *App. Catal. B Environmental* 126 (2012) 47.
- [3] X. Wenhui, M. Xinguo, W. Tong, H. Zhiqi, W. Huihu, H. Chuyun, *J. Semiconductors* 35 (2014) 102002.
- [4] T. Sreethawong, S. Laehsalee, S. Chavadej, *Catal. Commun.* 10 (2009) 538.
- [5] L. Zhou, X. Tan, L. Zhao, M. Sun, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 72 (2007) 379.
- [6] F. Dong, H. Wang, G. Sena, Z. Wu, S. Leed, *J. Hazard. Mater.* 187 (2011) 509.
- [7] C. Theerakarunwong, Z. Ma, S. Phanichphant, *J. Nanosci. .& Nanotech.* 12 (2012) 3970.
- [8] S. Kim, S. Hwang, W. Choi, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 24260.
- [9] Z. Zhao, Z. Zi, Z. Zou, *Chem. Phys. Chem.* 13 (2012) 3836.
- [10] Z. Zhao, Z. Zi, Z. Zou, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 6172.
- [11] M. Xinguo, M. Ling, B. Shaowei, J. Jianjun, *Solid State Comm.* 150 (2010) 689.
- [12] X. Wenhui, M. Xinguo, W. Tong, H. Zhiqi, W. Huihu, H. Chuyun, *J. semiconductors* 35 (2014) 102002.

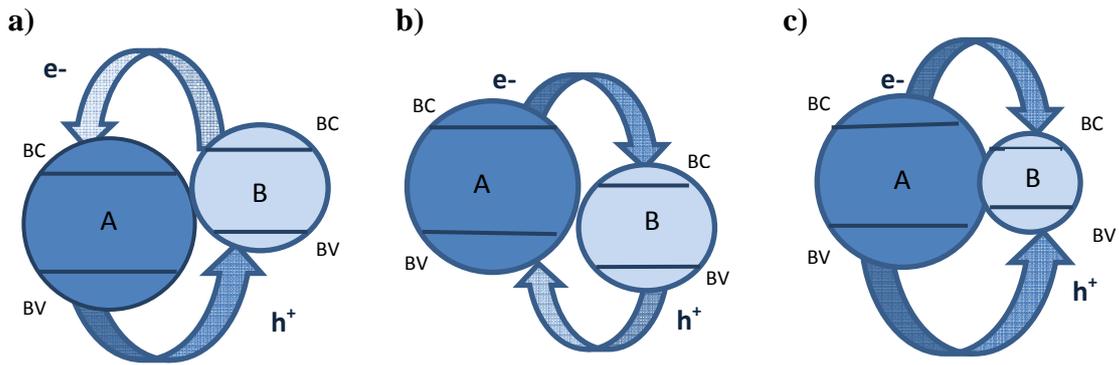
### *Interfaz de la Titania con Fases mixtas sólidas*

#### 7.1. Alineamiento de bandas y transferencia de cargas

Como ha sido mencionado la fotocatalisis en particular involucra tres procesos: la activación a partir de la radiación fotónica de energía adecuada, la difusión de los transportadores de carga a las zonas de reacción y la reacción redox que involucra electrones o huecos generados y reactivos adsorbidos en la superficie del catalizador.

Los huecos y electrones generados a partir de la excitación del semiconductor pueden migrar a la superficie y reaccionar con reactivos presentes en el medio, recombinarse entre sí en el interior del *bulk* o en la superficie o reaccionar con algún defecto puntual o lineal. Sólo la migración hacia la superficie permite a las cargas generadas participar en las reacciones óxido-reductoras deseadas, pero a veces en esa migración los electrones y huecos generados se encuentran con la superficie de otra fase cristalina del mismo óxido o con otra superficie con diferente coordinación de la misma fase. Estas posibles interfaces representan así puntos pasibles de optimización de la actividad catalítica de un dado catalizador. Es por esto que la alineación entre los semiconductores implicados en un proceso es un concepto complejo que requiere ser comprendido.

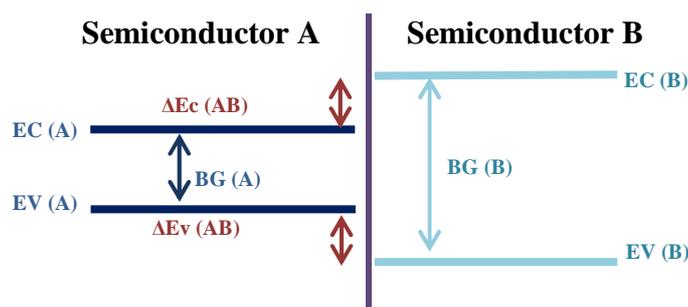
Es sabido que la hetero-unión de dos catalizadores diferentes, o de un catalizador como la titania en dos polimorfos diferentes, favorece la separación de transportadores de carga y actúa modificando las propiedades óxido-reductoras finales del sistema. Existen diferentes formas posibles de interacción entre semiconductores según las ubicaciones relativas y anchos de sus respectivas bandas [1] En la **Figura 7.1** se muestran diferentes posibilidades de alineación de las bandas.



**Figura 7.1.** Diferentes posibilidades de alineación entre dos semiconductores (A y B) según los niveles de energía de sus respectivas bandas (BV – BC).

Cuando dos catalizadores semiconductores, A y B, se encuentran en contacto físico, sus bordes de bandas pueden ubicarse como se observa en la **Figura 7.1**, es decir, con ambas bandas de uno de los semiconductores por encima de ambas bandas del otro (**a** y **b**), o con los bordes de ambas bandas en la zona de la banda prohibida del otro catalizador (**Figura 7.1c**). Cuando alguna de estas situaciones sucede, los electrones excitados ( $e^-$ ) que se ubican en la BC del catalizador que presenta la banda de mayor energía *reducen* al catalizador cuya banda tiene una energía inferior. Por otro lado lo opuesto ocurre con las BV; los huecos ( $h^+$ ) de la BV de menor energía *oxidan* al catalizador cuya BV presente mayor energía. Esto es equivalente a decir que los electrones presentes en la banda de valencia de mayor energía reducen neutralizando los huecos al semiconductor de banda de energía localizada a potenciales menores. Cuando electrones y huecos se transfieren a semiconductores opuestos, o en direcciones opuestas, las cargas se separan espacialmente con mayor eficiencia. A este proceso se lo conoce como *Esquema Z*.

Para la ingeniería de catalizadores que impliquen la presencia de interfaces, las diferentes posibilidades de alineación entre las bandas de dos semiconductores en contacto implican la necesidad de conocer al menos dos parámetros importantes; estos son: la diferencia de energía entre las bandas de valencia ( $\Delta E_V$ ) y la diferencia de energías entre las bandas de conducción ( $\Delta E_C$ ) de los semiconductores implicados [2]. Dichos parámetros se muestran en la **Figura 7.2**.



**Figura 7.2.** Cantidades requeridas para definir la alineación de energías de una heterounión

## 7.2. Estado del arte para la alineación de bandas

El desarrollo de estudios que mejoren la aplicabilidad de la titania como fotocatalizador es sumamente necesario para mejorar no sólo la reactividad sino la selectividad. Para optimizar el comportamiento de un fotocatalizador son posibles algunas modificaciones del mismo como el dopado con metales, con no metales, el codopado y las uniones inter-catalizadores (heterouniones). En particular el estudio sobre estas últimas no ha adquirido aún ni la extensión ni la profundidad necesaria para comprender totalmente los procesos involucrados. Incluso, como se muestra más adelante, los trabajos existentes en la bibliografía son contradictorios entre sí.

Uno de los mayores problemas de predecir el comportamiento de las heterouniones es el marco de referencia energética para la alineación de bandas entre semiconductores. Concretamente el problema radica en definir si existe una escala de energía universal.

El tratamiento teórico de la unión entre semiconductores diferentes puede dividirse en tres categorías. La primera consiste en reglas empíricas basadas en determinadas propiedades experimentales de las relaciones semiconductor-vacío, semiconductor-metal o semiconductor-semiconductor. La segunda basada en cálculos teóricos de las estructuras de bandas de los semiconductores que tratan la interfaz como parámetros del *bulk* independientes de la estructura específica de la misma y que asumen que los estados electrónicos de cada semiconductor pueden ser ubicados en una escala energética común. La tercera incluye aquellas que consideran a los componentes de la heterounión en un sólo cálculo.

Entre las primeras pueden mencionarse las *reglas empíricas de afinidad electrónica* o *la regla de aniones comunes*. La afinidad electrónica es una medida experimental que ha sido considerada como responsable de la ubicación de las bandas

de conducción en una escala de energías con respecto al vacío por lo que una diferencia entre afinidades electrónicas determinadas experimentales puede asumirse como la diferencia en las posiciones relativas de las bandas de conducción. La mayor debilidad de esta hipótesis radica en la gran ambigüedad en las determinaciones experimentales. La teoría de alineación por anión común tiene su motivación física en la característica en común de las bandas de valencia de la mayoría de los semiconductores que presentan en general carácter *p* no metálico. En el trabajo original de Mc Caldin [3] proponen que las barreras de Schottky estarían determinadas mayoritariamente por las electronegatividades de los aniones que permitirían alinear las bandas de valencia.

Desde lo experimental los aportes al esclarecimiento pueden provenir de técnicas diversas como espectroscopia óptica, electrónica o técnicas de mediciones de propiedades eléctricas [2].

Cuando la interfaz se estudia como producto de dos sistemas aislados se suman a las incertidumbres de todas las técnicas teóricas y experimentales mencionadas las posibles interacciones químicas interfaciales en los sistemas heterovalentes como así también la influencia de las diferentes proporciones de superficies expuestas, distribución espacial, tamaños y orientaciones cristalinas. Sin embargo numerosos trabajos que tratan a la heterounión a partir de estudios *bulk* “independientes” de los semiconductores en contacto arriban a resultados compatibles con estudios que tratan al sistema como interfaz aislada. Estos últimos presentan para la representación teórica una complejidad mucho mayor debido a la alta antisimetría a lo largo de la interfaz.

Entre los trabajos consultados sobre la alineación de bandas para TiO<sub>2</sub> se encontraron diferentes propuestas con resultados disímiles. Para ciertos grupos de investigación [4-8] los electrones verían favorecida su acumulación sobre la anatasa mientras que los huecos lo harían sobre el rutilo. Dentro de los aportes experimentales a esta conclusión se encuentra el trabajo de Li y colaboradores [9] que estudiaron materiales basados en diferentes proporciones de las dos fases más estables de la titania en la degradación del acetaldehído y concluyen que la anatasa efectivamente activa al rutilo.

Por otra parte, otros trabajos [10-12] proponen una circulación de electrones y huecos favorecida en sentido inverso, es decir, de la anatasa al rutilo.

Las diferentes conclusiones pueden deberse, además de los diferentes modelos utilizados para el estudio de la alineación de bandas, a variables como tamaño de

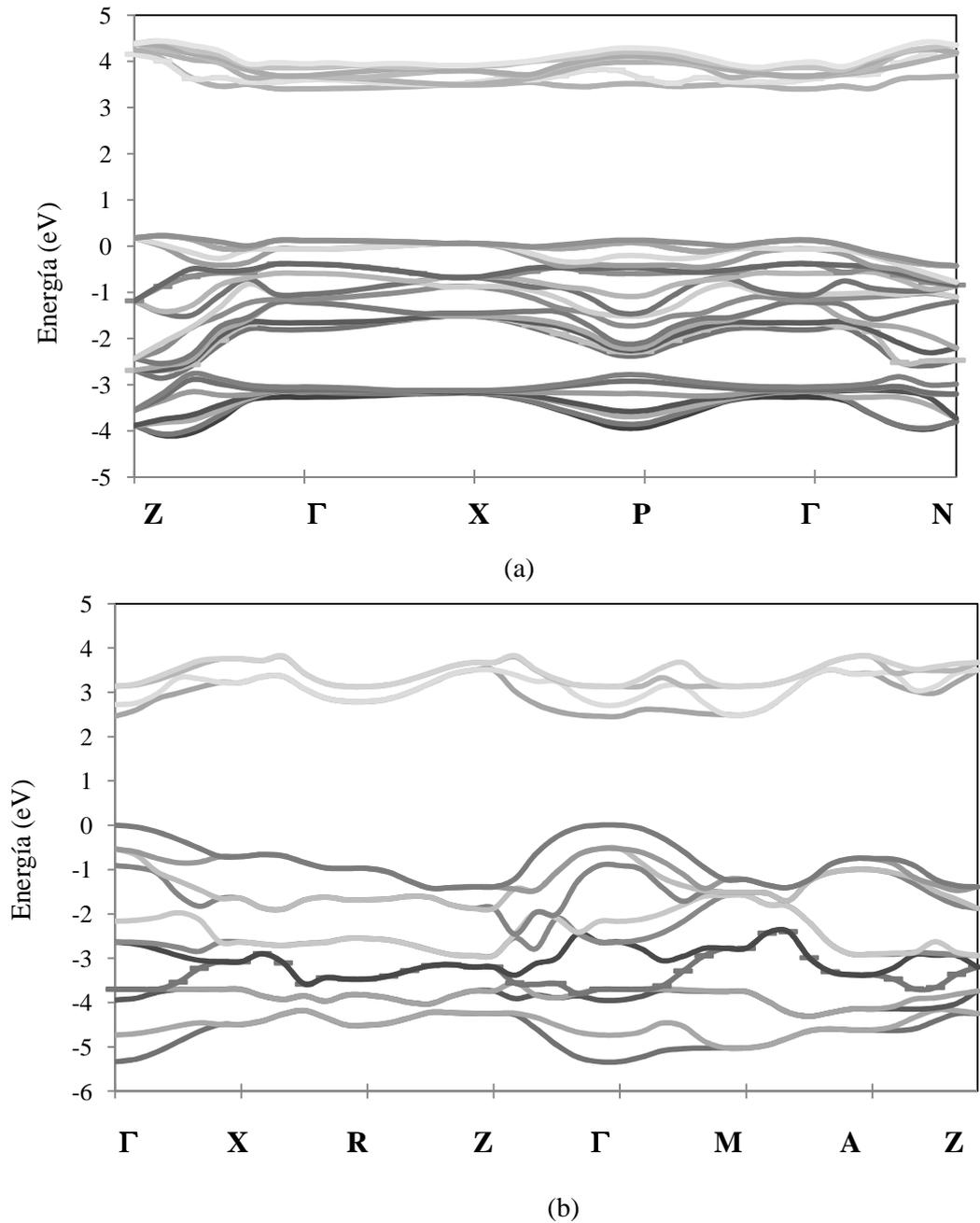
partículas, presencia de nanopartículas, naturaleza de las mezclas, áreas superficiales en contacto, defectos en los polimorfos en contacto y orientaciones cristalinas.

### 7.3. Alineamiento de bandas en la titania con fase mixta anatasa-rutilo

Las diferencias estructurales entre las fases de la titania, básicamente las diferentes coordinaciones y orientaciones de los cristales, causan diferencias en cuanto a densidad, estructura de bandas y naturaleza del BG haciendo que se comporten como semiconductores diferentes. Esto a su vez tiene influencia en la cinética y termodinámica de las cargas generadas. Como ha sido mencionado en el **Capítulo III**, el rutilo presenta un ancho de banda prohibida de 3.0 eV lo que corresponde a una longitud de onda de radiación electromagnética de 415 nm para su excitación mientras que para la anatasa esta energía corresponde a un valor de 390 nm producto de un BG de 3.2 eV.

En la **Figura 7.3** se presentan las estructuras de bandas del  $\text{TiO}_2$  obtenidas para los polimorfos anatasa (**a**) y rutilo (**b**), a partir de nuestra optimización teórica y para las direcciones de alta simetría como se indicó en el **Capítulo II (sección 2.4.4)**. Para la anatasa el BG de X a G es indirecto, con un valor calculado de 3.21eV y para el rutilo es directo en G con un valor de 2.61 eV.

La presencia de un BG indirecto para la anatasa en contrapartida con uno directo para el rutilo, es otro de los factores que favorece la mayor vida media de las cargas fotogeneradas en el caso de la anatasa.



**Figura 7.3.** Estructura de bandas de anatasa *bulk* (a) y de rutilo *bulk* (b)

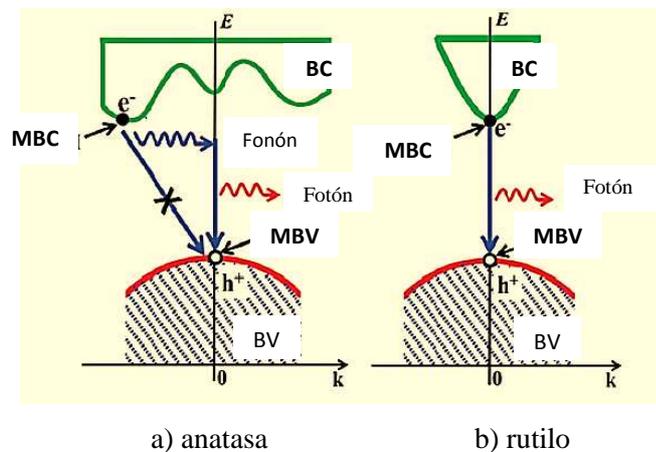
Cuando los electrones excitados en la BC regresan a la BV se recombinan con los huecos liberando la energía absorbida en forma de fotón. Sin embargo los electrones necesitan respetar la regla de conservación del momento según las siguientes ecuaciones:

$$E_g = \hbar \omega_{\text{fotón}} \quad (7.1)$$

$$\hbar \mathbf{k} e' - \hbar \mathbf{k} e = \pm \hbar \mathbf{q}_{\text{fonón}} \quad (7.2)$$

donde  $\hbar$  es la constante de Planck,  $\mathbf{k}'$  y  $\mathbf{k}$  son los vectores de onda en el MBV y el MBC respectivamente,  $\mathbf{q}_{\text{fonón}}$  es el vector de onda del fonón,  $E_g$  es la energía del BG del semiconductor y  $\omega_{\text{fotón}}$  es la frecuencia angular del fotón emitido.

En el caso del rutilo, el electrón al recombinarse sólo emite un fotón porque  $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$  para el BG directo, mientras que en el caso de la anatasa la recombinación es asistida por un fonón debido a que  $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$  para el BG indirecto lo que redunda en una mayor vida media de los huecos y electrones generados. La **Figura 7.4** esquematiza dicho proceso para ambos polimorfos [13].



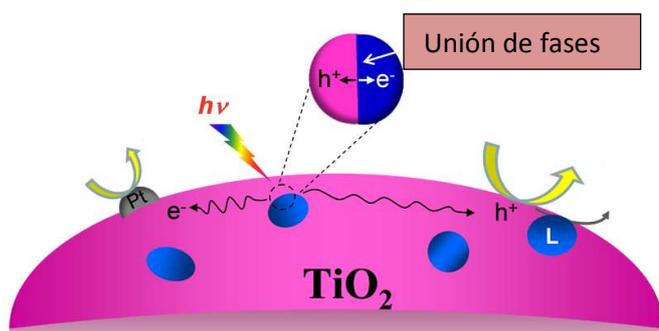
**Figura 7.4.** Comparación de los procesos de recombinación de huecos y electrones entre el BG indirecto de la anatasa (a) y el directo del rutilo (b).

