

Estudios DFT y caracterización de Nanoestructuras de Titanatos para baterías de ión-litio



Lic. Julián Juan

Departamento de Física

Universidad Nacional del Sur

Tesis presentada para obtener el grado de

Doctor en Física

2023

Prefacio

Esta tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado académico de Doctor en Física, de la Universidad Nacional del Sur, y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Departamento de Física e IFI-SUR, durante el período comprendido entre abril de 2018 y febrero de 2023, bajo la dirección de la Dra. Estela Andrea González, Profesora Adjunta con dedicación exclusiva del Dpto. de Física de la UNS e Investigadora Independiente del CONICET y la codirección del Dr. Pablo Ignacio Bechthold, Profesor Adjunto con dedicación simple del Dpto. de Física de la UNS e Investigador Adjunto del CONICET.

Julián Juan



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría de Posgrado y Educación Continua

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

A mi Compañera de vida, Familia, Amigos y Amigas, por estar
siempre.

Agradecimientos

Quisiera agradecer a la Universidad Nacional del Sur, al Departamento de Física y al IFISUR por brindarme un lugar donde poder realizar mis estudios académicos y las tareas de investigación necesarias para la realización de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, por haberme proporcionado los medios económicos para continuar trabajando en el campo de la investigación científica.

A la Dra. Estela González, al Dr. Ricardo Faccio, al Dr. Pablo Bechtold y a la Dra. Paula Jasen, por su dirección, guía y enorme paciencia en la realización de esta tesis.

A toda persona a la que alguna vez le pedí ayuda tanto para seguir creciendo académicamente y como persona. No hubiera podido llegar hasta acá sin su apoyo.

Resumen

En esta tesis se ha estudiado la intercalación de Li en dos nanoestructuras de titanatos, $\text{TiO}_2(\text{B})$ y $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, siendo ambos materiales candidatos para ser aplicados en baterías de ión-Li. En el caso del primer material estudiado, se realizaron estudios sobre el voltaje de intercalación del Li en las superficies ultrafinas (100) y (001) y en el sistema “bulk”, mientras que en el segundo material se estudió sólo la intercalación en el “bulk”. En general, se obtuvieron los parámetros para las estructuras y las curvas DOS de los sistemas puros e intercalados. Se estudió la diferencia de densidad de carga y se realizó el análisis de Bader para estudiar las cargas del sistema. Se realizaron estudios vibracionales, obteniendo las phDOS, y el espectro Raman en el caso del estudio sobre $\text{TiO}_2(\text{B})$. Se realizaron estudios de la difusión de Li en los dos materiales, y las propiedades termodinámicas de los dos sistemas “bulk” han sido estudiadas, para así poder tener una comprensión más realista para la aplicación de estos sistemas. En el desarrollo de la presente tesis, todos los cálculos fueron realizados en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad con la metodología de Hubbard (DFT+U). Los cálculos de optimización de geometría, estructura electrónica, estudios de carga, espectros Raman y difusión, entre otros, se obtuvieron mediante el código VASP. Los estudios de enlace se realizaron mediante el código DDEC6. Cabe destacar que el postprocesamiento para la obtención de las propiedades vibracionales y termodinámicas fueron realizadas con el código libre Phonopy. Los cálculos fueron comparados con estudios teóricos previos de DFT y con resultados experimentales, cuando había disponibles.

Abstract

In this thesis, the Li intercalation of two titanates nanostructures were studied, $\text{TiO}_2(\text{B})$ and $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, being both materials candidates to be applied in Li-ion batteries. In the case of the first material studied, studies about voltage intercalation of Li in the ultrathin surfaces (100) and (001) and in the “bulk” systems were performed, while in the second material, only the intercalation in the “bulk” was studied. In general, the parameters obtained for the structures and the DOS curves of the pure and intercalated systems were obtained. The charge density difference was studied and the Bader analysis was performed in order to study the charges of the system. Vibrational studies were performed, obtaining the phDOS and the Raman spectra in the case of the $\text{TiO}_2(\text{B})$ study. Li diffusion studies in both materials were performed, and the thermodynamic properties of both “bulk” systems have been studied to have a more realistic comprehension for the application of these systems. In the development of the present thesis, all of the calculations were performed with Density Functional Theory with the Hubbard methodology (DFT+U). The calculations of optimization of geometry, electronic structure, charge studies, Raman spectra and diffusion, among others, were obtained with the VASP code. The bond studies were performed with the DDEC6 code. It is important to mention that the postprocessing to obtain the vibrational and thermodynamics properties was performed with the open source package Phonopy. The calculations were compared with previous DFT theoretical studies and experimental results, when they were available.

Índice

Índice	xii
Lista de figuras	xvii
1. Introducción	1
1.1. Introducción	1
1.2. Baterías	2
1.2.1. Batería de ión-Li	2
1.2.2. Relevancia de las baterías de ión-Li	3
1.3. Conceptos a tener en cuenta para la lectura de la tesis	5
1.3.1. El proceso de adsorción e intercalación	5
1.3.2. Sitios intersticiales	9
1.3.3. Física de Superficies	11
1.3.4. Composición y estructura de la superficie	12
1.3.5. Estructura electrónica	13
1.3.6. Energías de enlace y barreras de activación	14
1.4. La Computación en la Ciencia de Materiales	17
1.4.1. Métodos ab-initio	18
1.5. Sistemas estudiados en esta tesis	19
1.5.1. Sistema $\text{TiO}_2(\text{B})$	19
1.5.2. Sistema $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	23
2. Método Teórico	28
2.1. El problema de múltiples cuerpos	28
2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer	29

2.3.	Aproximación de Hartree	30
2.4.	La Teoría del Funcional de la Densidad	31
2.4.1.	El modelo de Thomas-Fermi	32
2.4.2.	Teoremas de Hohenberg-Kohn	35
2.4.2.1.	Teorema I	35
2.4.2.2.	Teorema II	36
2.4.3.	Las ecuaciones de Kohn-Sham	37
2.4.4.	Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación	39
2.4.4.1.	LDA: Aproximación de la Densidad Local	39
2.4.4.2.	GGA: Aproximación del Gradiente Generalizado	40
2.4.5.	DFT + U	41
2.5.	Método computacional	43
2.5.1.	Redes cristalinas y espacio recíproco	43
2.5.2.	Teorema de Bloch	45
2.5.3.	Representación de las ecuaciones de K-S mediante ondas planas	46
2.5.4.	Puntos K	47
2.5.5.	Aproximación del Pseudopotencial	48
2.5.6.	Interacción de van der Waals: Método de Grimme	51
2.6.	Código de cálculo basado en DFT utilizado en esta tesis	52
2.6.1.	VASP	52
2.7.	Herramientas para el análisis de resultados	54
2.7.1.	Volatajes de intercalación	54
2.7.2.	Propiedades electrónicas	55
2.7.3.	Densidad de Estados (DOS)	55
2.7.4.	Diferencia de densidad de carga	57
2.7.5.	Análisis de transferencia de carga de Bader	57
2.7.6.	Método DDEC6	58
2.7.7.	Método de la banda elástica (NEB, por sus siglas en inglés)	61
2.7.8.	Estudio de propiedades termodinámicas y vibracionales	64
3.	Estudio teórico de intercalación de Li en superficies de TiO₂(B)	67
3.1.	Introducción	67

3.2. Metodología	69
3.2.1. Modelo teórico	69
3.2.2. Modelo computacional	70
3.3. Resultados y discusión	72
3.3.1. Optimización geométrica	72
3.3.2. Sitios de dopado de Li	73
3.3.3. Estructura electrónica y diferencia de densidad de carga	76
3.3.3.1. Estructura electrónica	76
3.3.3.2. Diferencia de densidad de carga	79
3.3.4. Caminos de difusión	79
3.4. Conclusiones	83
4. Funciones termodinámicas y propiedades vibracionales de la intercalación de Li en TiO₂(B)	85
4.1. Introducción	85
4.2. Metodología	88
4.2.1. Modelo teórico	88
4.2.2. Modelo computacional	89
4.3. Resultados y discusión	91
4.3.1. Optimización geométrica y sitios de dopado de Li	91
4.3.2. Estructura electrónica, análisis de enlace y diferencia de densidad de carga	93
4.3.2.1. Estructura electrónica	93
4.3.2.2. Análisis de enlace	95
4.3.2.3. Diferencia de densidad de carga	99
4.3.3. Propiedades vibracionales	100
4.3.3.1. Representaciones irreducibles	100
4.3.3.2. Densidad de estados fonónica	101
4.3.3.3. Espectro Raman no resonante	103
4.3.4. Propiedades termodinámicas	108
4.4. Conclusiones	114

5. Estudio teórico de intercalación de Li en $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	117
5.1. Introducción	117
5.2. Metodología	118
5.2.1. Modelo teórico	118
5.2.2. Modelo computacional	120
5.3. Resultados y discusión	121
5.3.1. Optimización geométrica y sitios de dopado de Li	121
5.3.2. Estructura electrónica, análisis de enlace y diferencia de densidad de carga	123
5.3.2.1. Estructura electrónica	123
5.3.2.2. Análisis de enlace	127
5.3.2.3. Diferencia de densidad de carga	129
5.3.3. Densidad de estados fonónica	130
5.3.4. Propiedades termodinámicas	132
5.3.5. Caminos de difusión (NEB)	137
5.4. Conclusiones	139
6. Conclusiones Generales	142
Bibliografía	146
Publicaciones Realizadas	165

Lista de figuras

1.1.	Esquema del funcionamiento de una batería de ión-Li.	3
1.2.	Vista satelital de la zona comúnmente conocida como el triángulo del litio.	5
1.3.	Energía potencial para la fisisorción de una partícula en la superficie de un sólido, siendo r la distancia entre la superficie y el sólido y r_0 la separación de equilibrio.	7
1.4.	Una versión simple de un diagrama de energía potencial para la quimisorción sobre una superficie plana.	8
1.5.	Sitios intersticiales tetraédricos (izquierda) y octaédricos (derecha) en una red bcc.	10
1.6.	Curva de energía potencial unidimensional para adsorción molecular: (a) adsorción no activada y (b) adsorción activada. E_{ads} : energía de adsorción activada, E_{des} : energía de activación de desorción; q_{ads} : calor intercambiado en la activación; z_{eq} : longitud de enlace adsorbato-superficie.	15
1.7.	Adsorción disociativa activada. E_{ads} : energía de adsorción activada E_{des} : energía de activación de desorción; q_{ads} : calor intercambiado en la activación; z_{eq} : longitud de enlace adsorbato-superficie.	16
1.8.	Vista esquemática de la celda unidad $TiO_2(B)$. Las esferas azul claro y rojas representan los átomos de Ti y O, respectivamente.	23
1.9.	Vista esquemática de la celda unidad de $H_2Ti_3O_7$. Las esferas gris claro, azul claro y rojas representan los átomos de H, Ti y O, respectivamente.	26
2.1.	Representación esquemática de la aproximación del Pseudopotencial.	49

- 3.1. Vista esquemática de $\text{TiO}_2(\text{B})$: (a) celda unidad, (b) superficie (100) y (c) superficie (001). Las esferas azul claro y rojas representan los átomos de Ti y O, respectivamente. 71
- 3.2. Vista esquemática de los sitios de intercalación de Li (A1, A2, C) en “bulk” de $\text{TiO}_2(\text{B})$. Las esferas azul claro, rojas y verdes representan los átomos de Ti, O y Li, respectivamente. 72
- 3.3. Curvas DOS para la superficie (100): (a) pura; (b) Li en el sitio A1 y (c) Li en el sitio C. La línea negra es la DOS total, mientras que las DOS proyectadas de los Ti 3d, O 2p y Li 2s son las líneas azules, rojas y verdes, respectivamente. La línea punteada en cero corresponde al nivel del Fermi. Del lado derecho las celdas relajadas son presentadas. Las esferas azul claro, rojo y verde representan las especies Ti, O y Li, respectivamente. 77
- 3.4. Curvas DOS para la superficie (001): (a) pura; (b) Li en el sitio A1; (c) Li en el sitio A2; (d) Li en el sitio C. La línea negra es la DOS total, mientras que las DOS proyectadas de los Ti 3d, O 2p y Li 2s son las líneas azules, rojas y verdes, respectivamente. La línea punteada en cero corresponde al nivel del Fermi. Del lado derecho las celdas relajadas son presentadas. Las esferas azul claro, rojo y verde representan las especies Ti, O y Li, respectivamente. 78
- 3.5. Isosuperficies a $0,015 e/\text{Å}^3$ para (a) Li intercalado en un sitio C en la superficie (100) y (b) Li intercalado en el sitio A2 para la superficie (001) de $\text{TiO}_2(\text{B})$. El color amarillo (turquesa) representa ganancia (pérdida) electrónica. Las esferas azul claro y rojas representan los átomos de Ti y O, respectivamente. 79
- 3.6. Caminos de difusión de Li en la superficie (100): (a) Camino (i) y (c) Camino (ii) vistas esquemáticas; (b) y (d) gráficas de energía relativa versus paso de difusión para el Camino (i) y el Camino (ii), respectivamente. Los puntos verdes indican los sitios de intercalación de Li. Las esferas celestes, rojas y verdes representan los átomos de Ti, O y Li, respectivamente. 81

- 3.7. Caminos de difusión de Li en la superficie (001): (a) Camino (I), (c) Camino (II) y (c) Camino (III) vistas esquemáticas; (b), (d) y (f) gráficas de energía relativa versus paso de difusión para el Camino (I), Camino (II) y Camino (III), respectivamente. Los puntos verdes indican los sitios de intercalación de Li. Las esferas azul claro, rojas y verdes representan los átomos de Ti, O y Li, respectivamente. 82
- 4.1. Vista esquemática de la celda unidad $\text{TiO}_2(\text{B})$. Las esferas azul claro y rojas representan los átomos de Ti y O, respectivamente. 90
- 4.2. Vista esquemática de la celda unidad $\text{TiO}_2(\text{B})$. Las esferas azul claro, rojas y verdes representan los átomos de Ti, O y Li, respectivamente. 90
- 4.3. Vista esquemática de los sistemas estables de intercalación relajados: (a) Li intercalado en el sitio A1, (b) Li intercalado en el sitio A2. Las esferas azul claro, rojas y verdes representan los átomos de Ti, O y Li, respectivamente. 91
- 4.4. Curvas DOS para el $\text{TiO}_2(\text{B})$: (a) “bulk” puro; (b) Li en el sitio A1 y (c) Li en el sitio A2. La línea negra es la curva DOS total, mientras que las curvas de DOS proyectadas Ti 3d, O 2p y Li 2s son las líneas azul, roja y verde, respectivamente. La línea punteada en cero corresponde al nivel de Fermi. 94
- 4.5. Vista esquemática del sistema de $\text{TiO}_2(\text{B})$ luego de la intercalación de Li en el sitio A1. Las esferas azul claro, rojas y verdes representan los átomos de Ti, O y Li, respectivamente. 96
- 4.6. Vista esquemática del sistema de $\text{TiO}_2(\text{B})$ luego de la intercalación de Li en el sitio A2. Las esferas azul claro, rojas y verdes representan los átomos de Ti, O y Li, respectivamente. 96
- 4.7. Gráficas de isosuperficies a $0,015 e/\text{Å}^3$ para (a) Li intercalado en el sitio A1 y (b) Li intercalado en el sitio A2. El color amarillo (turquesa) representa la ganancia (pérdida) electrónica. Las esferas azul claro, roja y verde representan los átomos de Ti, O y Li, respectivamente. 100

4.8.	Curvas de densidad de estado fonónica para $\text{TiO}_2(\text{B})$: (a) “bulk”; (b) Li en el sitio A1 y (c) Li en el sitio A2. La línea negra es la DOS total, mientras que las DOS proyectadas para el Ti 3d, O 2p y Li 2s son las líneas azules, rojas y verdes, respectivamente. . . .	102
4.9.	Espectro Raman para $\text{TiO}_2(\text{B})$: (a) “bulk”; (b) Li en el sitio A1 y (c) Li en el sitio A2.	104
4.10.	Energía libre de Gibbs versus temperatura para los sistemas dopados con Li.	110
4.11.	C_P versus temperatura para el “bulk” de $\text{TiO}_2(\text{B})$ y los sistemas dopados con Li. Inserto: se muestra en forma magnificada la transición entre las curvas de A1 y A2.	111
4.12.	C_V versus temperatura para el “bulk” de $\text{TiO}_2(\text{B})$ y los sistemas dopados.	112
4.13.	B versus temperatura para el $\text{TiO}_2(\text{B})$ “bulk” y los sistemas dopados.	113
4.14.	Coefficiente de expansión térmica para el $\text{TiO}_2(\text{B})$ “bulk” y los sistemas dopados.	114
5.1.	Vista esquemática de la celda unidad $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Las esferas gris claro, azul claro y rojas representan los átomos de H, Ti y O, respectivamente.	120
5.2.	Vista esquemática de los sitios de intercalación (A, B, C) en el “bulk” de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Las esferas gris claro, azul claro, rojas y verdes representan los átomos de H, Ti, O y Li, respectivamente.	121
5.3.	Vista esquemática de los sitios de intercalación estables luego de la relajación: (a) Li intercalado en el sitio A, (b) Li intercalado en el sitio B, (c) Li intercalado en el sitio C. Las esferas gris claro, azul claro, rojas y verdes representan los átomos de H, Ti, O y Li, respectivamente.	122
5.4.	Curvas DOS para el $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: (a) “bulk”, Li en el sitio (b) A, (c) B y (d) C. La línea negra es la DOS total, mientras que las DOS proyectadas de los estados H 1s, Ti 3d, O 2p y Li 2s son las líneas naranja, azul, roja y verde, respectivamente. La línea punteada en cero corresponde al nivel de Fermi.	124

- 5.5. Curvas PDOS para (a) Ti 3d, (b) O 2p y (c) H 1s. La línea punteada en cero corresponde al nivel de Fermi. En el caso de los átomos de O y H, las curvas fueron magnificadas para una mejor apreciación. 125
- 5.6. Curvas PDOS para los orbitales Ti 3d, O 2p, H 1s y Li 2s para $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ luego de que el Li es intercalado en el: (a, d, g, y j) sitio A, (b, e, h y k) sitio B y (c, f, i y l) el sitio C. La línea punteada en cero corresponde al nivel de Fermi. En el caso de los átomos de O, H y Li, las gráficas son magnificadas para una mejor apreciación. Solamente los átomos más cercanos al Li intercalado son graficados para cada sitio. Para mayor claridad, en algunas casos, la zona alrededor del nivel de Fermi fue magnificada (vea los insertos en las figuras f, g, i y l). 126
- 5.7. Vista esquemática del Li intercalado en los sitios estables donde los átomos de O más cercanos son etiquetados. (a) Li en el sitio A, (b) Li en el sitio B y (c) Li en el sitio C. 128
- 5.8. Gráficas de isosuperficies a $0,015 e/\text{\AA}^3$ para Li intercalado en el (a) sitio A, (b) sitio B y (c) sitio C. El amarillo (turquesa) representa a la ganancia (pérdida) electrónica. Las esferas gris claro, azul claro, roja y verde representan los átomos de H, Ti, O y Li, respectivamente. 130
- 5.9. Curvas de densidad de estado fonónica para $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: (a) “bulk”; (b) Li en el sitio A, (c) Li en el sitio B y (d) Li en el sitio C. La línea negra es la DOS total, mientras que las DOS proyectadas para el H 1s, Ti 3d, O 2p y Li 2s son las líneas naranjas, azules, rojas y verdes, respectivamente. 131
- 5.10. Energía libre de Gibbs versus temperatura para los sistemas dopados. 133
- 5.11. C_P versus temperatura para el “bulk” de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y los sistemas dopados con Li. Insertos: se muestra en forma magnificada la transición entre las curvas C y “bulk” (izquierda) y las curvas C y la A (derecha). 134
- 5.12. C_V versus temperatura para el “bulk” de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y los sistemas dopados. Insertos: se muestra en forma magnificada la transición entre las curvas C y B (izquierda), y las curvas C y A (derecha). . 135
- 5.13. B versus temperatura para el $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ “bulk” y los sistemas dopados. 136

- 5.14. Expansión térmica para el $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ “bulk” y los sistemas dopados. 137
- 5.15. Caminos de difusión de Li en el “bulk” de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: vistas esquemáticas del (a) Camino (I) y (c) Camino (II). Las flechas azules y los átomos de litio verdes en varias localizaciones a lo largo de los caminos representan las imágenes y el sitio de intercalación, respectivamente. Las gráficas de energía relativa versus pasos de difusión para los Caminos (I) y (II) se muestran en (b) y (d), respectivamente; donde los puntos verdes indican los sitios de intercalación de Li. Las esferas gris claro, azul claro, rojas y verdes representan los átomos de H, Ti, O y Li, respectivamente. 138

Capítulo 1

Introducción

1.1. Introducción

Las baterías de ión-litio representan uno de los principales métodos de almacenamiento energético en la actualidad^[1]. Las mismas son consideradas como un medio fundamental para poder reducir el consumo de combustibles fósiles; el cual sigue creciendo año a año, intensificando el proceso de transición energética y aumentando los efectos nocivos relacionados con el cambio climático^[2].

Las baterías se emplean en varios dispositivos, entre los cuales se destacan en la actualidad los vehículos eléctricos y los dispositivos móviles. El mercado de dichos dispositivos sigue aumentando día a día, y el mismo seguirá creciendo muy probablemente debido al interés en la electromovilidad^[3]. Sin embargo, estas baterías presentan problemas como costos elevados y de seguridad^[4]. Una forma de poder resolver dichos problemas, es diseñar nuevos materiales que provean un mejor rendimiento. Estos materiales pueden ser estudiados mediante la simulación computacional para prever su eficiencia futura. Además, los métodos computacionales son herramientas interpretativas que permiten predecir tendencias, a la vez que conocer las propiedades más fundamentales de los materiales en estudio, y así guiar los experimentos para abaratar costos de producción.

En esta tesis estudiaremos la intercalación de Li en dos sistemas diferentes, $\text{TiO}_2(\text{B})$ y $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, tanto para los sistemas masivos (“bulk”) como para distintas superficies, para así conocer la potencialidad de estos materiales que pueden

1. INTRODUCCIÓN

resolver los problemas mencionados anteriormente para la aplicación en baterías de ión-litio. Estos materiales no son costosos y presentan estructuras de túneles, los cuales son ideales para la difusión de Li.^[5,6]

En este capítulo se presentan conceptos generales sobre la importancia de las baterías de litio en Argentina, los sistemas $\text{TiO}_2(\text{B})$ y $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, y algunos conceptos a ser utilizados a lo largo de la tesis.

1.2. Baterías

1.2.1. Batería de ión-Li

Una batería de ión-Li consta básicamente de cuatro partes, las cuales son dos electrodos (ánodo y cátodo), un electrolito conductor de iones y un separador. El ánodo suele estar formado por un material grafitico o compuestos carbónicos amorfos (y cobre como colector de corriente), mientras que el cátodo contiene materiales tales como óxidos mixtos (y aluminio como colector de corriente). El separador es una membrana porosa que aísla los dos electrodos, la cual está compuesta por sal conductora, polímeros orgánicos y aditivos.^[7]

En la Figura 1.1 se muestra esquemáticamente el funcionamiento de una batería de ión-Li; el cual consiste en una migración en ambos sentidos de iones de litio entre los electrodos de la batería durante la carga y la descarga, y son intercalados y desintercalados en los materiales de los electrodos. Por ejemplo, cuando el litio de desintercala durante la descarga desde el electrodo negativo, los iones de litio migran desde dicho electrodo a través del electrolito al electrodo positivo durante la descarga; mientras que los electrones migran desde el ánodo a través de un cable al electrodo positivo. Lo inverso ocurre en el proceso de carga: los iones de litio migran desde el electrodo positivo a través del electrolito y el separador hacia el electrodo negativo.

Cabe mencionar que para poder fabricar una celda de ión-litio se deben realizar diferentes procesos de revestimiento, de compactación y soldadura.

Entre las personas que se puede destacar en el desarrollo de la batería de ión-Li, se encuentran John B. Goodenough, Stanley Whittingham y Akira Yoshino, ganadores del Premio Nobel de Química en 2019.^[8]

1. INTRODUCCIÓN

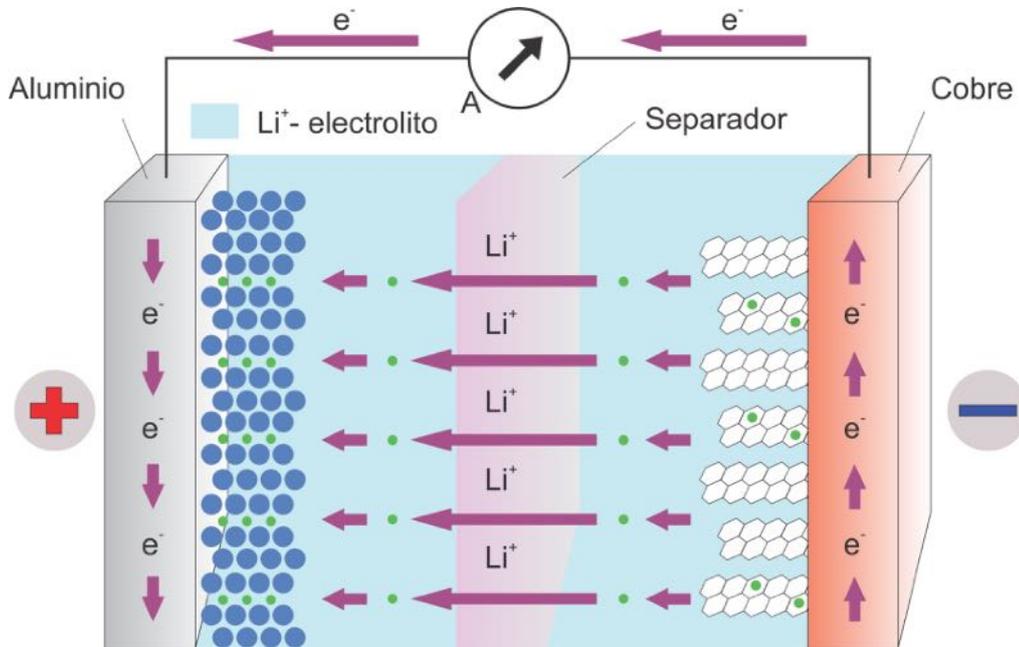


Figura 1.1: Esquema del funcionamiento de una batería de ión-Li.