Fotocatalizadores de fase mixta como Degussa P25 muestran en general mayor actividad catalítica que la titania de fase anatasa pura según ha sido reportado en varios estudios experimentales. Por ejemplo, Ohno y su grupo encuentran que las fases anatasa o rutilo en polvo puras no son eficientes en la oxidación del naftaleno mientras que si lo son partículas de titania de fase mixta [14].

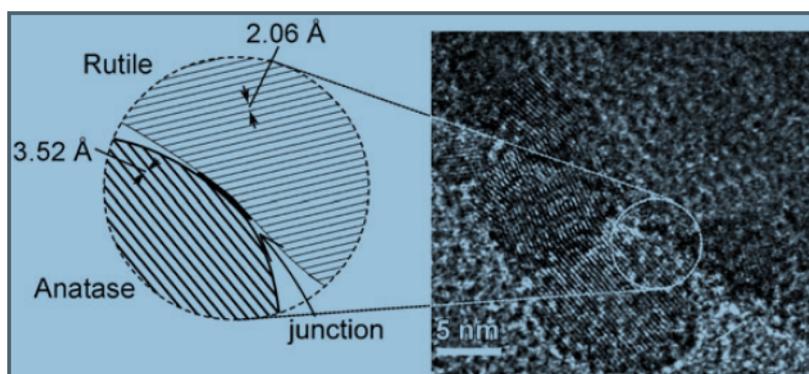
Las diferencias en las coordinaciones de los átomos expuestos en las superficies provocan la aparición de estados localizados en el BG. La presencia de estos estados, dependientes de las superficies expuestas interactúa a su vez con las BV y BC introduciendo nuevos factores que complejizan el análisis de la dirección de circulación de huecos y electrones fotogenerados.

También resulta importante resaltar que la morfología de los nanoclusters tiene influencia en la sinergia entre la interfase anatasa y rutilo. El control en el crecimiento del cristal puede resultar fundamental para favorecer el desarrollo de una determinada

fase, el tamaño y la cristalinidad y superficie del catalizador. Las posibilidades de porcentajes de distribución de las diferentes fases entre sí, naturaleza del polimorfo, cantidad y naturaleza de superficie expuesta, orientación, etc, son sumamente amplias y altamente dependientes de las condiciones de síntesis de las muestras. La **Figura 7.5** es un esquema que ejemplifica cómo fases de un catalizador pueden estar inmersas en la matriz de otro o cómo un metal catalítico puede soportarse en un catalizador como la titania.



**Figura 7.5.** Esquema ejemplificador de fases de un catalizador inmersas en otro (solución sólida) o partículas catalíticas soportadas en un catalizador diferente.

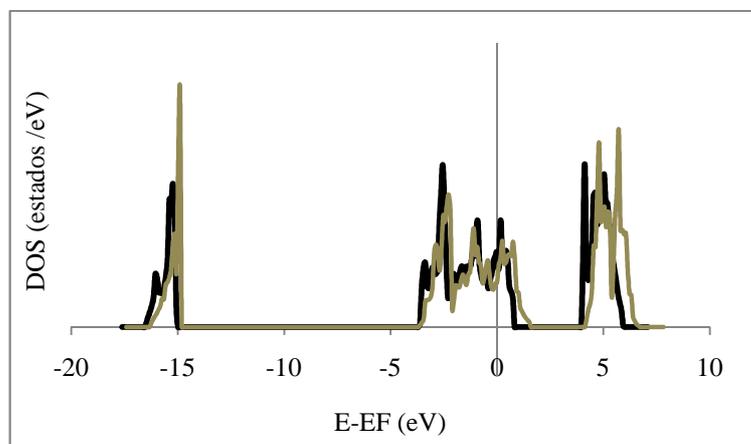


**Figura 7.6.** Ejemplo de la relación entre las fases superficiales anatasa y rutilo experimentalmente observadas en referencia [15].

El objetivo en este capítulo es aportar resultados considerando diferentes posibilidades de interacción en el alineamiento, que posibiliten contribuir a tratar de elucidar la controversia planteada en la literatura al respecto.

### 7.3.1 Alineamiento de bandas de anatasa y rutilo *bulk*

Los resultados obtenidos para el alineamiento de bandas en *bulk* por presencia de anión común se muestran en la **Figura 7.7**. Los valores se encuentran en concordancia con las afinidades electrónicas experimentales de rutilo, 4.9 eV, y de anatasa, 5.1 eV, obtenidas por microscopia de fotoemisión electrónica de filmes de anatasa embebidos en nanocristales de rutilo [16] y con los potenciales de ionización calculados para rutilo (7.83 eV) y para anatasa (8.30 eV) por el grupo de Scanlon [7]. Ambos valores implican que el rutilo posee una menor tendencia que la anatasa para atraer electrones y por consiguiente una menor energía de ionización.



**Figura 7.7.** Alineación de  $\text{TiO}_2$  *bulk* según presencia de anión común. La curva negra corresponde a la densidad de estados de la anatasa y la curva gris corresponde a la densidad de estados del rutilo.

Esta conclusión estaría además respaldada por los valores de cargas de Bader obtenidos para los átomos de Ti en una y otra estructura, siendo el valor para rutilo  $2.733e$  y para anatasa de  $2.748e$ . El contacto entre iones Ti de diferentes estructuras implicaría una transferencia de carga de la estructura rutilo a la del polimorfo anatasa.

Nuestra alineación ubica a ambas bandas del rutilo por encima de las bandas de la anatasa. La diferencia entre bandas de valencia ( $\Delta E_V$ ) obtenida en nuestra representación es de 0.77 eV y entre bandas de conducción ( $\Delta E_C$ ) es de 0.17 eV. Estos resultados se encuentran en buen acuerdo con los hallados por Pfeifer y su grupo [4]. Ellos obtienen de manera experimental empleando espectroscopia fotoelectrónica- XPS, una diferencia de energía de 0.70 eV para las bandas de valencia y de 0.50 eV para las bandas de conducción; ambos valores están en buen acuerdo con los resultados teóricos

de 0.63 eV para las bandas de valencia y de 0.39 eV para las bandas de conducción. Por su parte los valores teóricamente obtenidos por el grupo de Deak son de 0.55 eV para las bandas de valencia y 0.35 eV para las de conducción [6]. El trabajo de Ming-Gang y colaboradores [5] informa valores de 0.52 eV y 0.22 eV, respectivamente.

### 7.3.2 Curvaturas de bandas en anatasa y rutilo (*Band bending*)

Es sabido que los portadores de carga en anatasa poseen tiempos de vida mayores que en rutilo. Las mediciones realizadas por el método de *Tiempo Resuelto de Fotoconductividad de Microondas* (TRMC) en muestras de anatasa y rutilo en polvo han sido utilizadas como una herramienta para la investigación de los tiempos de vida de portadores de carga en  $\text{TiO}_2$  [17]. Las evidencias experimentales del trabajo de Colbeau y su grupo indicarían que la absorción de la luz UV en los polvos de rutilo conduce a la excitación de electrones y huecos que desaparecen muy rápidamente por recombinación. En consecuencia, para este polimorfo, la iluminación lleva principalmente a la conversión de la luz en calor. Así explican que la probabilidad de reacciones superficiales de fotocátalisis inducidos por la luz es menor en rutilo que en anatasa. Sin embargo, la larga decadencia de los TRMC en polvos de anatasa indica la disponibilidad de electrones para reacciones catalíticas, mientras que el exceso de agujeros se encuentra atrapado en la superficie. Esta relación explicaría en parte por qué la anatasa es la estructura más favorable de  $\text{TiO}_2$  para fotocátalisis en muestras puras. Esta mayor tasa de reconversión de luz en calor para el rutilo se ve reflejada en el menor calor específico de éste a partir de los 200 K de temperatura. Los valores obtenidos en nuestro trabajo de optimización empleando el *Phonopy* (ver **Capítulo II – sección 2.5**) son de 51.09 J/K mol para el rutilo y 55.30 J/K mol para la anatasa a 300 K (temperatura ambiente), similares a los valores experimentales de 54.13 J/K mol y 54.62 J/K mol, respectivamente [18].

Estas diferentes vidas medias de las cargas generadas entre anatasa y rutilo han sido explicadas por una diferencia en las flexiones de las bandas (*band bending*) de ambos polimorfos. En el trabajo de Shen y su grupo [19] mediante la técnica de *Detección Heterodina Transitoria Sin Lente* (LF-HD-TG) estudiaron la dinámica de portadores de carga en películas de anatasa y rutilo elaborados a partir de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . La decadencia de las concentraciones de huecos fotoexcitados en películas de  $\text{TiO}_2$  puede ser directamente medida mediante dicha técnica, ya que la masa efectiva de

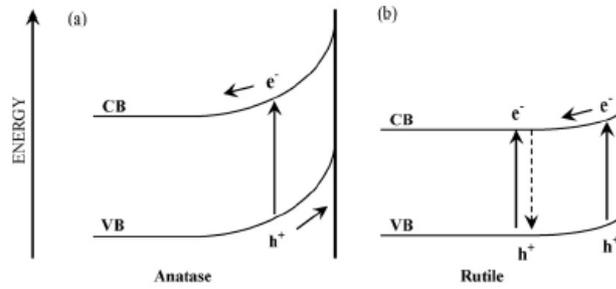
los huecos ( $m_h^*$ ) es mucho mayor que la de los electrones ( $m_e^*$ ). Ellos sugieren que la relajación de los huecos en la anatasa se produce a través de la cinética de primer orden con períodos muy cortos de captura de los mismos mientras que en rutilo estos tiempos son 100 veces más largos. Según estos autores las diferencias en los procesos de relajación de huecos fotogenerados entre anatasa y rutilo resultaron ser independientes del tamaño de la partícula de  $TiO_2$  estudiado. En este trabajo consideran que una posibilidad para dar cuenta de las diferencias observadas serían las diferencias en las flexiones de las bandas. Se sugiere que la anatasa presenta una banda superficial inherentemente curva que se forma espontáneamente en una región más profunda con un potencial más pronunciado en comparación con el rutilo.

La constante dieléctrica de la anatasa (31) es mucho menor que la del rutilo (173) [20] esto provoca que la flexión de la banda de la superficie sea mucho más pronunciada. Por lo tanto muchos más huecos fotoexcitados pueden transportarse rápidamente hacia la superficie y ser atrapados por los estados de esta. Si esta hipótesis es verdadera, entonces el proceso de la captura rápida de huecos en anatasa  $TiO_2$  es una razón importante para la separación rápida de cargas, y por lo tanto en parte explicaría la alta actividad fotocatalítica de  $TiO_2$  anatasa.

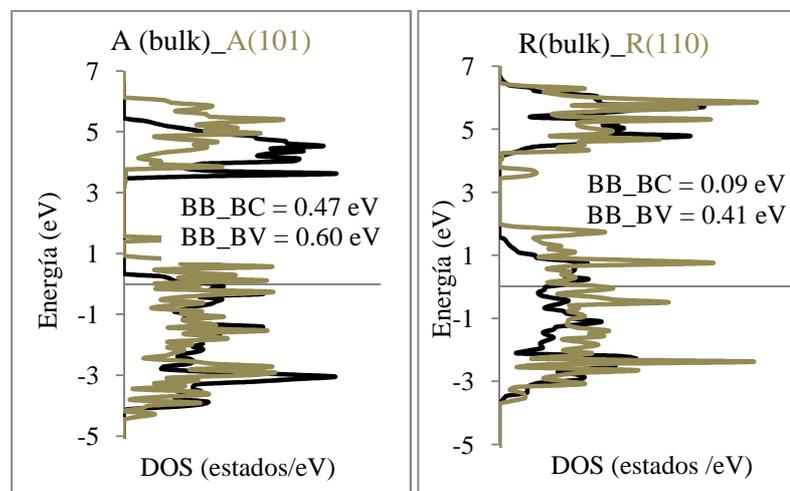
Valores contradictorios de masa efectiva han sido reportados [13, 21]. Una de las medidas para estimar la movilidad de las cargas es la masa efectiva. Generalmente se informa para el rutilo una mayor masa efectiva que para la anatasa pero además para el primero se ha detectado una fuerte anisotropía en los valores informados. La menor masa efectiva de las cargas generadas en la anatasa redundaría en una mayor movilidad de éstas, lo cual brindaría otro factor a la explicación de la mayor actividad de la anatasa con respecto a la del rutilo. Según nuestros cálculos la  $m_h^*$  es de 0.317 para anatasa en la dirección Z- $\Gamma$  y 0.171 para rutilo en la dirección  $\Gamma$ -X; mientras que la  $m_e^*$  es de 0.061 para anatasa y 0.083 para rutilo en las mismas direcciones.

En las **Figuras 7.9a** y **7.9b** puede observarse la diferencia de *band bending* entre anatasa y rutilo para la alineación entre las bandas obtenidas para *bulk* y la superficie más estable y reactiva de cada polimorfo. En particular han sido alineados anatasa *bulk* y su superficie (101) y rutilo *bulk* y su superficie (110). En la anatasa los huecos fotogenerados en el *bulk* son trasladados a la superficie pero los electrones presentan mayor dificultad de acceder a ésta por dicho *band bending*. Esto sin embargo permite una separación de cargas más eficiente que en el rutilo donde los huecos que acceden a

la superficie [22] fácilmente se recombinan con los electrones del *bulk* como se esquematiza en la **Figura 7.8**



**Figura 7.8** Band bending de anatasa (a) y rutilo (b) según referencia [21].



**Figura 7.9.** (a) Band bending en anatasa (*bulk* en negro y superficie (101) en gris); (b) Band bending en rutilo *bulk* (*bulk* en negro y superficie (110) en gris). BB\_BC y BB\_BV corresponden a las diferencias de energías entre BC de las superficie y *bulk*, y BV de las superficie y *bulk* respectivamente.

Esta conclusión teórica concuerda con los resultados experimentales obtenidos por el grupo de Luttrell T. [21] quienes utilizando filmes de TiO<sub>2</sub> evaluaron la actividad fotocatalítica relacionándola con el grosor de las muestras y concluyen que el transporte de carga generadas en las profundidades del *bulk* hacia la superficie es mucho más efectivo en anatasa que en rutilo.

Los estudios de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) de Hurum [23] permiten determinar la transferencia de electrones de rutilo a anatasa. Esta transferencia conlleva a una mayor actividad de los sistemas mixtos por dos mecanismos. Uno basado en la mayor eficiencia en cuanto a absorción a menores longitudes de onda ya que el BG del rutilo es 0.2 eV menor que el de anatasa. Ellos adjudican a esta característica el

nombre de “función antena”; el segundo, se basa en la transferencia de los electrones generados en el rutilo a la anatasa, llamada “función tanque reservorio”. La separación de las cargas conlleva al incremento de la vida media de las mismas debido a la menor recombinación hueco-electrón que se produce en ella a causa de la diferencia en la curvatura de sus bandas.

En resumen, de acuerdo a los resultados propios obtenidos los sistemas de fase mixta implican la transferencia de electrones del rutilo a la anatasa y de huecos de la anatasa al rutilo.

### **7.3.3 Influencia del tamaño de las partículas en la alineación de bandas**

Cada superficie, aún dentro del mismo polimorfo, presenta una dada coordinación que propicia la formación de determinados defectos, reestructuraciones, diferencias en las funciones trabajo, modificaciones de las cargas atómicas con respecto al *bulk*, diferencias en la estructura electrónica y cada uno de estos factores tiene influencia directa en la diferente reactividad química.

Han sido estudiadas las diferentes energías asociadas a la creación de defectos superficiales como vacancias en anatasa (101) y rutilo (110) y los resultados predicen una diferencia considerable en cuanto a la formación de vacancias en ambas superficies; siendo éstas mucho más estables en la estructura rutilo [24]. Estos resultados predicen diferentes concentraciones de defectos del tipo vacancias en dichas superficies siendo las mismas infrecuentes en anatasa. Una posible explicación para las diferentes actividades fotocatalíticas entre anatasa (101) y anatasa (001) es propuesta por Zawadzki [25] en su trabajo combinando cálculos teóricos con datos experimentales de Espectroscopia de Absorción Transitoria (TAS) indicando que podría deberse al diferente comportamiento de los huecos en la superficie y sub-superficie de ambas.

La alineación de superficies sin defecto difiere de la alineación de superficies con defecto ya que los mismos tienen influencia en los estados generados en sus respectivas estructuras electrónicas. Tampoco se alinean de la misma manera *bulk* y superficies y cuando la diferencia en el tamaño de las partículas estudiadas es muy grande estas situaciones podrían estar en juego.

Las diferencias en las estructuras de bandas de diferentes superficies explicarían las diferencias de reactividad de las mismas así como la importancia de la anisotropía al considerar la alineación entre bandas. Las reacciones catalíticas son esencialmente dependientes de la superficie, aunque el efecto de la estructura del *bulk* es importante en el proceso fotónico ya que afecta los mecanismos de excitación y de transferencia de carga. Para tratar las reacciones fotocatalíticas es necesario diferenciar los efectos en el *bulk* y en la superficie. Los trabajos del grupo de Wilson [26- 27] aportan evidencias interesantes en cuanto a la influencia de las estructuras de las superficies y cómo las diferentes reconstrucciones, si existen, influyen en los porcentajes de efectividad para una dada reacción catalítica. En particular ellos estudiaron el efecto de las reconstrucciones estables en la superficie (001) para la reacción de ácido acético. Ellos proponen que dichas diferencias se deberían a los diferentes porcentajes de recombinación hueco-electrón y que estos pueden ser comprendidos por las relaciones particulares *bulk*–superficie específica.

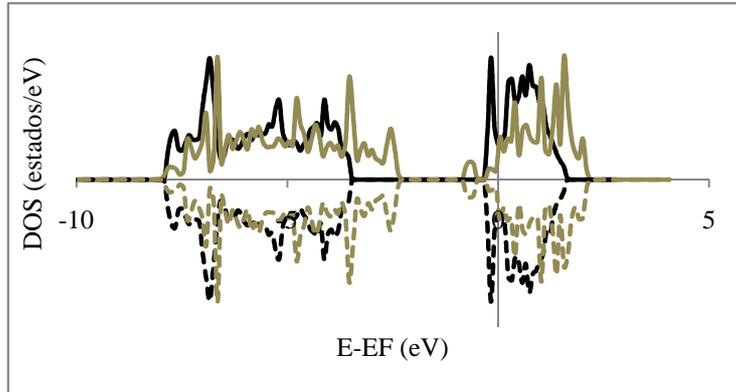
Para grandes áreas de un polimorfo dado con pequeños clusters inmersos del otro podría suponerse que la alineación más apropiada sería la del *bulk* del primero con la superficie más estable del segundo. Frente a estructuras de mucha heterogeneidad y dominios pequeños la mejor alineación podría suponerse que es entre superficies, mientras que para grandes dominios en contacto entre sí con poco espacio para relajación entre los bordes de grano podría suponerse que la mejor alineación sería la de los *bulk* entre sí.

A partir de las hipótesis planteadas en el párrafo anterior se presentan en la **Tabla 7.1** los resultados de alineación obtenidos para las diferentes posibilidades. Ellas son: anatasa *bulk* y la superficie (110) del rutilo , rutilo *bulk* y la superficie (101) de anatasa, superficies (101) de anatasa y (110) de rutilo puras y con vacancias de oxígeno ( $V_O$ ) y anatasa (101) con rutilo (101) con vacancias de oxígeno.