1.2.2. Relevancia de las baterías de ión-Li

El consumo energético mundial se incrementa año a año, tanto por el crecimiento poblacional como por el desarrollo tecnológico y económico mundial. Este incremento ha sido del 52 % en los últimos 20 años, y se espera que siga elevándose a una tasa aproximada de 1,5 % anual hasta el año 2040^[9,10]. Actualmente los combustibles fósiles representan el 88 % del consumo mundial de energía, sin embargo presentan serios problemas; ya que constituyen un recurso finito, y dan lugar a consecuencias ambientales negativas. Es por esto que surge la necesidad de transitar hacia el uso de energías renovables y limpias, lo cual ha generado particular interés, siendo incluido en las agendas de muchos gobiernos y despertando interés en el sector privado y la academia. En este marco surge el interés por las baterías de ión-litio.

El litio es un material estratégico, por su bajo peso y buen desempeño. En particular la región se posiciona de muy buena forma en el contexto internacional, ya que Argentina, Bolivia, Brasil y Chile suman más del 50 % de la producción de

1. INTRODUCCIÓN

litio a nivel mundial^[1]. En lo que refiere a la tecnología, ya en el año 2010 el mercado de las baterías recargables de ión-litio rondaba los U\$S 11000 millones. En lo referido al uso de sistemas de almacenamiento basados en litio, los dispositivos en aplicaciones para vehículos eléctricos (VE, por sus siglas en inglés) y vehículos híbridos (PHEV, por sus siglas en inglés) siguen reportando un incremento en uso y ventas. Si bien el desarrollo de los dispositivos denominados ion-litio comenzó en 1970 aún existen importantes procesos sin una clara explicación a nivel microscópico; entre estos la mejora en la densidad de energía y estabilidad termodinámica.

Es relevante el desarrollo de la batería de ión-Li no solamente desde un aspecto ambiental, sino también en términos económicos. Una tonelada de carbonato de litio tiene un valor aproximado de U\$S 6000 mientras que la batería de Li de un auto eléctrico, la cual contiene aproximadamente 10 kg de litio, puede llegar a valer entre U\$S 10000 y U\$S 20000.

El desarrollo de las baterías de ión-Li está relacionado con la economía Argentina ya que existe una cantidad importante de materia prima en el territorio. La mayor cantidad de litio presente en el país, se encuentra en una zona geográfica conocida como el “Triángulo del litio”, cuyos países componentes son Bolivia, Chile y Argentina. En esta zona se encuentran, por ejemplo, el salar del Hombre Muerto en Argentina, el salar de Uyuni en Bolivia, y el salar de Atacama en Chile (vea la Figura 1.2, del libro “Geopolítica del Litio. Industria, Ciencia y Energía en Argentina”^[1]). La misma contiene el 55 % de las reservas mundiales de litio y alrededor del 85 % de los depósitos de salmueras, de acuerdo a lo establecido por Fornillo et al.^[1]

Desde el conocimiento público, la producción de Li ha aumentado su notoriedad y su valor en el último tiempo, es por esto que a dicho elemento se lo denomina informalmente en la actualidad como “oro blanco”.^[11]

Resulta, entonces, necesario estudiar a nivel atómico nuevos nanomateriales que puedan ser utilizados para baterías de ión-litio.

1. INTRODUCCIÓN

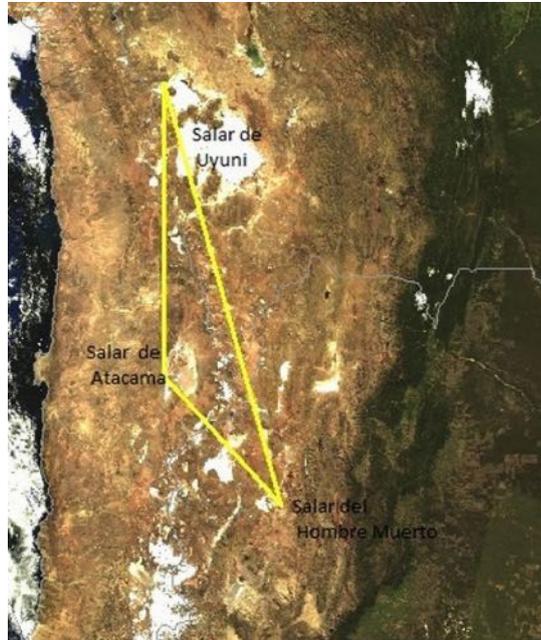


Figura 1.2: Vista satelital de la zona comúnmente conocida como el triángulo del litio.

1.3. Conceptos a tener en cuenta para la lectura de la tesis

1.3.1. El proceso de adsorción e intercalación

Cuando la interacción entre la superficie (adsorbente) y la partícula que se aproxima (adsorbato) conduce a una situación en dónde la partícula se mantiene a una distancia pequeña por encima de la superficie, se dice que se ha producido un proceso de adsorción.

El proceso de adsorción comúnmente se subdivide en dos categorías dependiendo de la magnitud de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, si la interacción es débil se dice que se trata de un proceso de fisorción mientras que si la interacción es fuerte se denomina quimisorción.

1. INTRODUCCIÓN

Fisisorción

En el caso de una interacción débil entre el sustrato y el adsorbato debida a fuerzas del tipo van der Waals, el proceso se conoce como adsorción física o fisisorción. No se observa en este caso intercambio electrónico. La fisisorción se caracteriza por energías de interacción comparables a los calores de vaporización (condensación). Las energías de enlace típicas en este proceso son a los sumo de una pocas kcal/mol^[12]. Por lo tanto, la fisisorción puede presentarse solamente a temperaturas inferiores a los 150 K. Un ejemplo típico de este tipo de adsorción, es la fisisorción de gases nobles sobre superficies metálicas.

Podemos describir la interacción entre el adsorbato y los átomos de la superficie a través de un potencial de Lennard-Jones:

$$V(r) = V_o \left\{ \left(\frac{r_o}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_o}{r} \right)^6 \right\} = V_{rep}(r) - V_{atrac}(r) \quad (1.1)$$

donde el término r^{-6} representa la interacción dipolar entre los átomos (o moléculas) y la superficie a una distancia r . El potencial de repulsión de Pauli suele aproximarse con el término r^{-12} , mientras que el término V_0 representa el potencial a la distancia de equilibrio r_0 .

En la Figura 1.3 se muestra la curva de energía potencial en una dimensión para un adsorbato aproximándose perpendicularmente a la superficie.

El valor de energía cero para el sistema ha sido escogido para la situación en la cual el adsorbato se halla a una distancia infinita de la superficie ($V(r) = 0$ para $r = \infty$). La energía de adsorción, E_{ads} , se obtiene a la distancia de equilibrio r_0 donde la curva de energía potencial presenta un mínimo. La magnitud del enlace superficie-adsorbato decrece a medida que se incrementa el valor de r .

1. INTRODUCCIÓN

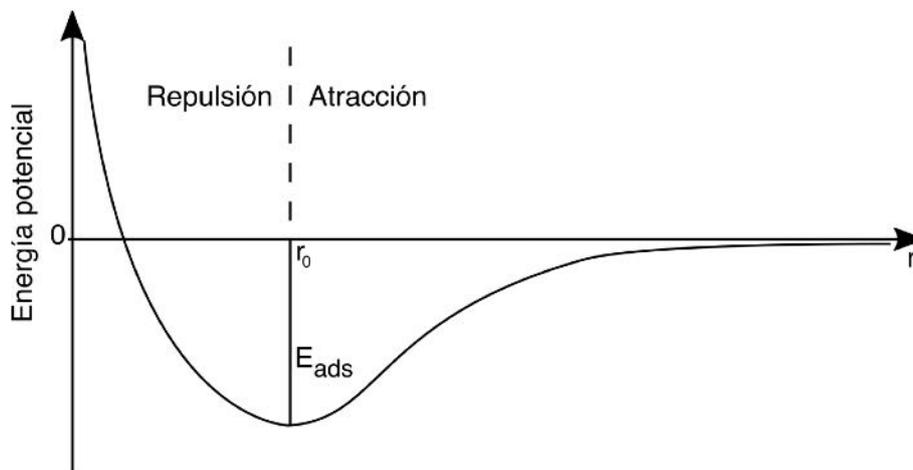


Figura 1.3: Energía potencial para la fisisorción de una partícula en la superficie de un sólido, siendo r la distancia entre la superficie y el sólido y r_0 la separación de equilibrio.

Quimisorción

La quimisorción indica la formación de un enlace químico entre el adsorbato y la superficie, el cual se corresponde con energías de enlace grandes. Este enlace puede ser del tipo covalente (electrones compartidos) o iónico (transferencia de electrones)^[13,14]. Al contrario que en el caso de la fisisorción, la distancia de equilibrio entre el adsorbato y la superficie es pequeña. Por lo tanto las fuerzas de van der Waals no son dominantes en dicha interacción. Cuando una molécula se adsorbe en la superficie de un sólido, la redistribución de la densidad electrónica en la molécula forma un enlace con la superficie el cual suele estar acompañado por un desdoblamiento de los orbitales de enlace o por la ocupación de orbitales antienlazantes lo cual conduce a la adsorción disociativa.

En la Figura 1.4 se muestra la curva de energía potencial en una dimensión para un adsorbato aproximándose perpendicularmente a la superficie. Notar que, cuando la quimisorción ocurre, la energía de desorción E_d es mayor que la energía de adsorción E_a . Los pozos de potencial contienen niveles de energía discretos que corresponden a los niveles de vibración permitidos del átomo adsorbido. Estricto-

1. INTRODUCCIÓN

tamente, se deberían usar dos diagramas porque el sistema cambia una vez que ocurre la quimisorción.

Para el caso representado en la Figura 1.4, algunas de las moléculas incidentes se acomodan en la superficie y llegan a estar débilmente unidas en un estado fisisorbido (también llamado estado precursor) con una energía de enlace E_p . Durante su tiempo de estadía en este estado pueden ocurrir procesos de vibración o electrónicos permitiendo superar la pequeña barrera de energía E_c ; pero la energía de activación a superar es $E_c + E_p$ en el gráfico mostrado. Cada átomo adicionado ahora se encuentra en un pozo de potencial más profundo E_a . El rango de las energías de enlace (calor de adsorción) en la quimisorción es muy amplio. Una vez que la quimisorción ocurre, la energía de desorción E_d es mayor que E_a puesto que el átomo debe volver al estado inicial E_c .

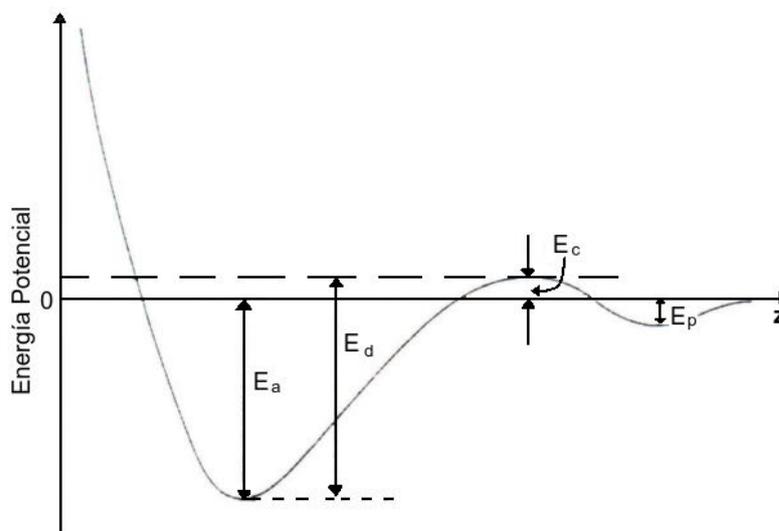


Figura 1.4: Una versión simple de un diagrama de energía potencial para la quimisorción sobre una superficie plana.

Debido a la formación de transiciones energéticamente desfavorables a lo largo de la coordenada de reacción, las barreras de activación suelen evitar la quimisorción directa a bajas temperaturas en la superficie, donde estas barreras pueden superarse mediante un incremento del tiempo de permanencia de la molécula con la superficie. Si bien en un estado ligado fisisorbido, la molécula tiene la opor-

1. INTRODUCCIÓN

tunidad de realizar varios intentos para superar la barrera de activación, con una apropiada elección de la temperatura de la superficie, la tasa de desorción del estado fisisorbido puede ser minimizado mientras se le proporcione la energía térmica adecuada para promover la quimisorción.

Absorción e Intercalación

Luego de la adhesión del adsorbato sobre la superficie del material, se produce el proceso de absorción e intercalación en el sistema, lo cual será estudiado en esta tesis.

La absorción es el proceso en el cual un material (adsorbato) es retenido por otro (adsorbente). Esto podría ser un gas, líquido, o sólido en un líquido, un conjunto de moléculas de gas, vapor, líquido o una sustancia disuelta en una superficie sólida por fuerzas físicas, etc.^[15]

El proceso de intercalación en química consiste en la inserción reversible de una especie huésped dentro de una matriz hospedadora (por ejemplo, en una red cristalina con canales como los que se presentan en la presente tesis), que no sufre grandes alteraciones y en la que además, el huésped tiene la capacidad de poder desplazarse de un sitio a otro. Al ser un proceso reversible, permite que el huésped se inserte y sea eliminado del hospedador en ciclos de intercalación/desintercalación.^[16]

1.3.2. Sitios intersticiales

En la Figura 1.5 (del libro “The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties”^[17]) se muestran cómo son los sitios intersticiales o de intercalación, en particular para una estructura bcc. Sólo mostramos los sitios octaédricos (O) y los tetraédricos (T), ya que son prácticamente los únicos que son ocupados por átomos.

1. INTRODUCCIÓN

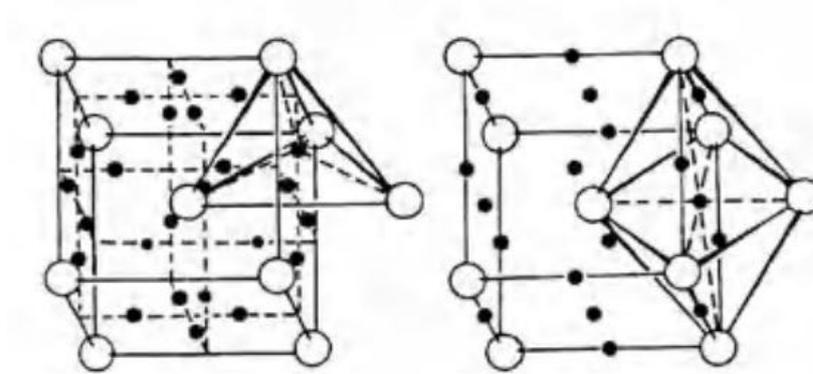


Figura 1.5: Sitios intersticiales tetraédricos (izquierda) y octaédricos (derecha) en una red bcc.

La Tabla 1.1 muestra el número de sitios intersticiales por cada M átomos y el espacio disponible para estos sitios^[17]. Para el “tamaño” se tiene en cuenta el radio máximo de las M esferas para ser acomodadas en el espacio intersticial, por lo que se encuentra en unidades del radio de la esfera del M átomo.

Estructura	fcc y hcp		bcc	
	O	T	O	T
Número	1	2	3	6
Tamaño	0,414	0,225	0,155	0,291

Tabla 1.1: Número y tamaño de sitios intersticiales.

En la red fcc, los sitios T y O, están rodeados por tetraedros y octaedros regulares respectivamente, de M átomos. En la red bcc, un sitio O está rodeado por un octaedro distorsionado, teniendo dos átomos M a una distancia menor que el resto de los cuatro átomos. Por lo que los sitios O en la red bcc, están clasificados por eje, es decir, dependiendo de la dirección del eje de simetría. Similarmente, los sitios T en la red bcc están también divididos en tres tipos de acuerdo a su eje de simetría.

1. INTRODUCCIÓN

1.3.3. Física de Superficies

La Física de Superficies estudia las propiedades de las últimas capas atómicas (o también denominadas superiores) de los sólidos, las cuales componen la interfase entre el material y el medio adyacente. Tal como en la Física del Estado Sólido, la meta principal de la Física de Superficies es lograr comprender las relaciones entre las propiedades, la composición y la estructura. Uno de los incentivos para que los físicos inquieran y traten de entender dichos fenómenos, es que las superficies sólidas tienen propiedades diferentes con respecto al “bulk”. Además, existen muchos procesos de índole tecnológico, los cuales dependen del uso de superficies sólidas y que pueden ser mejorados de alguna manera si se comprendiese el rol de las superficies en cuestión^[18]. Algunos ejemplos de esos procesos son la catálisis, las reacciones químicas superficiales y la emisión termoiónica.

La creciente relevancia de la Física de Superficies se debe a varios eventos^[18]:

- El desarrollo de la espectroscopía electrónica y de Auger.
- El crecimiento de la demanda en la investigación aeroespacial respecto a técnicas para el logro de ultra alto vacío (UHV).
- La concordancia entre experimentos controlados y la predicción de cálculos teóricos.
- El desarrollo computacional.

Para que se forme una superficie a partir de un sólido, los enlaces deben romperse y por esto no todos los átomos de la superficie tendrán el mismo número de primeros vecinos. Al romperse los enlaces, los átomos de la nueva superficie tienen una mayor energía que los que se encuentran en el “bulk”, y se relajan a nuevas posiciones de equilibrio. Inclusive en superficies planas (por ejemplo, los planos de bajo índice de Miller), las capas superiores del cristal reaccionan en la formación de una superficie con cambios en su geometría de enlace, los cuales se denominan “*relajaciones*”^[19]. La relajación retiene la simetría del arreglo atómico paralelo a la superficie pero cambia su espaciado normal. Esto puede resultar en un cambio en las propiedades de la misma porque, por ejemplo, podría crearse un dipolo eléctrico en el borde.

1. INTRODUCCIÓN

El caso extremo de formación superficial sucede cuando los átomos se reordenan de manera tal que la nueva estructura tiene simetría enteramente diferente de la del “bulk”. Este caso se llama “*reconstrucción*” y modifica la simetría cerca de la superficie cambiando así las propiedades superficiales (por ejemplo, vibraciones, cambios químicos, ópticos y electrónicos). Además, se debe tener en cuenta la pérdida de periodicidad en una dimensión (la cual generará cambios en los estados electrónicos cerca de la superficie), la falta de primeros vecinos sobre uno de los lados de los átomos de la superficie (dejando así enlaces químicos libres), y la ausencia de fuerzas de enlace de los primeros vecinos ausentes de los átomos superficiales (resultando así en nuevas posiciones de equilibrio). Si, los átomos no se encuentran desplazados de sus posiciones de equilibrio, la superficie se dice que es un “plano expuesto del bulk”.

1.3.4. Composición y estructura de la superficie

Para estudiar una superficie debemos conocer qué átomos están presentes (y en qué concentración), y cómo los átomos están enlazados unos a otros. Habiendo solucionado lo primero, el siguiente problema importante es descubrir su ordenamiento respecto de los otros en el sólido. Hay dos partes en este problema, la determinación de la simetría de orden atómico de la superficie y la determinación de los detalles de las posiciones atómicas. En investigaciones de “bulk”, la primera se lleva a cabo mediante la observación de patrones de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés). Dichas observaciones dan información acerca de la simetría de la celda unidad, de su tamaño y de su forma. La última involucra medidas de la intensidad de los rayos difractados y la comparación de esas intensidades con aquellas predichas por modelos de la estructura^[18].

Con respecto a la denominación de las superficies, un cristal perfecto puede ser cortado a lo largo de cualquier ángulo arbitrario. Las direcciones en la red se indican a través de los índices de Miller^[20]. Estos están relacionados con las posiciones de los átomos en la red. Las direcciones están unívocamente determinadas por un conjunto de tres (fcc, bcc, diamante) o cuatro (hcp: hexagonal compacta) números racionales; las superficies hcp pueden además ser definidas por tres índices únicos. Un plano de átomos está unívocamente definido por la

1. INTRODUCCIÓN

dirección normal al mismo. Los planos más importantes para estudiar son los de bajo índice, ya que estos son los de menor energía libre superficial y son los más probables de ser expuestos luego de un corte^[19].

1.3.5. Estructura electrónica

El cálculo de los estados electrónicos de una superficie está destinado a ser más complejo que el correspondiente cálculo para los electrones dentro del sólido. La complejidad radica en que los últimos electrones están libres de moverse en el potencial establecido por el arreglo de núcleos y electrones interiores (electrones del “core”). Además, los electrones en movimiento se repelen unos a otros. Por lo tanto, la ecuación de Schrödinger tiene que ser resuelta para un potencial periódico de muchos cuerpos, lo que no es posible analíticamente.

Se utilizan varias aproximaciones cuyas complejidades dependen de las propiedades físicas a describir y la exactitud necesaria para comparar con medidas experimentales. La teoría de electrones libres trata con arreglos de “carozos iónicos” cargados positivamente en un cristal, como un potencial, generalmente atractivo, rodeado por un gas de electrones libres. Dicha teoría se puede mejorar teniendo un potencial periódico débil sobreimpuesto al potencial uniforme del sólido. También se usan otras aproximaciones mejores, las cuales utilizan pseudopotenciales.

Se espera que las funciones de onda de los electrones de un sólido sean diferentes en la superficie que en el interior. Esta diferencia es importante en una variedad de contextos, por ejemplo, ésta afecta la manera en la cual un átomo adicional se enlaza a la superficie.

Es posible utilizar tanto técnicas teóricas como experimentales para la evaluación de densidades de estados y relaciones de dispersión de las excitaciones de la superficie. Una vez que la superficie cristalográfica se conoce, las propiedades electrónicas de diferentes tipos de superficies se pueden predecir teóricamente. Si la cristalografía no está determinada entonces la tarea es más sustancial, porque la autoconsistencia permite a los átomos moverse para minimizar la energía libre del sólido y su superficie. Es posible obtener información detallada de las propiedades electrónicas de superficies de grandes áreas por medio de mediciones de difracción electrónica de baja energía (LEED, por sus siglas en inglés), espectros-

1. INTRODUCCIÓN

copia fotoelectrónica ultravioleta (UPS, por sus siglas en inglés) y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés). La espectroscopia de un solo electrón es posible mediante espectroscopía de efecto túnel (STM, por sus siglas en inglés), lo cual es una poderosa ayuda en la determinación y ubicación de estados localizados de la superficie.

1.3.6. Energías de enlace y barreras de activación

El caso más simple de adsorción para estudiar es el de un átomo acercándose a la superficie a lo largo de su dirección perpendicular z , sometido a un potencial tipo Lennard-Jones. Se puede generalizar este proceso considerando la coordenada de reacción. La Figura 1.6a, muestra un caso de adsorción no-activada, mientras que en la 1.6b, se puede apreciar un caso de adsorción activada.

Como esquema, ambos potenciales incluyen un pozo de fisisorción. Se observa que si dicho pozo está localizado delante de la superficie sería un pozo de quimisorción. Esto es consistente con el caso usual en química, que enlaces cortos corresponden a enlaces fuertes. A baja temperatura una especie puede ser atrapada en un estado fisisorbido aún cuando exista un enlace más fuerte a un estado de quimisorción.

A cero absoluto para sistemas clásicos, no existe ambigüedad en definir el calor intercambiado por la adsorción q_{ads} , la energía de activación E_{ads} , y la energía del enlace (fuerza del enlace) ϵ ($M - A$). En el caso no disociativo, la adsorción no-activada, $E_{ads} = 0$, y las relaciones son casi triviales:

$$\epsilon(M - A) = E_{des} \quad (1.2)$$

y

$$\epsilon_{non}(M - A) = q_{ads} \quad (1.3)$$

1. INTRODUCCIÓN

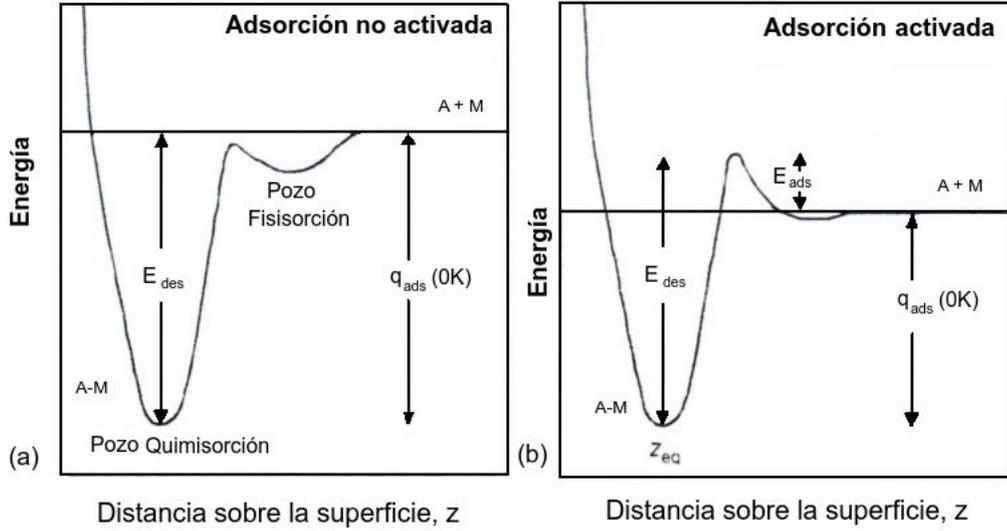


Figura 1.6: Curva de energía potencial unidimensional para adsorción molecular: (a) adsorción no activada y (b) adsorción activada. E_{ads} : energía de adsorción activada, E_{des} : energía de activación de desorción; q_{ads} : calor intercambiado en la activación; z_{eq} : longitud de enlace adsorbato-superficie.

Para un sistema cuántico, las diferencias de energías deben ser calculadas desde el nivel de punto cero de energía; $\epsilon(M - A)$ es independiente de la temperatura mientras que q_{ads} sí depende de la temperatura.