**Tabla 7.1** Diferencias de energías ( $\Delta E$ ) entre mínimos de BC (MBC) y máximos de BV (MBV) para los sistemas indicados. Las diferencias fueron calculadas en el sentido indicado (\*) para obtener siempre valores positivos de las mismas. A: anatasa, R: rutilo.  $V_O$ : vacancia de oxígeno.

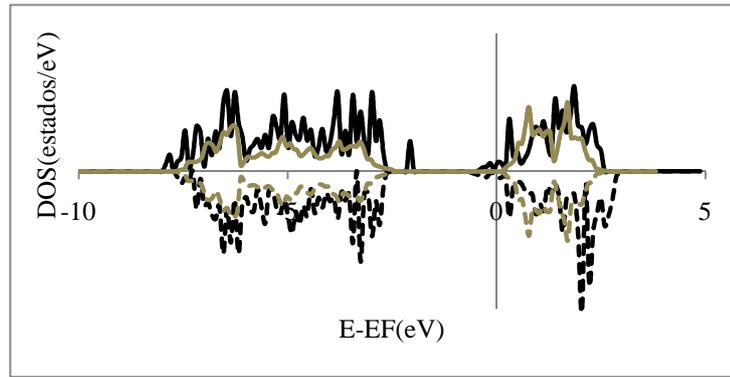
Sistemas alineados	$\Delta E_V$ (eV)	$\Delta E_C$ (eV)
A <i>bulk</i> /R(110)	1.17 - R/A *	0.03 - A/R*
R <i>bulk</i> /A(101)	0.21 - R/A	0.80 - R/A
A(101)/R(110)	0.33 - R/A	0.38 - A/R
A(101)+ $V_O$ /R(110) + $V_O$	0.05 - A/R	0.26 - R/A
A(101)/R(110) + $V_O$	0.61 - R/A	0.66 - R/A

Cuando nanopartículas de rutilo se encuentran inmersas en una estructura de anatasa el sistema podría analizarse alineando las estructuras electrónicas de anatasa *bulk* y superficie (110) rutilo como el caso presentado *A<sub>bulk</sub>/R(110)* en la **Tabla 7.1**. En esta situación el resultado teórico obtenido es que los huecos se concentrarían en las partículas de rutilo como así también los electrones como se observa en la **Figura 7.10**.



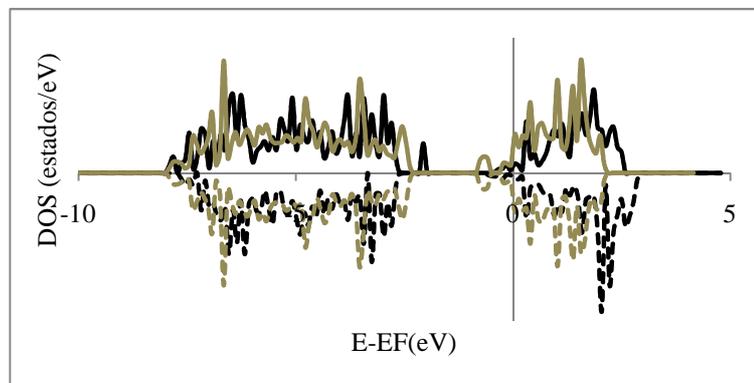
**Figura 7.10.** Alineación por anión común de las bandas de la anatasa *bulk* (negro) y las de la superficie (110) del rutilo (gris).

Para el sistema *R<sub>bulk</sub>/A(101)* los electrones excitados en la BC del rutilo *bulk* migran a la superficie de la anatasa pero los huecos lo hacen de la superficie de la anatasa al rutilo *bulk* (**Figura 7.11**). Esto beneficiaría las reacciones de reducción sobre las nanopartículas de anatasa soportadas sobre fase rutilo



**Figura 7.11.** Alineación por anión común de las bandas de la superficie (101) de la anatasa (negro) y las del rutilo *bulk* (gris).

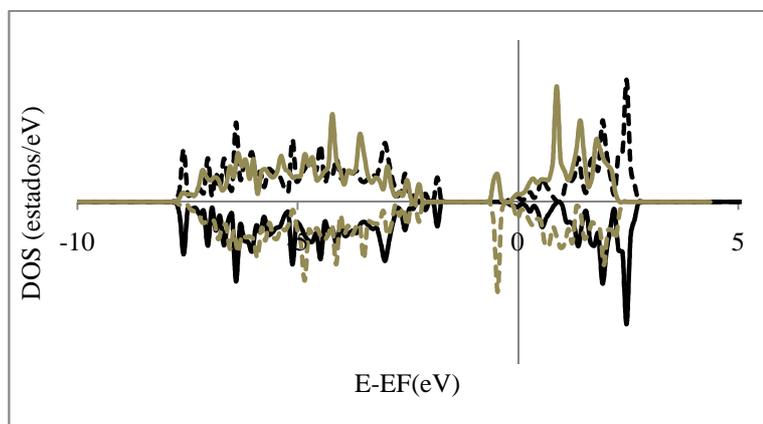
Por su parte, cuando alineamos las superficies puras  $\text{TiO}_2(101)$  anatasa y  $\text{TiO}_2(110)$  rutilo (A(101)/R(110)) (**Figura 7.12**) las diferencias de energía en las bandas de valencia indicarían que los huecos se transfieren de la superficie de la anatasa a la superficie del rutilo. Para las bandas de conducción sería esperable por las ubicaciones relativas en la alineación que los electrones migraran de la superficie (101) anatasa a la superficie (110) rutilo. Esto haría que los sistemas mixtos con alto contenido de rutilo fueran a la vez, buenos oxidantes y reductores.



**Figura 7.12.** Alineación por anión común de las bandas de las superficies puras (101) de anatasa (negro) y (110) rutilo (gris)

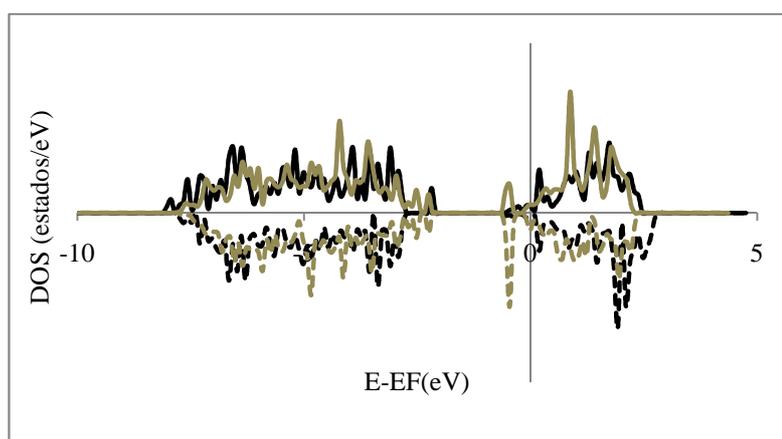
Cuando el sistema es tal que la alineación de bandas se produce entre las superficies reducidas de ambos polimorfos (A(101)+ $\text{V}_\text{O}$ / R(110)+ $\text{V}_\text{O}$ ) la transferencia de huecos y electrones es en el sentido de la superficie del rutilo a la superficie de la anatasa (**Figura 7.13**). Los sistemas con mejores efectividads óxido-reductoras son aquellos que poseen un contenido elevado de anatasa reducida aunque es importante

recordar que estos sistemas por la alta tasa de migración de las vacancias de O en esta superficie no son estables.



**Figura 7.13.** Alineación por anión común de las bandas de superficies con una vacancia de O: A(101)+V<sub>O</sub> (negro) y R(110)+V<sub>O</sub> (gris).

Los sistemas de partículas pequeñas con mayor probabilidad de formarse son aquellos que presenten superficies puras de anatasa y superficies reducidas de rutilo (A(101)/R(110)+V<sub>O</sub>). En estos sistemas el análisis de la alineación de bandas (**Figura 7.14**) indicaría que la dirección de transferencia de los electrones es de la superficie del rutilo a la superficie de la anatasa y la de los huecos es en sentido contrario. Esto beneficiaría las reacciones de reducción sobre las nanopartículas de anatasa y las de oxidación sobre las de rutilo.



**Figura 7.14.** Alineación por anión común de las bandas de superficies A(101) pura (negro) y R(110)+ V<sub>O</sub> (gris).

En todos los casos expuestos de alineación entre superficies se observa que la transferencia de electrones y huecos tendría la dirección anatasa-rutilo. Esta conclusión es diferente a la observada frente a la alineación de estructuras *bulk* y podría explicar en parte la controversia planteada en la literatura para diferentes resultados experimentales. Además, para cada caso analizado de alineación de bandas entre superficies, se observan diferentes estados en el gap que podrían participar tanto en la separación como en la aniquilación de cargas. La forma en la que estos estados propios de los defectos participan en la alineación no es clara aunque podría suponerse que los huecos transferidos de la BV de la anatasa al rutilo podrían transferirse nuevamente a dichos estados del gap.

Una posible hipótesis podría ser que por efecto de la alineación de bandas los huecos generados en el *bulk* verían favorecida su migración hacia la superficie rutilo  $\text{TiO}_2(110)$  ya que en ésta son más estables las vacancias y se verían atraídos hacia ellas. Por su parte, los Ti sub-coordinados de esta superficie (en mayor número que en anatasa  $\text{TiO}_2(101)$  – ver **Figura 1.10**) atraerían a los electrones. Estas observaciones reforzarían la hipótesis que entre superficies alineadas la transferencia de huecos y electrones es de anatasa a rutilo.

En el trabajo de Zhang y su grupo [15] estudian las relaciones entre diferentes estructuras mixtas anatasa-rutilo y la fotoreactividad para la obtención de  $\text{H}_2$ . Las estructuras cristalinas de las partículas de  $\text{TiO}_2$  pueden ser muy diferentes entre *bulk* y superficies especialmente en los momentos de transformación de fases de anatasa a rutilo producto del calentamiento. Ellos encuentran que nanopartículas de anatasa depositadas sobre rutilo aumentan en al menos un factor cuatro la actividad de la titania. Estas observaciones se ven reforzadas por la investigación del grupo de Komaguchi [28] Ellos observan que para la muestra comercial mixta parcialmente reducida, P-25  $\text{TiO}_2$ , una cantidad de electrones excitados se transfieren interfacialmente de anatasa al rutilo. Dicha conclusión también la obtienen Nakajima y colaboradores [29]. Ellos a través de mediciones de Fotoluminiscencia (PL) a partir de los cuales miden los espectros de excitación de varias mezclas de polvos de titania encuentran una correlación entre las bandas de excitación energética de la PL y el contenido de rutilo en la mezcla. Explican dicha correlación a partir de la transferencia de cargas de la fase anatasa a la fase rutilo en las nanopartículas de la muestra.

## 7.4. Conclusiones del Capítulo

En este capítulo se estudiaron diferentes posibilidades de interacción en el alineamiento de bandas con el fin de contribuir en la polémica existente en la literatura con respecto a la alineación de bandas en los sistemas anatasa-rutilo. De acuerdo a los resultados propios obtenidos los sistemas de fase mixta implican la transferencia de electrones del rutilo a la anatasa y de huecos de la anatasa al rutilo. Este análisis sería aplicable a muestras reales de titania de fase mixta y tamaño grande de partícula.

Sin embargo, para sistemas particulados de tamaño heterogéneo, no sólo es necesario considerar la alineación de bandas del sistema *bulk*, sino también de las correspondientes superficies. Por ejemplo, la alineación de superficies puras difiere de la alineación de superficies con defecto ya que los mismos tienen influencia en los estados generados en sus respectivas estructuras electrónicas.

Según el análisis realizado, los mejores sistemas mixtos son aquellos que presenten partículas grandes de ambos polimorfos, partículas pequeñas de anatasa disueltas en rutilo o que presenten ambas fases en pequeños tamaños con vacancias en el rutilo. Estos resultados podrían explicar la controversia presente en la literatura con respecto a los trabajos experimentales.

## 7.5. Referencias bibliográficas

- [1] D. Leung, X. Fu, C. Wang, M. Ni, M. Leung, X. Wang, X. Fu, *Chem. Sus. Chem.* 3 (2010) 681.
- [2] E. Yu, J. Mc Caldin , T. Mc Gill, *Solid State Phys.* 46 (1992) 1.
- [3] J. Mc Caldin, T. Mc Gill, C. Mead, *Phys. Rev. Lett.* 36 (1976) 56.
- [4] V. Pfeifer, P. Erhart, S. Li, K. Rachut , J. Morasch, J. Bröntz, P. Reckers, T. Mayer, S.Rühle, A. Zaban, I. Seró, J. Bisquert, W. Jaegermann, A. Klein, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 4182.
- [5] J. Ming-Gang, S. Guanxu, W. Jajun , M. Qiangqiang, L. Wanzhen, *Appl. Mater. & Interf.* 6 (2014)12885.
- [6] P. Deák, B. Aradi, T. Frauenheim, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 3443.
- [7]D.Scanlon, Ch. Dunnill, J. Buckeridge, S. Shevlin, A. Logsdail, S. Woodley, C. Catlow, M. Powell, R. Palgrave, I. Parkin, G. Watson, T. Keal, P. Sherwood , A. Walsh, A. Sokol, *Nature Materials* 12 (2013) 798.
- [8] D. Hurum , K. Gray, T. Rajh, M. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 977.
- [9] G. Li, L. Chen, M. Graham, K. Gray, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 275 (2007) 30.
- [10] S.Shen, X. Wang, T. Chen, Z. Feng, C. Li, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 12661.
- [11] J. Kang, F. Wu, S. Li, J. Xia, J. Li, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 20765.
- [12] R. Bickley, J. Gonzalez Carreno, S. Lees, L. Palmisano, R. Tilley, *Solid State Chem.* 92 (1991) 178.
- [13] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 20382.
- [14] T. Ohno, K. Tokieda, M. Matsumura, *J. Catal.* 203 (2001) 82.
- [15] J. Zhang, Q. Xu, Z. Feng, M. Li, C. Li, *Angew. Chem. Int.* 47 (2008) 1766.
- [16] G. Xiong, R. Shao, T. Droubay, A. Joly, K. Beck, S. Chambers, W. Hess, *Adv. Func. Mater.* 17 (2007) 2133.
- [17] J. Colbeau, M. Kunst, D. Huguenim, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 2429.
- [18] H. Showmate, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 218.
- [19] Q.Shen, K. Katayama, T. Sawada, M. Yamagushi, Y. Kumagai, T. Toyoda, *Chem. Phys. Lett.* 419 (2006) 464.
- [20] L. Kavan, M. Gratzel, S. Gillert, C. Klemenz, H. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1996) 6716.
- [21] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter M. Batzill, *Scientific Reports* 4 Department of Physics, University of South Florida, USA (2014)

- [22] G. Li, L. Chen, M. Graham, K. Gray, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 275 (2007) 30.
- [23] D. Hurum, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4545
- [24] H. Cheng, A. Selloni, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 092101.
- [25] P. Zawadzki, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 8647.
- [26] J. Wilson, H. Idriss, *J. Catal.* 214 (2003) 46.
- [27] J. Wilson, H. Idriss, *Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 11284.
- [28] K. Komaguchi, H. Nakano, A. Araki, Y. Harima, *Chem. Phys. Lett.* 428 (2006) 338.
- [29] H. Nakajima, T. Mori, Q. Shen, T. Toyoda, *Chem. Phys. Lett.* 409 (2005) 81.

**Análisis de la adsorción de CO y H<sub>2</sub>O sobre Pt soportado en TiO<sub>2</sub>(101)****8.1 Motivación**

La interacción entre óxidos, como la titania, y metales nobles, por ejemplo Pt, juega un papel importante en la catálisis heterogénea. Muchos óxidos son utilizados comúnmente como soporte para la estabilización y dispersión de partículas metálicas nanométricas, evitando la sinterización no deseada y la desactivación de las mismas. Sin embargo, el soporte no siempre permanece inactivo. Muchos estudios apuntan a la importancia de la conexión de las tres fases: reactivo gaseoso, metal y soporte, pero la naturaleza de la relación entre el metal y el soporte aún no es bien comprendida [1]. Con frecuencia, la fuerte interacción entre ellos provoca cambios drásticos en las propiedades de adsorción química de los metales. Además, la función trabajo de los metales nobles (entre 4.5 eV y 6 eV) es generalmente mayor que la del semiconductor de modo que se espera que la transferencia de electrones se produzca a partir del óxido al metal. Esta interacción óxido-metal ha sido motivo de estudio, sobre todo frente a la reacción conocida como *water gas shift* (WGS):  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ .

Varios estudios han demostrado que los catalizadores basados en Pt son más activos para WGS en comparación con otros metales nobles (Pd, Au) [2-8] Además, la actividad del platino es altamente dependiente del material en el cual es soportado [9]. En particular, la tasa de conversión de CO a CO<sub>2</sub>, paso intermedio de la citada reacción, es de aproximadamente dos órdenes de magnitud superior sobre Pt/TiO<sub>2</sub> que en Pt/SiO<sub>2</sub> [9]. Kalamaras y colaboradores [10], basados en las técnicas de análisis cinético de transientes isotópicos en estado estacionario seguidos por espectroscopia infrarroja en modo reflexión difusa (SSITKA-DRIFTS) y por análisis cinético de transientes isotópicos en estado estacionario seguidos por espectroscopia de masa (SSITKA-MS) y otros experimentos, sugirieron que la reacción WGS sobre Pt/TiO<sub>2</sub> es promovida por un mecanismo bifuncional redox en el que el CO se adsorbe en Pt, difunde hacia la interfase metal-soporte y reacciona con el oxígeno lábil de la titania para formar CO<sub>2</sub>. En este mecanismo, el óxido de titanio reducido formado reduce al H<sub>2</sub>O con la liberación de H<sub>2</sub>. Los autores propusieron también, que las vacantes de oxígeno en el

soporte contribuyen a la activación de agua. Sobre la base de este estudio, el aumento de vacancias de oxígeno y/o de oxígeno lábil en la titania favorecería el rendimiento del catalizador Pt/TiO<sub>2</sub> para la generación de H<sub>2</sub> a partir de la reacción de WGS. En otros sistemas como Au/MgO, se encontró que las vacantes de oxígeno desempeñan un papel dominante en la fijación y la activación del metal por transferencia de carga parcial desde el soporte reducido [11]. El estudio de la influencia de las vacantes es crucial debido a que en algunas reacciones químicas, como la WGS, se cree que la actividad catalítica del soporte es dependiente en gran medida de la densidad de defectos en la superficie expuesta ya que las propiedades químicas y electrónicas son modificadas por la presencia de defectos. Estos pueden facilitar la adsorción de los gases y servir como sitios reactivos para las reacciones químicas. Se ha demostrado que en la titania los defectos que se presentan con mayor frecuencia son las vacancias de oxígeno (V<sub>O</sub>) y los iones Ti<sup>+3</sup>[12]; como así también que la química de la superficie de la anatasa estequiométrica muestra marcadas diferencias con respecto a la reducida como consecuencia de la presencia de vacancias de oxígeno [12-13]. Por otra parte, estudios teóricos [14] han demostrado que la presencia de átomos de nitrógeno en la red de TiO<sub>2</sub> reduce la energía de formación de estas vacancias.

Por su parte, la bibliografía sobre partículas de Pt soportadas sobre titania es escasa en contraste con la abundante literatura sobre Au depositado en el mismo óxido [15-17]. Sin embargo, ha sido mencionada la preferencia del Pt por los sitios de oxígeno insaturados bi-coordinados del óxido [18]. Esto fue considerado al estudiar la interacción del Pt sobre la superficie (101) de la anatasa estequiométrica y de la dopada con N. Estudios previos han afirmado [19] que el comportamiento de nucleación del Pt no se ve afectado por la presencia de vacancias de oxígeno como si lo es en el caso de Au. Cabe destacar además, que los estudios sobre la superficie (101) de la anatasa distan de ser tan vastos como los de la superficie (110) del rutilo. Si bien existe poca literatura sobre vacancias de oxígeno en la superficie (101) de la misma, en un trabajo reciente [20] se llegó a la conclusión de que la formación de vacancias en la anatasa es mucho más favorable en el *bulk* que en la superficie. Sin embargo, aunque poco estables en la misma es fundamental saber cómo la presencia de estas afecta a las propiedades electrónicas y catalíticas de la superficie reactiva [21-23].

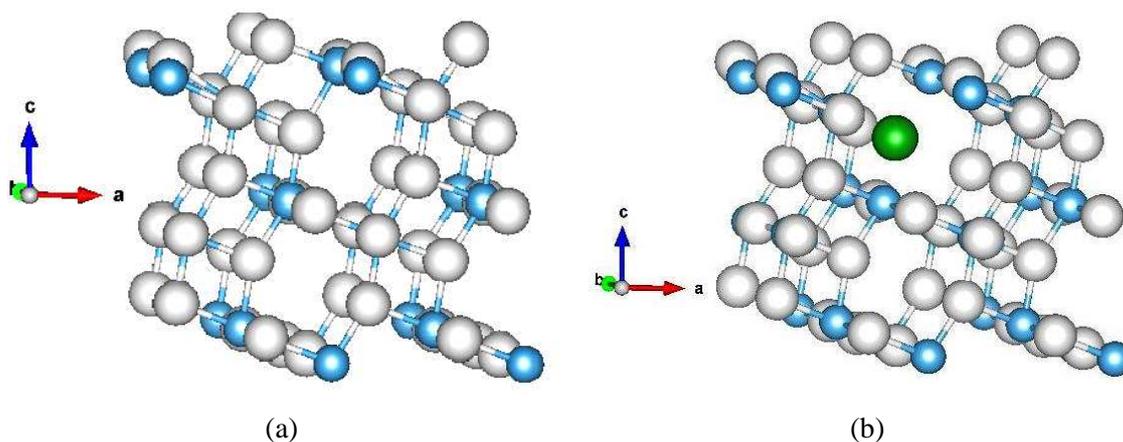
Cabe destacar que, en todos los mecanismos propuestos para la reacción WGS en sistemas que contienen Pt soportado, uno de los pasos principales es la oxidación del monóxido de carbono adsorbido sobre el metal [9]. El interés de este trabajo es

proporcionar resultados teóricos que permitan comprender cómo la presencia de nitrógeno en condiciones tanto estequiométricas como reducidas, afecta a las estructuras electrónicas y magnéticas de los sistemas y a su vez a la adsorción de CO y su oxidación a CO<sub>2</sub>, como así también como dichas modificaciones del sustrato afectan a la adsorción del H<sub>2</sub>O. Cabe destacar que los resultados obtenidos de manera teórica han sido a su vez corroborados de manera experimental por un grupo de investigación de Santa Fe con el que se ha trabajado de manera conjunta.

## 8.2 Anatasa TiO<sub>2</sub>(101) estequiométrica y dopada con N en sitio aniónico

En esta sección estudiamos las características de la superficie pura, relacionándola con la estructura *bulk* de la anatasa. También analizamos cómo el dopado con N afecta las propiedades electrónicas y geométricas de la superficie.

Para nombrar a los sistemas estudiados utilizamos la siguiente nomenclatura: TiO<sub>2</sub> (anatasa *bulk*); TiO<sub>2</sub>(101) (superficie anatasa (101) sin defecto) y N-TiO<sub>2</sub>(101) (superficie (101) dopada con N en sustitución de O con una concentración de 0.76 % m/m). En la **Figura 8.1** se observan las celdas, pura y dopada con N de TiO<sub>2</sub>(101) utilizadas.



**Figura 8.1.** (a) Celda TiO<sub>2</sub>(101), (b) N-TiO<sub>2</sub>(101). O en blanco, N en verde, Ti en celeste.

La superficie (101) de la anatasa es la más estable [24] y reactiva y si bien se conocen algunos estudios experimentales [25] y otros teóricos [26] resultan aún muy escasos. Para estudiar el efecto del dopado con N, se sustituyó un O en una posición

subsuperficial, considerando que el trabajo de Finazzi y Di Valentin [27] indica que es la posición más estable para dicho dopado.

La superficie relajada no presenta reestructuración, pero si un momento magnético apreciable ( $8 \mu_B$  por celda unidad). La capa superior presenta O bi-coordinados más oxidados ( $-1.31e$ ) que los tri-coordinados de la subcapa ( $-1.42e$ ). Los Ti más superficiales presentan una coordinación 5. En comparación con la estructura *bulk*, se observa una transferencia de las cargas de la superficie al interior del sólido que coincide por lo reportado en otros estudios [28] (**Tabla 8.1**). En particular, el momento magnético promedio de los iones  $Ti^{3+}$ , resultantes de la sub-coordinación de los Ti superficiales, es  $0.96 \mu_B$  por ión.

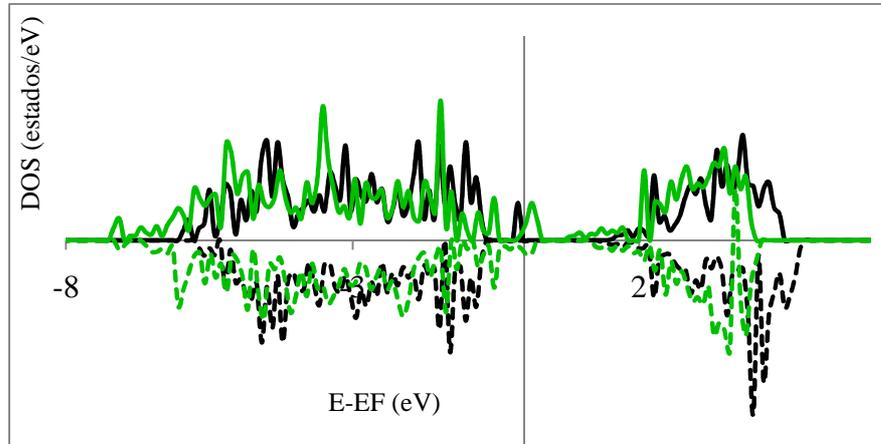
El análisis de la densidad de estados de la superficie sin dopar muestra la presencia de un estado ocupado a 1.46 eV medido a partir de la base de la banda de conducción. Se observa con respecto a la anatasa *bulk* pura una marcada disminución del ancho del BG, un corrimiento hacia valores menores de energía de ambas bandas (BV y BC) y el desplazamiento del nivel de Fermi en aproximadamente 0.66 eV. La BC sufre un ensanchamiento de aproximadamente 77 % debido a la presencia de estados de los oxígenos bi-coordinados. Estas observaciones acerca de la aparición de un estado en el BG producto de la presencia de iones  $Ti^{+3}$  es consistente con lo hallado en el trabajo de Portillo Velez y colaboradores [29].

Cuando la superficie es dopada, el BG se reduce un 17.03 % con respecto a la superficie sin dopar, la BV se ensancha mientras que la BC se angosta. Además, el dopado introduce estados a 0.19 eV y 1.03 eV en el BG. Es interesante destacar que O sub-coordinados sin posibilidad de relajación para representar al *bulk* en la base del slab llevan a la formación de estados por encima de la banda de valencia. Estos estados próximos en energía a los del N provocan un ensanchamiento de la BV (**Figura 8.2 y Tabla 8.3**). Esta observación también fue realizada por el grupo de Finazzi [27].

El magnetismo de la superficie dopada disminuye a  $1.82 \mu_B$ . Se observa, como en el trabajo de Ying [28] y su grupo, que las cargas de los átomos más expuestos de la superficie dopada también se desplazan hacia las capas más internas (**Tabla 8.1**).

Las distancias N-Ti en general se alargan con respecto a las distancias O-Ti. Esto puede explicarse porque el N presenta menor electronegatividad que el O. Cuando el enlace se alarga las cargas del Ti se reducen adquiriendo los Ti, en promedio,  $0.03e$ . Sin embargo el N adquiere carga negativa ( $-1.59e$ ), siendo ésta paradójicamente mayor

que la del O al que reemplaza ( $-1.42e$ ). Sólo los Ti en la capa donde se ubica el N sufren una pequeña oxidación perdiendo en promedio  $0.03e$ .



**Figura 8.2.** Curvas DOS de  $\text{TiO}_2(101)$  en negro y  $\text{N-TiO}_2(101)$  en verde.

**Tabla 8.1.** Distancias y cargas de átomos de interés. Ti\*: Ti superficiales; O\*: O superficiales; Ti\*\*: enlazados al N; O\*\*: O cercanos al N; Ti y O *bulk*: Ti y O alejados de los defectos; Ti#: Ti cercanos a la vacancia; O#: O cercano a la vacancia

Sistema	Átomos	Dist (Å)	Cargas (e)									
			N	Ti*	O*	Ti**	O**	Ti <i>bulk</i>	O <i>bulk</i>	Ti#	O#	
$\text{TiO}_2$ ( <i>bulk</i> )	Ti-O	2.03 (ap) 2.02 (eq)	---	---	---	---	---	---	2.75	-1.37	---	---
$\text{TiO}_2(101)$	O5-Ti6 O5-Ti4 O5-Ti5	1.93 1.97 1.93	---	2.76 (Ti1)	-1.31 (O1/2/3)	---	---	---	2.76 (Ti6) 2.78 (Ti4) 2.74 (Ti5)	-1.42 (O5)	---	---
$\text{N-TiO}_2(101)$	N-Ti1 N-Ti3 N-Ti2 O5-Ti6 O5-Ti4 O5-Ti5	2.02 1.93 2.03 1.93 1.97 1.93	-1.59	2.70 (Ti1)	-1.26 (O1) -1.27 (O2) -1.26 (O3)	2.70 (Ti1) 2.77 (Ti3) 2.71 (Ti2)	-1.37 (O4)	---	2.80 (Ti6) 2.79 (Ti4) 2.39 (Ti5)	-1.36 (O5)	---	---

**Tabla 8.2.** Energías de formación y momentos magnéticos de celda unidad. Anchos de banda prohibida (BG), banda de valencia (BV) y banda de conducción (BC)

Sistema	BG (eV)	BV (eV)	BC (eV)	BG estados (eV)	$E_{\text{for}}$ (eV)	$\mu$ ( $\mu_B/\text{cell}$ )
$\text{TiO}_2$ (anatasa)	3.21	4.53	2.06	-----	-----	0.00
$\text{TiO}_2(101)$	2.10	5.11	3.65	1.46	-----	8.00
$\text{N-TiO}_2(101)$	1.12	7.48	2.99	0.19-1.03	2.87	1.82

Sustituir un O de la sub-superficie por un N tiene un costo de 2.87 eV según el resultado obtenido mediante la siguiente ecuación:

$$E_{\text{for}}(\text{N-TiO}_2(101)) = E_{\text{def}} - E_{\text{puro}} - \frac{1}{2}E_{\text{N}_2} + \frac{1}{2}E_{\text{O}_2} \quad (8.1)$$

donde  $E_{\text{for}}(\text{N-TiO}_2(101))$  es la energía de formación obtenida al sustituir un oxígeno por un nitrógeno;  $E_{\text{def}}$  es la energía total de la superficie (101) de la titanía con el defecto,  $E_{\text{puro}}$  es la energía total de la superficie (101) pura,  $E_{\text{N}_2}$  es la energía de una molécula de  $\text{N}_2$  libre y  $E_{\text{O}_2}$  es la energía del oxígeno obtenida a partir del oxígeno molecular.

### 8.3 Pt adsorbido sobre $\text{TiO}_2(101)$ estequiométrica y $\text{N-TiO}_2(101)$

Como se ha mencionado, los catalizadores basados en Cu exhiben alta actividad a bajas temperaturas donde la reacción de WGS se ve favorecida por su carácter exotérmico. Sin embargo por su carácter pirofosfórico, su inestabilidad y su compleja necesidad de reactivación se vienen examinando catalizadores formados por partículas de metales nobles soportadas en óxidos reducibles [1].

Para la actividad catalítica de la reacción WGS han sido propuestos diversos mecanismos. En todos los pasos mencionados en el trabajo de Vignatti y su grupo [9] sobre Pt soportado en diferentes óxidos, el CO se adsorbe en primera instancia en el Pt. El catalizador Pt/ $\text{TiO}_2$  ha sido reportado como bifuncional a bajas temperaturas donde la reacción tiene su mayor rendimiento. El Pt adsorbe el CO y el óxido activa el  $\text{H}_2\text{O}$ . En particular, en la ruta redox, una de las más viables, el CO adsorbido sobre el Pt es oxidado a  $\text{CO}_2$  por átomos de O de la superficie del soporte. Para ello sería deseable que el catalizador (Pt-  $\text{TiO}_2$ ) sea lo más reducible posible.

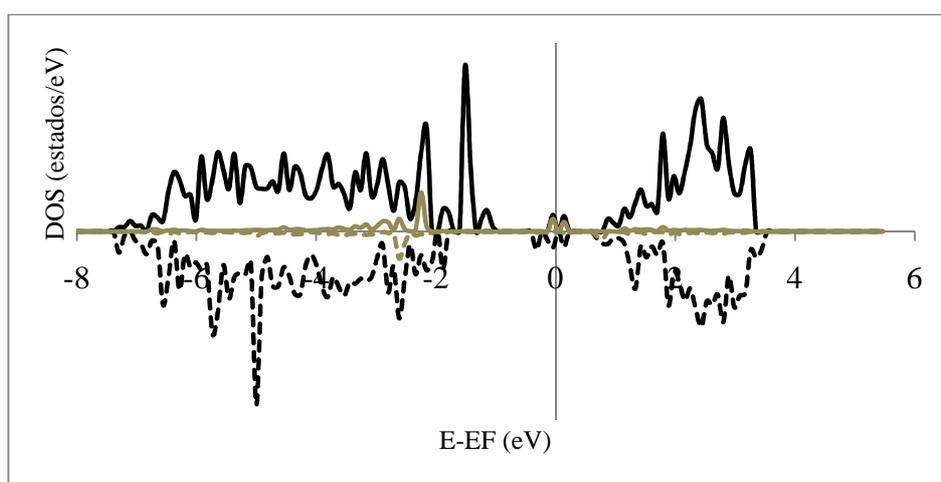
Para estudiar la interacción del Pt sobre la superficie sin defecto y dopada con N se consideraron las conclusiones aportadas para su óptima ubicación por los trabajos de Han y colaboradores [18] y Gong y su grupo [19].

El agregado de un *cluster* de 4 átomos de Pt sobre la superficie en estructura tetraédrica tiene un costo de 6.77 eV para la superficie estequiométrica y de 5.00 eV para la superficie dopada con N.

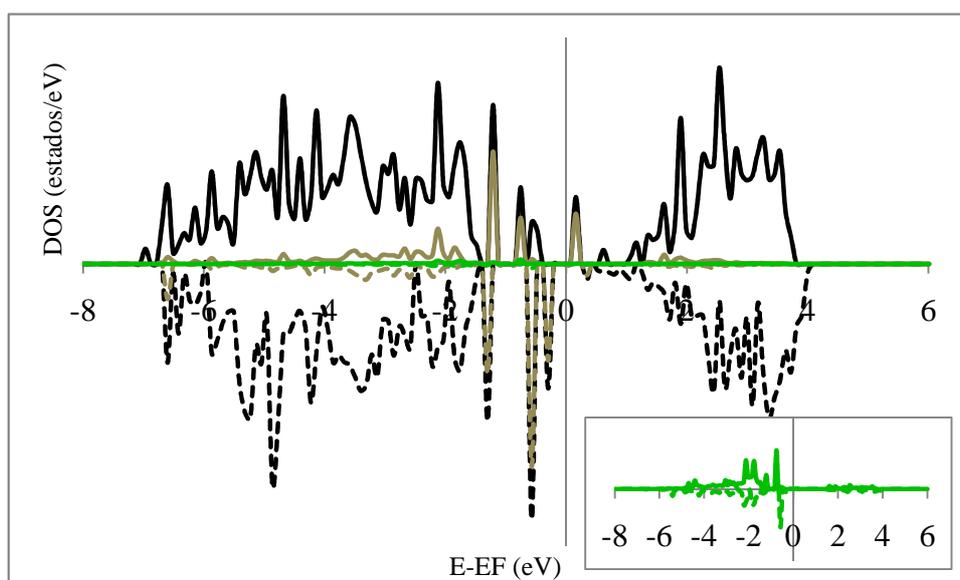
Los Pt adsorbidos sobre la superficie pura incrementan el ancho de la banda prohibida de 1.34 eV, en la superficie limpia, a 2.75 eV. La banda de valencia se ensancha 1.04 eV y la de conducción se angosta 0.71eV. En la banda prohibida aparecen con la adsorción del Pt cinco estados, de los cuales cuatro se encuentran ocupados. La mayor contribución del Pt se observa en los dos estados más próximos a la BC (**Figura 8.3** y **Tabla 8.3**). Los estados más cercanos a la BV se encuentran formados principalmente por hibridación Ti-O. El nivel de Fermi no sufre modificación con respecto a la superficie limpia pero las bandas cuando el Pt es adsorbido se

desplazan a valores de energías menores. Cuando el Pt se adsorbe sobre la superficie dopada el ancho de la banda prohibida también se incrementa (0.89 eV), pero la BV disminuye y la BC aumenta (**Tabla 8.3**). Los estados en el BG se desplazan hacia la BC y la contribución del Pt en estos estados aumenta en importancia con respecto a la adición de Pt en la superficie no dopada (**Figura 8.4**).

El momento magnético de la celda de  $\text{TiO}_2(101)$  sin Pt de  $8 \mu_B$  disminuye a  $5 \mu_B$  con la adsorción de los Pt. La situación es diferente cuando la superficie se encuentra dopada con N ya que la N-  $\text{TiO}_2(101)$  posee un momento magnético de  $1.81 \mu_B$  y el agregado de un cluster de 4 Pt aumenta dicho momento a  $4.90 \mu_B$ .



**Figura 8.3.** Curvas DOS de  $\text{Pt}/\text{TiO}_2(101)$  en negro y LDOS del Pt en gris.



**Figura 8.4.** Curvas DOS de  $\text{Pt}/\text{N-TiO}_2(101)$  en negro, LDOS del Pt en gris y LDOS del N en verde (imagen ampliada en el extremo derecho).

**Tabla 8.3.** Energías de formación y momentos magnéticos de celda unidad. Anchos de banda prohibida (BG), banda de valencia (BV) y banda de conducción (BC).