Para la adsorción activada, $E_{ads} > 0$, las relaciones anteriores se mantienen. Aquí q_{ads} es la diferencia entre el fondo del pozo de quimisorción y el cero de energía (tomando como cero, la energía del sistema cuando el adsorbato está infinitamente lejos de la superficie). E_{des} es la diferencia desde el fondo del pozo de quimisorción y la cima de la barrera de adsorción. E_{ads} es la altura de la barrera de activación cuando el adsorbato se aproxima a la superficie desde $z = \infty$. Las relaciones definidas, para la adsorción se pueden escribir como:

$$E_{des} = E_{ads} + \epsilon(M - A) \quad (1.4)$$

1. INTRODUCCIÓN

y

$$\epsilon(M - A) = q_{ads} = E_{des} - E_{ads} \quad (1.5)$$

En la adsorción disociativa, el enlace intramolecular del adsorbato también se rompe con la energía de disociación $\epsilon(A - A)$. La Figura 1.7 muestra la adsorción disociativa de una molécula diatómica A_2 .

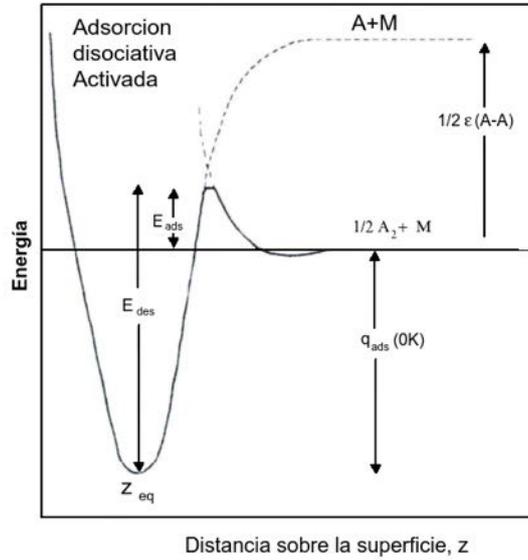


Figura 1.7: Adsorción disociativa activada. E_{ads} : energía de adsorción activada; E_{des} : energía de activación de desorción; q_{ads} : calor intercambiado en la activación; z_{eq} : longitud de enlace adsorbato-superficie.

La energía de disociación del fragmento atómico y el calor de adsorción están entonces dados por:

$$\epsilon(M - A) = \frac{1}{2}[E_{des} - E_{ads} + \epsilon(A - A)] \quad (1.6)$$

y

$$q_{ads} = 2\epsilon(M - A) - \epsilon(A - A) \quad (1.7)$$

1.4. La Computación en la Ciencia de Materiales

La computación en la Ciencia de Materiales es una herramienta muy útil en el desarrollo de materiales, procesos y equipamientos para el creciente campo de la industria. Los nuevos descubrimientos se enfrentan con la necesidad de un creciente y preciso control de las propiedades para el desarrollo de productos relacionados con las industrias de nanoelectrónica, biología, de microelectrónica y química. Se deben entender las características atómicas que afectan en el comportamiento macroscópico para poder comprender mejor las propiedades de los materiales asociados a las industrias mencionadas anteriormente.

Algunas de las grandes ventajas son:

- Reducir el número de experimentos y evaluación de prototipos, lo que implica un acortamiento en el tiempo de desarrollo y una disminución en el costo de fabricación de los mismos.
- Simular condiciones extremas, por ejemplo, ultra alta temperatura, ultra alta presión, campos magnéticos ultra fuertes y exposición a la radiación nuclear.
- Poder visualizar y manipular los materiales a escala atómica, logrando una mejor comprensión de los mismos (por ejemplo, distribución espacial y la estructura electrónica de los electrones junto con su evolución temporal).
- Interpretar datos experimentales.
- Predecir adecuadamente propiedades físicas y químicas de los materiales, previamente al experimento.^[21]

Las técnicas computacionales han probado ser efectivas prediciendo las propiedades físicas de los materiales reales. Los resultados obtenidos a través de una simulación computacional son contrastados (cuando es posible), con resultados experimentales, siendo esta práctica importante para la mejora de los modelos computacionales. Además, la teoría combinada con la informática nos permite

1. INTRODUCCIÓN

encontrar por qué ocurre un problema complejo y, con suerte, predice lo que pasará si tenemos una situación diferente con condiciones similares.

De esta manera los modelos son mejorados continuamente a través de esta contrastación sistemática, disminuyendo las discrepancias entre los resultados de las simulaciones y los resultados experimentales. Este hecho nos permite tener un modelo fiable el cual puede adentrarse en cálculos confiables más allá del límite experimental.

Durante estos últimos años, la Ciencia de Materiales Computacional ha hecho grandes avances en pos de convertirse en una ciencia predictiva, teniendo gran impacto el desarrollo de programas que permiten estudiar el comportamiento de materiales industrialmente útiles^[22]. Este progreso es particularmente llamativo en los métodos ab-initio^[23-25], los cuales son utilizados para realizar los cálculos en esta tesis. El desarrollo de nuevos métodos computacionales, algoritmos e implementaciones en la forma de programas computacionales es alimentado continuamente por el incesante progreso en materia de hardware.

1.4.1. Métodos ab-initio

A escala atómica, la Ciencia de Materiales Computacional se vale de tres métodos diferentes para simular el comportamiento de los materiales, estos son los métodos denominados ab-initio, aproximaciones cuasi-clásicas utilizando campos de fuerzas y métodos denominados semi-empíricos.

Por definición, los métodos ab-initio están basados solamente en leyes fundamentales de la Física y no poseen información específica del sistema a simular. En contraste, los métodos cuasi-clásicos utilizan potenciales de interacción (campos de fuerza) y parámetros para describir las interacciones entre los átomos. En el desarrollo de estos métodos existe siempre un compromiso entre la eficiencia computacional y la precisión de los resultados. Los métodos semi-empíricos por su parte tratan de mantener el compromiso entre la precisión de los métodos de estructura electrónica y la eficiencia computacional de los métodos que utilizan campos de fuerza parametrizados. La teoría de “tight-binding” y “embedded-atom” pertenecen a esta clase de aproximación.

En nuestro caso, todos los cálculos computacionales fueron realizados usando

1. INTRODUCCIÓN

métodos ab-initio, los cuales se describen en el Capítulo 2.

1.5. Sistemas estudiados en esta tesis

Las nanoestructuras de óxido de titanio han sido ampliamente estudiadas^[26], tanto por su novedad como por su potencial aplicabilidad^[27]. Se han preparado, caracterizado y simulado para diversas aplicaciones, en las que se destaca la temática energética, por ejemplo, en sistemas de intercambio iónico, conductividad protónica, propiedades fotocatalíticas^[28], propiedades fotovoltaicas y conductividad/almacenamiento de ión-litio^[29]. Su interesante estructura electrónica, sumado al efecto de aumento de superficie que implica la nanoestructuración de estos materiales, parecen ser la clave del notable comportamiento obtenido.

Dentro del abanico de opciones que ofrece el dióxido de titanio como sus titanatos, se pueden destacar algunos que han sido poco explorados como el $\text{TiO}_2(\text{B})$ ^[4,30] y que han mostrado interesantes aplicaciones en energía. Su estructura química y simetría espacial con túneles presentes permite obtener canales abiertos los cuales son interesantes para el almacenamiento del ión-litio.

Por otra parte, recientemente se ha puesto la atención sobre nanotubos de titanatos de hidrógeno (HTNT), tales como el $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, debido al aumento de superficie expuesta que presenta, y por ende el potencial de sus aplicaciones^[27]. Este sistema no solo ofrece la posibilidad de estudiar la difusión y almacenamiento de litio en sitios intersticiales, sino que este material se obtiene experimentalmente conformando una bicapa de láminas de titanato. Esto genera un espacio interlamilar que permitiría el intercambio iónico, difusión y absorción del ión-litio; todo de forma más favorable.

A continuación, se presentan las características y antecedentes principales de los sistemas estudiados durante esta tesis de doctorado.

1.5.1. Sistema $\text{TiO}_2(\text{B})$

Existen once fases de TiO_2 que se han reconocido como tales, pero solamente cuatro se encuentran más frecuentemente en la naturaleza. Éstas son las fases rutilo, anatasa, brookita y $\text{TiO}_2(\text{B})$ ^[31]. Esta última es la que se presenta menos

1. INTRODUCCIÓN

en la naturaleza y sobre la cual se han realizado menos estudios.

TiO₂(B) es un polimorfo de dióxido de titanio que fue descubierto por Marchand et al.^[32] en 1980 por síntesis, y encontrado por Banfield et al.^[33-35] en la naturaleza en cristales de anatasa. Este polimorfo metaestable y semiconductor es famoso por sus aplicaciones en materiales energéticos tales como las baterías de ión-Li^[26,30] y en células solares sensibilizadas por colorante^[36]. Recientemente, han habido diversos estudios de nanopartículas^[37], nanohilos^[30], nanocintas^[36] y formación de nanotubos^[38] que han recibido atención debido a sus interesantes propiedades como nanomaterial.

Muchos de estos materiales han sido sintetizados mediante una reacción hidrotérmica de NaOH y anatasa^[39]. Esta síntesis se realiza mediante una ruta química consistente de intercambio de protones y en la adquisición de titanatos que han sido deshidratados^[40,41]. Sin embargo, TiO₂(B) es una fase metaestable difícil de sintetizar cuando el precursor está en temperaturas bajas^[42].

El polimorfo de TiO₂(B), el menos denso de las fases de TiO₂, es uno de los materiales más alentadores para ser utilizados como material para ánodo de baterías de ión-Li debido a sus capacidades de almacenamiento energético (335 mAhg⁻¹)^[30]. Estas baterías, que tienen una densidad energética alta, presentan ciertos problemas como los costos elevados de producción y problemas de seguridad como ya hemos mencionado^[4]. La aplicación del titanato de TiO₂ fortalece la seguridad, la densidad energética alta, y la protección en el caso de una sobrecarga, además de costos más bajos de producción y un menor riesgo de contaminación^[42].

Cabe destacar que la estructura atómica de TiO₂(B) muestra túneles en donde el átomo de Li puede alojarse tanto en el “bulk” como en sus superficies. Su estructura involucra octaedros de TiO₆ que se arreglan de tal manera que forman caminos en donde el Li puede ser intercalado para difusión, lo cual es una propiedad fundamental para su aplicación en baterías. En el caso de los nanohilos, datos de XRD y microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) muestran que tienen una gran capacidad de intercalación de Li^[43].

A continuación, se presenta un breve resumen de la literatura existente sobre TiO₂(B).

Morgan y Madden^[44] enfatizan que los cálculos de DFT+U son necesarios en

1. INTRODUCCIÓN

este sistema porque hay un exceso de carga en Ti^{3+} de acuerdo a experimentos de Li-TiO_2 en la fase anatasa^[45]. Estos autores realizan un estudio de voltaje de intercalación en función de la concentración de litio en $\text{TiO}_2(\text{B})$, para diferentes potenciales, encontrando intercalación favorable.

Fernández-Werner et al.^[38] estudiaron nanohilos de anatasa y de $\text{TiO}_2(\text{B})$. Se enfocaron en el estudio de las propiedades geométricas, fonónicas, electrónicas y termodinámicas de los sistemas; y han encontrado hilos atómicos estables derivados de las hojas ultrafinas de $\text{TiO}_2(\text{B})(100)$ y anatasa. Los resultados muestran que los hilos producen enlaces Ti-O más fuertes.

La fase metaestable del $\text{TiO}_2(\text{B})$ puro es difícil de obtener especialmente cuando el titanato alcalino precursor es sintetizado a baja temperatura. Luego del intercambio iónico y del templado, los productos son usualmente contaminados con otros polimorfos de TiO_2 , tales como anatasa. Todavía está en desarrollo encontrar rutas originales para poder sintetizar $\text{TiO}_2(\text{B})$ puro y nanométrico.

La técnica XRD es una herramienta relevante para caracterizar estructuras cristalinas, pero en el caso de la coexistencia de fases cristalinas no necesariamente conduce a una clara diferenciación entre $\text{TiO}_2(\text{B})$ y anatasa, cuyos picos de difracción más intensos están muy cerca entre sí^[46]. Entonces, es necesario usar técnicas de caracterización más sensibles para poder analizar los cambios estructurales locales, tales como técnicas espectroscópicas infrarrojo (IR, por sus siglas en inglés) y Raman.

Kolenko et al.^[47] estudiaron la formación de $\text{TiO}_2(\text{B})$ empezando desde un gel de $\text{TiO}_2\text{nTiH}_2\text{O}$; obteniendo en primer lugar partículas de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a través de la implementación de una solución de NaOH a 473 K por 20 h. Luego, mediante un tratamiento ultrasónico con HCl obtuvieron $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Después, un tratamiento a temperatura de 773 K por 10 h en atmósfera de aire fue realizado para poder obtener $\text{TiO}_2(\text{B})$. Esta cadena de pasos de síntesis muestra la relación que existe también entre los dos titanatos mencionados en la tesis. Estos autores han realizado estudios de caracterización Raman, encontrando que los dos picos más importantes son 143 cm^{-1} y 186 cm^{-1} .

Feist y Davies^[40] estudiaron a temperaturas menores que 623 K el $\text{TiO}_2(\text{B})$ obtenido de intercambio de protones y deshidratación de titanatos en capas. El espectro Raman para los diferentes titanatos en capa iniciales fue obtenido. Los au-

1. INTRODUCCIÓN

tores encontraron que los picos Raman se ensanchan incrementalmente de acuerdo al escalón diferente de los titanatos iniciales. Por lo tanto, la cristalinidad decreció con la longitud del escalón mientras esta última se incrementaba.

Jing-Xin et al.^[48] investigaron la presión y la temperatura inducida en las transiciones de fase de TiO_2 entre los polimorfos de anatasa, rutilo y columbita por cálculos de Primeros Principios junto a un modelo cuasi-armónico de Debye. Han encontrado que las presiones de transición de temperatura cero desde anatasa a columbita y desde rutilo a columbita son de 4,55 GPa y 19,92 GPa, respectivamente. Las temperaturas de transición de presión cero desde anatasa a rutilo y desde columbita a rutilo son de 950 y 1500 K, respectivamente. Además, las dependencias del coeficiente de expansión térmica con la temperatura y la presión también han sido obtenidas exitosamente.

Hua et al.^[49] han usado la combinación de dispersión de Rayos x in situ función de distribución de pares (PDF, por sus siglas en inglés), y técnicas electroquímicas para realizar una investigación mecánica comprehensiva de las nanopartículas de $\text{TiO}_2(\text{B})$ en la litiación hasta una concentración de $x = 1,25$. Combinando estas propiedades cinéticas reflejadas por resultados electroquímicos, han encontrado que el mecanismo de litiación actual es más complicado que la inserción aparente de tres pasos y está asociado con reacciones laterales y la pérdida de capacidad está en paralelo con la inserción de Li en la región de superficies cercanas de las nanopartículas.

A pesar de que se han realizado muchas investigaciones sobre polimorfos del dióxido de titanio, las razones para la formación de los polimorfos metaestables anatasa, brookita y $\text{TiO}_2(\text{B})$ no son completamente comprendidas. Por esta razón, las propiedades termodinámicas de estos polimorfos son importantes para entender la formación natural y la dependencia con la temperatura. Las propiedades de los sólidos pueden ser extrapoladas a temperaturas mayores que 0 K por aproximaciones vibratorias armónicas, lo cual será estudiado en la presente tesis. Una vez que las frecuencias fonónicas son obtenidas, las propiedades termodinámicas de los sistemas pueden ser calculadas siguiendo la aproximación cuasi-armónica. Como es sabido, las propiedades termodinámicas dan información sobre la estabilidad del sistema en diferentes temperaturas. En el caso de materiales candidatos para baterías, el estudio de propiedades termodinámicas con variación de

1. INTRODUCCIÓN

temperatura da un enfoque más realista del material.

La celda unidad de $\text{TiO}_2(\text{B})$, cuyo grupo espacial es $\text{C}2/\text{m}$ se puede apreciar en la Figura 1.8.

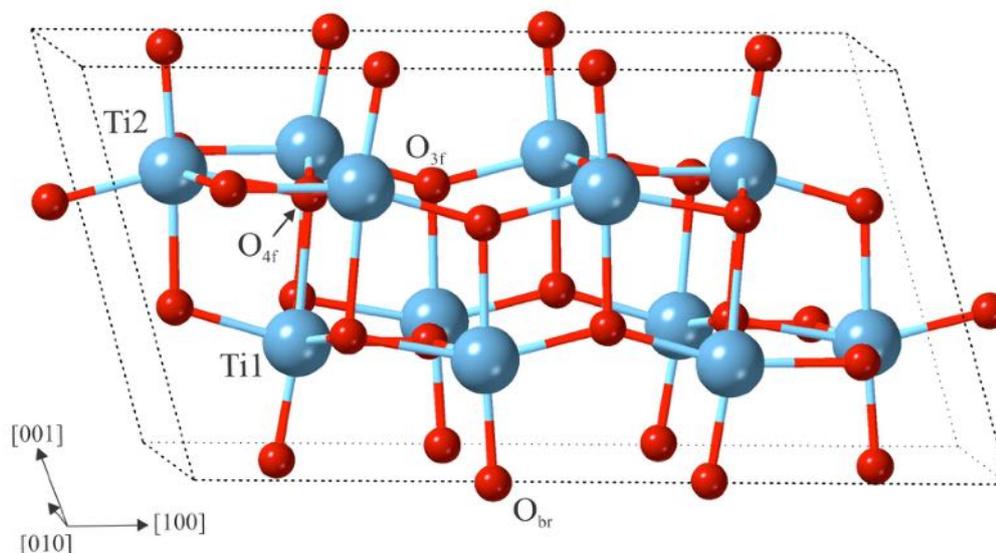


Figura 1.8: Vista esquemática de la celda unidad $\text{TiO}_2(\text{B})$. Las esferas azul claro y rojas representan los átomos de Ti y O, respectivamente.

Los parámetros de red calculados para el “bulk” son $a = 12,54 \text{ \AA}$, $b = 3,89 \text{ \AA}$, $c = 6,63 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 107^\circ$ y $\sigma = 90^\circ$, los cuales están en buen acuerdo con los valores reportados en la literatura^[44,50].

1.5.2. Sistema $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Izawa et al. descubrieron $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, por el intercambio iónico de Na^+/H^+ en 3 días, presente en 333 K para $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ^[51]. Este material semiconductor es un potencial candidato para material energético^[52-54].

Algunas propiedades distinguibles de este material son su capacitancia, la cual para nanohilos y nanotubos puede llegar a ser de 330 mAhg^{-1} ^[55], y un comportamiento fotovoltaico prometedor^[56]. Debe tenerse en cuenta que el problema principal con las baterías de ión-Li energéticamente densas son sus elevados costos y la seguridad. Una solución posible es utilizar $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, el cual contiene una gran

1. INTRODUCCIÓN

capacidad, provee seguridad debido a que tiene gran reversibilidad de intercalación de ión-Li con una operación de voltaje alta, no es costoso, evita problemas dendríticos y tiene una estructura abierta favorable^[57].

El tri-titanato de hidrógeno consiste de octaedros de TiO_6 organizados de tal forma que se forma una bicapa, en la cual en la intersección un espacio abierto está disponible para la intercalación de Li^[58], tal como es el caso con TiO_2 (B). Por lo tanto, $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ es un buen candidato para la aplicación en baterías de ión-Li.

Trabajos previos se han enfocado en temas tales como el “bulk”, superficies, nanohilos, y nanotubos de este titanato^[6,58,59], entre otros, tanto teórica como experimentalmente. A continuación, se comentará brevemente y a grandes rasgos algunos trabajos relacionados con esta tesis.

Germán et al. han realizado estudios DFT+U sobre estructuras de “bulk” y superficies de este titanato, analizando cómo han sido afectadas por la inclusión del término de Hubbard debido a la presencia de Ti y sus estados d^[50].

Pignanelli et al. y Abass et al. también han realizado simulaciones de este titanato para poder estudiar su posible implementación para célula solar sensibilizada por colorante (DSSC, por sus siglas en inglés) y sus propiedades electrónicas en comparación a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, respectivamente^[60,61]. Mori et al. estudiaron los parámetros de este titanato en relación al titanato sódico^[62]. Zhang et al. realizaron cálculos DFT de la geometría de esta estructura, estudiando la formación de nanotubos de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ en un ambiente alcalino^[63]. Kataoka et al. realizaron un estudio teórico de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y la síntesis de intercambio iónico^[64]. Fernández-Werner et al. realizaron estudios teóricos y experimentales en relación a $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, obteniendo un buen acuerdo entre estos^[52]. Elsayed et al. realizaron estudios DFT sobre $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ puro y con vacancias, enfocándose en las propiedades ópticas y electrónicas^[65]. Estos autores concluyen que la vacancia de hidrógeno es la más probable que sea formada.

En cuanto a superficies, Germán et al. han estudiado mediante cálculos DFT+U la superficie (100) de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y la adsorción de catecol en esta superficie, la cual es candidata para la implementación en DSSC^[66]. Estos autores han encontrado una implementación apropiada del valor de Hubbard de $U = 5$ eV, lo cual mejora el estudio de las propiedades electrónicas del sistema. Además, hallaron que la

1. INTRODUCCIÓN

vacancia de oxígeno en la superficie (100) es más apropiada para la aplicación de DSSC debido a su energía de adsorción favorable.

Hay varios trabajos experimentales en relación a este titanato. Feist y Davies han realizado un trabajo de XRD, siendo los primeros en obtener los parámetros de red y el grupo espacial de $C2/m$ para el $H_2Ti_3O_7$. También han estudiado las etapas de transformación del $H_2Ti_3O_7$ en $TiO_2(B)$ ^[40]. Ellos mencionan que la fase consiste parcialmente en una condensación de capas, permitiendo que los TiO_6 que comparten esquinas en el $H_2Ti_3O_7$ puedan unirse en una estructura con túneles. Se han realizado estudios de este material en relación a su fotoactividad y propiedades ópticas, entre ellas “band gap”^[67–69].

Han habido estudios experimentales relacionados a nanohilos de este material con intercalación de litio. Li et al. han estudiado la intercalación de Li en nanohilos del titanato, llegando a una capacidad de intercalación con concentración $x = 0,71$. Además, mencionan la alta descarga de densidad de corriente para este material y enfatizan la cinética ventajosa debido a la estructura del titanato^[70].

Trabajos teóricos previos, por lo que hemos investigado, no han estudiado la intercalación de Li en $H_2Ti_3O_7$, lo cual es un aspecto clave para poder entender su aplicación en baterías de ión-Li. En otros materiales similares, tales como $TiO_2(B)$, el Li tiende a localizarse en canales más amplios y a encontrar la coordinación de oxígeno más alta^[71,72]. Por lo tanto, uno de los objetivos de esta tesis es realizar cálculos de primeros principios DFT+U de la intercalación de Li en $H_2Ti_3O_7$ y en $TiO_2(B)$. Además, hemos realizado un análisis fonónico para poder estudiar las propiedades termodinámicas de estos sistemas, para los cuales, de acuerdo a la literatura disponible, no hay trabajos relacionados a esta temática todavía.

La celda unidad de $H_2Ti_3O_7$ tiene un sistema cristalino monoclinico con grupo espacial $C2/m$, y se puede observar en la Figura 1.9.

Los parámetros de red calculados para el “bulk” son $a = 15,59 \text{ \AA}$, $b = 3,78 \text{ \AA}$, $c = 9,22 \text{ \AA}$, $\alpha = 91^\circ$, $\beta = 102^\circ$ y $\sigma = 100^\circ$, lo cual está de buen acuerdo a la literatura.^[52]

1. INTRODUCCIÓN

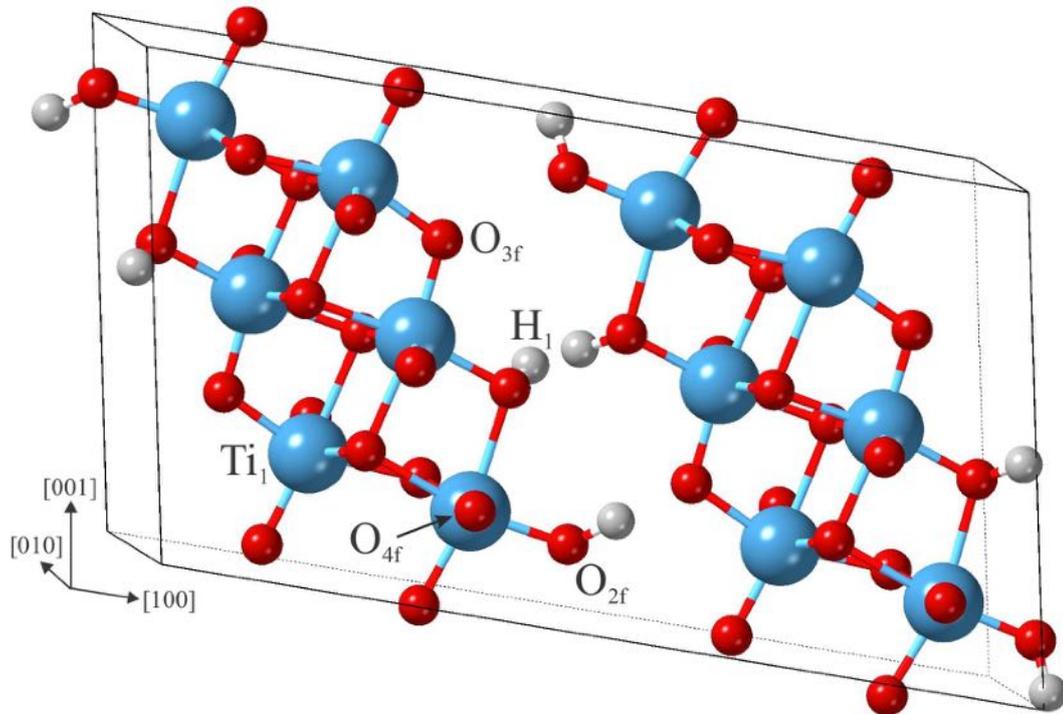


Figura 1.9: Vista esquemática de la celda unidad de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Las esferas gris claro, azul claro y rojas representan los átomos de H, Ti y O, respectivamente.