Sistema	BG (eV)	BV (eV)	BC (eV)	Estados BG (eV)	E <sub>for</sub> (eV)	μ (μ <sub>B</sub> /cell)
Pt/TiO <sub>2</sub> (101)	2.75	5.42	2.94	0.55-0.83-1.84-2.20-2.57	6.77	5.04
Pt/N-TiO <sub>2</sub> (101)	2.01	5.39	3.66	0.18-0.37-0.82-1.10-1.83	5.00	4.91

Con respecto a las cargas, según nuestros cálculos, la presencia de Pt oxida a los O de la superficie de TiO<sub>2</sub>(101) (pasan de  $-1.31e$  a  $-1.24e$ ) y reducen al Ti más próximo (de  $2.76e$  a  $2.67e$ ). La carga promedio de los Pt1-Pt3 y Pt4 es de  $0.080e$  mientras que la carga del Pt2 es de  $-0.176e$ . El Pt4 es el que presenta mayor diferencia de carga ( $0.19e$ ) con respecto a los restantes en contacto con la superficie (Pt1 y Pt3). Esta diferencia es de  $0.16e$ . Posiblemente esto se deba a la ubicación del Pt4 en sitio *hollow*.

El agregado del Pt a la superficie dopada con N oxida a los O de la superficie que pasan de  $-1.26e$  a  $-1.22e$  y reduce al Ti más cercano (de  $2.70e$  a  $2.67e$ ). Los Pt1, Pt3 y Pt4 de la superficie adquieren una carga de  $0.182e$  (mayor que la que adquieren cuando la superficie no se encuentra dopada) y el N adquiere  $-1.74e$ . El Pt4 nuevamente es el que presenta mayor diferencia de carga como se observa en la **Tabla 8.4**.

**Tabla 8.4.** Distancias y cargas de átomos de interés. Ti\*: Ti superficiales; O\*: O superficiales; Ti\*\*: enlazados al N; O\*\*: O cercanos al N; Ti y O *bulk*: Ti y O alejados de los defectos; Ti#: Ti cercanos a la vacancia; O#: O cercano a la vacancia.

Sistema	Átomos	Dist (Å)	Cargas (e)									
			N	Pt	Ti*	O*	Ti**	O**	Ti <i>bulk</i>	O <i>bulk</i>	Ti#	O#
Pt/TiO <sub>2</sub> (101)	Pt2-Pt1	2.55		0.03								
	Pt2-Pt3	2.54		(Pt1)								
	Pt2-Pt4	2.53		-0.18								
	Pt1-Pt3	2.57		(Pt2)		-1.23						
	Pt1-Pt4	2.90	---	0.03	2.66	-1.23	---	---	2.80 (Ti6)	-1.36	---	---
	Pt3-Pt4	2.77		(Pt3)	(Ti1)	(O2)			2.79 (Ti4)	(O5)		
	Pt1-O1	2.07		0.19		-1.27			2.30 (Ti5)			
	Pt3-O2	2.09		(Pt4)		(O3)						
	Pt4-O3	2.08										
	Pt/N-TiO <sub>2</sub> (101)	Pt2-Pt1	2.57		0.19							
Pt2-Pt3		2.53		(Pt1)								
Pt2-Pt4		2.54		-0.19								
Pt1-Pt3		2.51		(Pt2)								
Pt1-Pt4		2.80		0.14	2.67	-1.18	2.67		2.81			
Pt3-Pt4		2.82		(Pt3)	(Ti1)	(O1)	(Ti1)		(Ti6)			
Pt1-O1		2.01	-1.74	0.22		-1.23	2.77		2.79	-1.40	---	---
Pt3-O2		2.06		(Pt4)		(O2)	(Ti3)	-1.41 (O4)	(Ti4)	(O5)		
Pt4-O3		2.12				-1.25	2.74		2.31			
N-Ti1		1.93				(O3)	(Ti2)		(Ti5)			
N-Ti3		2.10										
N-Ti2		1.93										

#### 8.4 TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub> y N-TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub>

Como se ha mencionado en la **sección 8.1**, los defectos predominantes son las vacancias de O y los iones Ti<sup>+3</sup>. La química de la superficie de anatasa estequiométrica muestra marcadas diferencias de la superficie reducida producto de las vacancias de O. Ha sido observado que los iones Ti<sup>+3</sup> superficiales juegan un rol fundamental en las propiedades hidrofílicas de las superficies [30-31] y que se produciría una fuerte relación entre los iones reducidos Ti<sup>+3</sup> y la dispersión y estabilidad de metales nobles soportados [32].

Si bien las superficies de anatasa no han sido tan estudiadas como las de rutilo, existiendo pocos trabajos, según nuestro conocimiento, sobre vacancias en la superficie (101) de la anatasa, ha sido reportado que la formación de las mismas resulta más favorable en el *bulk* que en la superficie [33].

En esta sección estudiamos además la presencia de vacancias en la superficie dopada. Para nombrar a los sistemas estudiados utilizamos la siguiente nomenclatura: TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub>, superficie (101) con vacancia de O y N-TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub>, superficie (101) dopada con N y con vacancia de O.

Los cálculos de energía de formación se han realizado según las siguientes ecuaciones:

$$E_{\text{for}}(\text{TiO}_2(101)+V_{\text{O}}) = E_{\text{def}} - E_{\text{puro}} + \frac{1}{2} E_{\text{O}_2} \quad (8.2)$$

$$E_{\text{for}}(\text{N-TiO}_2(101)+V_{\text{O}}) = E_{\text{def}} - E_{\text{puro}} - \frac{1}{2} E_{\text{N}_2} + E_{\text{O}_2} \quad (8.3)$$

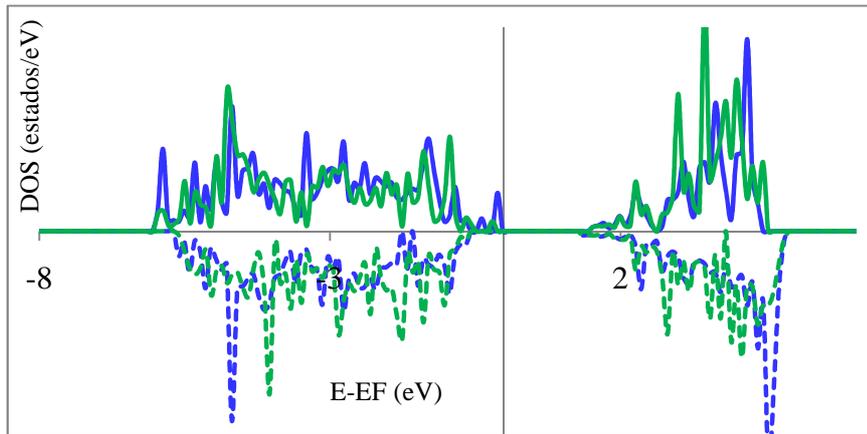
donde  $E_{\text{for}}(\text{TiO}_2(101)+V_{\text{O}})$  es la energía de formación obtenidas al sacar un oxígeno de la red y  $E_{\text{for}}(\text{N-TiO}_2(101)+V_{\text{O}})$  la de sustituir además un oxígeno por un nitrógeno;  $E_{\text{def}}$  es la energía total de la superficie (101) de la titania con el defecto respectivo,  $E_{\text{puro}}$  es la energía total de la superficie (101) pura,  $E_{\text{N}_2}$  es la energía de una molécula de N<sub>2</sub> libre y  $E_{\text{O}_2}$  es la energía del oxígeno obtenida a partir del oxígeno molecular.

La energía necesaria para la obtención de una vacancia de O en la superficie es de 2.50 eV cuando la superficie no se encuentra dopada y de 0.60 eV cuando simultáneamente se la dopa con N. Cuando la superficie se encuentra dopada la generación de una vacancia de O es significativamente menos costosa. Esta energía se reduce a -1.10 eV. Nuestros resultados refuerzan la hipótesis propuesta por Batzill y su

grupo [34], que argumentan que la estabilización de las vacancias en la coexistencia con N como dopante, es debido al resultado de la compensación de carga en el que el  $N^{-3}$  se estabiliza por los electrones aportados por la vacancia O.

Además es sabido que las vacancias de O convierten dos  $Ti^{+4}$  en  $Ti^{+3}$ . Nuestros cálculos muestran que los mismos aportan en promedio un momento magnético de  $0.89 \mu_B$  por ión  $Ti^{+3}$ , en concordancia con lo obtenido por el grupo de Yang [35] que reportan un momento de  $1 \mu_B$  por ión de Ti reducido para la fase anatasa. Por otro lado, la presencia de N en la superficie con vacancias de oxígeno, disminuye el momento magnético de la celda ( $7 \mu_B$ /celda unidad) si se compara con el caso de  $TiO_2(101)+V_O$  ( $10 \mu_B$ /celda unidad).

El análisis de las curvas DOS (**Figura 8.5**) muestra una disminución del ancho del BG y un incremento de las BC y BV. Puede observarse en las **Tablas 8.1** y **8.5** que la disminución del ancho del BG es una característica común que se observa cuando se sustituye un átomo de O por uno de N.



**Figura 8.5.** Curvas DOS de  $TiO_2(101)+V_O$  en azul y  $N-TiO_2(101)+V_O$  en verde.

Nuestras conclusiones en cuanto a la presencia de estados localizados en el gap producto de la presencia de  $Ti^{+3}$  en el sistema  $TiO_2(101)+V_O$  concuerdan con las obtenidas en el trabajo de Portillo Velez [29], mientras que los resultados con respecto al estudio de la superficie  $N-TiO_2(101)+V_O$  coinciden con los obtenidos por el grupo de Chen [36]. Los anchos de BV, BG y BC se resumen en la **Tabla 8.5**

**Tabla 8.5.** Energías de formación y momentos magnéticos de celda unidad. Anchos de banda prohibida (BG), de banda de valencia (BV) y de banda de conducción (BC).

Sistema	BG (eV)	BV (eV)	BC (eV)	Estados BG (eV)	E <sub>for</sub> (eV)	μ (μ <sub>B</sub> /cell)
TiO <sub>2</sub> (101) + V <sub>O</sub>	2.01	5.48	3.66	1.46-1.74	2.50	10.02
N-TiO <sub>2</sub> (101) + V <sub>O</sub>	1.92	5.57	3.65	1.55	0.60	7.00

Por su parte en la **Tabla 8.6** puede observarse que la presencia de vacancia de O reduce a la impureza (N) y a los Ti y O cercanos al N. La presencia de N reduce aún más los Ti cercanos a la vacancia.

**Tabla 8.6.** Distancias y cargas de átomos de interés. Ti\*: Ti superficiales; O\*: O superficiales; Ti\*\*: enlazados al N; O\*\*: O cercanos al N; Ti y O *bulk*: Ti y O alejados de los defectos; Ti#: Ti cercanos a la vacancia; O#: O cercano a la vacancia.

Sistema	Átomos	Dist (Å)	Cargas (e)									
			N	Ti*	O*	Ti**	O**	Ti <i>bulk</i>	O <i>bulk</i>	Ti#	O#	
TiO <sub>2</sub> (101) + V <sub>O</sub>	O5-Ti6	1.93	---	2.30 (Ti1)	-1.28 (O1)	---	---	2.74 (Ti6)	-1.45 (O5)	2.29 (Ti1)	-1.28 (O1)	
	O5-Ti4	1.97			-1.28 (O2)			2.79 (Ti4)				
	O5-Ti5	1.93			-1.48 (O3)			2.29 (Ti5)				
N-TiO <sub>2</sub> (101) + V <sub>O</sub>	N-Ti1	2.06	-1.76	2.26 (Ti1)	-1.30 (O1)	2.26 (Ti1)	-1.42 (O4)	2.81 (Ti6)	-1.37 (O5)	2.26 (Ti1)	-1.28 (O1)	
	N-Ti3	1.93			-1.28 (O2)	2.77 (Ti3)						
	N-Ti2	1.94			-1.47 (O3)	2.61 (Ti2)						
	O5-Ti6	1.93			2.79 (Ti4)	2.29 (Ti5)						
					O5-Ti4	1.97						
								O5-Ti5				1.93

### 8.5 Pt adsorbido sobre TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub> y N-TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub>

Según un trabajo publicado [19] el Pt no ve afectado su comportamiento de nucleación frente a la presencia de vacancias como si le sucede al Au. Por lo expuesto y para facilitar un estudio comparativo con sistemas sin vacancias, los Pt fueron ubicados en la misma posición que en la **sección 8.3**.

Las energías para la adsorción de Pt fueron obtenidas mediante las siguientes fórmulas:

$$E_{\text{for}}(\text{Pt}/\text{TiO}_2(101)+\text{V}_O) = E_{\text{def}} - E_{\text{puro}} + \frac{1}{2}E_{\text{O}_2} - E_{\text{Pt}} \quad (8.4)$$

$$E_{\text{for}}(\text{Pt}/\text{N-TiO}_2(101)+\text{V}_O) = E_{\text{def}} - E_{\text{puro}} - \frac{1}{2}E_{\text{N}_2} + E_{\text{O}_2} - E_{\text{Pt}} \quad (8.5)$$

donde  $E_{\text{for}}(\text{Pt}/\text{TiO}_2(101)+\text{V}_\text{O})$  es la energía de formación obtenidas al sacar un oxígeno de la red y adicionar un cluster de 4 Pt y  $E_{\text{for}}(\text{N-TiO}_2(101)+\text{V}_\text{O})$  es la energía de sustituir además un oxígeno por un nitrógeno;  $E_{\text{def}}$  es la energía total de la superficie (101) de la titania con el defecto respectivo,  $E_{\text{puro}}$  es la energía total de la superficie (101) pura,  $E_{\text{Pt}}$  es la energía de un cluster optimizado de 4 Pt,  $E_{\text{N}_2}$  es la energía de una molécula de  $\text{N}_2$  libre y  $E_{\text{O}_2}$  es la energía del oxígeno obtenida a partir del oxígeno molecular.

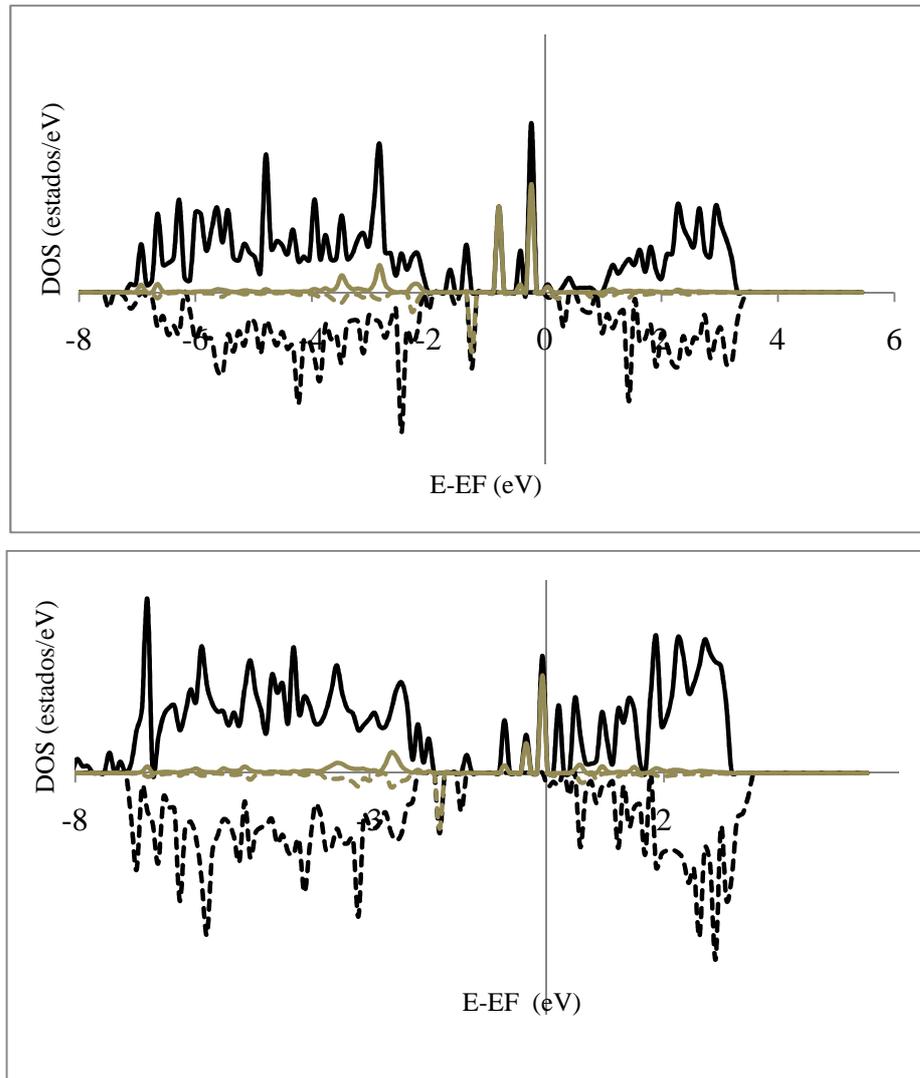
La adsorción de un cluster de Pt sobre la superficie con vacancias pero sin N tiene un costo de 12.18 eV, mientras que la presencia de N beneficia esta adsorción disminuyendo dicho valor en 1.96 eV.

En la **Figura 8.6** se presentan las correspondientes curvas DOS. Puede observarse que el Pt sobre la superficie aumenta el valor del ancho del BG y disminuye los anchos de las bandas de BV y BC como se detalla en la **Tabla 8.7**. El Pt adiciona estados en el *band gap* los cuales se encuentran la mayoría ocupados lo que disminuye la energía necesaria para la activación de la titania. Si bien el momento magnético por celda en general disminuye con el dopado, frente al agregado de Pt superficial aumenta si conjuntamente existen vacancias de O (**Tabla 8.7**). Cuando el sistema se encuentra dopado, los estados del N hibridizan los  $\text{Ti}^{+3}$  aportados por la vacancia de O.

**Tabla 8.7.** Energías de formación y momentos magnéticos de celda unidad. Anchos de banda prohibida (BG), banda de valencia (BV) y banda de conducción (BC).

Sistema	BG (eV)	BV (eV)	BC (eV)	Estados BG (eV)	$E_{\text{for}}$ (eV)	$\mu$ ( $\mu_{\text{B}}/\text{cell}$ )
Pt/TiO <sub>2</sub> (101)+V <sub>O</sub>	3.00	5.40	2.61	0.47-1.21-1.40-1.77-2.33-2.61	12.18	2.09
Pt/N-TiO <sub>2</sub> (101)+V <sub>O</sub>	2.39	5.24	3.22	0.37-0.74-1.10-1.84-2.21	10.22	8.15

Con respecto a las cargas (**Tabla 8.8**), el Pt oxida al N dopante. La presencia concomitante de N y vacancias en general oxida a los Pt. Los O coordinados al Pt se oxidan en presencia de vacancias cercanas. Los Ti y O del *bulk* sufren oxidación frente a la adsorción de Pt sobre la superficie. Esto refuerza la observación de que los Pt atraen electrones del *bulk* hacia la superficie.



**Figura 8.6.** Curvas DOS (negro) de Pt/TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub> (superior) y Pt/N-TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub> (inferior). En gris las LDOS de los Pt.

**Tabla 8.8.** Distancias y cargas de átomos de interés. Ti\*: Ti superficiales; O\*: O superficiales; Ti\*\*: enlazados al N; O\*\*: O cercanos al N; Ti y O *bulk*: Ti y O alejados de los defectos; Ti#: Ti cercanos a la vacancia; O#: O cercano a la vacancia.

Sistema	Átomos	Dist (Å)	Cargas ( <i>e</i> )									
			N	Pt	Ti*	O*	Ti**	O**	Ti <i>bulk</i>	O <i>bulk</i>	Ti#	O#
Pt/TiO <sub>2</sub> (101) + V <sub>O</sub>	Pt2-Pt1	2.59										
	Pt2-Pt3	2.59										
	Pt2-Pt4	2.55		0.10		-1.24						
	Pt1-Pt3	2.62		(Pt1)		(O1)			2.78			
	Pt1-Pt4	2.67		-0.17		-1.24			(Ti6)			
	Pt3-Pt4	2.67		(Pt2)	2.66	(O2)			2.77	-1.35	2.66	-1.23
	Pt1-O1	2.06	---	0.10	(Ti1)	-1.36	---	---	(Ti4)	(O5)	(Ti1)	(O1)
	Pt3-O2	2.06		(Pt3)		(O3)			2.24			
	Pt4-O3	2.12		-0.18					(Ti5)			
	O5-Ti6	1.93		(Pt4)								
	O5-Ti4	1.97										
	O5-Ti5	1.93										

Pt/N-TiO <sub>2</sub> (101) +V <sub>O</sub>	Pt2-Pt1	2.61		0.21								
	Pt2-Pt3	2.55		(Pt1)								
	Pt2-Pt4	2.56		-0.16								
	Pt1-Pt3	2.54		(Pt2)								
	Pt1-Pt4	2.62		0.17		-1.20	2.66					
	Pt3-Pt4	2.64		(Pt3)		(O1)	(Ti1)		2.80			
	Pt1-O1	1.98		-0.04		-1.23	2.73		(Ti6)			
	Pt3-O2	2.04	-1.74	(Pt4)	2.66	(O2)	(Ti3)	-1.40	2.77	-1.36	2.66	-1.20
	Pt4-O3	2.13			(Ti1)	(O3)	(Ti2)	(O4)	(Ti4)	(O5)	(Ti1)	(O1)
	N-Ti1	1.92							2.28			
	N-Ti3	2.14							(Ti5)			
	N-Ti2	1.96										
	O5-Ti6	1.93										
	O5-Ti4	1.97										
	O5-Ti5	1.93										

### 8.6 Adsorción de CO en Pt/TiO<sub>2</sub>(101), Pt/TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub>, Pt/N-TiO<sub>2</sub>(101) y Pt/N-TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub>

En esta sección se presentan los resultados teóricos obtenidos mediante la absorción de CO en los sistemas analizados con anterioridad en las **secciones 8.3 y 8.5**. Los principales resultados relacionados con las distancias, ángulos, momentos magnéticos, cargas y frecuencias vibratorias CO se resumen en la **Tabla 8.9**. Se seleccionaron los átomos más representativos de los sistemas y del adsorbato. Las correspondientes energías de adsorción del CO se calcularon utilizando la **ecuación 8.8** y los resultados se incluyeron en la tabla mencionada.

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{CO/sis}} - (E_{\text{CO}} + E_{\text{sis}}) \quad (8.8)$$

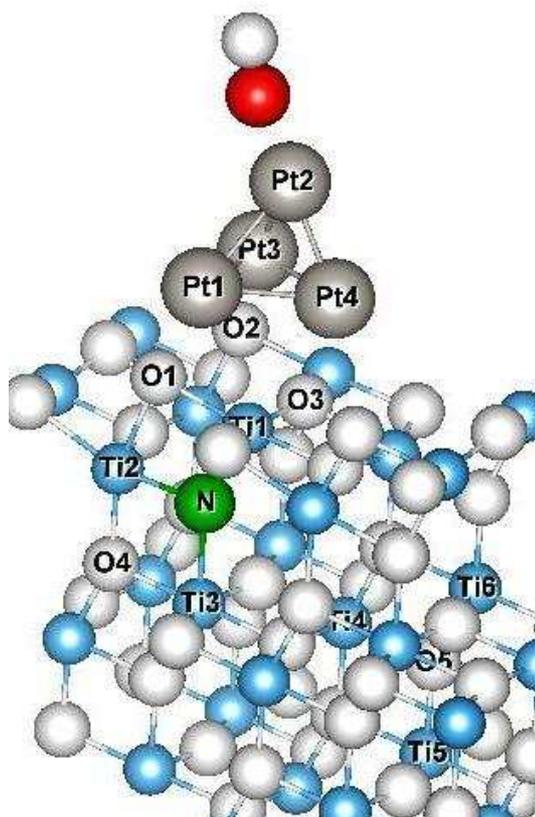
donde  $E_{\text{ads}}$  es la energía de adsorción del CO,  $E_{\text{CO/sis}}$  es la energía total del sistema con el CO adsorbido,  $E_{\text{CO}}$  es la energía del monóxido de carbono gaseoso y  $E_{\text{sis}}$  es la energía correspondiente a los sistemas: Pt/TiO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub>+V<sub>O</sub>, Pt/N-TiO<sub>2</sub> y Pt/N-TiO<sub>2</sub>+V<sub>O</sub>.

En primer lugar, se analiza la adsorción de CO en los sistemas sin dopar. Como referencia se calculó la distancia C-O y la frecuencia de vibración del CO gaseoso (molécula libre); los valores obtenidos son: 1.142 Å y 2128 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. En lo que se refiere a la quimisorción del CO, debe mencionarse el concepto fundamental de retro-donación introducido por Blyholder [37]. Confirmado en gran medida por otros estudios sobre diversos sustratos de metales de transición que la retro-donación de los niveles  $d$  del sustrato al orbital  $2\pi^*$  del CO, es de importancia primordial. En nuestro caso, la retro-donación implica un movimiento de electrones del orbital atómico  $5d$  del Pt al orbital  $2\pi^*$  antienlazante del CO. Esto hace que la carga del Pt, particularmente Pt2, se positivice y el orden de enlace en el ligando (CO) disminuya, aumentando el

orden de unión de metal-ligando. Esto conduce generalmente a una disminución en la frecuencia de vibración medible por espectroscopia IR. Esta retro-donación se observa en los cuatro casos analizados en este trabajo, siendo de mayor magnitud en el sistema Pt/TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub> (**Tabla 8.9**). Sin embargo, el análisis del efecto de la retro-donación es complejo; no sólo debe ser considerada la unión del metal con el CO, sino que se añaden factores como la presencia de nitrógeno (dopante tipo *p*) y/o la formación de vacancias de oxígeno (dopante tipo *n*). Según la pérdida de carga del Pt<sub>2</sub>, el orden previsto para la longitud de las distancias Pt<sub>2</sub>-C sería: Pt/TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub> > Pt/N-TiO<sub>2</sub>(101) > Pt/N-TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub> > Pt/TiO<sub>2</sub>, condición que se satisface. Este orden no se verifica al observar los cargas adquiridas por el C. Basándonos en los valores presentados en la **Tabla 8.9**, nuestra hipótesis es que los electrones donados por el Pt<sub>2</sub> sería adquirida por el oxígeno del CO, aumentando el carácter iónico del enlace y la distancia C-O. ¿Qué cambios se observan cuando se dopa la superficie?. Los resultados confirman que la adsorción de CO se ve favorecida cuando la superficie es dopada con N en 0.06 eV (**Tabla 8.9**), en relación con el valor obtenido para el sistema sin dopar. Además, la unión Pt-superficie se fortalece, por la observación de por ejemplo, que las distancias entre el Pt en contacto con la superficie (Pt1- PT3 - Pt4) con el oxígeno del óxido se acortan en promedio 0.07 Å. Estos resultados refuerzan los hallazgos presentados en la sección anterior relacionada con que la presencia de N en el sistema Pt/TiO<sub>2</sub>(101) lo estabiliza. Una posible explicación es que, cuando el N (estado de oxidación -3) sustituye a un oxígeno del óxido de titanio, cuyo estado de oxidación es -2, atrae a los electrones del Pt oxidándolos en 0.10e en promedio. Sin embargo, al incluirse vacancias de oxígeno en el sistema, el nitrógeno se desestabiliza, aumentando el orden del enlace CO (**Figura 8.7**), disminuyendo fuertemente la energía liberada en la absorción de CO (de -1.77 eV a -1.67 eV) y aumentando la distancia C-Pt<sub>2</sub>. Además, la distancia C-O decrece en el sistema Pt/N-TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub> en comparación con Pt/TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub>, indicando una mayor hibridación entre ambos átomos. Con el fin de evaluar los cambios en la densidad de electrones, las correspondientes LDOS (**Figura 8.8**) e isosuperficies de diferencia de densidad de carga entre sistemas distintos se representaron usando VESTA [53] (**Figura 8.9**). De las diferencias de densidad de carga mostradas en esta figura, el caso (c) debe ser enfatizado. La ausencia de vacancias de oxígeno no favorece la polarización de la molécula de CO observada en los otros casos. El carácter covalente del enlace CO en esta situación se preserva lo que

implicaría una disminución de la actividad comparativamente a los demás sistema estudiados.

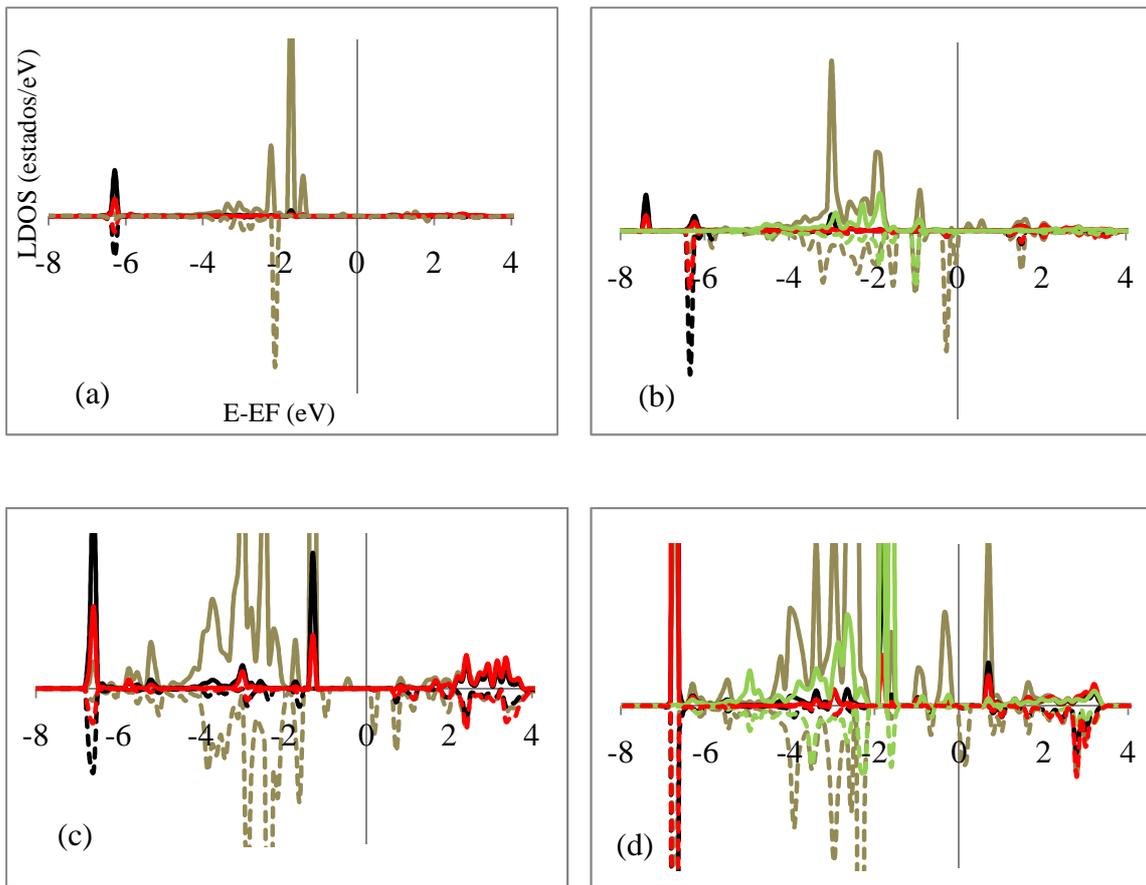
En cuanto a los resultados relacionados con la magnetización de spin, el dopado con nitrógeno disminuye el valor del momento magnético de la celda (**Tabla 8.9**), ya sea en presencia o ausencia de vacancias de oxígeno, excepto en los sistemas más inestables en cuanto a su energía de formación ( $\text{TiO}_2(101)+\text{V}_\text{O}$  y  $\text{N-TiO}_2(101)+\text{V}_\text{O}$ ). Cuando se dopa el sistema con N, la distancia media del platino en contacto con la superficie se acorta y el ángulo Pt-CO se reduce de  $170.08^\circ$  a  $166.8^\circ$ . Esta geometría podría favorecer la reacción entre el CO adsorbido y un O de la superficie para formar  $\text{CO}_2$ . Por otra parte, esta teoría se ve fortalecida por la mayor positividad del C en el sistema indicado ( $1.659e$ ) en comparación con otros sistemas.



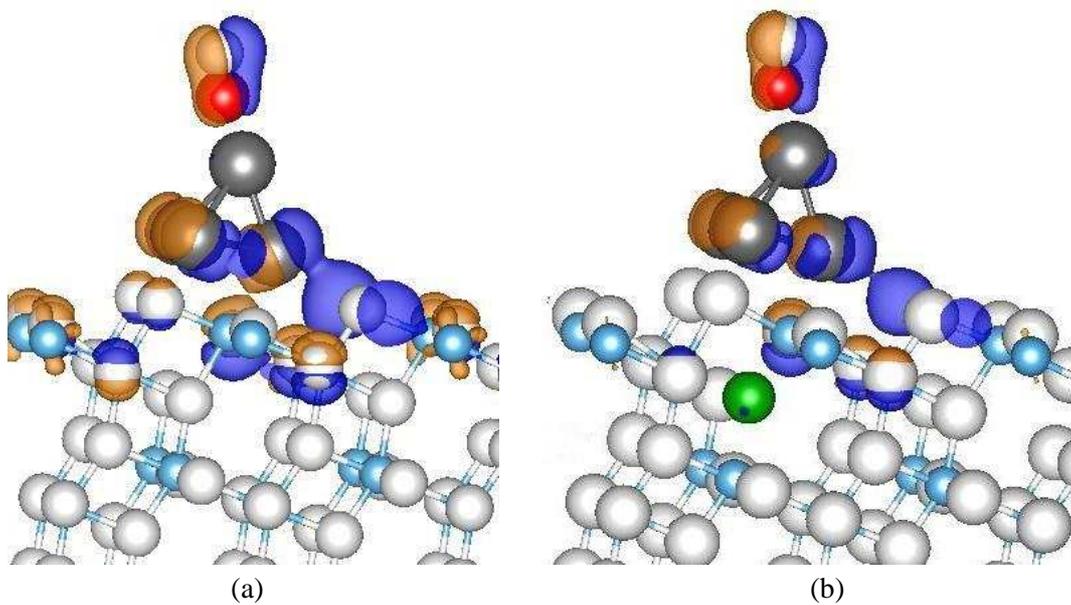
**Figura 8.7:** CO adsorbido en  $\text{Pt/N-TiO}_2(101)+\text{V}_\text{O}$  (C en rojo, O en blanco, N en verde, Ti en celeste y Pt en gris). La numeración de los átomos corresponde a la presentada en **Tabla 8.1**

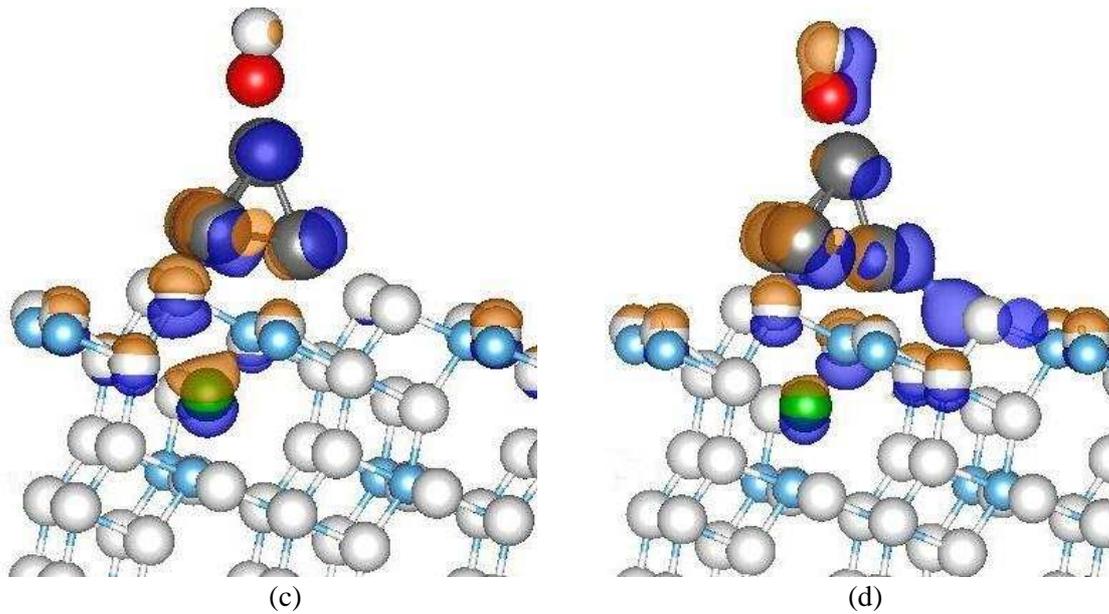
**Tabla 8.9.** Resultados principales relacionados con las distancias, ángulos, momentos magnéticos, cargas Bader, energías de adsorción y frecuencias de vibración calculados teóricamente. Se seleccionaron los átomos de sistemas y adsorbato más representativos. Los números de átomos correspondientes se indican en la **Figura 8.6**.

Distancias (Å)				
Átomos	Pt/TiO <sub>2</sub> (101)	Pt/N-TiO <sub>2</sub> (101)	Pt/TiO <sub>2</sub> (101)+V <sub>O</sub>	Pt/N-TiO <sub>2</sub> (101)+V <sub>O</sub>
C-O	1.167	1.168	1.170	1.165
C-Pt2	1.872	1.881	1.868	1.875
Pt2-Pt3	2.689	2.647	2.728	2.747
Pt2-Pt4	2.523	2.525	2.500	2.489
Pt2-Pt1	2.683	2.674	2.720	2.713
Pt3-O2	2.121	2.092	2.068	2.045
Pt1-O1	2.067	2.007	2.067	1.974
Pt4-O3	2.111	1.998	2.067	2.291
Pt2-Ti1	4.861	4.899	4.802	4.940
Ángulos (°)				
O-C-Pt2	170.08	169.36	167.88	166.80
Momentos magnéticos por celda (μ <sub>B</sub> /celda)				
CO/	2.0	7.0	6.0	5.0
Cargas (e)				
C	1.566	1.638	1.643	1.659
O	-1.841	-1.889	-1.889	-1.865
q <sub>CO net</sub>	-0.275	-0.251	-0.246	-0.206
Pt1	0.026	0.197	0.099	0.222
Pt2	0.125	0.129	0.159	0.145
Pt3	0.016	0.103	0.109	0.172
Pt4	0.079	0.103	-0.302	-0.205
O1	-1.235	-1.177	-1.225	-1.173
O2	-1.233	-1.216	-1.224	-1.223
O3	-1.282	-1.413	-1.387	-1.378
Ti1	2.668	2.676	2.691	2.673
N	-----	-1.748	-----	-1.758
E <sub>ads</sub> (eV)				
CO/	-1.90	<b>-1.96</b>	-1.77	-1.67
ν <sub>CO</sub> (cm <sup>-1</sup> )				
CO/	1986	1982	2007	2018



**Figura 8.8.** Curvas LDOS para los átomos: Pt2 (gris), O (negro), C (rojo) and N (verde) en los sistemas: (a) CO/Pt/TiO<sub>2</sub>(101); (b) CO/Pt/N-TiO<sub>2</sub>(101); (c) CO/Pt/TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub> y (d) CO/Pt/N-TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub>.