Capítulo 2

Método Teórico

2.1. El problema de múltiples cuerpos

El objetivo principal de la Mecánica Cuántica es encontrar soluciones a la ecuación de Schrödinger, desarrollada por el físico austriaco Erwin Schrödinger en el año 1926^[73]. A medida que en el sistema intervienen más cuerpos, más complejo se vuelve el describir las interacciones entre dichos cuerpos. El problema consiste en encontrar soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger para múltiples cuerpos, la cual en su forma no-relativista e independiente del tiempo, viene dada por:

$$H\Psi(x_i, R_A) = E\Psi(x_i, R_A) \quad (2.1)$$

Esta ecuación representa básicamente un problema de autovalores para el operador Hamiltoniano H , siendo la energía total del sistema E el autovalor, y la función de onda del problema de múltiples cuerpos $\Psi(x_i, R_A)$. Cualquier sistema entonces, queda explícitamente caracterizado por la función de onda $\Psi(x_i, R_A)$, la cual depende de las coordenadas tanto espaciales como de “spin” de los electrones $x_i = (r_i, \sigma_i)$ y de las coordenadas espaciales del núcleo R_A ^[74,75].

En unidades atómicas ($m_e = \hbar = e = 1$) el operador Hamiltoniano para un sistema de N electrones y M núcleos viene dado por:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

2. MÉTODO TEÓRICO

Los índices i y j corren sobre los N electrones mientras que A y B corren sobre los M núcleos. ∇_i^2 es el operador Laplaciano actuando sobre la partícula i . m_A es la masa del núcleo A y Z_A es la carga nuclear mientras que r_{ij} representa la distancia entre las partículas i y j . El operador Hamiltoniano consta entonces de 5 términos; los operadores de energía cinética T_e y T_n para los electrones y el núcleo, la interacción Coulombiana entre los electrones y el núcleo V_{en} y la interacción repulsiva entre los electrones V_{ee} y entre los núcleos V_{nn} . Por lo tanto la ecuación (2.2), puede reescribirse en forma abreviada como:

$$H = T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (2.3)$$

A pesar de conocerse el operador Hamiltoniano completo (2.2), es demasiado complejo de resolver debido al gran número de variables de las cuales depende la función de onda Ψ . Por ejemplo, si consideramos 100 átomos de platino, cada uno de esos átomos, tiene 78 electrones, cada uno con 3 grados de libertad de movimiento. Es decir que tendríamos que considerar para 100 átomos de Pt (sin tener en cuenta el “spin”), 23400 grados de libertad de movimiento.

En un sistema con N electrones y M núcleos, existen $4N + 3M$ grados de libertad resultantes de las $3M$ coordenadas espaciales (r_i), las N coordenadas de “spin” (σ_i) de los electrones y las $3M$ coordenadas espaciales de los núcleos (R_A). Un primer paso en la simplificación de la ecuación (2.2) es la denominada aproximación de Born-Oppenheimer^[76], la cual se detalla a continuación.

2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

Dado que el peso de los nucleones es aproximadamente 1800 veces el peso de los electrones, se considera que la respuesta de los electrones a una perturbación externa es mucho más rápida que la del núcleo. Por lo tanto, los electrones serán capaces de seguir cualquier movimiento del núcleo de manera quasi-instantánea, y pueden ser considerados moviéndose en un campo constante generado por el núcleo en posiciones fijas. Esto implica que el término correspondiente a la energía cinética de núcleo (T_n) en la ecuación (2.3) se anula y el término correspondiente a la repulsión internuclear (V_{nn}) se agrega a la energía total como una constante. Con esta primera aproximación la ecuación de Schrödinger *electrónica*, viene dada

2. MÉTODO TEÓRICO

por:

$$H_e \Psi_e(x_i) = [T_e + V_{en} + V_{ee}] \Psi_e(x_i) = E_e \Psi_e(x_i) \quad (2.4)$$

donde H_e es el denominado operador Hamiltoniano electrónico, $\Psi_e(x_i, R_A)$ son las funciones de onda electrónica, y $E_e(R_A)$ la energía electrónica.

A pesar de que la aproximación de Born-Oppenheimer simplifica considerablemente la ecuación de Schrödinger original, el término de interacción electrónica V_{ee} de la ecuación (2.4) sigue siendo muy complicado de describir dado que los electrones están correlacionados.

Los electrones con el mismo “spin” tratan de apartarse unos de otros como lo indica el principio de exclusión de Pauli. Este comportamiento resulta en una disminución en la energía total del sistema y a esta disminución se la denomina **energía de intercambio**. Por su parte los electrones con distinto “spin” tienden a apartarse para disminuir la mutua repulsión Coulombiana; este comportamiento resulta en una disminución de la energía del sistema denominada **energía de correlación**.

Es esta correlación entre los electrones la causante de que la función de onda se vuelva una función muy compleja, dependiente de las posiciones de los electrones, y que no puede obtenerse de manera exacta. Por ello deben efectuarse aproximaciones adicionales. Uno de los primeros intentos por aproximar la función de onda del problema fue presentada por Hartree^[77] en el año 1928, y dio lugar a la denominada **aproximación de Hartree**.

2.3. Aproximación de Hartree

En la aproximación de Hartree, la compleja interacción entre los electrones es aproximada por el concepto de que cada electrón en particular, se mueve dentro de un *campo efectivo* generado por la presencia de los núcleos y de los restantes electrones del sistema. Por lo tanto, el complejo sistema multielectrónico es reemplazado por un sistema mucho más simple que consta de un potencial esféricamente simétrico. De esta manera la interacción Coulombiana entre los electrones puede expresarse como:

$$V_{ee} = \sum_i^N v_i^H \quad (2.5)$$

2. MÉTODO TEÓRICO

donde v_i^H es denominado potencial de Hartree y representa el potencial promedio que experimenta el i -ésimo electrón debido a los restantes electrones.

Bajo esta aproximación, el Hamiltoniano del sistema de N partículas (H) puede escribirse como la suma de N Hamiltonianos de partículas individuales (h):

$$H = \sum_i^N h(i) \quad (2.6)$$

y por su parte la función de onda del sistema se expresa como el producto de funciones de onda de cada partícula individual:

$$\Psi_H(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \psi(r_1\sigma_1)\psi(r_2\sigma_2) \dots \psi(r_N\sigma_N) \quad (2.7)$$

El problema de esta aproximación es que no tiene en cuenta la indistinguibilidad de los electrones, es decir la función de onda obtenida mediante esta aproximación no satisface el principio de exclusión de Pauli; por lo tanto, la **energía de intercambio** no es tenida en cuenta en el modelo^[75]. El principio de exclusión de Pauli requiere que la función de onda electrónica del sistema sea antisimétrica, esto implica que la función de onda debe cambiar de signo al intercambiar las coordenadas espaciales y de “spin” de cualquier par de electrones.

La inclusión de esta corrección al modelo de Hartree fue propuesta por Fock en el año 1930. Fock generalizó el modelo propuesto por Hartree añadiendo la naturaleza fermiónica de los electrones al modelo. Esta mejora al método de Hartree es conocida como el método de Hartree-Fock.

2.4. La Teoría del Funcional de la Densidad

Una alternativa a los métodos basados en la función de onda viene dada por la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés)^[78]. En DFT, la magnitud central no es la función de onda $\Psi_e(x_i)$ sino la densidad electrónica $\rho(r)$. Dicha teoría es la metodología más utilizada hoy en día para la realización de simulaciones de estructura electrónica y dinámica molecular.

Se define como funcional a una función que toma otra función y define un número a partir de esa función^[78]. Nuestro funcional y nuestra función en DFT

2. MÉTODO TEÓRICO

son la energía y la densidad electrónica respectivamente. La densidad electrónica puede definirse de la siguiente forma:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^N (\psi_i(\mathbf{r}))^* \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

El primer intento de resolver el Hamiltoniano electrónico a través del uso de la densidad electrónica del sistema fue formulado por Thomas y Fermi^[79,80], en el año 1927.

2.4.1. El modelo de Thomas-Fermi

En el modelo de Thomas-Fermi (T-F), se realiza una descripción del átomo basada en consideraciones estadísticas, tratándolo como una distribución uniforme de electrones alrededor de un núcleo en un espacio de fase de seis dimensiones (momento y coordenadas). Bajo estas consideraciones, T-F establecieron que la energía del sistema puede ser descrita a través de una función (funcional) de la densidad electrónica^[75]. El concepto de obtener la energía a través de la densidad electrónica simplifica notablemente el problema de múltiples cuerpos, dado que en lugar de trabajar con la función de onda, la cual depende de $3N$ coordenadas espaciales, se trabaja con la densidad electrónica que depende de tan solo 3 coordenadas espaciales.

Para expresar en este modelo la energía en función de la densidad electrónica se considera que el espacio se halla dividido en pequeños cubos de lado l y su correspondiente volumen $V = l^3$, cada uno de los cuales contiene un número fijo de electrones N , el cual puede diferir para los distintos cubos. Se asume también que los electrones en cada celda se comportan como fermiones independientes y que los cubos son independientes entre sí.

Los niveles de energía de una partícula dentro de un pozo de potencial tridimensional infinito vienen dados por:

$$\epsilon = \frac{h^2}{8ml^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8ml^2} R^2 \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3 \dots \quad (2.9)$$

Para valores grandes de los números cuánticos n_x, n_y, n_z , es decir para valores

2. MÉTODO TEÓRICO

grandes de R , el número de los distintos niveles de energía con menor energía que ϵ puede ser aproximado por el volumen de un octante de una esfera de radio R en el espacio n_x, n_y, n_z . Por lo tanto dicho número de niveles de energía puede expresarse como:

$$\Phi(\epsilon) = \frac{1}{8} \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2\epsilon}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.10)$$

Por su parte, la cantidad de niveles de energía entre ϵ y $\epsilon + \delta\epsilon$ se define como:

$$\begin{aligned} g(\epsilon)\Delta\epsilon &= \Phi(\epsilon + \delta\epsilon) - \Phi(\epsilon) \\ &= \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \delta\epsilon + O(\delta\epsilon^2) \end{aligned} \quad (2.11)$$

donde la función $g(\epsilon)$ representa la densidad de estados. Considerando que el sistema se encuentra a una temperatura de 0 K, todos los niveles de energía por debajo de la energía de Fermi (ϵ_f) se encuentran ocupados, mientras que los niveles por encima de ese valor se encuentran vacíos. Por lo tanto, la probabilidad de que los estados estén ocupados viene dada por la siguiente función:

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1 & \epsilon < \epsilon_f \\ 0 & \epsilon > \epsilon_f \end{cases}$$

Consecuentemente, la energía total de los electrones en cada cubo puede calcularse sumando las contribuciones de los diferentes estados de energía, es decir:

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2 \int_0^{\epsilon_f} \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon_f^{5/2} \end{aligned} \quad (2.12)$$

donde se ha introducido el factor 2 en la integral, debido a que cada nivel se halla doblemente ocupado por electrones con diferente "spin". Por su parte, la energía de Fermi se relaciona con la cantidad de electrones en cada celda de la siguiente manera:

$$\Delta N = 2 \int f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{2/3} l^3 \epsilon_f^{3/2} \quad (2.13)$$

2. MÉTODO TEÓRICO

Combinando las ecuaciones (2.12) y (2.13) se obtiene:

$$\Delta E = \frac{3}{5} \Delta N \epsilon_f = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3} \right)^{5/3} \quad (2.14)$$

La ecuación anterior representa una relación entre la energía cinética de una celda y la densidad electrónica ρ de la misma, la cual se define como:

$$\rho(r) = \left(\frac{\Delta N}{\Delta V} \right) = \left(\frac{\Delta N}{l^3} \right) \quad (2.15)$$

Sumando las contribuciones de todos los cubos en los que se ha dividido el espacio, se obtiene una expresión para la energía cinética total del sistema en función de la densidad electrónica:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (2.16)$$

La ecuación (2.16) es el denominado funcional de T-F para la energía cinética y como puede apreciarse es función de la densidad electrónica local. Si a este funcional se le agregan las contribuciones clásicas debidas a la repulsión electrón-electrón y a la atracción electrón-núcleo, se obtiene el funcional energía de la teoría de T-F:

$$E_{TF} = C_F \int \rho^{5/3}(r) d^3r - Z \int \frac{\rho(r)}{r} d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r_2 \quad (2.17)$$

donde Z representa la carga nuclear. La energía del estado fundamental en el modelo de T-F se obtiene a través del principio variacional, minimizando el funcional (2.17) con la densidad electrónica sujeta a la restricción:

$$N = \int \rho(r) d^3r \quad (2.18)$$

La expresión para la energía obtenida en el modelo de T-F (2.17) es una aproximación bastante burda a la verdadera energía del sistema, ya que los efectos debidos a la correlación y al intercambio no son tenidos en cuenta. Sin embargo, la importancia de esta ecuación radica en que fue el primer ejemplo de una expresión para la energía del sistema, expresada completamente en función de la densidad

2. MÉTODO TEÓRICO

electrónica. En otras palabras, el modelo de T-F constituyó el primer paso a la elaboración de la *Teoría del Funcional de la Densidad*.

En la formulación original de T-F, el hecho de que la energía pudiera ser obtenida aplicando el principio variacional a la ecuación (2.17) fue meramente una hipótesis, sin embargo la demostración matemática de esta aseveración llegaría 40 años después de la mano de Hohenberg y Kohn^[81].

2.4.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

En 1964 Hohenberg y Kohn formularon dos teoremas los cuales formalmente justifican el uso de la densidad electrónica como variable básica en la determinación de la energía total y dieron lugar al desarrollo de la actual teoría del Funcional de la Densidad^[81].

2.4.2.1. Teorema I

El primer teorema establece que para el estado fundamental (no degenerado) de un gas de electrones inmerso en un potencial externo V_{ext} , existe una correspondencia uno a uno entre el potencial externo V_{ext} , la función de onda Ψ_e y la densidad electrónica $\rho(r)$. Por lo tanto, la densidad electrónica define completamente el potencial, a menos de una constante. La energía del sistema E puede ser formulada entonces como un funcional de la densidad electrónica $\rho(r)$:

$$E[\rho(r)] = \int \rho(r)V_{ext}dr + F_{HK}[n(r)] \quad (2.19)$$

donde F_{HK} representa el funcional de Hohenberg-Kohn, el cual no depende del potencial externo y es por lo tanto universal. F_{HK} contiene la interacción electrón-electrón $E_{ee}[\rho]$, así como también la energía cinética de los electrones $T_e[\rho]$:

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (2.20)$$

De poderse hallar una expresión explícita para el funcional F_{HK} , la ecuación (2.19) nos daría una solución exacta de la ecuación de Schrödinger del sistema. Desafortunadamente no existe hasta el momento una forma explícita de F_{HK} .

La interacción electrón-electrón puede ser dividida en dos partes, una parte no-clásica $E_{ncl}[\rho]$ y otra debida a la interacción Coulombiana $J[\rho]$:

2. MÉTODO TEÓRICO

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2.21)$$

El término no-clásico $E_{ncl}[\rho]$ contiene todas las contribuciones que surgen como resultado de la propia interacción, el intercambio y la interacción Coulombiana. Encontrar una buena aproximación para $E_{ncl}[\rho]$ y $T_e[\rho]$ continúa siendo uno de los principales desafíos en la teoría del Funcional de la Densidad.

2.4.2.2. Teorema II

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn constituye la prueba de uno de los lemas adoptados en la teoría de T-F. Este teorema establece la demostración de que el principio variacional es adecuado para la minimización de la energía con respecto a la densidad electrónica. Es decir, para una dada densidad electrónica arbitraria que satisfaga:

$$\rho(r) \geq 0 \quad y \quad \int \rho(r) dr = N \quad (2.22)$$

el menor valor de energía E_0 es expresado como un funcional de la verdadera densidad del estado fundamental $\rho_0(r)$:

$$E_0 = E[\rho_0(r)] \leq E[\rho(r)] \quad (2.23)$$

Esta relación implica que el estado fundamental obtenido mediante el funcional aproximado $F_{HK}[\rho]$ no necesariamente representa un límite superior a la verdadera energía del estado fundamental del sistema. Por lo tanto el principio variacional solo puede darnos información de la energía del estado fundamental del sistema especificado por el funcional aproximado. La minimización de la energía se lleva a cabo teniendo en cuenta la restricción que implica el número constante de electrones del sistema (2.22), de lo que resultan las ecuaciones de Euler-Lagrange:

$$\mu = \frac{\delta E[n(r)]}{\delta n(r)} = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (2.24)$$

siendo μ el multiplicador de Lagrange, que en este caso corresponde al potencial químico de los electrones.

2. MÉTODO TEÓRICO

2.4.3. Las ecuaciones de Kohn-Sham

A pesar de que los teoremas enunciados por Hohenberg y Kohn demostraron que es posible obtener la energía total a partir de la densidad electrónica del estado fundamental (2.19), estos teoremas no especifican de manera alguna como obtener tanto el funcional $F_{HK}(\rho)$ como la densidad electrónica $\rho(r)$. En el año 1965, un año después de la publicación de los teoremas de Hohenberg y Kohn, Kohn y Sham^[82] (K-S) propusieron un método para aproximar el funcional F_{HK} .

El método de K-S se basa en el concepto de que la densidad real del estado fundamental puede ser representada a través de la densidad del estado fundamental de un sistema no-interactuante equivalente. La idea propuesta por el método de K-S, consiste básicamente en separar el funcional de energía cinética T_e de la ecuación (2.20) en dos partes, una parte correspondiente al sistema no-interactuante T_s y una parte desconocida T_c , la cual contiene la correlación producto de la interacción entre los electrones en el sistema real. De esta manera el funcional F_{HK} puede reescribirse como:

$$F_{HK}[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] \quad (2.25)$$

donde se ha definido la energía de intercambio y correlación como:

$$E_{xc} = T_e[n] - T_s[n] + E_{ee}[n] - J[n] \quad (2.26)$$

La energía de intercambio y correlación contiene la diferencia de energía cinética entre el sistema real (interactuante) y el sistema no interactuante; además, incluye información acerca de la parte no clásica de la repulsión interelectrónica. Con esta aproximación, el problema de múltiples cuerpos se reduce a un problema equivalente de una sola partícula efectiva, donde los términos que se desconocen se han agrupado en un término denominado de intercambio y correlación. Las funciones de onda de una sola partícula, pueden ahora ser determinadas por medio de las ecuaciones equivalentes de una sola partícula, bajo la restricción de reproducir la densidad del sistema interactuante real. Esto conduce a las denominadas ecuaciones de K-S:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i \quad (2.27)$$

donde se ha incluido dentro del potencial efectivo $V_{eff}(r)$ el potencial externo

2. MÉTODO TEÓRICO

$V_{ext}(r)$, el potencial Coulombiano clásico y el potencial de intercambio y correlación $V_{xc}(r)$:

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc}(r) \quad (2.28)$$

La densidad del sistema real $\rho(r)$ puede ser expresada en términos de los orbitales de K-S φ_i :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.29)$$

mientras que el potencial de intercambio y correlación viene dado por la derivada de la energía de intercambio y correlación (2.26), con respecto a la densidad:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.30)$$

Teniendo en cuenta que el potencial efectivo depende de la densidad (2.28), las ecuaciones de K-S deben resolverse de manera autoconsistente. El procedimiento para su resolución puede esquematizarse de la siguiente manera:

- ① Se parte de una densidad de prueba apropiada.
- ② Utilizando dicha densidad se calcula el potencial efectivo a través de (2.28).
- ③ Con el valor de V_{eff} hallado, se calculan las autofunciones de la ecuación (2.27).
- ④ Se utilizan las autofunciones halladas para calcular un nuevo valor de densidad a través de (2.29).
- ⑤ Se compara la densidad obtenida con la densidad suministrada utilizando criterios de convergencia.
- ⑥ De no satisfacerse los criterios de convergencia se vuelve al paso 2 con la nueva densidad hallada.

El método de K-S permite determinar de manera exacta el estado de fundamental del sistema de múltiples cuerpos si se conociera exactamente el funcional de intercambio y correlación (2.26). Desafortunadamente no es posible describir

2. MÉTODO TEÓRICO

exactamente este término por lo que, encontrar buenas aproximaciones de este funcional, continúa siendo uno de los principales desafíos de la teoría moderna del Funcional de la Densidad. En la próxima sección se detallan los métodos más empleados en la actualidad para aproximar dicho funcional.

2.4.4. Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación

Para utilizar las ecuaciones de K-S, es preciso conocer de manera explícita la forma del funcional de intercambio y correlación (2.26). Con este fin, desde el nacimiento de la Teoría del Funcional de la Densidad, se han desarrollado varias aproximaciones para este término. Dentro de las más utilizadas en el área de la Física de Materia Condensada se encuentran la aproximación de la densidad local (LDA, por sus siglas en inglés) y la aproximación del gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés), las cuales se detallarán en esta sección.

2.4.4.1. LDA: Aproximación de la Densidad Local

La aproximación LDA fue propuesta por Hohenberg y Kohn^[81] en el año 1964, convirtiéndose en la primera aproximación que se tuvo para el funcional de intercambio y correlación. En esta aproximación se asume que la energía de intercambio y correlación puede ser obtenida aproximando localmente la densidad del sistema inhomogéneo con la densidad correspondiente para un gas homogéneo de electrones:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (2.31)$$

donde $\epsilon_{xc}(n(r))$ representa la energía de correlación del gas homogéneo de electrones. $\epsilon_{xc}(n(r))$ puede ser expresado como la suma de las contribuciones debidas al intercambio y a la correlación:

$$\epsilon_{xc}(\rho(r)) = \epsilon_x(\rho(r)) + \epsilon_c(\rho(r)) \quad (2.32)$$

el término correspondiente al intercambio puede ser expresado como:

$$\epsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(r)}{\pi}} \quad (2.33)$$

2. MÉTODO TEÓRICO

Para el término correspondiente a la correlación $\epsilon_c(n(r))$ no hay una expresión explícita, sin embargo existen cálculos bastante precisos realizados utilizando el método Monte Carlo para el gas homogéneo de electrones, los cuales pueden ser parametrizados para ser utilizados en DFT^[25]. A pesar de parecer una aproximación no muy realista, el método LDA ha sido utilizado ampliamente en el campo de la Física del Estado Sólido y regularmente conduce a resultados asombrosamente exactos. Los resultados obtenidos mediante el método LDA generalmente disminuyen su precisión a medida que aumenta la inhomogeneidad del sistema, como es el caso de los sistemas compuestos por pocos átomos o moléculas. Por lo general, en la aproximación LDA, las energías son sobrestimadas y por lo tanto las distancias de enlace subestimadas. Sin embargo, el método constituye la base de prácticamente todos los funcionales de intercambio y correlación utilizados hoy en día.

2.4.4.2. GGA: Aproximación del Gradiente Generalizado

En la aproximación LDA se asume que los efectos de correlación-intercambio son locales; es decir, solo dependen del valor de la densidad electrónica en cada punto. El siguiente paso consiste en introducir información acerca de como varía la densidad alrededor de cada punto. Esta información extra se consigue considerando además del comportamiento de la densidad, el comportamiento del gradiente de la misma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (2.34)$$

Al igual que en la aproximación anterior, el funcional usualmente se divide en una parte debida al intercambio E_x^{GGA} y otra debida a la correlación E_c^{GGA} , las cuales se tratan de manera separada. Existen varios tipos de aproximaciones del tipo GGA. Las mismas pueden clasificarse en dos grupos principales que se diferencian principalmente en el tipo de información en la que se basan para realizar las aproximaciones. De esta manera se tiene por un lado las aproximaciones que parten de principios físicos (como es el caso de PBE^[83]) y por otro lado se tienen aproximaciones que utilizan parámetros obtenidos a través de datos experimentales (como es el caso de los funcionales B3LYP^[84]). Los funcionales con la

2. MÉTODO TEÓRICO

aproximación GGA usualmente muestran mejores resultados en las predicciones para las longitudes de enlace y para la constante de red; sin embargo, en determinadas estructuras los resultados obtenidos con esta aproximación pueden ser menos precisos que los obtenidos mediante el método LDA.

2.4.5. DFT + U

La característica principal que distingue óxidos de metales de transición^[85] de óxidos metálicos convencionales es que en el primer caso los iones de metal contienen capas “d” parcialmente ocupadas. Ya que la fuerza de la interacción de Coulomb efectiva en el lugar entre los electrones d (caracterizados por el parámetro de Hubbard “U”) es comparable con el ancho de la banda de valencia, los procesos asociados con la transferencia de electrones entre dos iones metálicos, da lugar a largas fluctuaciones de la energía del sistema, llevando a la localización de los portadores y a la formación de los “band gap”. Las aproximaciones LDA y la GGA no son tan eficaces para calcular las correlaciones fuertes de Coulomb en el sitio.

El método que es comúnmente usado para estimar el tamaño del ancho de banda en el espectro de excitaciones de un electrón del modelo de Hubbard, con un estado s por sitio, está basado en la aproximación de Hartree-Fock sin restricción (UHF, por sus siglas en inglés)^[25]. El término que describe la repulsión entre electrones en el lugar es:

$$U \hat{n}_\sigma \hat{n}_{-\sigma} \quad (2.35)$$

donde

$$\hat{n}_\sigma = \hat{a}_\sigma^\dagger \hat{a}_\sigma \quad (2.36)$$

es el operador para el número de electrones ocupando un sitio en particular y n_σ es el valor esperado. Para describir electrones 3d localizados en diferentes sitios se tiene en cuenta la degeneración orbital de los orbitales 3d y se utiliza un Hamiltoniano de la forma:

$$\hat{H} = \frac{\bar{U}}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(\bar{U} - \bar{J})}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (2.37)$$

2. MÉTODO TEÓRICO

donde la sumatoria es realizada sobre las proyecciones del momento angular (m , $m' = -2, -1, \dots, 2$ en el caso de electrones d) y \bar{U} y \bar{J} son los elementos de matriz esféricos promedio de la interacción Coulombiana electrón-electrón apantallada. Para un número entero de electrones d, el valor esperado del hamiltoniano es:

$$\langle enteroN_\sigma | \hat{H} | enteroN_\sigma \rangle = \frac{\bar{U}}{2} \sum_{\sigma} N_{\sigma} N_{-\sigma} + \frac{(\bar{U} - \bar{J})}{2} \sum_{\sigma} N_{\sigma} (N_{\sigma} - 1) \quad (2.38)$$

donde N_{σ} es el número total de electrones d con una dada proyección del “spin” σ . Considerando un número de ocupación no entero correspondiente a un ión embebido en un sistema más grande donde se puedan intercambiar electrones, se tiene que el valor esperado de H es dado por la expresión UHF:

$$\langle noenteroN_\sigma | \hat{H} | noenteroN_\sigma \rangle_{UHF} = \frac{\bar{U}}{2} \sum_{m, m', \sigma} n_{m, \sigma} n_{m', -\sigma} + \frac{(\bar{U} - \bar{J})}{2} \sum_{m \neq m', \sigma} n_{m, \sigma} n_{m', \sigma} \quad (2.39)$$

donde $n_{m, \sigma}$ es el número de ocupación del estado d m-ésimo. Ya que para un orbital localizado es el número total de electrones el que entra en la prueba del teorema de Hohenberg-Kohn para un campo externo lentamente variante^[86-88], podemos decir que la ecuación (2.38) representa correctamente el Funcional de Densidad para el Hamiltoniano. Extrayendo (2.38) de (2.39), llegamos al funcional LSDA+U:

$$E_{LSDA+U} = E_{LSDA} + \frac{(\bar{U} - \bar{J})}{2} \sum_{\sigma} n_{m, \sigma} n_{m, \sigma}^2 \quad (2.40)$$

donde expresamos el número total de electrones N_{σ} , como $N_{\sigma} = \sum_m n_{m, \sigma}$.