**Figura 8.9.** Diferencias de densidad de carga para la visualización del efecto del dopado con N y la presencia de vacancia de O en los sistemas con CO adsorbido. (a) Pt/TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub> y Pt/TiO<sub>2</sub>(101); (b) Pt/N-TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub> y Pt/N-TiO<sub>2</sub>(101); (c) Pt/N-TiO<sub>2</sub>(101) y Pt/TiO<sub>2</sub>(101); (d) Pt/N-TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub> y Pt/TiO<sub>2</sub>(101). Los colores naranja o azul representan respectivamente los niveles positivos y negativos de las isosuperficies ( $e/\text{Å}^3$ ) obtenidas con VESTA [38]. Los correspondientes valores son:  $0.03 e/\text{Å}^3$  para (a) y (c), y  $0.07 e/\text{Å}^3$  para (b) y (d).

### 8.7 Adsorción de H<sub>2</sub>O en Pt/TiO<sub>2</sub>(101), Pt/TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub>, Pt/N-TiO<sub>2</sub>(101) y Pt/N-TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub>

En base a un estudio cinético desarrollado empleando Pt/TiO<sub>2</sub> (anatasa) y después de proponer varios mecanismos, los autores [39] encontraron que un mecanismo redox bifuncional en el que intervienen sitios metálicos (*Pt*) y del soporte (*S*) es el que mejor se ajusta a sus datos experimentales:

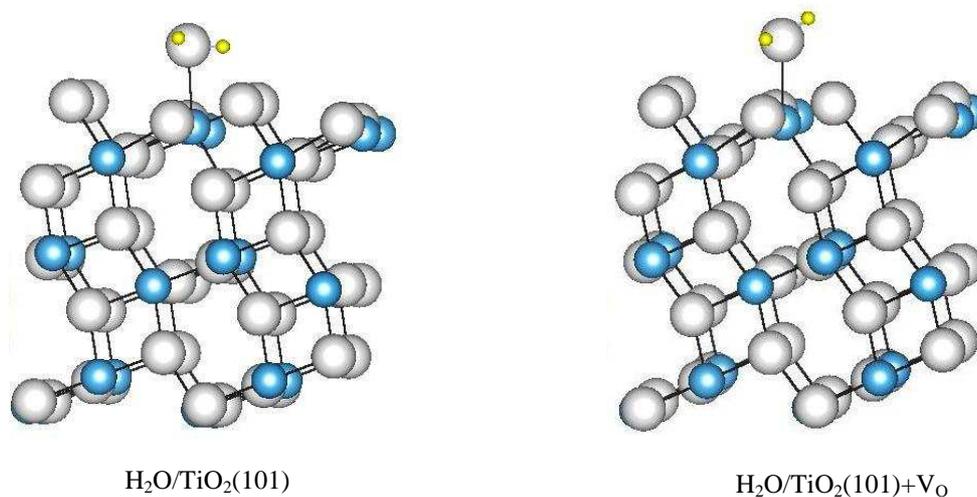
- (i)  $\text{CO} + \text{Pt} \rightleftharpoons \text{CO-Pt}$
- (ii)  $\text{H}_2\text{O} + \text{O-S} \rightleftharpoons \text{HO-S-OH}$
- (iii)  $\text{Pt} + \text{CO-Pt} + \text{HO-S-OH} \rightarrow 2 \text{H-Pt} + \text{S-O-CO}_2$
- (iv)  $2 \text{H-Pt} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{Pt}$
- (v)  $\text{S-O-CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{S-O}$

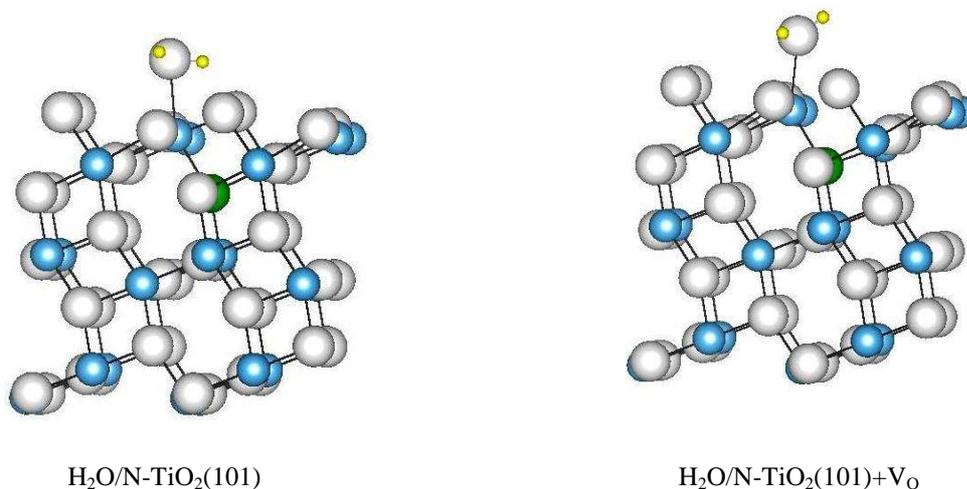
Si se considera este mecanismo, la velocidad de reacción del catalizador estaría determinada por la reacción superficial entre el CO adsorbido sobre sitios metálicos y grupos OH formados por la activación del agua en el soporte en presencia de partículas metálicas.

Otras líneas de investigación sugieren que la presencia de vacancias de oxígeno es determinante para aumentar el rendimiento de estos sistemas [40]. En base a lo anterior, el comportamiento catalítico de Pt/TiO<sub>2</sub> mejoraría induciendo la formación de especies Ti<sup>3+</sup> y de vacantes oxígeno. Las especies Ti<sup>3+</sup> y las vacantes oxígeno también se denominan defectos. Estos son responsables de cambios de color en la TiO<sub>2</sub> y de cambios en las propiedades electrónicas del material [41]. La presencia de dopantes (N, Ce, Nb, entre otros) induce la formación de especies Ti<sup>3+</sup> y de vacantes oxígeno.

Con el objetivo de evaluar la activación del agua en los soportes se realizó un estudio teórico comparativo de la adsorción y disociación de este reactivo en los soportes estequiométricos TiO<sub>2</sub>(101) y N-TiO<sub>2</sub>(101). El análisis se completó estudiando ambos sistemas con vacancias removiendo un átomo superficial de oxígeno, Los modelos empleados en los cálculos DFT se presentan en la **Figura 8.10**.

Se efectuaron estudios DFT con el propósito de analizar la posibilidad de que el agua se adsorba y se disocie formando grupos OH sobre sitios de los soportes. Los resultados más importantes relacionados con las distancias, ángulos y cargas se presentan en la **Tabla 8.10**. Además, en la **Figura 8.11** se muestran las densidades locales de estados del O y del H del agua adsorbida para los soportes estequiométricos y con vacancias oxígeno.



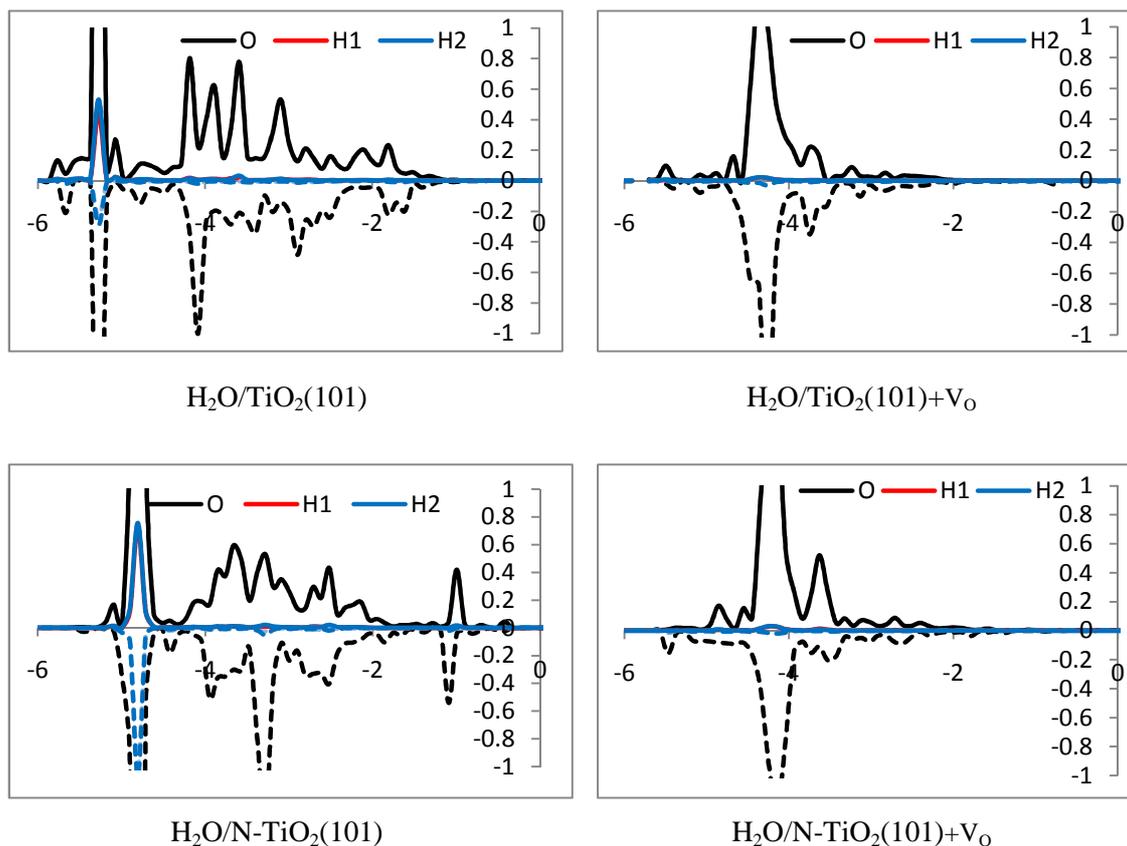


**Figura 8.10.** Superceldas empleadas para representar cada sistema; con celeste se representan los átomos de Ti, con blanco los de O; con verde los de N y con amarillo los de H.

**Tabla 8.10.** Resultados obtenidos para la adsorción del H<sub>2</sub>O en los diferentes sistemas. Se presentan los valores de la molécula de agua libre para poder comparar; d: distancia, <: ángulo, q: carga y E<sub>ads</sub>: energía de adsorción.

	H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> (101)	N-TiO <sub>2</sub> (101)	TiO <sub>2</sub> (101)+V <sub>O</sub>	N-TiO <sub>2</sub> (101)+V <sub>O</sub>
dO-Ti (Å)	---	2.33	2.34	2.37	2.33
dO-H1 (Å)	0.96	0.97	0.98	0.98	0.98
dO-H2 (Å)	0.96	0.99	1.00	0.97	0.97
<H1-O-H2 (°)	104.4	105.4	105.6	107.7	107.1
qO (e)	-2.00	-1.97	-1.98	-1.99	-1.99
qH1 (e)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
qH2 (e)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
E <sub>ads</sub> (eV)	---	-0.761	0.053	-0.922	-0.588

Los resultados de la **Tabla 8.10** muestran que, especialmente, en los sistemas sin vacancias oxígeno las distancias O-H2 se alargan; esto podría ser compatible con un estado previo a la disociación del H<sub>2</sub>O (formación de grupo OH). Con respecto a los resultados obtenidos sobre la estructura electrónica (**Figura 8.11**), en los sistemas con presencia de vacancias oxígeno, se observa un mayor solapamiento entre los orbitales *s-p* del oxígeno y los *s* de los átomos de hidrógeno del agua, indicativo de una covalencia más fuerte. Por otra parte, en el sistema dopado con N sin vacancias, N-TiO<sub>2</sub>(101), el agua no se adsorbe (E<sub>ads</sub> = 0.053 eV), mientras que la adsorción de este reactivo está favorecida en los sistemas no modificados con N.



**Figura 8.11.** Densidades locales de estados (LDOS); se presentan las densidades del O y los H del agua adsorbida sobre los distintos sistemas.

## 8.8 Conclusiones del Capítulo

A partir del análisis de los resultados obtenidos en el Capítulo es posible resaltar que la adsorción más fuerte de CO se produce en el sistema Pt/N-TiO<sub>2</sub>(101) mientras que la más débil en el Pt/N-TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub>. Por otro lado las vacancias de oxígeno son más estables en la superficie dopada con N.

Del análisis de las cargas, energías de adsorción y geometría de los sistemas puede concluirse que la oxidación de CO a CO<sub>2</sub> por átomos del soporte sería favorecida en el sistema Pt/N-TiO<sub>2</sub>(101). En consecuencia el Pt soportado en la superficie TiO<sub>2</sub> dopada con N favorecería la reacción catalítica de conversión de CO a CO<sub>2</sub> generando vacancias de O en la superficie de la titania.

La adsorción del H<sub>2</sub>O por otra parte estaría menos favorecida en el soporte N-TiO<sub>2</sub>.

## 8.9. Referencias bibliográficas

- [1] S. Ammal, A. Heyden, *J. Catal.* 306 (2013) 78.
- [2] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, *Catal. Today* 72 (2002) 51.
- [3] Q. Fu, W. Deng, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B: Env.* 56 (2005) 57.
- [4] X. Wang, R. Gorte, *Appl. Catal. A Gen.* 247 (2003) 157.
- [5] R.J. Gorte, S. Zhao, *Catal. Today* 104 (2005) 18.
- [6] Y. Bi, H. Xu, W. Li, A. Goldbach, *Inter. J. Hydrog. Energy* 34 (2009) 2965.
- [7] G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, G.A. Thomas, D.E. Sparks, B.H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.* 252 (2003) 107.
- [8] F.C. Meunier, A. Goguet, C. Hardacre, R. Burch, D. Thompsett, *J. Catal.* 252 (2007) 18.
- [9] C. Vignatti, M. Avila, C. Apesteguía, T. Garetto, *Inter. J. Hyd. Energy* 35 (2010) 7302.
- [10] C. Kalamaras, P. Panagiotopoulou, D. Kondarides, A. Efstathiou, *J. Catal.* 264 (2009) 117.
- [11] H. Häkkinen, S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, U. Landman, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 1297.
- [12] A. Sirisuk, E. Klansorn, P. Praserthdam, *Cat. Comm.* 9 (2008) 1810.
- [13] N. Sakai, R. Wang, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 1028.
- [14] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, E. Giamello, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 11414.
- [15] N. Lopez, J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* 515 (2002) 175.
- [16] Z. Yan, S. Chinta, A.A. Mohamed, J. P. Fackler Jr., D. W. Goodman, *Catal. Lett.* 111, 1–2 (2006) 15.
- [17] M. Gao, A. Lyalin, T. Taketsugu, *Catalysts* 1 (2011) 18.
- [18] Y. Han, C. Liu, Q. Ge, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 7463.
- [19] X. Gong, A. Selloni, O. Dulub, P. Jacobson, U. Diebold, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 370.
- [20] P. Scheiber, M. Fidler, O. Dulub, M. Schimidt, U. Diebold, W. Hou, U. Aschauer, A. Selloni, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 136103.

- [21] M. Islam, M. Calatayud, G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 6809.
- [22] R. Wanbayor, P. Deák, T. Frauenheim, V. Ruangpornvisuti, *J. Chem. Phys.* 134 (2011) 104701.
- [23] W. Hebenstreit, N. Ruzycki, G. S. Herman, Y. Gao, U. Diebold, *Phys. Rev. B* 62 (2000) R16334.
- [24] A. Vittadini, A. Selloni, F. Rotzinger, M., Gratzel, *Phys. Rev. Lett.* 81(1998) 2954.
- [25] R Hengerer, B. Bolliger, M.Erbudak, *Surf. Sci.* 460 (2000) 162.
- [26] M. Xinguo, T. Chaoqun, H. Jinqiu, *Acta Physica Sinica* 55 (2006) 4208.
- [27] E. Finazzi, C. Di Valentin *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 9275.
- [28] Y. Ying, F. Quing, W. Weihua, W. Yin, *J. Semicond.* 34 (2013) 073004.
- [29] N. Portillo Velez, O. Olivera Neria, I. Hernandez, Perez, A. Rubio Ponce, *Surf. Sci.* 616 (2013) 115.
- [30] A.Sirisuk, E. Klansorn, P. Prasertthdam, *Catal. Com.* 9 (2008) 1810.
- [31] N.Sakai, R. Wang, R., A.Fujishima, T. Watanabe, K.Hashimoto, *J. Phys Chem. Vol B* 107 (2003) 1028.
- [32] W. Wallace, B. Min, D. Goodman, *J. of Mol. Catal. A* 228 (2005) 3.
- [33] P. Scheiber, M. Fidler, O. Dulub, M. Schmidt, U. Diebold, W.Hou, U. Aschauer A. Selloni , *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 136103.
- [34] M. Batzill, E. Morales, U. Diebold, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 026103.
- [35] Y. Yang, B. Dai, Y. Huang, F. Ping, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 033202.
- [36] Q. Chen, Ch. Tang, G. Zheng, *Phys. B* 404 (2009) 1074.
- [37] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 2772.
- [38] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, 44 (2011) 1272.
- [39] C. I. Vignatti, C. R. Apesteguía, T. F. Garetto en XVIII Congreso Argentino de Catálisis, San Luis, Argentina (2013).
- [40] C.M. Kalamaras, P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 264 (2009) 117.
- [41] G. Pachioni, Workshop on Nanoscience for Solar Energy Conversion, Trieste (2008).

## CAPÍTULO IX

### *Conclusiones generales*

El estudio riguroso llevado a cabo para la representación adecuada de la estructura electrónica compatible con las propiedades conocidas del material se basó principalmente en la selección del potencial de intercambio y correlación apropiado y la exhaustiva búsqueda del valor óptimo del *parámetro de Hubbard* ( $U$ ), que permitiera representar tanto las propiedades geométricas y electrónicas del óxido de titanio, como así también las propiedades térmicas tales como la capacidad calorífica a volumen constante ( $C_V$ ). El valor optimizado fue  $U = 8$  eV tanto para  $\text{TiO}_2$  anatasa como para el polimorfo rutilo

Del análisis de los datos obtenidos a partir del estudio de la titania dopada con no metales en diferentes posiciones de la red y a diferentes concentraciones, puede observarse que el dopado con C o N en sustitución de O o en sitio intersticial, produce un aumento del volumen de la celda mientras que cuando el dopado es con C en sustitución de un Ti, se produce por el contrario una disminución del mismo. En general, la anatasa dopada resulta menos densa lo que podría ser beneficioso para la movilización de los transportadores de carga y aportar una posible explicación parcial a la fotoactividad aumentada de estos sistemas. Si se comparan los alargamientos de los enlaces no metal-Ti se observa que a menor electronegatividad del no metal, mayor longitud del enlace. Esto se relaciona con la fuerza del enlace respectivo que en orden creciente es  $\text{C-Ti} < \text{N-Ti} < \text{O-Ti}$ . Consecuente con el aumento en las distancias es la modificación en las cargas. A mayor distancia de enlace menor diferencia de cargas entre anión y catión. Los enlaces pierden ionicidad del O-Ti al C-Ti, siendo la del enlace N-Ti intermedia. La oxidación de los O y la reducción de los Ti disminuyen la diferencia entre las cargas de aniones y cationes que a su vez reducen la atracción electrostática provocando el aumento de las distancias de enlace observadas. A bajas concentraciones de impureza el sitio más estable para el C es el intersticial mientras que para el N es en sustitución de O. El dopado con C en sustitución de Ti es energéticamente el más costoso. Los sistemas dopados con C presentan momento magnético excepto el sistema  $\text{C@Ti}$ . Tanto para la anatasa como para el rutilo dopados con N a diferente concentración de dopado sustitucional, la impureza aporta un momento magnético de  $1 \mu_B$  por celda unidad.