Se debe escribir la ecuación anterior de modo tal que sea invariante con respecto a la transformación unitaria de orbitales. Teniendo en cuenta que la construcción matricial debería ser diagonal en la representación de los armónicos esféricos, se llega a:

$$\begin{aligned} E_{LSDA+U} &= E_{LSDA} + \frac{(\bar{U} - \bar{J})}{2} \sum_{\sigma} [Tr \rho^{\sigma} - Tr(\rho^{\sigma} \rho^{\sigma})] \\ &= E_{LSDA} + \frac{(\bar{U} - \bar{J})}{2} \sum_{\sigma} [(\sum_j \rho_{jj}^{\sigma}) - (\sum_{j,l} \rho_{jl}^{\sigma} \rho_{lj}^{\sigma})] \end{aligned} \quad (2.41)$$

2. MÉTODO TEÓRICO

donde ρ_{jl}^σ es la densidad matricial de los electrones d. La matriz del potencial de un electrón está dada por la derivada de la ecuación anterior:

$$V_{jl}^\sigma = \frac{\delta E_{LSDA+U}}{\delta \rho_{lj}^\sigma} = \frac{\delta E_{LSDA}}{\delta \rho_{lj}^\sigma} + (\bar{U} - \bar{J}) \left[\frac{1}{2} \delta_{jl} - \rho_{jl}^\sigma \right] \quad (2.42)$$

y la energía total expresada en términos de los autovalores de Kohn-Sham ϵ_i viene dada por:

$$E_{LSDA+U} = E_{LSDA}[\epsilon_i] + \frac{(\bar{U} - \bar{J})}{2} \sum_{l,j,\sigma} \rho_{lj}^\sigma \rho_{jl}^\sigma \quad (2.43)$$

donde el último término representa una corrección para no contar doble.

2.5. Método computacional

En esta sección se presenta la aplicación práctica de las ecuaciones de K-S presentadas en la sección anterior, junto con las consideraciones necesarias para realizar un uso computacionalmente eficiente de dichas ecuaciones.

En esta tesis, los objetos de estudio estarán dados por materiales que pueden ser descritos a través de estructuras cristalinas. Las redes cristalinas presentan una simetría periódica, la cual puede ser utilizada para reducir la cantidad de átomos que necesitan ser considerados a la hora de realizar un cálculo, limitándose simplemente al estudio de los átomos pertenecientes a la celda unidad.

2.5.1. Redes cristalinas y espacio recíproco

Un material sólido consiste de una gran cantidad (del orden de 10^{24}) de electrones y núcleos iónicos por cm^3 . En principio es necesario especificar todas esas posiciones para poder construir el denominado Hamiltoniano de K-S (2.27). Debido a la simetría periódica de la red cristalina, el problema se reduce a especificar las posiciones de los electrones y núcleos iónicos que están contenidos dentro de la celda unidad, la cual representa la unidad de repetición para recrear el cristal en su totalidad^[89]. Se dice que un cristal está determinado cuando se especifican las posiciones y tipos de átomos de la celda unidad, y se definen las reglas para replicar dicha celda. La **base** es un arreglo de nodos que permite definir la menor

2. MÉTODO TEÓRICO

celda unitaria, mientras que al conjunto de todas las combinaciones posibles de base se lo denomina **red de Bravais**. Además de las traslaciones, otras operaciones de simetría (como por ejemplo rotaciones) pueden ser definidas en un cristal. A este grupo de operaciones de simetría se lo denomina grupo puntual y se define el concepto de **grupo espacial** como la combinación independiente del grupo de traslaciones (red de Bravais) y el grupo puntual.

Como se mencionó anteriormente, el conjunto de todas las traslaciones forma una red en el espacio, en la cual cada traslación puede ser escrita como la suma de múltiplos enteros de los denominados **vectores primitivos**:

$$\vec{T} = i_1\vec{a}_1 + i_2\vec{a}_2 + i_3\vec{a}_3 \quad (2.44)$$

donde i_i toman valores enteros y \vec{a}_i representan los vectores directores. Las posiciones de los átomos dentro de la celda unidad pueden ser descritas entonces en función de estos vectores primitivos. La celda unidad de un cristal puede no ser única; es decir, pueden existir diferentes unidades fundamentales que al aplicarle el conjunto de traslaciones recreen la forma tridimensional del cristal. A la celda unidad de menor volumen se la denomina **celda primitiva** y dentro de esta categoría entra la denominada celda primitiva de Wigner-Seitz, la cual está determinada para un punto dado de la red de Bravais como el espacio que se halla más cercano a ese punto que a cualquier otro punto perteneciente a dicha red.

Debido a la periodicidad de la red, a toda función periódica (tal como la densidad) puede aplicársele la transformada de Fourier. El espacio definido por la transformada de Fourier suele denominarse espacio recíproco mientras que al conjunto de vectores primitivos en el espacio recíproco se los conoce como **vectores recíprocos**. Los vectores recíprocos \vec{b}_i y los vectores primitivos \vec{a}_i satisfacen la siguiente relación:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.45)$$

Análogamente al concepto de red de Bravais en el espacio real se define el concepto de **red recíproca** en el espacio recíproco, pudiéndose alcanzar cada punto de esta mediante traslaciones definidas en términos de los vectores recíprocos. De esta manera, cualquier traslación en el espacio recíproco puede denotarse en términos de los vectores recíprocos:

2. MÉTODO TEÓRICO

$$\vec{G} = i_1 \vec{b}_1 + i_2 \vec{b}_2 + i_3 \vec{b}_3 \quad (2.46)$$

donde i_i toman valores enteros. Utilizando el concepto de red recíproca, puede definirse el concepto de **primera zona de Brillouin**, como el equivalente a la celda de Wigner-Seitz perteneciente al espacio recíproco.

2.5.2. Teorema de Blöch

El teorema de Blöch^[78] establece que, las funciones de onda de un electrón ψ_j, \vec{K} dentro de un potencial periódico pueden expresarse como el producto de una parte periódica $\mu_{j,\vec{K}}(\vec{r})$, que contiene la periodicidad del potencial (es decir de la red), y una fase $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$:

$$\psi_{j,\vec{K}}(\vec{r}) = \mu_{j,\vec{K}}(\vec{r}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (2.47)$$

donde el subíndice j toma valores enteros y se denomina número de banda. El vector \vec{K} es el vector de onda; éste se halla confinado a la primera zona de Brillouin del espacio recíproco y toma valores continuos. Debido a que $\mu_{j,\vec{K}}$ tiene la misma periodicidad que la red directa (red en el espacio real), éste puede ser expresado en términos de un conjunto discreto de ondas planas, con vectores de onda \vec{G} que pertenecen al espacio recíproco:

$$\mu_{j,\vec{K}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{j,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.48)$$

siendo $c_{j,\vec{G}}$ los coeficientes de la onda plana. La ecuación anterior evidencia el hecho de que la función de onda de un electrón (2.47) puede expandirse en una combinación lineal de ondas planas:

$$\psi_{j,\vec{K}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{j,\vec{G}+\vec{K}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (2.49)$$

Las ondas planas constituyen una manera simple de representar funciones de onda. Ofrecen una base completa que es independiente del tipo de cristal y tratan a todo el espacio de manera equitativa, en contraste con otras bases que utilizan funciones localizadas del tipo Gaussianas las cuales dependen de las posiciones de los iones.

2. MÉTODO TEÓRICO

2.5.3. Representación de las ecuaciones de K-S mediante ondas planas

Utilizar un conjunto de ondas planas para expandir las funciones de onda electrónicas en sistemas periódicos conduce a una formulación particularmente simple de las ecuaciones de K-S. Teniendo en cuenta el teorema de Blöch, podemos expresar el potencial de K-S (2.28) de la siguiente manera:

$$v_{eff}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \bar{v}_{eff}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.50)$$

donde $\bar{v}_{eff}(\vec{G})$ representa la transformada de Fourier del potencial. Combinando esta expresión para el potencial y la expresión para las funciones de onda electrónicas (2.49), podemos reescribir las ecuaciones de K-S (2.27) como:

$$\sum_{\vec{G}'} \left[\frac{1}{2} |\vec{K} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + \bar{v}_{ext}(\vec{G} - \vec{G}') + \bar{v}_H(\vec{G} - \vec{G}') + \bar{v}_{exc}(\vec{G} - \vec{G}') \right] c_{j, \vec{K} + \vec{G}'} = \epsilon_i(\vec{K}) C_{j, \vec{K} + \vec{G}} \quad (2.51)$$

en donde puede apreciarse que la energía cinética es diagonal y se ha desglosado el potencial efectivo en las contribuciones debidas al potencial externo, el potencial de Hartree y el potencial de intercambio respectivamente. Para realizar un cálculo exacto de la ecuación (2.51), en principio, es necesario contar con infinitas ondas planas. En la mayoría de los casos afortunadamente, no todas las ondas planas de la base desempeñan un papel importante en la descripción las funciones de onda y comúnmente las ondas planas con menor energía son las más relevantes. Lo que permite acotar el número de ondas planas utilizado estableciendo un límite superior para la energía cinética de dichas ondas. A este límite se lo denomina **Energía de Corte** y viene dado por:

$$\frac{h^2}{2m} |\vec{G} + \vec{K}|^2 < E_{cut} \quad (2.52)$$

Este concepto representa otra de las ventajas de expandir las funciones de onda en una base de ondas planas, y es que la precisión del cálculo puede in-

2. MÉTODO TEÓRICO

crementarse de manera sistemática simplemente incrementando el valor de E_{cut} . Esta simplicidad en el aumento de la precisión de los cálculos no se repite en otras bases formadas por funciones localizadas.

La principal desventaja de utilizar ondas planas es que no son eficientes a la hora de describir funciones de onda con una pronunciada curvatura, como es el caso de las regiones cercanas a los núcleos atómicos. Estas regiones necesitan un número muy elevado de ondas planas para ser descritas con precisión, lo que hace que este método se vuelva computacionalmente ineficiente. Este problema puede ser evitado considerando la denominada *aproximación del pseudopotencial*, la cual se detalla en la sección 2.5.5.

2.5.4. Puntos K

A través del uso del teorema de Blöch, cualquier integral sobre un sistema periódico con extensión infinita puede ser reemplazada por una integral en el espacio recíproco sobre la primera zona de Brillouin. A pesar de esta simplificación todavía deben calcularse las funciones periódicas en un número infinito de puntos en el espacio recíproco, los cuales se denominan puntos K. Teniendo en cuenta que las funciones de onda en el espacio recíproco no cambian apreciablemente en pequeñas distancias, pueden reemplazarse las integrales por sumatorias sobre una malla con un número suficientemente grande, aunque finito, de puntos K. Por lo tanto cualquier función $f(r)$, tal como la densidad o la energía total, puede ser calculada mediante una sumatoria discreta:

$$\int_{BZ} F(K)dK = \frac{1}{\Omega} \sum_j \omega_j F(K_j) \quad (2.53)$$

donde $F(K)$ es la transformada de Fourier de $f(r)$, Ω el volumen de la celda y ω_j es un factor de peso. El número de puntos K requerido para un cálculo suficientemente preciso se determina a través de un proceso en el cual se calcula la energía total del sistema y se busca el mínimo de este valor para diferentes números de puntos K. La posición de los puntos K dentro de la zona de Brillouin debe ser cuidadosamente seleccionada, dado que una elección criteriosa de la misma conducirá a una descripción eficiente del sistema reduciendo significativamente el

2. MÉTODO TEÓRICO

costo computacional del cálculo. Se han formulado diferentes aproximaciones^[90] para obtener el conjunto óptimo de puntos K ; en esta tesis se utiliza el método denominado Monkhorst-Pack^[91], en donde los puntos K se distribuyen de manera homogénea en filas y columnas que siguen la forma de la zona de Brillouin. Comúnmente se utiliza el conjunto de operaciones de simetría contenido en el grupo puntual del cristal con el fin de reducir aún más el número de puntos K , limitándose así solo a aquellos contenidos dentro de la denominada zona irreducible de Brillouin. Los valores de los factores de peso ω_j son ajustados de acuerdo a este nuevo conjunto de puntos K , el cual también es utilizado para calcular las integrales (2.53). Esto resulta en una reducción considerable del costo computacional, dado que al utilizar un menor número de puntos K , se reduce la cantidad de términos en las sumatorias.

2.5.5. Aproximación del Pseudopotencial

Los electrones en la materia pueden clasificarse en dos clases principales: electrones de carozo (“core”), los cuales se hallan en orbitales cerrados y son los más cercanos al núcleo, y los electrones de valencia, los cuales se sitúan en las afueras del núcleo. La descripción mediante ondas planas de las funciones de onda de los electrones ubicados en las cercanías del núcleo no es computacionalmente eficiente, ya que es necesario considerar un número prohibitivo de ondas planas para describir las oscilaciones en dicha región. Como resultado, un cálculo en donde se consideren todos los electrones del sistema conlleva un costo computacional tan elevado que hace que el método sea ineficiente. Sin embargo, teniendo en cuenta que la mayoría de las propiedades físicas de los sólidos dependen de los electrones de valencia y considerando el hecho de que la estructura de los electrones nucleares permanece prácticamente inalterada en la mayoría de los procesos, puede utilizarse la denominada aproximación del pseudopotencial.

La aproximación del pseudopotencial, reemplaza el fuerte potencial iónico $v_{ion}(r)$ en la región del núcleo por un pseudopotencial más débil $v_{ion}^{PS}(r)$. Las pseudo-funciones de onda $\psi^{PS}(r)$ y las verdaderas funciones de onda $\psi(r)$ del sistema son idénticas en la parte exterior de una esfera de un radio de corte determinado r_c , mientras que en la parte interior de dicha esfera las pseudo-funciones

2. MÉTODO TEÓRICO

son más suaves que las verdaderas funciones de onda por lo que requieren de una cantidad mucho menor de ondas planas para ser representadas. En la Figura 2.1 se muestra esquemáticamente el concepto de la aproximación del pseudopotencial.

La mayoría de los pseudopotenciales utilizados en DFT son generados a partir de la resolución autoconsistente de la ecuación Schrödinger considerando la totalidad de los electrones del sistema:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + v_H(r) + v_{exc}(r) \right] \psi_l^{AE}(r) = \epsilon_l \psi_l^{AE}(r) \quad (2.54)$$

donde $v_H(r)$ y $v_{exc}(r)$ son los potenciales de Hartree y de correlación respectivamente, mientras que ψ_l^{AE} es la función de onda para el sistema real (contiene todos los electrones) cuya componente de momento angular es l .

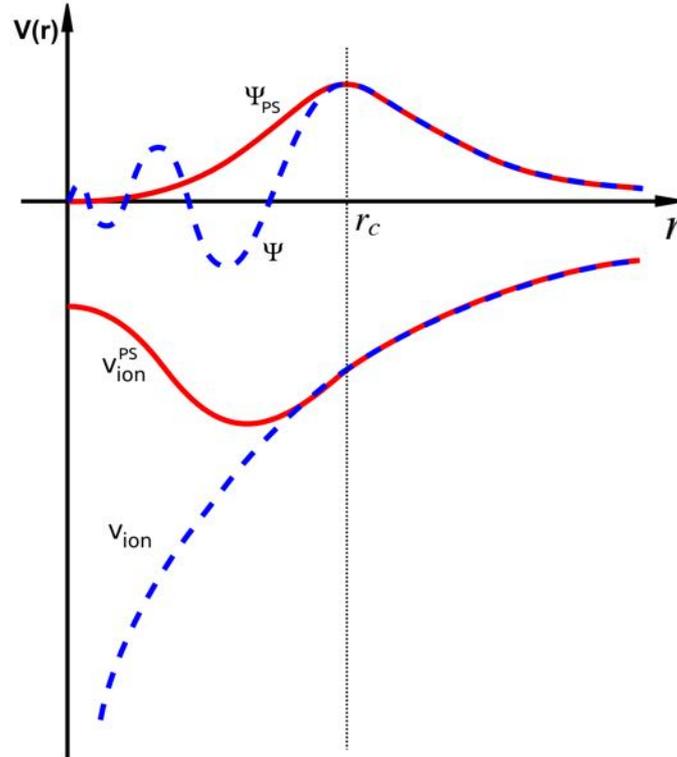


Figura 2.1: Representación esquemática de la aproximación del Pseudopotencial.

2. MÉTODO TEÓRICO

Comúnmente la construcción de los pseudopotenciales se realiza respetando cuatro condiciones básicas:

- ① La pseudofunción de onda $\psi_l^{PS}(r)$ debe ser igual a la función de onda $\psi_l^{AE}(r)$ para valores de $r \geq r_c$.
- ② La carga contenida dentro de una esfera de radio r_c debe ser la misma para ambas funciones de onda, es decir:

$$\int_0^{r_c} |\psi_l^{PS}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |\psi_l^{AE}(r)|^2 dr \quad (2.55)$$

y a su vez las pseudo funciones de onda deben satisfacer la condición de normalización:

$$\int_0^\infty |\psi_l^{PS}(r)|^2 dr = \int_0^\infty |\psi_l^{AE}(r)|^2 dr = 1 \quad (2.56)$$

- ③ $\psi_l^{PS}(r)$ no debe contener nodos y debe ser continua en r_c , al igual que sus dos primeras derivadas.
- ④ Los autovalores de valencia del sistema que contiene todos los electrones y aquel que es aproximado a través del pseudopotencial, deben ser coincidentes.

Como puede apreciarse de las condiciones anteriores, la construcción del pseudopotencial no es única y existe una gran libertad a la hora de definir las pseudo autofunciones. Una vez creada la pseudo autofunción, el pseudopotencial iónico se obtiene invirtiendo la ecuación (2.54):

$$v_{ion,l}^{PS}(r) = \epsilon_l - v_H^{PS}(r) - v_{exc}^{PS}(r) - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\psi_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} \psi_l^{PS}(r) \quad (2.57)$$

en donde los términos $v_H^{PS}(r)$ y $v_{exc}^{PS}(r)$ se calculan a través de la pseudo autofunciones.

El hecho de que exista libertad en la construcción de los pseudopotenciales, ha derivado en diferentes métodos para la construcción de los mismos.

2. MÉTODO TEÓRICO

En esta tesis se utilizaron los pseudopotenciales denominados **PBE**, desarrollados por Perdew, Burke y Ernzerhof^[83]. Los mismos, han sido utilizados ampliamente debido a que han proporcionado buena correlación experimental con propiedades dependientes de la energía total^[92]. Este pseudopotencial tiene como característica destacable que es libre de parámetros empíricos y permite una aplicación general en diferentes materiales.

2.5.6. Interacción de van der Waals: Método de Grimme

Los métodos DFT comúnmente utilizados no describen correctamente las interacciones de dispersión. Los pseudopotenciales LDA y GGA carecen de un mecanismo para la descripción de la interacción de van der Waals (vdW), pero hay posibilidades de que sea tenida en cuenta en el cálculo^[93]. La solución es añadir el término de corrección dispersiva a la energía obtenida mediante cálculos DFT. La interacción no-relativista de vdW entre dos pequeñas moléculas tiene la forma asintótica:

$$E \sim -C_6/r^6 \quad (2.58)$$

donde r es la separación intermolecular (interatómica) y C_6 es un coeficiente dependiente del material. Esta relación se aplica universalmente para sistemas finitos. De esta forma, la energía de interacción de vdW se puede estimar como una suma de pares de potenciales interatómicos en la forma de la ecuación (2.58). Sin embargo, tal potencial es divergente en $r = 0$ y, por tanto, no es aplicable en general. Es posible resolver el problema multiplicando la ecuación (2.58) por una función de amortiguación de modo tal que la forma asintótica en $r \rightarrow \infty$ se mantenga y que el nuevo potencial no diverja a pequeños valores de r .

El enfoque de agregar un potencial interatómico a la energía DFT total ha sido propuesto por Grimme^[94] en el método denominado “DFT-D2”. La corrección empírica E_{disp} se puede escribir como:

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (2.59)$$

donde N_{at} es el número de átomos en el sistema, C_6^{ij} es el coeficiente de disper-

2. MÉTODO TEÓRICO

sión para el par de átomos ij , s_6 es un parámetro de escala ajustable, que es independiente del material, pero diferente para cada versión de GGA y R_{ij} es la distancia interatómica entre el i -ésimo y j -ésimo átomo. La función de amortiguación $f_{dmp}(R_{ij})$ es:

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r - 1)}} \quad (2.60)$$

donde R_r es la suma de los radios de vdW.

Cabe destacar que los coeficientes C_6^{ij} introducen otro grado de empirismo a través de las constantes C_6^i , que se tabulan para cada elemento de la tabla periódica:

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \quad (2.61)$$

Este método se desempeña muy bien en los sistemas en los que las interacciones de van der Waals no deben desempeñar un papel importante y que también son razonablemente bien descritos por los potenciales PBE. El método presenta un compromiso razonable entre la exactitud y los costos computacionales, y puede extender el rango de aplicaciones de los cálculos DFT estándar para sistemas extendidos y sólidos. El éxito del esquema de Grimme es que logra equiparar el comportamiento de varios funcionales específicos con la fórmula de energía de dispersión y así evitar la mayor parte de los efectos espúreos que pueden surgir en la región de distancias interatómicas, donde la corrección de dispersión tiene contribución no despreciable.

2.6. Código de cálculo basado en DFT utilizado en esta tesis

En esta sección se detallan las características principales del código utilizado para realizar los cálculos en esta tesis.

2.6.1. VASP

El programa VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) desarrollado por el grupo del profesor J. Hafner, de TUV, Austria, ha sido utilizado con el fin de

2. MÉTODO TEÓRICO

lograr un entendimiento de las reacciones en los materiales considerados en esta tesis. VASP aplica la teoría DFT a sistemas periódicos, utilizando ondas planas y pseudopotenciales (ver sección 2.5.5), los cuales reducen el número de ondas planas necesarias para el cálculo.

Las ecuaciones de K-S (2.51) son resueltas de manera auto-consistente realizando una diagonalización matricial iterativa junto con una combinación eficiente de mezclado de densidad de carga del tipo Pulay/Broyden. La combinación de estas dos técnicas hace al código muy eficiente, especialmente para sistemas que involucran metales de transición los cuales presentan una estructura de bandas compleja alrededor del nivel de Fermi. El programa calcula además la fuerza actuando sobre los átomos y esta magnitud puede utilizarse para relajar la geometría del sistema.

Para aproximar el funcional de intercambio y correlación, se utiliza la aproximación del gradiente generalizado (ver sección 2.4.4) de Perdew y Wang debido a que conducen a una buena descripción de las energías de enlace.

La mayor parte de los algoritmos implementados en VASP utilizan un esquema iterativo de diagonalización de matrices. Éstos están basados en el esquema de gradiente conjugado o en un esquema de minimización residual. Estos algoritmos funcionan de la siguiente manera: calculan el estado electrónico fundamental para una dada geometría, calculan las fuerzas y entonces basados en las fuerzas se predice una nueva geometría. Estos pasos se repiten hasta que se alcanza el criterio de convergencia, el cual usualmente se logra cuando las diferencias en las energías obtenidas entre ciclos consecutivos son menores a 10^{-4} eV.

Se utilizan ondas planas como conjunto de funciones base y se reemplaza la parte más cercana al núcleo de los átomos por pseudopotenciales. Esto permite un descenso significativo del costo computacional del algoritmo. El Hamiltoniano se determina por partes en el espacio directo y espacio recíproco. Se utilizan algoritmos del tipo Fast Fourier Transformations (FFT) para alternar entre el espacio real y el recíproco. Esto permite disminuir el número de ondas planas, lo cual permite diagonalizaciones parciales.

Para el mezclado de la densidad de carga, se utiliza un esquema tipo Pulay/Broyden para la convergencia en cálculos autoconsistentes del Funcional de la Densidad. Esto permite realizar la combinación lineal de dos (o más) densidades

2. MÉTODO TEÓRICO

de carga; lo que puede representar importantes beneficios computacionales.

El número de puntos K utilizados para mapear la parte irreducible de la zona de Brillouin es importante para la integración precisa de las propiedades calculadas en el espacio recíproco. En nuestro caso el muestreo de puntos K se llevó a cabo utilizando el método de Monkhorst-Pack.

Desde el punto de vista computacional, todos los cálculos durante las iteraciones son guardados en memoria, por lo que es necesario para la implementación de VASP una gran cantidad de memoria así como también un buen ancho de banda en la comunicación entre la memoria y el procesador. El código llama a las librerías FFT así como también a las librerías BLAS y LAPACK.

2.7. Herramientas para el análisis de resultados

El paquete VASP no provee herramientas para el análisis de las simulaciones de dinámica molecular o análisis detallado de la estructura electrónica del sistema estudiado. Sin embargo, la salida generada por el programa contiene suficiente información para evaluar detalladamente las propiedades del sistema utilizando otros programas. En esta sección se presenta una breve introducción a las propiedades de los sistemas consideradas en esta tesis. Una descripción más detallada de las propiedades electrónicas de los sólidos puede encontrarse en el libro de Hoffmann^[95].

2.7.1. Voltajes de intercalación

La magnitud fundamental para guiar los estudios que se presentarán en los próximos capítulos, es el voltaje de intercalación. Las energías de intercalación por Li pueden ser convertidas a voltajes de equilibrio promedio V como función de $x(Li)$ usando la siguiente ecuación:

$$V = -\frac{\Delta G}{Fx} \quad (2.62)$$

donde ΔG es la diferencia en la energía libre de Gibbs entre la fase deslitiada (cargada) y litiada (descargada), x es la composición de Li sobre la superficie y F es la constante de Faraday. Este cálculo puede ser simplificado ya que ΔG

2. MÉTODO TEÓRICO

puede ser aproximado por la energía interna (potencial) por Li intercalado (es decir, la energía de intercalación) debido a que las contribuciones de la entropía vibracional y configuracional al voltaje de la celda a temperatura ambiente se espera que sean bajas. Por lo tanto, los voltajes de intercalación se calculan de la siguiente forma:

$$V = \frac{E(Li_xA) - E(A) - xE(Li_{(s)})}{Fx} \quad (2.63)$$

donde $E(Li_xA)$ es la energía del sistema litiado, $E(A)$ es el sistema sin Li y $E(Li_{(s)})$ es la energía total por átomo para el sistema de Li.

2.7.2. Propiedades electrónicas

Los cálculos DFT, básicamente son cálculos de la energía total del sistema; esto es, uno obtiene la energía total E_0 del estado fundamental del sistema. Como se describe en la sección (2.4.3), los orbitales de K-S se introducen como un aproximación práctica a fines de obtener la energía electrónica del sistema. A pesar de que la función de onda exacta del sistema no se conoce, se ha demostrado^[96] que las funciones de onda de K-S pueden ser utilizadas para describir las propiedades electrónicas de las moléculas de modo similar a la aproximación tradicional de orbitales moleculares. En esta tesis las autofunciones de K-S han sido utilizadas para analizar la estructura electrónica del sistema en términos de la densidad de estados local (LDOS).

2.7.3. Densidad de Estados (DOS)

La densidad de estados (DOS, por sus siglas en inglés) es esencialmente el equivalente de la Física del Estado Sólido para el diagrama de energía de los orbitales moleculares. En el caso de las moléculas uno puede, en principio, aislar cada orbital distinguiendo los orbitales del núcleo y los orbitales más externos, los cuales intervienen en la estructura molecular. Sin embargo, no existe manera de realizar este procedimiento cuando el número de orbitales es infinito y estos orbitales se encuentran confinados en un pequeño intervalo de energía. Desafortunadamente, los orbitales cristalinos presentan este último comportamiento y por lo tanto la descripción de los orbitales cristalinos no puede hacerse de la manera

2. MÉTODO TEÓRICO

tradicional. La estrategia adoptada en Física del Sólido es la de agrupar conjuntos de orbitales cristalinos en lugar de considerarlos de manera aislada. Existen muchas maneras de agrupar dichos niveles; el concepto de bandas de energías es un ejemplo de dicho agrupamiento, en el cual básicamente se cuenta la cantidad de puntos K en un pequeño intervalo de energía $E + dE$. Una forma alternativa de realizar el agrupamiento es contar cuantos orbitales cristalinos se encuentran en dicho intervalo de energía. Esta cantidad se denomina densidad de estados (DOS), y se define como la suma de todas las bandas de energía posibles en la primera zona de Brillouin.

La DOS brinda información sobre el **número de niveles de un electrón (orbitales moleculares) como función de la energía**, y se define de forma tal que el producto $DOS(E)dE$ denota el número de niveles en el intervalo de energía infinitesimal entre E y $E+dE$. La densidad de estados total para la energía E se expresa como:

$$DOS(E) = \sum_{\alpha} \delta(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.64)$$

donde ϵ_{α} denota la energía del nivel de un electrón. La integral de $DOS(E)$ sobre el intervalo $[E_1, E_2]$ da como resultado el número de estados de un electrón en dicho intervalo.

La curva de DOS cuenta niveles. La integral de la curva DOS hasta el nivel de Fermi es el número total de orbitales moleculares ocupados, por lo tanto las curvas de DOS muestran la distribución de los electrones en la energía. En los cálculos, las funciones δ son aproximadas por funciones gaussianas. Es decir, las curvas DOS se realizan colocando una función gaussiana en cada punto y luego sumando la contribución de cada gaussiana es decir:

$$DOS(E) = \sum_{\alpha} g(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (2.65)$$
$$g(E - \epsilon_{\alpha}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-(E-\epsilon_{\alpha})^2/2\sigma^2}$$

donde el parámetro σ se halla vinculado al ancho de las curvas gaussianas, un valor grande de este parámetro genera picos angostos.

La DOS total se puede particionar en contribuciones debidas a orbitales o áto-

2. MÉTODO TEÓRICO

mos. Para esto se introduce un factor de peso a cada nivel electrónico de la curva *DOS*, obteniéndose la denominada **densidad de estados proyectada** (PDOS). Si el factor de peso está determinado por la proyección del orbital atómico ψ_i en el orbital molecular ψ_α se tiene:

$$PDOS_{O_{A_i}}(E) = \sum_{\alpha} | \langle \psi_i | \psi_\alpha \rangle |^2 g(E - \epsilon_\alpha) \quad (2.66)$$

$$PDOS_{O_{A_i}}(E) = \sum_{\alpha} \sum_j c_{i,\alpha} S_{i,j}^2 g(E - \epsilon_\alpha) \quad (2.67)$$

También es posible proyectar la densidad de estados en los átomos:

$$PDOS_{\mu}(E) = \sum_i^{i\epsilon\mu} PDOS_{O_{A_i}} \quad (2.68)$$

2.7.4. Diferencia de densidad de carga

La diferencia de densidad de carga fue calculada y analizada para los sistemas dopados. Esta magnitud se calcula de la siguiente forma:

$$\rho(r) = \rho_{Total}(r) - \rho_A(r) - \rho_{Li}(r) \quad (2.69)$$

donde $\rho_{Total}(r)$, $\rho_A(r)$ y $\rho_{Li}(r)$ son la carga total en la configuración de intercalación estable, en el sistema inicial, y en el átomo de Li, respectivamente.

2.7.5. Análisis de transferencia de carga de Bader

La “Quantum Theory of Atoms in Molecules” (QTAIM)^[97] es una forma intuitiva de dividir moléculas en átomos, desarrollada por Richard Bader. La densidad electrónica es la base de la definición de átomo. Se utilizan las superficie de flujo nulo para dividir los átomos. Una superficie de flujo nulo es una superficie 2D sobre la cual la densidad de carga perpendicular es un mínimo a la superficie. En sistemas moleculares generalmente la densidad de carga tiene un mínimo entre los átomos y es un lugar natural para separar átomos unos de otros. Este método, al insertar superficies divisorias en los mínimos de densidad entre los átomos, designa carga a los átomos contiguos (lo cual tiene un grado de similitud al proceso de construcción de la celda de Wigner-Seitz), pero teniendo en cuenta distancias

2. MÉTODO TEÓRICO

determinadas por la carga.^[98]

El análisis de carga se puede hacer mediante la teoría de átomos de Bader. La carga electrónica del átomo es aproximadamente igual a la carga dentro del volumen de Bader. Los momentos multipolares de átomos interactuantes o moléculas pueden ser determinados mediante la distribución de carga. El método también ha sido utilizado para la definición de la dureza de los átomos, lo cual puede utilizarse para cuantificar el costo de remover átomo por átomo.

El cálculo de cargas de Bader consiste en:

$$B_{net} = Z - Z_{fc} - B \quad (2.70)$$

donde Z es el número atómico, Z_{fc} es el número de los electrones congelados del núcleo en el potencial utilizado, B es el resultado para la carga de Bader, obtenido en el cálculo, y B_{net} es la carga neta de Bader.

2.7.6. Método DDEC6

Este programa realiza un análisis de población de solapamiento (OP, por sus siglas en inglés) para determinar las cargas atómicas netas (NACs, por sus siglas en inglés), los momentos de rotación atómica y los ordenes de enlace efectivos (BO, por sus siglas en inglés). Debido a que las NACs son optimizadas para reproducir simultáneamente estados químicos atómicos y al potencial electrostático que rodea al material, éstas son adecuadas para construir campos de fuerza utilizados en simulaciones atomísticas (por ejemplo, dinámica molecular clásica o simulaciones de Monte Carlo) y para cuantificar transferencia de electrones entre los átomos en materiales complejos y durante reacciones químicas. Analiza las distribuciones de densidad de electrones y espín generadas por un cálculo de química cuántica (por ejemplo, DFT, Hartree-Fock, etc.) realizado con un software como pueden ser VASP, Gaussian 09, CP2K, GPAW, SIESTA, etc. Las NACs son ampliamente utilizadas en todas las ciencias químicas para resumir concisamente la información clave sobre la partición de electrones entre los átomos que conforman al material que se está estudiando. Por ejemplo, comparando el valor de las NACs antes y después de un proceso de adsorción, es posible inferir interacciones entre átomos (si hubo transferencia de carga, en qué dirección y hasta, cualitativamen-

2. MÉTODO TEÓRICO

te, qué tan intensa fue). Debido a la naturaleza continua de la densidad de carga electrónica, y dado que los átomos no tienen fronteras definidas, el método utilizado posee cierta flexibilidad en como particionar la densidad electrónica total entre los átomos que lo conforman (AIM, por sus siglas en inglés).

Al número efectivo de enlaces existentes en el sistema orbital de dos átomos se lo conoce como orden de enlace efectivo. El mismo se define según la siguiente ecuación:

$$BO = \frac{n_{e-}^{\text{enlazantes}} - n_{e-}^{\text{antienlazantes}}}{2} \quad (2.71)$$

donde $n_{e-}^{\text{enlazantes}}$ se refiere al número de electrones enlazantes y $n_{e-}^{\text{antienlazantes}}$ al número de electrones antienlazantes.

Aunque es un concepto ampliamente utilizado, actualmente no hay un método de análisis de la población atómica adecuado para ser usado por defecto en los programas de química cuántica. Para abordar este desafío, Manz y Limas^[99] introducen el método DDEC6 (“The Density Derived Electrostatic and Chemical”, versión 6). De modo general, evitando entrar en detalles de implementación, este método de análisis de población atómica presenta las siguientes características^[100–107]:

- ① Asigna exactamente una distribución de electrones por átomo. Esto se cumple con muchos, pero no todos, los métodos de asignación de cargas, por ejemplo, el QCT de Bader produce distribuciones de electrones no atómicos en materiales con atractores no nucleares.
- ② Los electrones centrales permanecen asignados al átomo anfitrión correcto. Este criterio no es apropiado para las tasas efectivas de APT y Born que cuantifican la respuesta del sistema a los desplazamientos nucleares. Los métodos que se ajustan directamente al potencial electrostático sin tener en cuenta los estados químicos atómicos tampoco satisfacen este criterio. Puesto que un objetivo de los métodos AIM es describir estados químicos atómicos, preferiblemente se deben asignar los electrones centrales al átomo anfitrión.
- ③ Las NACs son calculadas como funcionales de la distribución total de la

2. MÉTODO TEÓRICO

densidad electrónica, logrando que sean formalmente independientes del tipo de conjuntos base utilizado. Los principales propósitos de las NACs son transmitir información sobre la transferencia de carga entre átomos y reproducir aproximadamente el potencial electrostático que rodea un material, por lo que esto se vuelve una ventaja fundamental del método. Por esto las NACs son funciones de $\rho(r)$.

- ④ Las distribuciones de electrones atómicas asignadas por átomo dan una expansión multipolar poliatómica que presenta una convergencia eficiente. Las expansiones multipolares poliatómicas que incluyen términos multipolares y de penetración de carga de orden arbitrariamente alto proporcionan una representación formalmente exacta del potencial electrostático. En la práctica, esta expansión normalmente se trunca en un cierto orden; por lo tanto, se busca reproducir el potencial electrostático con buena precisión utilizando los términos principales de la expansión multipolar poliatómica.
- ⑤ Las NACs asignadas usualmente siguen las tendencias de electronegatividad de la escala de Pauling. La electronegatividad de la escala de Pauling se parametrizó para describir las direcciones típicas de transferencia de electrones en los enlaces químicos, donde los elementos de electronegatividad más elevados típicamente toman electrones de elementos de electronegatividad inferiores.
- ⑥ Las NACs para un elemento en particular tienen una buena capacidad de transferencia entre diferentes conformaciones que están enlazadas de manera equivalente. La elección de este criterio, se debe a que uno de los objetivos es asignar NACs con buena transferibilidad conformacional que sean adecuados para construir campos de fuerza flexibles para simulaciones atomísticas clásicas de materiales.
- ⑦ Las NACs asignadas son químicamente consistentes con los momentos de “spin” atómicos.
- ⑧ El método tiene, previsiblemente, una convergencia rápida y robusta a una solución única.

2. MÉTODO TEÓRICO

- ⑨ Logra que el costo computacional de la partición de carga solo se escale linealmente con respecto al aumento del tamaño del sistema. Este criterio es deseable para que el costo computacional del método permanezca competitivo a medida que aumenta el número de átomos en la celda unidad.

En los trabajos de Manz y Limas^[99,108,109] se pueden encontrar comparaciones con otros métodos, para los cuales algunos de los ítems mencionados arriba representan mejoras. Por ejemplo, la primera característica se define para superar el problema que genera el método de Bader, para algunos materiales, en los cuales es incapaz de asignar las NACs, producto de encontrar máximos locales en la densidad electrónica en posiciones diferentes a las de los núcleos atómicos, produciendo pseudo-átomos o átomos fantasmas. La tercera característica supera la dependencia del conjunto de base utilizado que presenta el método de Mülliken. La octava característica atiende a que, debido a los atractores no-nucleares, la topología química cuántica de Bader no podría asignar NACs para algunos de estos materiales, por lo que los métodos iterativos Hirshfeld y DDEC3, no siempre convergen en una solución única. Estas características hacen que el método DDEC6 sea idóneo para ser usado como un método de asignación de carga por defecto en los programas de química cuántica.

2.7.7. Método de la banda elástica (NEB, por sus siglas en inglés)

Un problema muy importante tanto en la Química Teórica como en la Física de Materia Condensada es el cálculo de las velocidades de transición, por ejemplo las velocidades de reacciones químicas o eventos de difusión. En la mayoría de los casos es suficiente tratar el movimiento utilizando la mecánica clásica, pero las transiciones de interés son varios ordenes de magnitud más lentas que las vibraciones de los átomos, por lo que no es factible una simulación usando dinámica clásica. Por lo general, simular los caminos de difusión o entre los estados de una transición en forma analítica tiene un costo computacional muy alto. Por esta razón es necesario recurrir a métodos aproximados. Uno de los más utilizados, debido a su eficiencia, para encontrar los caminos de mínima energía (MEP, por sus siglas en inglés) entre el estado inicial y final de una transición es el NEB.

2. MÉTODO TEÓRICO

En este método se utiliza una aproximación estadística llamada teoría del estado de transición (TST, por sus siglas en ingles), la que -además de la aproximación de Born-Oppenheimer- se basa en dos suposiciones: (a) la velocidad es lo suficientemente baja para que se pueda usar la distribución de Boltzman y (b) una superficie dividida con dimensión $D-1$, donde D son los grados de libertad del sistema, puede ser identificada de manera que una trayectoria de reacción que va del estado inicial al final solo cruza la superficie dividida una vez. La superficie dividida debe, por lo tanto, representar un cuello de botella para la transición^[110-114]. Puesto que los átomos en los sólidos cristalinos están fuertemente enlazados y las temperaturas típicas de interés son bajas comparadas con la de fusión, la aproximación armónica de la TST (hTST, por sus siglas en ingles) es usada^[115,116]. El método ha sido usado en conjunción con cálculos de estructura electrónica^[117-120] y en combinación con potenciales empíricos.

En este método el MEP se encuentra construyendo un conjunto de imágenes (replicas) del sistema entre el estado inicial y final. Además, se añade una interacción del tipo “resorte” entre las imágenes adyacentes para asegurar la continuidad de la trayectoria, imitando así una banda elástica. Una optimización de la banda, implicando la minimización de la fuerza que actúa sobre las imágenes, lleva la banda al MEP.

Una característica esencial del método NEB es una proyección de fuerza que asegura que las fuerzas elásticas no interfieran con la convergencia de la banda elástica al MEP, así como asegurar que la fuerza verdadera no afecta a la distribución de imágenes a lo largo del MEP. Es necesario estimar la tangente a la trayectoria en cada imagen y cada iteración durante la minimización, para descomponer la fuerza verdadera y la fuerza elástica en componentes paralelas y perpendiculares a la trayectoria. Sólo se incluye la componente perpendicular de la fuerza verdadera y la componente paralela de la fuerza del resorte. Esta proyección de fuerza se denomina empujón. Las fuerzas elásticas sólo controlan el espaciado de las imágenes a lo largo de la banda.

Cuando no se utiliza este esquema de proyección, las fuerzas del resorte tienden a impedir que la banda siga un MEP curvo (debido al “corte de esquina”) y la verdadera fuerza a lo largo del trayecto hace que las imágenes se deslicen lejos de las regiones de alta energía hacia los mínimos, reduciendo así la densidad de las

2. MÉTODO TEÓRICO

imágenes donde más se necesitan (conocido como problema de “deslizamiento”).

En este método, no existe competencia entre las fuerzas verdaderas y las fuerzas elásticas; la magnitud de las fuerzas elásticas puede ser variada en varios órdenes de magnitud sin afectar la posición de equilibrio de la banda. El MEP puede usarse para estimar la barrera de energía de activación para transiciones entre los estados inicial y final dentro de la aproximación hTST. Cualquier máximo a lo largo del MEP es un punto silla en la superficie potencial, y la energía del punto silla más alto da la energía de activación necesaria para la estimación de la velocidad de hTST. Es importante asegurarse de que se encuentra el punto de silla más alto, por lo que se necesita información sobre la forma del MEP. Es bastante común tener MEPs con uno o más mínimos intermedios y el punto silla más cercano al estado inicial puede no ser el más alto para la transición.

Recientemente, se ha presentado una mejor manera de estimar la tangente a la banda elástica en cada imagen, esta consiste en redefinir la tangente local en una cierta imagen solo considerando dicha imagen y la adyacente con mayor energía. En lugar de usar la imagen anterior y posterior a la elegida. Esto elimina un problema en sistemas en los que la fuerza paralela al MEP era muy grande comparada con la fuerza restauradora perpendicular al MEP. En tales situaciones podrían formarse torceduras en la banda elástica y evitar una convergencia rigurosa con el MEP^[121].

Mientras que el método NEB da una representación discreta de la MEP, la energía de los puntos silla debe ser obtenida por interpolación. Cuando la barrera de energía es estrecha comparada con la longitud del MEP, pocas imágenes caen en el vecindario del punto silla y la interpolación puede ser inexacta. Henkelman et al.^[122] proponen una modificación del método NEB que da una estimación precisa del punto de silla sin costo adicional en comparación con el NEB regular. Esta consiste en una modificación a la fuerza usada para la imagen con máxima energía obtenida por NEB, usándose la fuerza dada por el potencial con la componente a lo largo de la banda elástica invertida. Cualitativamente este método es denominado NEB de imágenes ascendentes sucesivas (CI-NEB, por sus siglas en inglés), sube la superficie de energía potencial a lo largo de la banda y la baja en la dirección perpendicular a esta. Las otras imágenes en la banda sirven para definir el grado de libertad en el cual se lleva a cabo la maximización. Puesto que

2. MÉTODO TEÓRICO

las imágenes eventualmente convergen al MEP, ellas dan una buena aproximación de la coordenada de reacción alrededor de punto silla. Mientras el CI-NEB converge, las imágenes ascendentes sucesivas convergerán al punto silla de mayor energía. Debido a que todas las imágenes son relajadas simultáneamente esto no genera un costo computacional adicional.

2.7.8. Estudio de propiedades termodinámicas y vibracionales

Hemos realizado cálculos de Teoría Perturbacional del Funcional de la Densidad (DFPT, por sus siglas en inglés)^[123-126] o basados en el método de desplazamientos finitos para los estudios vibracionales y termodinámicos^[127,128]. El código Phonopy fue utilizado para el post-procesamiento vibracional^[129]. La matriz dinámica fue diagonalizada para el vector de onda $q = 0$. Luego de las relajaciones de las celdas, fueron realizados diagramas de dispersión de fonones para confirmar la ausencia de frecuencias vibracionales imaginarias asociadas a vibraciones que no tienen relación con movimientos traslacionales puros.

La dispersión fonónica y las aproximaciones cuasi armónicas permiten obtener las propiedades termodinámicas, las cuales son comúnmente calculadas y reportadas en el rango de $T = 0$ K a $T = 1000$ K. Las frecuencias fonónicas son obtenidas para cinco volúmenes diferentes (-7 %, -3,5 %, 0 %, 3,5 % y 7 %) de la variación del volumen en comparación con la celda original.

La energía fonónica armónica (E) es obtenida mediante la ecuación (2.72).

$$E = \sum_{q\nu} \hbar\omega(q\nu) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega(q\nu)/(k_B T)} - 1} \right] \quad (2.72)$$

La energía libre de Gibbs se obtiene de la siguiente forma^[129]:

$$G(T, p) = \min_V [U(V) + F_{fon}(T; V) + pV] \quad (2.73)$$

donde $U(V)$ es la energía total de la estructura electrónica a volumen constante, F_{fon} es la contribución fonónica a la energía libre de Helmholtz, V es el volumen y p es la presión.

Además, la capacidad calorífica a volumen constante, la capacidad calorífica

2. MÉTODO TEÓRICO

a presión constante, el coeficiente de expansión térmica y el módulo de “Bulk” se obtienen de acuerdo a las ecuaciones (2.74), (2.75), (2.76) y (2.77), respectivamente^[129,130]. En estas ecuaciones, V_0 es el volumen de equilibrio.

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \sum_{q\nu} k_B \left(\frac{\hbar\omega(q\nu)}{k_B T} \right)^2 \left\{ \frac{e^{\hbar\omega(q\nu)/k_B T}}{(e^{\hbar\omega(q\nu)/k_B T} - 1)^2} \right\} \quad (2.74)$$

$$C_P = -T \frac{\partial^2 G(T, p)}{\partial T^2} \quad (2.75)$$

$$\alpha(T) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Big|_{V=V_0(T)} \quad (2.76)$$

$$B(T) = -V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_T \Big|_{V=V_0(T)} \quad (2.77)$$

El cálculo de G en un rango de temperatura es fundamental para poder corroborar la estabilidad termodinámica de los sistemas “bulk” estudiados y poder compararlos con los sistemas dopados en diferentes sitios de intercalación y así poder dar un fundamento de si son o no favorables para su aplicación en baterías.

Los cálculos de C_V y C_P para un material determinado permiten estudiar su estabilidad termodinámica en un rango de temperatura. Mientras que el coeficiente de expansión térmica nos permite tener en consideración el tipo de expansión y conocer la evolución de los parámetros de red con la temperatura en una primera aproximación. En el caso de haber contracción presente, se puede estudiar la relación con las variaciones en geometría que pueden estar ocurriendo en dicho material. En cuanto al módulo de “Bulk”, éste es simplemente conocido como la resistencia del material a deformarse. Las propiedades mencionadas son usualmente calculadas teórica y experimentalmente, siendo por lo tanto buenos parámetros para comparar los sistemas “bulk” y corroborar que el modelado es correcto.

Capítulo 3

Estudio teórico de intercalación de Li en superficies de $\text{TiO}_2(\text{B})$

3.1. Introducción

Diversos cálculos de primeros principios han sido realizados para la fase $\text{TiO}_2(\text{B})$, que estudian propiedades vibracionales, electrónicas^[42], reconstrucción superficial^[131], adsorción de agua e intercalación y difusión de Li^[132], entre otras.

Panduwinata y Gale^[71] han estudiado la inserción de Li en el “bulk” concluyendo que los átomos tienen una energía relativa menor en las estructuras con los canales más abiertos. Además, reportan que el Li tiende a localizarse en posiciones donde puede tener el máximo número de coordinación con átomos de oxígeno. Sin embargo, la coordinación tiene que ser balanceada en contra de la tensión causada por la presencia del catión. Estos autores han estudiado la difusión a través de tres canales, concluyendo que el sistema prefiere la difusión de átomos de Li a través de los canales más anchos. Esto nos permite anticipar que el Li deberá ser intercalado en sitios de alta coordinación con átomos de oxígeno y en túneles anchos, para luego estudiar su difusión en las superficies.

Arrouvel et al.^[133] también estudiaron la inserción de Li en el “bulk” de $\text{TiO}_2(\text{B})$ encontrando que el sitio C (en el túnel a lo largo de la dirección [001]) es el más estable. De los caminos de difusión considerados, el más estable para la energía de migración del ión es el túnel en la dirección [001].

3. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN SUPERFICIES DE TiO₂(B)

En el mismo sentido, Dalton et al.^[134] realizaron un estudio similar y encontraron que el sitio C no es la posición más estable para el Li en el “bulk” de TiO₂(B).

Morgan y Madden^[44] van más allá y estudian la intercalación de Li con la aplicación de diferentes potenciales con y sin el parámetro U en diferentes concentraciones de Li. En contraste con lo que fue obtenido por Arrouvel et al. y coincidiendo con Dalton et al., ellos concluyen que el sitio C no es el más estable en ninguno de los casos considerados y que la elección del potencial tiene una incidencia en la determinación del sitio más estable. Además, estos autores enfatizan que el parámetro de Hubbard es necesario (de aplicar) porque sus cálculos muestran que el exceso de carga es localizado como Ti⁺³, lo cual está en acuerdo con el valor experimental obtenido para Li-TiO₂ en la fase de anatasa^[45], en donde la información de fotoemisión de valencia muestra la aparición de estados electrónicos relacionados a Ti⁺³ en el “band gap”.

Debido a la variación de resultados presentes, es necesario probar diferentes sitios de intercalación y comparar sus voltajes en las superficies para determinar el sitio más estable. Estos cálculos deberían realizarse con DFT+U debido a lo descrito anteriormente.