El carbono cuando está ubicado intersticialmente en el cristal y a bajas concentraciones se relaciona con una estructura tipo tetraedro ( $\text{CO}_4$ ) con ángulos O-C-O cercanos a  $108^\circ$  en el caso de la anatasa y de  $105^\circ$  para el rutilo. Sin embargo, es importante mencionar para estos sistemas la formación de un ángulo de  $119.1^\circ$  en la anatasa y dos ángulos de  $118.5^\circ$  en el rutilo, ambos cercanos a  $120^\circ$ , como el presente en las estructuras tipo carbonato, observadas por otros grupos de investigación. En estos casos el C adquiere características catiónicas siendo su carga  $+4e$ , mientras que por el contrario cuando se ubica en sitio O adquiere carga negativa  $-1,10e$  y no se evidencian estructuras internas particulares. Por su parte cuando el C dopante se ubica en sustitución de átomos de Ti la carga adquirida es  $+4e$  y se formarían estructuras internas tipo  $\text{CO}_2$  donde las longitudes de enlace C-O se ubicarían a valores correspondientes a los propios de una distancia intermedia entre las de un enlace covalente simple y uno doble. Cabe destacar que el rutilo dopado con C a baja concentración muestra una anomalía a este comportamiento, siendo el sistema de mayor inestabilidad; no exhibe estructuras internas particulares, la carga del C es  $+1.27e$  y presenta las mayores distancias C-O.

Cuando el elemento dopante es N y se ubica intersticialmente, se observan para rutilo formaciones tipo  $\text{NO}_2$  donde el N adquiere carga positiva; en la anatasa por el contrario, se observa estructuras tipo NO donde la carga del N es negativa. Por su parte, cuando el N se ubica sustituyendo un átomo de O su estado de oxidación es negativo. Estructuras similares han sido observadas por otros investigadores tanto teórica como experimentalmente

Las complicadas implicancias que presentan los no metales como dopantes explican la controversia de los resultados experimentales publicados hasta el momento. Del estudio teórico realizado queda demostrado la complejidad de los efectos propios de la naturaleza del dopante (tipo  $n$  o tipo  $p$ ), que la formación de estructuras estabilizadas particulares dentro del sólido no sólo dependen de la posición en la red de las impurezas estudiadas sino también de la concentración de las mismas y del polimorfo.

Quedan más estudios por hacer ya que intuimos por los resultados obtenidos que sería necesario explicar además cómo afectaría a las estructuras geométricas y electrónicas del sistema dopado el hecho que las impurezas se encuentren solas o cercanas a vacancias de átomos propios de la red o cercanas o alejadas a las superficies potencialmente reactivas.

El estudio con dopantes metálicos por su parte, permite arribar a las siguientes conclusiones. Cuando el metal dopante es Pt, y a pesar de su gran radio atómico, se observa en la anatasa dopada a bajas concentraciones (APt@Ti\_6.45%), una disminución del valor del volumen de la celda debido a una mayor atracción de los átomos en las direcciones [100] y [010]. Para la estructura rutilo en cambio, esta reducción del volumen de la celda ocurre para altas concentraciones de dopado (RPt@Ti\_63.55%). En todos los casos a excepción del rutilo dopado a baja concentración, el dopado con V disminuye el tamaño de la celda. Sin embargo, cuando el rutilo es dopado tanto con Pt como con V a bajas concentraciones se observa deformación de la estructura tetragonal. El dopado intersticial con V distorsiona la geometría tetragonal propia de la titania; esto se evidencia en las diferentes magnitudes entre los parámetros  $a$  y  $b$  o en los valores del ángulo  $\gamma$  que adoptan los sistemas luego de la relajación. El Pt por su parte por su gran tamaño, no puede ocupar intersticios de la red de titania en ninguno de los polimorfos y concentraciones estudiados.

Los sistemas dopados sustitucionalmente con metales a bajas concentraciones son energéticamente más costosos que a concentraciones elevadas, posiblemente porque en los primeros, las respectivas simetrías sufren mayor distorsión. Dopar a bajas concentraciones de metal es menos costoso para el Pt que para el V. El dopado con V intersticial es siempre exergónico.

Puede mencionarse que todos los sistemas dopados con Pt son no magnéticos, mientras que si el metal dopante es V sustitucional, el momento magnético por celda es de  $1 \mu_B$  excepto para el rutilo dopado a bajas concentraciones que se eleva a  $1.96 \mu_B$ . Es importante destacar el momento magnético por celda, para ambos polimorfos dopados con V intersticial en concentraciones bajas, que tiene un valor de  $5 \mu_B$ . Este valor elevado hace de este metal un candidato interesante como dopante para la generación de materiales spintrónicos. El desplazamiento de las bandas observado a energías menores cuando la impureza es el Pt para concentraciones bajas, también se evidencia con concentraciones elevadas siendo de magnitud mucho más importante para las BC en ambos polimorfos. En el caso del V sustitucional, esto sólo se observa con concentraciones bajas de metal dopante. La cantidad de electrones aportados al cristal por el V (dopante tipo  $n$ ) es mayor cuando los metales se ubican en intersticios lo que provoca que las bandas sufran un desplazamiento a energías menores.

Al analizar comparativamente las DOS de los sistemas dopados sustitucionalmente se evidencian comportamientos que podrían considerarse atípicos a

los esperados por la cantidad de electrones de valencia y tamaños atómicos respectivos pero concordantes con la naturaleza de metal noble que tiene el Pt y no el V.

Por su parte, del estudio de los sistemas codopados estudiados lo más destacado cuando el no metal se ubica en sitio aniónico (O), o C en sitio catiónico (Ti) es sin duda la formación de un tipo de compuesto altamente simétrico formado entre el no metal, Ti y O, donde el átomo central es el C o el N. Son compuestos que recuerdan a los complejos de coordinación pero donde llamativamente el átomo central no es un metal de transición. Como ha sido mencionado, lo deseable para la reacción de óxido-reducción del H<sub>2</sub>O con producción de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> sería obtener un BG de aproximadamente 2 eV y las posiciones de los extremos superior de la BV e inferior de la BC adecuadas a los potenciales redox del agua. El codopado más efectivo dentro de los analizados podría ser el de Pt/C@Ti porque es el que presenta la mayor reducción del BG (0.18 eV) y menor corrimiento de la BC (0.02 eV). A su vez es el único que modifica favorablemente la posición de la banda de valencia (0.28 eV). Para el resto de los codopados analizados las BC sufren un desplazamiento opuesto en energía al deseable. En todos los casos a excepción de Pt/C@O este desplazamiento ubica a la BC en posición desfavorable para la reacción de reducción del H<sup>+</sup> y generación de H<sub>2</sub>.

Del estudio de diferentes posibilidades de interacción en el alineamiento de bandas en los sistemas anatasa-rutilo es posible concluir que los sistemas de fases mixtas de partículas o granos grandes implican la transferencia de electrones del rutilo a la anatasa y de huecos de la anatasa al rutilo.

Sin embargo, para sistemas particulados de tamaño heterogéneo, no sólo es necesario considerar la alineación de bandas del sistema *bulk*, sino también de las correspondientes superficies. Por ejemplo, la alineación de superficies puras difiere de la alineación de superficies con defecto ya que los mismos tienen influencia en los estados generados en sus respectivas estructuras electrónicas.

Según el análisis realizado, los mejores sistemas mixtos en relación a la menor aniquilación de cargas y por ende mayor eficiencia fotocatalítica son aquellos que presenten partículas grandes de ambos polimorfos, partículas pequeñas de anatasa disueltas en rutilo o que presenten ambas fases en pequeños tamaños con vacancias en el rutilo. Estos resultados podrían explicar la controversia hallada en la literatura con respecto a los trabajos experimentales.

En cuanto al estudio de las adsorciones de CO y de H<sub>2</sub>O en los sistemas Pt/TiO<sub>2</sub>(101), Pt/N-TiO<sub>2</sub>(101), Pt/TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub> y Pt/N-TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub> es posible

resaltar que la adsorción más fuerte de CO se produce en el sistema Pt/N-TiO<sub>2</sub>(101) mientras que la más débil en el Pt/N-TiO<sub>2</sub>(101)+V<sub>O</sub>. Por otro lado las vacancias de oxígeno son más estables en la superficie dopada con N.

Del análisis de las cargas, energías de adsorción y geometría de los sistemas puede concluirse que la oxidación de CO a CO<sub>2</sub> por átomos del soporte sería favorecida en el sistema Pt/N-TiO<sub>2</sub>(101). En consecuencia el Pt soportado en la superficie TiO<sub>2</sub> dopada con N favorecería la reacción catalítica de conversión de CO a CO<sub>2</sub> generando vacancias de O en la superficie de la titania

La adsorción de agua, por su parte, se encuentra favorecida en el soporte que no posee N en su estructura cristalina. A pesar de que la presencia de vacancias mejoraría la adsorción de agua en N-TiO<sub>2</sub>+V<sub>O</sub> con respecto a N-TiO<sub>2</sub>, la covalencia más fuerte de los enlaces O-H del agua impediría su disociación y la consecuente reacción con CO adsorbido en los sitios metálicos. Si se considera solamente la disociación del H<sub>2</sub>O, la participación de vacancias en la reacción no sería significativa.

## **Trabajos a futuro**

Es de interés continuar en la búsqueda de elementos o pares de elementos dopantes que permitan optimizar la reacción de WGS sobre sistemas Pt/TiO<sub>2</sub>(101) pero también el estudio de la misma en sistemas Pt/TiO<sub>2</sub>(110), y en óxidos de fase mixta.

Por su parte, una línea interesante de estudio parte del análisis realizado en los sistemas con Pt soportado sobre TiO<sub>2</sub>(101) en la adsorción de CO ya que del mismo se ha desprendido que el dopado con N hace al sistema un buen candidato para el desarrollo de dispositivos a utilizarse como sensor de CO.

También requiere profundización, el estudio de la titania pura y modificada frente a contaminantes acuosos como nitratos y metales pesados y de contaminantes atmosféricos como el CO, CO<sub>2</sub>, óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre.

Se considera imprescindible además estudiar lo anteriormente expuesto conjuntamente con grupos experimentales como así también las implicancias de las estructuras tridimensionales como láminas, fibras o nanopartículas en las características y propiedades del catalizador para las mismas reacciones químicas.

## **Publicaciones y trabajos presentados**

### **❖ Publicaciones en revistas científicas**

– *“Theoretical and experimental analysis of the oxidation of CO on Pt catalysts supported on modified TiO<sub>2</sub>(101)”*

Cecilia I. N. Morgade, Charito I. Vignatti, M. Sol Avila, Gabriela F. Cabeza. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 407 (2015) 102–112.

– *“Synergetic interplay between metal (Pt) and nonmetal (C) species in codoped TiO<sub>2</sub>: a DFT+U study”*

Cecilia I. N Morgade, Gabriela F. Cabeza. Computational Materials Science (en prensa) 10.1016/j.commatsci.2015.09.065 (Octubre 2015).

#### ❖ **Trabajos presentados en Congresos Nacionales e Internacionales**

– *“Estudio DFT+U de las propiedades electrónicas de las superficies (100) y (001) de TiO<sub>2</sub> anatasa”*

C. I. N. Morgade, G. F. Cabeza, N. J. Castellani. IV Encuentro de Física y Química de Superficies. La Plata, 22 al 24/10/09.

– *“Influencia del dopado con V en las propiedades fotocatalíticas de TiO<sub>2</sub> anatasa”*

G. F. Cabeza, C. I. N. Morgade, N. J. Castellani. XVI Congreso Argentino de Catálisis. Buenos Aires, 03 al 07/08/09.

– *“Estudio comparativo de las propiedades electrónicas de las superficies (100) y (001) de TiO<sub>2</sub> estructura anatasa empleando DFT +U”*

C. I. N. Morgade, G. F. Cabeza, N. Castellani. 95<sup>a</sup> reunión Nacional de Física. Malargüe, 28/09 al 01/10/10.

– *“El rol de los dopantes no metálicos en las propiedades fotocatalíticas de la titania: estudio teórico empleando DFT+U”*

G. F. Cabeza, C. I. N. Morgade, N. J. Castellani. 2<sup>a</sup> Reunión Conjunta SUF-AFA. Montevideo, 20 al 23/09/11.

– *“Estudio teórico de las propiedades electrónicas de la titania dopada con C y N en presencia de vacancias de O”*

C. I. N. Morgade, G. F. Cabeza, N. J. Castellani. V Encuentro de Física y Química de Superficies. Rosario, 28 al 30/10/11.

– *“Estructuras electrónicas de la titania (bulk y superficies 100 y 001) dopada con V. Estudio teórico utilizando DFT+U”*

C. I. N. Morgade, G. F. Cabeza, N. J. Castellani. V Encuentro de Física y Química de Superficies. Rosario, 28 al 30/10/11.

– *“Estudio de primeros principios empleando DFT+U sobre titania. Influencia del parámetro U en una adecuada representación estructural y electrónica del óxido”*

C. I. N. Morgade, G. F. Cabeza, N. J. Castellani. XXIX Congreso Argentino de Química. Mar del Plata, 03 al 05/10/12.

– “*Estudio teórico (DFT+U) de las propiedades electrónicas de TiO<sub>2</sub> estructura anatasa en presencia de vacancias de oxígeno*”

C. I. N. Morgade, G. F. Cabeza y N. J. Castellani. XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis. Rosario, 2 al 07/09/12.

– “*Estudio teórico de las estructuras electrónicas de las superficies estequiométricas y reducidas de la titania*”

G. F. Cabeza, C. I. N. Morgade, N. J. Castellani. 97<sup>a</sup> Reunión Nacional de Física de la Asociación Física Argentina. Villa Carlos Paz, 25 al 28/09/12.

– “*Análisis riguroso del efecto del parámetro U en la representación estructural y electrónica de los polimorfos más abundantes de la titania empleando DFT*”

G. F. Cabeza, C. I. N. Morgade, N. J. Castellani. 97<sup>a</sup> Reunión Nacional de Física de la Asociación Física Argentina. Villa Carlos Paz, 25 a 28/09/12.

– “*Dióxido de titanio, remediador medioambiental. XI Jornadas Municipales de Medio Ambiente*”

C. I. N. Morgade, G. F. Cabeza, N. J. Castellani. Municipalidad de Bahía Blanca. Bahía Blanca, 06 a 07/06/13.

– “*Estudio teórico de las propiedades electrónicas y magnéticas de la titania dopada con V*”

C. I. N. Morgade, G. F. Cabeza, N. J. Castellani. XVIII Congreso Argentino de Catálisis, San Luis, 30/10 a 01/11/13.

– “*Estudio teórico empenado DFT+U de las propiedades de la titania dopada con N*”

C. I. N. Morgade, G. F. Cabeza, N. J. Castellani. 98<sup>a</sup> Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina. Bariloche, 24 al 27/09/13.

– “*Adsorción de CO sobre Pt soportado en TiO<sub>2</sub>(101) anatasa*”

C. I. N. Morgade, G. F. Cabeza, y Ch. Vignatti. VI Encuentro de Química y Física de superficies. Rio Cuarto, Córdoba, 08 al 10/09/14.

– “*Estudio teórico de las estructuras electrónicas y geométricas de titania bulk codopada con N\_Pt o C\_Pt empleando DFT+U*”

G. F. Cabeza, C. I.N. Morgade. 98<sup>o</sup> Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina. Tandil, 22 a 25/09/14.

– “*Estudio teórico de las estructuras electrónicas y geométricas de titania bulk dopada con C en sustitución aniónica, catiónica e intersticial empleando DFT+U*”

G. F. Cabeza, C.I.N. Morgade. 98<sup>o</sup> Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina. Tandil, 22 al 25/09/14.

- *“Structural and Electronic Properties of Platinum doped Titanium Dioxide”*  
C. I. N. Morgade, G. F. Cabeza, C. I. Vignatti, N. J. Castellani.  
10<sup>th</sup> Congreso Internacional de la Asociación de Químicos teóricos y computacionales”  
WATOC. Santiago, 5 a 10/10/14.
- *“Estudio ab initio de clusters de Pt depositados sobre TiO<sub>2</sub>(110)”*  
A. Maldonado, S. Ramos, C. I. N. Morgade, G. F. Cabeza. 100<sup>a</sup> Reunión Nacional de la  
Asociación Física Argentina. Merlo, 22 a 25/09/15.
- *“Efectos del codopado metal/no metal en TiO<sub>2</sub> anatasa. Estudio teórico empleando  
DFT+U”*  
G. F. Cabeza, C. I. N. Morgade. 100<sup>a</sup> Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina.  
Merlo, 22 a 25/09/15.
- *“Evaluación de la reacción water gas shift en catalizadores de Pt soportado sobre TiO<sub>2</sub>  
anatasa modificada”*  
Ch. I. Vignatti, C. I. N. Morgade, G. F. Cabeza, C. R. Apesteguía, T. F. Garetto. XIX  
Congreso Argentino de Catálisis. VIII Congreso de Catálisis del Mercosur. Bahía Blanca,  
21 a 23/09/15.
- *“Análisis del alineamiento de bandas y transferencia de transportadores de portadores  
de carga en fases sólidas mixtas de la titania”*  
C. I. N. Morgade, G. F. Cabeza XIX Congreso Argentino de Catálisis. VIII Congreso de  
Catálisis del mercosur. Bahía Blanca, Bs As. 21 al 23/09/15.
- *“Estudio teórico de los efectos sinérgicos de anatasa TiO<sub>2</sub> codopada con Pt/C, Pt/N y  
V/C”*  
C. I. N. Morgade, G. F. Cabeza. XIX Congreso Argentino de Catálisis. VIII Congreso de  
Catálisis del Mercosur. Bahia Blanca, Bs As. 21 al 23/09/15.
- *“Análisis del alineamiento de bandas y transferencia de portadores de carga en fases  
sólidas mixtas de la titania”*  
C. I. N. Morgade, G. F. Cabeza. Congreso Argentino de Catálisis. VIII Congreso de  
Catálisis del Mercosur. Bahía Blanca, Bs As. 21 al 23/09/15.
- *“Estudio de la titania optimizada en la oxidación de CO”*  
C. I. N. Morgade. Terceras Jornadas de Ciencia y Tecnología de los Materiales. Bahía Blanca  
Bs As. 06 a 07/08/15.