En este capítulo estudiamos láminas ultrafinas de TiO₂(B) formadas por las superficies expuestas de bajo índice (001) y (100). Dichas superficies han sido elegidas porque hay evidencia experimental de que la superficie (100) tiene energía de adsorción favorable^[135] y la superficie (001) es la más probablemente expuesta^[136].

Las superficies (001) y (100) de TiO₂(B) ya han sido estudiadas con DFT^[6,38,135] pero según lo que sabemos, la inserción de Li en estas superficies no ha sido considerada todavía. Esta puede ser una situación más realista considerando que TiO₂(B) tiene una aplicación potencial como ánodo en baterías de litio. Por lo tanto, el objetivo principal de este capítulo es estudiar mediante cálculos de Primeros Principios de la inserción y difusión de Li en las superficies (001) y (100) de TiO₂(B) con la aplicación del parámetro de Hubbard. Para analizar la difusión se ha utilizado el método NEB^[121,122]. Hemos estudiado además la distribución de densidad de carga con la intercalación de Li mediante diagramas de diferencia de densidad de carga y los cambios en la estructura electrónica.

3. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN SUPERFICIES DE TiO₂(B)

3.2. Metodología

3.2.1. Modelo teórico

Hemos realizado cálculos de Primeros Principios basados en DFT^[81,82]. Se utilizó el paquete VASP^[137] para poder resolver las ecuaciones de Kohn-Sham con condiciones de borde periódicas; los estados de valencia electrónicos son descritos usando ondas planas periódicas^[138,139]. Utilizamos los potenciales que tienen en cuenta la descripción de la interacción núcleo-electrones de valencia realizada mediante el enfoque de onda proyectada aumentada de Blöch (PAW, por sus siglas en inglés), PAW-PBE^[140], con la aproximación del gradiente generalizado (GGA-PBE)^[83] en su forma de “spin” polarizada para el funcional de intercambio y correlación. Se utilizó una energía cinética de corte de 400 eV para la expansión de ondas planas para todos los cálculos. Las integraciones de la zona de Brillouin fueron realizadas dentro del esquema de Monkhorst-Pack^[91] con una malla de 4x4x4 para el “bulk” y 4x4x1 para los cálculos superficiales. Para evitar la interacción entre las imágenes periódicas de los “slabs” se utilizó una región de vacío de 10 Å, que fue empleada para las superficies a lo largo de su dirección no periódica. La optimización geométrica total fue realizada con un criterio de convergencia en energía de 1×10^{-4} eV y de 2×10^{-4} eV/Å para las fuerzas. En el caso de las estructuras de “bulk”, el volumen fue optimizado hasta alcanzar elementos de los tensores de estrés debajo de 1,0 kBar.

Es muy conocido que en el caso de los óxidos como TiO₂, el estado reducido en los átomos de Ti no es bien descrito por DFT estándar. El problema es que los electrones se deslocalizan sobre los iones de Ti disponibles en la estructura, lo cual reduce la interacción propia electrónica^[141,142]. Además, esto produce una inexactitud y subestima la descripción del “band gap” para aislantes^[85,86,143–145]. Por esto, utilizamos el enfoque DFT+U, donde DFT es corregido dentro de la aproximación de Dudarev^[85] para las interacciones de Coulomb en el sitio. En esta aproximación, el parámetro de Hubbard describe la repulsión de Coulomb con ocupación parcial de los estados 3d del Ti, como Ti⁺³ con un electrón d. Encontramos que un U efectivo de 4 eV es adecuado para nuestros cálculos, en buen acuerdo con lo obtenido por German et al.^[66] y Arrouvel et al.^[133]. La

3. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN SUPERFICIES DE TiO₂(B)

energía de formación de la superficie equivalente (ESFE, por sus siglas en inglés) fue calculada para las superficies (100) y (001), de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E_{ESFE} = \frac{E_{slab} + N_{Ti}E_{TiO_2(B)-bulk}}{2S} \quad (3.1)$$

donde E_{slab} es la energía total del “slab”, N_{Ti} corresponde al número de unidades de TiO₂(B) dentro del “slab”, $E_{TiO_2(B)-bulk}$ es la energía total de la estructura del “bulk” correspondiente por unidad de TiO₂(B) y finalmente S corresponde al área superficial de la supercelda utilizada para el “slab”. Este parámetro es calculado para comprobar la estabilidad de la superficie, además de comparar con resultados de la literatura y así corroborar que el modelo es correcto.

Luego, se intercala el átomo de litio en las superficies y, de acuerdo a la ecuación (2.63), el voltaje de intercalación se calcula de la siguiente forma:

$$V = \frac{E(Li_xTiO_2) - E(TiO_2) - xE(Li_{(s)})}{Fx} \quad (3.2)$$

donde $E(Li_xTiO_2)$ es la energía del sistema litiado, $E(TiO_2)$ es el sistema sin Li y $E(Li_{(s)})$ es la energía total por átomo para el sistema de Li.

Para poder entender la naturaleza del polarón generado por la presencia del átomo de Li en las superficies de TiO₂, analizamos el gráfico de diferencia de densidad de carga. Las diferencias de carga son calculadas de acuerdo a la ecuación (2.69):

$$\rho(r) = \rho_T(r) - \rho_{sheet}(r) - \rho_{Li}(r) \quad (3.3)$$

donde $\rho_T(r)$, $\rho_{sheet}(r)$ y $\rho_{Li}(r)$ son las densidades de carga total en la configuración de intercalación más estable, la hoja más estable de TiO₂(B) ((100) y (001)) y en el átomo de Li, respectivamente.

3.2.2. Modelo computacional

La estructura cristalina de TiO₂(B) es monoclinica (grupo espacial C 2/m), y compuesta por octaedros de TiO_6 que comparten bordes y esquinas (como se muestra en la Figura 3.1a). Los parámetros de red calculados para el “bulk” son $a = 12,54 \text{ \AA}$, $b = 3,89 \text{ \AA}$, $c = 6,63 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 107^\circ$ y $\sigma = 90^\circ$, los cuales son valores cercanos a los reportados tanto teórica como experimentalmente.^[44]

3. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN SUPERFICIES DE $\text{TiO}_2(\text{B})$

La estructura cristalina de $\text{TiO}_2(\text{B})$ contiene dos tipos diferentes de átomos de Ti (llamados Ti1 y Ti2) y tres no equivalentes átomos de oxígeno, denominados O_{br} (oxígeno puente), O_{3f} (oxígeno tricoordenado) y O_{4f} (oxígeno tetracoordinado), como puede verse en la Figura 3.1a. Decidimos construir un modelo simplificado de las superficies (001) y (100) a partir de datos experimentales y cálculos DFT previos de nuestro grupo^[146]. Las superficies esquemáticas se muestran en las Figuras 3.1b y 3.1c.

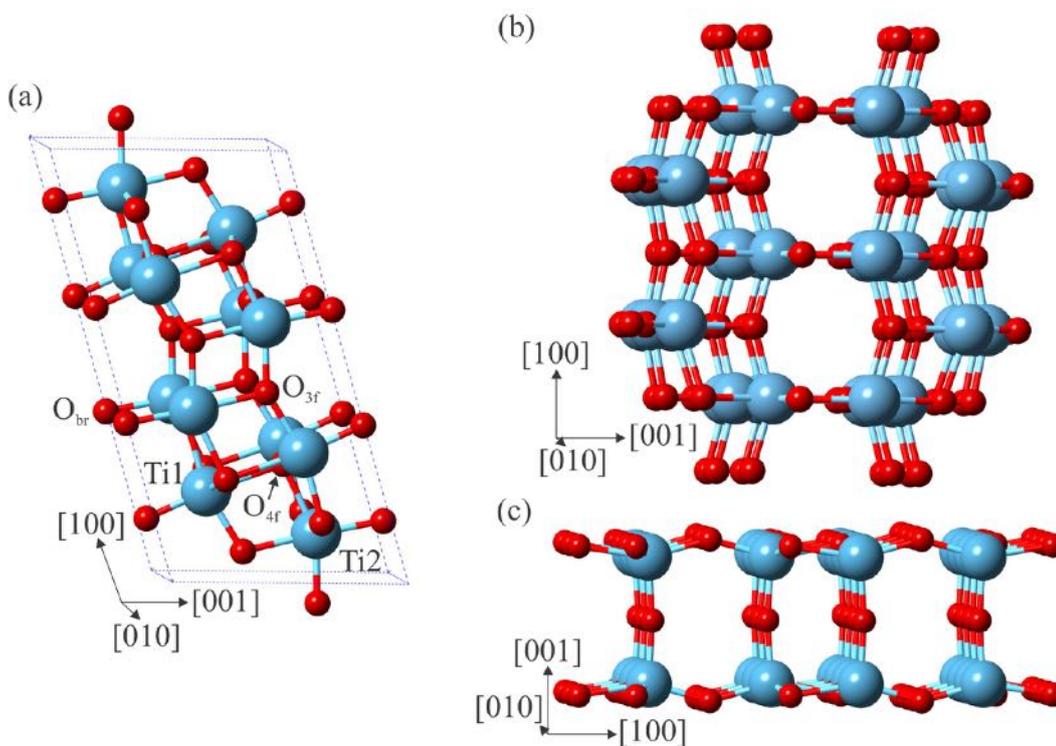


Figura 3.1: Vista esquemática de $\text{TiO}_2(\text{B})$: (a) celda unidad, (b) superficie (100) y (c) superficie (001). Las esferas azul claro y rojas representan los átomos de Ti y O, respectivamente.

En la Figura 3.2 se muestran los posibles sitios de intercalación.

3. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN SUPERFICIES DE TiO₂(B)

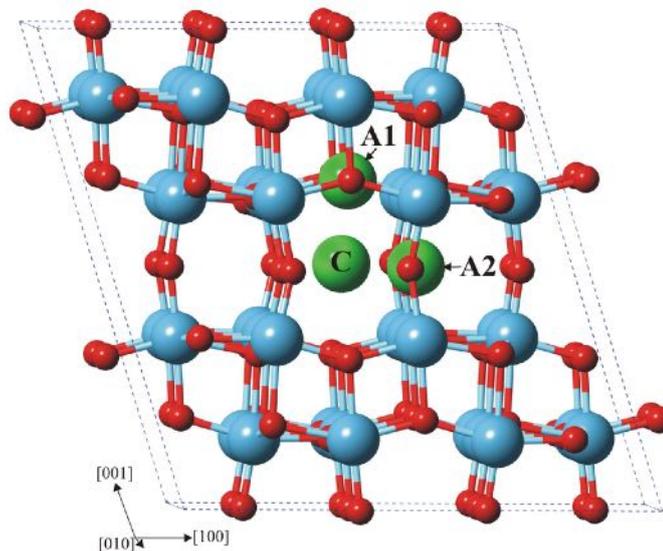


Figura 3.2: Vista esquemática de los sitios de intercalación de Li (A1, A2, C) en “bulk” de TiO₂(B). Las esferas azul claro, rojas y verdes representan los átomos de Ti, O y Li, respectivamente.

Brohan y Marchand^[147] han descrito los posibles sitios de intercalación en el “bulk” de TiO₂(B), designados como C, A1 y A2. El sitio C está en el medio de la cavidad del canal del eje [001] y en el centro del plano del arreglo cuadrado de los átomos de oxígeno. El sitio A1 es pentacoordinado al oxígeno dentro del plano (001). El sitio A2 es también un sitio pentacoordinado pero yace entre los oxígenos bicoordinados en el plano (001).

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Optimización geométrica

La celda unidad de TiO₂(B) consta de 16 átomos de O y 8 átomos de Ti (vea la Figura 3.1a). Las superficies (100) y (001) fueron desarrolladas con 4 y 3 unidades de TiO₂(B), respectivamente (vea las Figuras 3.1b y c). En ambas superficies hemos encontrado que los átomos de Ti forman una estructura piramidal en lugar de la octaédrica del TiO₂(B) luego de la optimización.

3. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN SUPERFICIES DE TiO₂(B)

Para el “bulk”, las distancias Ti-O computadas en la estructura octaédrica son entre 1,98 Å y 2,03 Å, mientras que en el caso de la estructura piramidal están en el rango entre 1,82 Å y 2,03 Å. Estos valores están en buen acuerdo con aquellos reportados por Ben Yahia et al.^[42] y Fehse et al.^[148].

En el caso de las superficies, todas las distancias Ti-O están en el rango de 1,81 Å y 2,01 Å para el plano (100) mientras que en el plano (001) están entre 1,85 Å y 2,03 Å, que están de acuerdo con aquellos reportados por German et al.^[66] y Vittadini et al.^[136].

La estructura y la estabilidad de las superficies de TiO₂(B) fueron previamente investigadas por Fernandez-Werner et al.^[146] y Vittadini et al.^[136]. Estos autores han encontrado que la superficie (001) de TiO₂(B) es la más estable (0,38 Jm⁻² y 0,40 Jm⁻², obtenidos por los autores mencionados anteriormente, respectivamente), siendo la superficie (100) de TiO₂(B) menos estable (0,83 Jm⁻² y 0,76 Jm⁻², obtenidos por los autores mencionados anteriormente, respectivamente). En nuestro caso, hemos obtenido $E_{ESFE(100)} = 0,78 \text{ J/m}^{-2}$ y $E_{ESFE(001)} = 0,60 \text{ Jm}^{-2}$. La superficie (100) tiene la energía de formación más alta, lo cual indica que es la menos estable; esto está en buen acuerdo con la tendencia de la literatura^[146,149]. La discrepancia con los valores para la superficie (001) con dichos trabajos puede ser explicada por la implementación de diferentes potenciales.

3.3.2. Sitios de dopado de Li

La importancia relativa de los posibles sitios (A1, A2 y C) puede ser identificada mediante el cálculo de energías de los Li intercalados en varias posiciones y concentraciones dentro del “bulk” y superficies de TiO₂(B). Para representar el límite diluido de la intercalación de Li en las superficies (100) y (001) hemos considerado un sólo átomo en los sitios A1, A2 o C en los “slabs” que modelan las superficies. En relación a Li_xTiO₂, dos concentraciones diferentes fueron obtenidas, correspondientes a $x(\text{Li}) = 0,03$ para la superficie (100) y $x(\text{Li}) = 0,04$ para la superficie (001). A estas concentraciones bajas de Li, el estrés generado en la red cristalina debido a la intercalación se espera que sea mínimo, por lo tanto, se utilizaron los parámetros de celda estequiométricos.

Como mencionamos antes, la inserción de Li en las superficies (100) y (001) no

3. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN SUPERFICIES DE TiO₂(B)

ha sido considerada todavía. Por lo tanto, para poder comparar, el Li fue intercalado en el “bulk” con estas dos concentraciones diferentes. Hemos encontrado que todos los sitios posibles son estables, siendo el sitio A2 el más estable, en concordancia con lo obtenido por Morgan y Madden^[44], Panduwinata y Gale^[71] y Fehse et al.^[148].

Considerando las energías relativas de los sitios de intercalación del Li, para $x = 0,03$ (0,04), los sitios A1 y C son energéticamente menos estables que el sitio A2 en un 10% (6%) y 4% (<2%), respectivamente. El sitio C resultó un 6% (4%) energéticamente más estable que el sitio A1. Por lo tanto, los tres sitios muestran buena estabilidad para intercalación de Li.

Un análisis similar puede ser realizado con los voltajes de intercalación en lugar de las energías relativas. La Tabla 3.1 resume los voltajes de intercalación calculados para diferentes sitios de dopado y concentración de Li para “bulk” de Li_xTiO₂. Nuestros valores están en buen acuerdo con aquellos reportados por Armstrong et al.^[43] y Dawson y Robertson^[150].

Contenido de Li (x)	Sitio de intercalación	Voltaje (V)
0,03	A1	-1,59
	A2	-1,94
	C	-1,81
0,04	A1	-1,66
	A2	-1,87
	C	-1,82

Tabla 3.1: Energías de intercalación (voltajes) para diferentes sitios de dopado para dos concentraciones de Li en el “bulk” de Li_xTiO₂.

Las distancias Li-O para el sitio C (en el medio de la cavidad del canal del eje [001] pero desplazado del centro del arreglo plano cuadrangular de los átomos de oxígeno) están en el rango de 1,98 Å - 2,58 Å, mientras que para el sitio A1 están en el rango de 1,93 Å - 2,38 Å, y para el sitio más estable (A2) están en el rango de 1,92 Å - 2,07 Å. Esos valores son similares a los reportados por Arrouvel et al.^[133]. Las distancias Li-Ti están en el rango de 2,72 Å - 2,79 Å para el sitio A1 y entre 2,98 Å - 3,14 Å para el sitio C. En el caso del sitio A2, el Li está enlazado

3. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN SUPERFICIES DE TiO₂(B)

a dos Ti con distancias de 2,75 Å y 2,85 Å.

Voltajes de intercalación calculados (V) y energías de formación superficiales equivalentes (ESFE) por superficie y sitios de dopado están listados en la Tabla 3.2.

Superficie	ESFE (Jm ⁻²)	Contenido de Li (x)	Sitio de intercalación	Voltaje (V)
(100)	0,78	0,03	A1	-1,46
			C	-2,08
(001)	0,60	0,04	A1	-2,03
			A2	-2,04
			C	-1,84

Tabla 3.2: Voltajes (V), ESFE Jm⁻², y contenido de Li para las dos superficies.

Hemos encontrado que todos los sitios posibles son estables en el caso (001), mientras que para la superficie (100), el átomo de Li en el sitio A2 se mueve a un sitio C. Para la superficie (001), los sitios A2 y A1 casi tienen el mismo valor energético luego de la inserción de Li (siendo A2 levemente más estable que A1) y el sitio C es 5 % menos estable que el sitio A2. El sitio A1 es 16 % menos estable que el sitio C para la lámina (100). Además, los valores de voltaje para los sitios más estables son mayores cuando se comparan con el “bulk” por 0,14 V y 0,17 V para las superficies (100) y (001), respectivamente. Estos resultados muestran que las superficies mejoran la capacidad de incorporar átomos de Li en los sistemas de TiO₂(B).

Las distancias Li-O más cercanas en el sitio C para la superficie (100) son 2,05 Å y 2,20 Å. En el sitio A2 para la superficie (001) las distancias están en el rango de 1,92 Å y 2,08 Å mientras que las distancias Li-Ti son 2,75 Å y 2,85 Å (porque el átomo de Li tiene cuatro átomos primeros vecinos de O y dos átomos de Ti). Estos valores son similares a los obtenidos para el “bulk”.

3. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN SUPERFICIES DE TiO₂(B)

3.3.3. Estructura electrónica y diferencia de densidad de carga

3.3.3.1. Estructura electrónica

Las densidades de estado electrónicas (DOS) para las dos superficies con Li intercalados en los sitios preferenciales son presentados en las Figuras 3.3 y 3.4. Puede apreciarse en dichas figuras que la mayor contribución a la banda de valencia (VB) son los estados 2p del O, mientras que para la banda de conducción (CB) son los estados 3d del Ti. Esto es un comportamiento característico de los polimorfos de TiO₂. Las curvas DOS son altamente simétricas en las superficies puras, lo cual es compatible con la ausencia de magnetismo y/o antiferromagnéticas; y que en ausencia de lo último conduce a un momento magnético nulo. Por esta razón, sólo la contribución de “spin up” es presentada. Además, ambas superficies se comportan como semiconductores tipo p. Estos resultados están en buen acuerdo con aquellos reportados por Fernandez-Werner et al.^[146].

Considerando los sistemas litiados, puede verse para ambas superficies que la VB permanece casi sin ser afectada y que el cambio aparece en el fondo de la CB. Además, el nivel de Fermi es corrido a energías más altas, lo cual es consistente con características de semiconductor tipo n. Adicionalmente, las contribuciones DOS de “spin up” y “down” son asimétricas, lo que indica que hay un pequeño momento magnético inducido (ver Figuras 3.3b-c y 3.4b-d).

Cuando un átomo de Li es intercalado en los sitios A1 y C de la lámina (100), el cambio más importante aparece en el nivel de Fermi (E_F). Estos picos son mayoritariamente originados por la interacción entre los orbitales 3d del Ti y 2s del Li (vea las Figuras 3.3b y c)

En el caso de la superficie (001), cuando un átomo de Li es intercalado en el sitio A1 existe una leve hibridización entre los estados 3d del Ti y 2s del Li alrededor del E_F (vea Figura 3.4b). Mientras que para los sitios A2 y C, las curvas DOS muestran un pico cerca del E_F (vea Figuras 3.4c y d). Estos resultados son consistentes con una transferencia de carga desde el átomo de Li a sus átomos de Ti vecinos más cercanos.

3. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN SUPERFICIES DE $\text{TiO}_2(\text{B})$

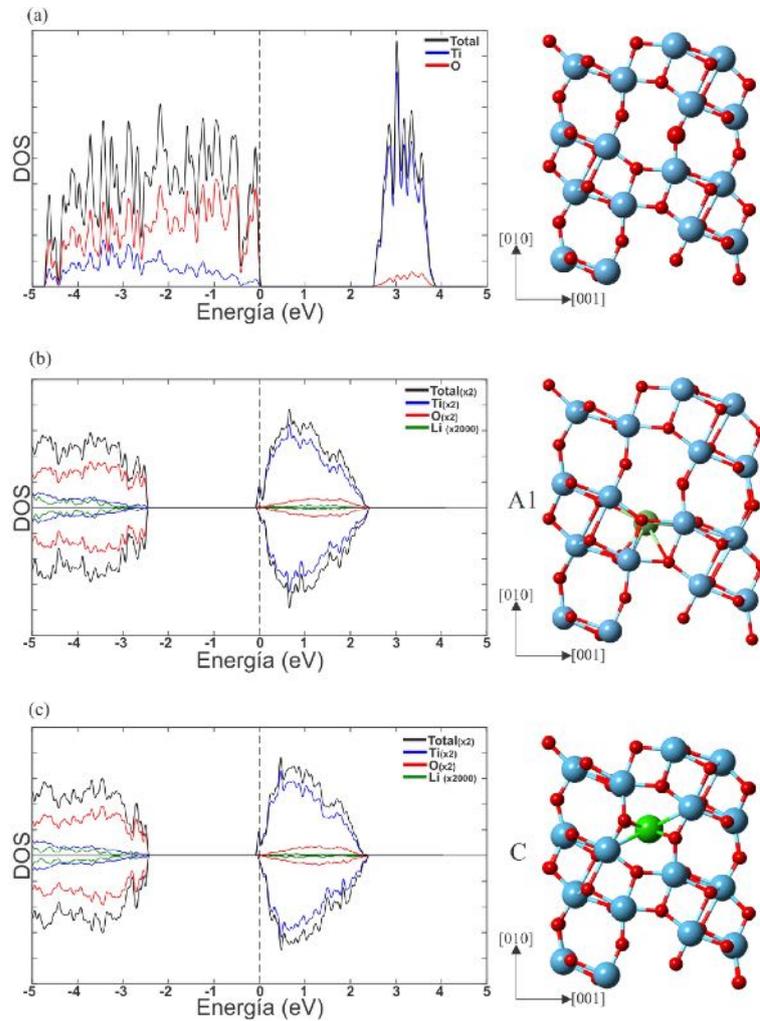


Figura 3.3: Curvas DOS para la superficie (100): (a) pura; (b) Li en el sitio A1 y (c) Li en el sitio C. La línea negra es la DOS total, mientras que las DOS proyectadas de los Ti 3d, O 2p y Li 2s son las líneas azules, rojas y verdes, respectivamente. La línea punteada en cero corresponde al nivel del Fermi. Del lado derecho las celdas relajadas son presentadas. Las esferas azul claro, rojo y verde representan las especies Ti, O y Li, respectivamente.

3. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN SUPERFICIES DE $\text{TiO}_2(\text{B})$

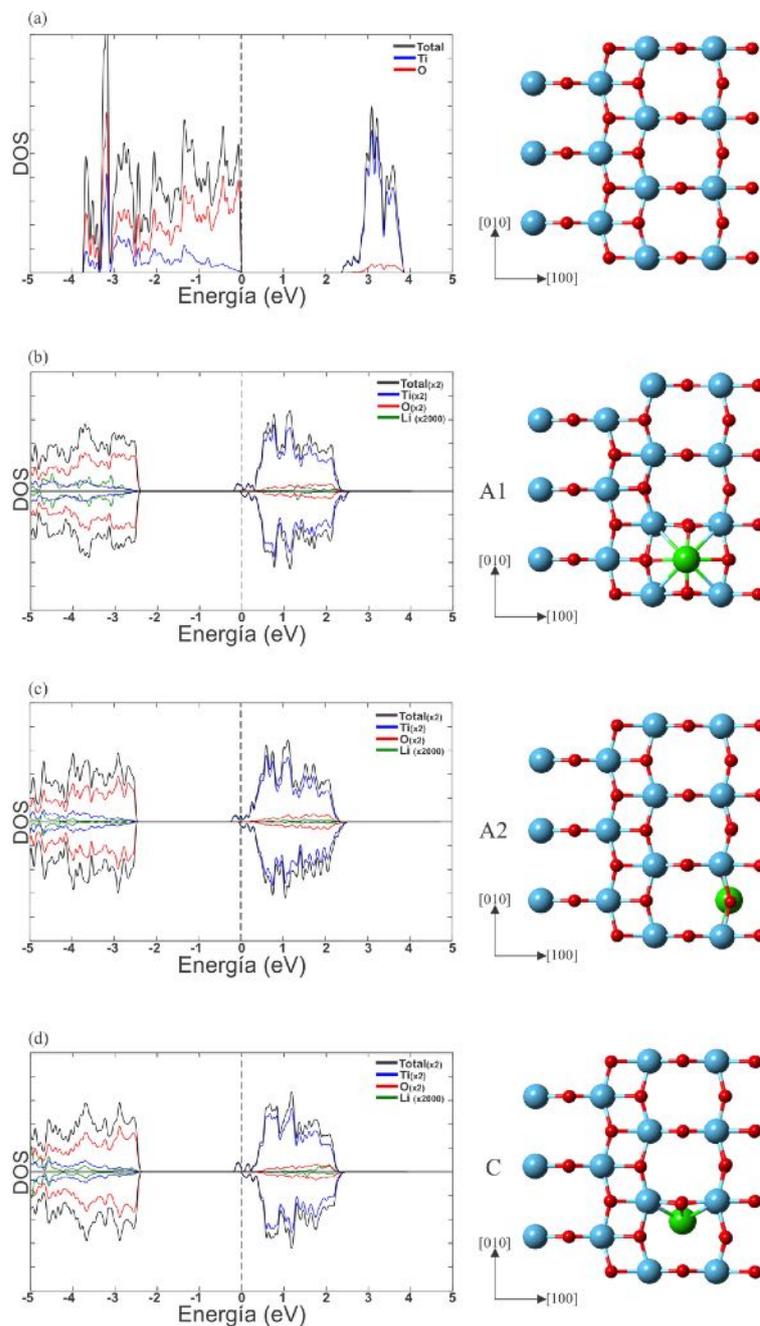


Figura 3.4: Curvas DOS para la superficie (001): (a) pura; (b) Li en el sitio A1; (c) Li en el sitio A2; (d) Li en el sitio C. La línea negra es la DOS total, mientras que las DOS proyectadas de los Ti 3d, O 2p y Li 2s son las líneas azules, rojas y verdes, respectivamente. La línea punteada en cero corresponde al nivel del Fermi. Del lado derecho las celdas relajadas son presentadas. Las esferas azul claro, rojo y verde representan las especies Ti, O y Li, respectivamente.

3. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN SUPERFICIES DE $\text{TiO}_2(\text{B})$

3.3.3.2. Diferencia de densidad de carga

Gráficos en tres dimensiones de la diferencia de densidad de carga con un valor de isosuperficie de $0,015 e/\text{\AA}^3$ son mostrados en la Figura 3.5, donde las regiones amarillas y turquesas indican ganancia y pérdida electrónica, respectivamente. Puede apreciarse que el Li es el transportador de carga y las cargas se localizan alrededor de su posición, en la vecindad de los átomos de Ti y O. Esto confirma la localización del transportador de carga, una consecuencia directa de la inclusión del término U en nuestros cálculos, y así apropiadamente describiendo la característica del polarón formado sobre la difusión de litio. En particular, la carga se localiza en los sitios de los titanios, modificando los estados 3d con una contribución parcial a los átomos de oxígeno vecinos. Estos resultados están en buena concordancia con el análisis de carga de Bader^[97], que muestra que existe una transferencia de carga de aproximada de $0,9|e - |$ desde el átomo de Li a la superficie; lo cual es consistente con un sistema iónico.

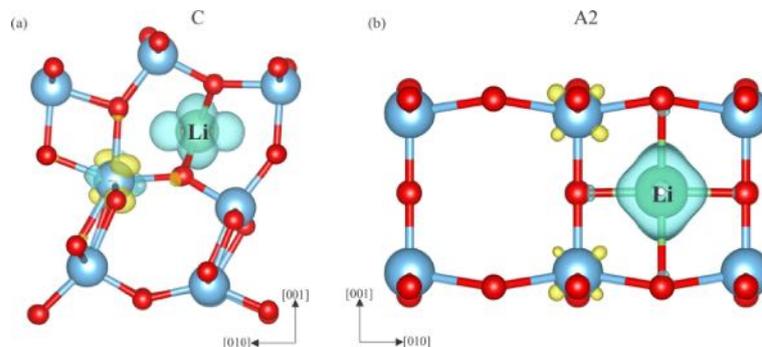


Figura 3.5: Isosuperficies a $0,015 e/\text{\AA}^3$ para (a) Li intercalado en un sitio C en la superficie (100) y (b) Li intercalado en el sitio A2 para la superficie (001) de $\text{TiO}_2(\text{B})$. El color amarillo (turquesa) representa ganancia (pérdida) electrónica. Las esferas azul claro y rojas representan los átomos de Ti y O, respectivamente.

3.3.4. Caminos de difusión

Diferentes caminos de difusión para el Li en cada superficie fueron estudiados con el método NEB^[121,122]. Para la superficie (100), dos caminos fueron analizados, uno con el átomo de Li moviéndose en la dirección [010] (Camino (i), vea

3. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN SUPERFICIES DE $\text{TIO}_2(\text{B})$

la Figura 3.6a) y en la en la dirección [001] (Camino (ii), Figura 3.6c). Además, en los Caminos (i) y (ii) el átomo de Li se movió en el siguiente orden de sitios de intercalación: $\text{C} \rightarrow \text{A1} \rightarrow \text{A1} \rightarrow \text{C}$ y $\text{C} \rightarrow \text{C}$, respectivamente. Los caminos de difusión esquemáticos mostrados en la Figura 3.6a (c) están formados por cinco (cuatro) imágenes (pasos de difusión). El Camino (i) consistió de tres cálculos NEB, mientras que el Camino (ii) consistió de uno sólo. Las energías relativas de cada imagen y sitio de intercalación se muestran en los gráficos de energía relativa versus paso de difusión presentados en las Figuras 3.6b y d.

Las barreras de activación totales fueron de alrededor 0,79 eV y 0,64 eV para el Camino (i) y el Camino (ii), respectivamente. Puede apreciarse que hay movilidad de Li en la superficie y que el Camino (ii) es el más favorable para la difusión de Li, lo cual es debido a la existencia de un canal más grande. Estas barreras de activación totales resultan en un buen acuerdo con la tendencia de los cálculos para el “bulk” de Arrouvel et al.^[133], en el cual estimaron barreras de activación de 0,5 eV y 0,3 eV para caminos similares. Además, Zhang y Kag-hazchi^[151], y Panduwinata y Gale^[71] encontraron barreras de 0,22 eV y 0,28 eV, respectivamente, para un camino similar al Camino (ii).

Para la superficie (001) fueron estudiados tres caminos de difusión, los cuales pueden ser vistos en la Figura 3.7. Los Caminos (I) (Figura 3.7a), (II) (Figura 3.7c), (III) (Figura 3.7e) consisten en el átomo de Li moviéndose en la dirección [010], en el siguiente orden de sitios de intercalación: $\text{A2} \rightarrow \text{A3} \rightarrow \text{A2}$ (A3 es un sitio intermedio que fue establecido para poder dividir al NEB en dos cálculos), y $\text{A2} \rightarrow \text{A2} \rightarrow \text{A2}$, $\text{A2} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{A2}$, respectivamente. En estos tres caminos hemos considerado cuatro imágenes para los Caminos (I) y (II) y tres pasos de difusión para el Camino (III). Además, los Caminos (I) y (II) constaron de dos cálculos NEB, mientras que para el Camino (III) constó de tres. Las energías de cada imagen se muestran en los gráficos con energía relativa versus paso de difusión de las Figuras 3.7b, d y f.

3. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN SUPERFICIES DE $\text{TiO}_2(\text{B})$

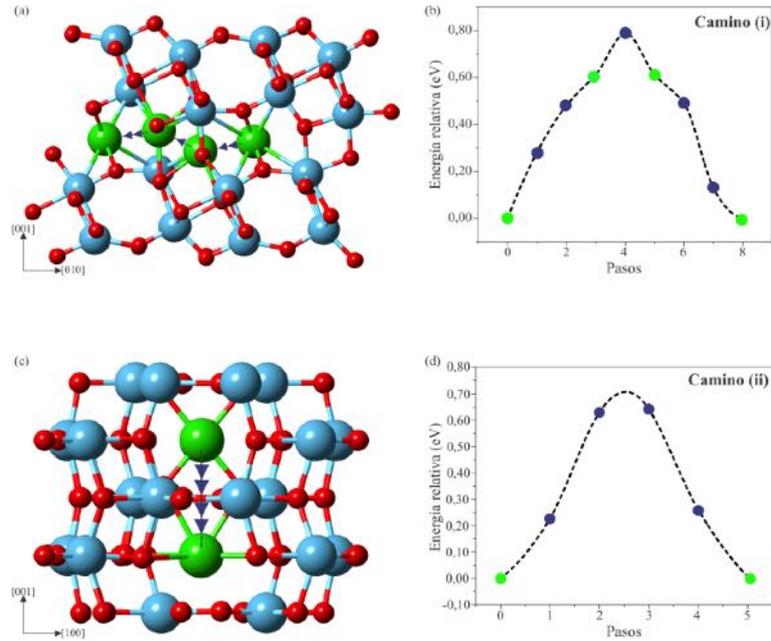


Figura 3.6: Caminos de difusión de Li en la superficie (100): (a) Camino (i) y (c) Camino (ii) vistas esquemáticas; (b) y (d) gráficas de energía relativa versus paso de difusión para el Camino (i) y el Camino (ii), respectivamente. Los puntos verdes indican los sitios de intercalación de Li. Las esferas celestes, rojas y verdes representan los átomos de Ti, O y Li, respectivamente.

Las barreras de activación para caminos de difusión fueron de aproximadamente 0,26 eV, 0,72 eV y 0,27 eV para los Caminos (I), (II) y (III), respectivamente (vea Figuras 3.7b, d y f). Estos resultados muestran de nuevo que hay más movilidad de Li en la superficie. Además, los Caminos (I) y (III) son los más favorables para la difusión de Li en esta superficie, lo cual se debe a la presencia de túneles más grandes que en el otro caso. En comparación con el Camino (I) y el Camino (III), Arrouvel et al.^[133], Panduwina y Gale^[71] y Zhang y Kaghazchi^[151] encontraron barreras de activación de 0,3 eV, 0,28 eV y 0,22 eV respectivamente para caminos similares con pasos C→C en la dirección [010].

Por lo tanto, estos resultados indicaron barreras de activación generalmente mayores para la superficie (100) en comparación con literatura existente^[133,151]. La razón para este comportamiento puede relacionarse al diferente número de

3. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN SUPERFICIES DE TIO₂(B)

imágenes usado en los cálculos NEB en las superficies. Sin embargo, los resultados de la superficie (001) indican valores similares de barreras de activación a los obtenidos por otros autores^[133,151], a pesar del uso de un número diferente de imágenes en nuestro estudio.

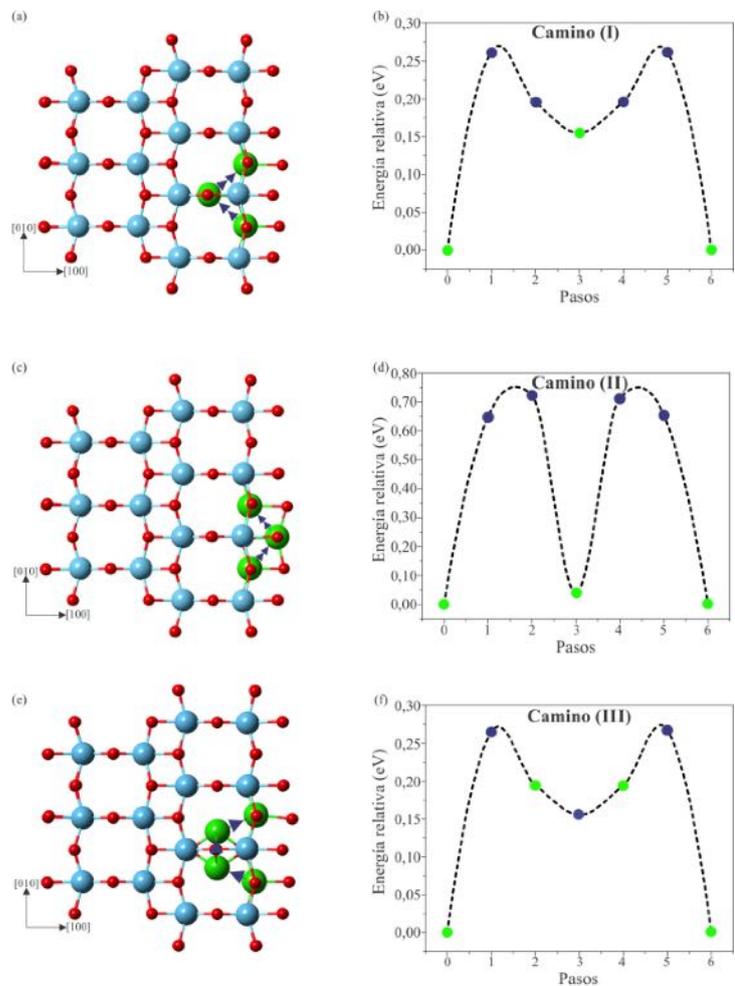


Figura 3.7: Caminos de difusión de Li en la superficie (001): (a) Camino (I), (c) Camino (II) y (c) Camino (III) vistas esquemáticas; (b), (d) y (f) gráficas de energía relativa versus paso de difusión para el Camino (I), Camino (II) y Camino (III), respectivamente. Los puntos verdes indican los sitios de intercalación de Li. Las esferas azul claro, rojas y verdes representan los átomos de Ti, O y Li, respectivamente.

3. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN SUPERFICIES DE $\text{TiO}_2(\text{B})$

3.4. Conclusiones

El dopado de ión de Li en diferentes sitios de intercalación de las láminas ultrafinas (100) y (001) de $\text{TiO}_2(\text{B})$ fue estudiado mediante DFT+U. En las superficies encontramos sitios con una mayor estabilidad respecto a la del “bulk”, siendo el sitio C para la lámina del plano (100) y el A2 para la del plano (001). Los resultados NEB indican que el camino de difusión más accesible para la superficie (100) es el Camino (ii) con una energía de activación de 0,64 eV; y para el caso de la superficie (001), el Camino (I) es el más probable, correspondiendo a una energía de activación del 0,26 eV. Estos resultados sugieren que hay movilidad de Li en la superficie y que los átomos de Li prefieren difundir a través de los canales más anchos de estos sistemas. Los voltajes de intercalación en las superficies fueron encontrados mayores que los del “bulk”. Todos estos resultados demuestran que las energías de intercalación para el “bulk” y para las superficies de $\text{TiO}_2(\text{B})$ difieren. Eso significa que hay una estabilidad levemente mayor de los iones de Li en las superficies. Por lo tanto, los modelos realistas, tales como los que se incluyen en este capítulo, son necesarios para poder llegar a una descripción apropiada de las propiedades electrónicas y estructurales de los materiales para electrodos de baterías de ión de Li, los cuales usualmente utilizan materiales nanoestructurados con este propósito.

Capítulo 4

Funciones termodinámicas y propiedades vibracionales de la intercalación de Li en $\text{TiO}_2(\text{B})$

4.1. Introducción

Como ya hemos mencionado, cálculos teóricos previos de $\text{TiO}_2(\text{B})$ estudiaron las propiedades electrónicas, vibracionales, reconstrucción de superficie, adsorción de agua e intercalación de Li en el “bulk” [42,71,85,131–134]. Estos estudios demostraron que el Li tiene una energía relativa menor en los canales más amplios, que el Li tiende a localizarse en posiciones con máxima coordinación de átomos de oxígeno y que prefiere difundir a través de los canales más amplios [71,72]. Dichos estudios se enfocaron en los sitios más estables de intercalación de Li, llegando a diferentes conclusiones con respecto a cuales sitios son los más estables [72,133].

En el capítulo anterior hemos presentado los resultados DFT+U obtenidos para las energías de intercalación y los sitios más estables, que están en buen acuerdo con el estudio realizado por Morgan y Madden [44].

Debido a que las propiedades termodinámicas dan información sobre la estabilidad del sistema a diferentes temperaturas, el estudio de las mismas permite un enfoque más realista de los materiales candidatos a usar como electrodos de baterías, como es $\text{TiO}_2(\text{B})$.

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{TiO}_2(\text{B})$

Pocos cálculos de propiedades termodinámicas en estos sistemas han sido reportados en la literatura. Dalton et al.^[134] usaron cálculos DFT combinados con técnicas de mecánica estadística basadas en el método de expansión de “cluster” y simulaciones Monte Carlo para predecir sitios de ocupación de litio, curvas de voltaje y diagramas de fase para $\text{TiO}_2(\text{B})$. Ellos encontraron que la intercalación de Li es termodinámicamente favorable hasta una relación Li/Ti de 1,25, la cual es mayor al máximo teórico usualmente asumido para TiO_2 . Cálculos basados en DFT predicen la estabilidad de un nuevo sitio de Li a concentraciones altas de Li en $\text{TiO}_2(\text{B})$ y la ocurrencia de una inversión de sitio cuando el Li es añadido al huésped.

Feng et al.^[152] han estudiado la capacidad calorífica y las funciones termodinámicas de nanohilos de $\text{TiO}_2(\text{B})$. En comparación con los otros tres polimorfos más conocidos, la capacidad calorífica del $\text{TiO}_2(\text{B})$ es mayor que la de la anatasa y el rutilo en la región de altas temperaturas, pero similar a la de brookita, lo cual puede ser explicado desde el punto de vista de la estructura cristalina y el modo de vibración de la red.

German et al.^[50] han realizado cálculos teóricos de las propiedades estructurales, vibracionales y termodinámicas de las estructuras: anatasa, rutilo, $\text{TiO}_2(\text{B})$ y $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Ellos han encontrado que un valor promedio de U_{eff} es un buen compromiso entre la descripción electrónica y vibracional. Con respecto a las propiedades termodinámicas, no encontraron una buena correspondencia entre los valores experimentales y teóricos de la entropía y la entalpía. Sin embargo, una buena correspondencia para los calores específicos a presión constante y a volumen constante fue encontrada.

A baja temperaturas de síntesis, es difícil obtener la fase metaestable del $\text{TiO}_2(\text{B})$ sintetizado a partir del titanato alcalino precursor. La anatasa es un contaminante presente luego del intercambio iónico y templado. Encontrar rutas originales para poder sintetizar $\text{TiO}_2(\text{B})$ puro y nanométrico están en desarrollo, razón por la cual es necesario usar técnicas de caracterización muy sensibles para poder analizar los cambios estructurales locales. Técnicas espectroscópicas tales como infrarrojo (IR, por sus siglas en inglés) y Raman son fáciles de manejar, pero su uso como técnicas de caracterización rutinaria sufren del problema de la poca referencia de espectro para $\text{TiO}_2(\text{B})$ puro y la falta de referencia para los

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN TiO₂(B)

sistemas litiados. Por lo tanto, es importante proveer esta información usando cálculos DFT. TiO₂(B) tiene un total de 36 modos vibracionales: 12 A_g + 6 A_u + 6 B_g + 12 B_u. Los modos con subíndice g (gerade) son Raman-activos y los que tienen subíndice u (ungerade) son IR-activos.

Ben Yahia et al. han realizado estudios vibracionales de la fase de TiO₂(B)^[42]. Estos autores han exitosamente replicado los espectros IR y Raman de anatasa y de TiO₂(B). Además, han encontrado que los números de onda de IR y Raman dependen de la base y de los funcionales usados para definir el potencial más que de los parámetros de red en sí. German et al.^[50] también encontraron buena correspondencia teórica con los modos vibracionales ópticos de la fase de TiO₂(B).

Kobayashi et al.^[153] han sintetizado nanopartículas de TiO₂(B) a través del proceso hidrotermal y han medido el espectro Raman de las mejores muestras de TiO₂(B) usando espectroscopía micro-Raman. El espectro de las muestras con proceso hidrotermal a 433 K por 24 h y 473 K por 6 h demostró un único pico a 144 cm⁻¹, asignado a TiO₂(B). Además, en el caso del espectro de la muestra del proceso hidrotermal de 473 K durante 24 h, ha mostrado un pico extra en 142 cm⁻¹, el cual fue asignado a anatasa.

Armstrong et al.^[43] estudiaron nanohilos de TiO₂(B) creados por síntesis termal entre NaOH y TiO₂. Luego, realizaron un lavado ácido y calentamiento a 473 K. Estos autores han logrado el estudio de caracterización Raman y encontrado correspondencia con resultados previos sobre “bulk”. Feng et al.^[152] han estudiado el espectro Raman de nanohilos de TiO₂(B) formados mediante síntesis hidrotermal. El espectro que han obtenido está en buen acuerdo con el trabajo de Armstrong et al.^[43], encontrando los picos más intensos en 122 cm⁻¹ y también picos en 365 cm⁻¹ y 514 cm⁻¹, los cuales están relacionados con ser procedentes de la anatasa en la muestra.

El objetivo de este capítulo es realizar cálculos de DFT + U sobre la inserción de Li en TiO₂(B) para estudiar sus propiedades termodinámicas y vibracionales. De acuerdo a lo expuesto anteriormente, se encuentran pocos estudios teóricos de propiedades termodinámicas y ninguno de propiedades vibracionales del sistema Li-TiO₂(B). Los cálculos fonónicos y del espectro teórico Raman en diferentes sitios de intercalación fueron realizados para poder entender las propiedades vibracionales de este sistema. Además, hemos estudiado la distribución de densidad

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{TiO}_2(\text{B})$

de carga con la intercalación de Li mediante diagramas de diferencia de densidad de carga. Los estudios de orden de enlace fueron realizados para los sistemas puro y dopado.

4.2. Metodología

4.2.1. Modelo teórico

Los cálculos DFT fueron realizados con el paquete VASP^[81,82,137] para poder resolver las ecuaciones de Kohn-Sham con condiciones de borde periódicas. Se utilizaron ondas planas periódicas para describir los estados de valencia electrónicos^[138,139]. Los potenciales PAW-PBE^[140] con la aproximación del gradiente generalizado (GGA-PBE)^[83] fueron utilizados, en su forma de “spin” polarizada, para el funcional de intercambio y correlación. La expansión de ondas planas fue realizada con una energía cinética de corte de 500 eV en todos los cálculos. Una malla de 4x4x4 k-points fue utilizada para realizar integraciones en la zona de Brillouin dentro del esquema de Monkhorst-Pack. La optimización geométrica total de los átomos fue realizada, alcanzando una tolerancia energética de 1×10^{-4} eV y de fuerzas de 1×10^{-2} eV/Å. La optimización del volumen fue realizada, alcanzando elementos del tensor de estrés bajo 1,0 kbar.

Para poder describir la repulsión de Coulomb en el sitio con ocupación parcial de estados 3d del Ti, tal como en Ti^{3+} con un sólo electrón, el parámetro de Hubbard $U_{eff} = U - J$ fue usado. Un valor de U_{eff} de 4 eV fue encontrado como adecuado para nuestros cálculos, de buen acuerdo con la literatura^[66,72,133].

Los voltajes de intercalación se calculan, de acuerdo a la ecuación (2.63), de la siguiente forma:

$$V = \frac{E(\text{Li}_x\text{TiO}_2) - E(\text{TiO}_2) - xE(\text{Li}_{(s)})}{Fx} \quad (4.1)$$

donde $E(\text{Li}_x\text{TiO}_2)$ es la energía total del sistema litiado, $E(\text{TiO}_2)$ es la energía del sistema sin Li y $E(\text{Li}_{(s)})$ es la energía total por átomo para el sistema de Li.

Una comparación de estudios de enlace entre el sistema puro y el sistema dopado fue realizada a través de la implementación del método DDEC6^[99,109,154,155].

Gráficos de diferencia de densidad de carga fueron calculados y analizados para

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN TiO₂(B)

los sistemas dopados. La diferencia de densidad de carga se calcula siguiendo la ecuación (2.69):

$$\rho(r) = \rho_{Total}(r) - \rho_{TiO_2(B)}(r) - \rho_{Li}(r) \quad (4.2)$$

donde $\rho_{Total}(r)$, $\rho_{TiO_2(B)}(r)$ y $\rho_{Li}(r)$ son la densidad de carga total en la configuración de intercalación estable, en TiO₂(B) y en el átomo de Li, respectivamente.

Para estudios vibracionales y termodinámicos, hemos realizado cálculos de Teoría Perturbacional del Funcional de la Densidad (DFPT)^[125,126]. El código Phonopy fue utilizado para el estudio del post-procesamiento vibracional^[129]. La matriz dinámica fue diagonalizada para $q = 0$. Luego de las relajaciones de las celdas, diagramas de dispersión de fonones fueron realizados para confirmar la ausencia de frecuencias vibracionales imaginarias adicionales.

La dispersión fonónica y las aproximaciones cuasi armónicas permitieron obtener las propiedades termodinámicas, las cuales fueron calculadas y reportadas en el rango de $T = 0$ K a 1000 K. Las frecuencias fonónicas fueron obtenidas para cinco volúmenes diferentes: -7 %, -3,5 %, 0 %, 3,5 % y 7 % de la variación del volumen en comparación con la celda original. Esto fue realizado para los sistemas puro y dopados.

La energía libre de Gibbs(G) fue obtenida de acuerdo a la ecuación (2.73).

Además, la capacidad calorífica a volumen constante (C_V), la capacidad calorífica a presión constante (C_P), el coeficiente de expansión térmica ($\alpha(T)$) y el módulo de "Bulk" (B) fueron obtenidos de acuerdo a las ecuaciones (2.74), (2.75), (2.76) y (2.77), respectivamente

4.2.2. Modelo computacional

La celda unidad de TiO₂(B) obtenida fue descrita en el Capítulo 3. Pero para un mejor seguimiento de lo que sigue, una vista esquemática de la misma se puede apreciar nuevamente en la Figura 4.1.

En el presente estudio, una concentración de $x(\text{Li}) = 0,125$ para Li_xTiO_2 fue considerada. A esta concentración no es esperable una mínima tensión de red debido a la intercalación de litio, por lo que una relajación total de los parámetros fue realizada.

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{TiO}_2(\text{B})$

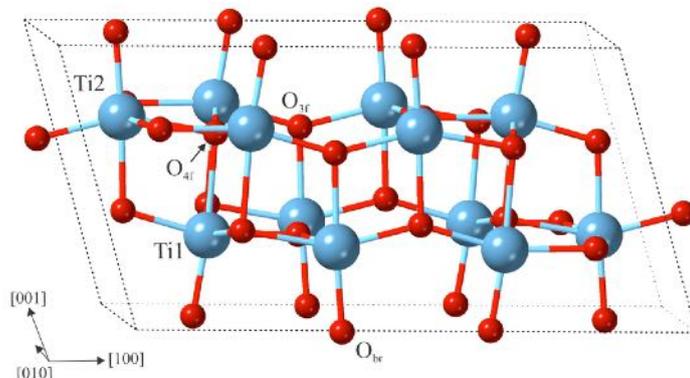


Figura 4.1: Vista esquemática de la celda unidad $\text{TiO}_2(\text{B})$. Las esferas azul claro y rojas representan los átomos de Ti y O, respectivamente.

Cabe recordar que los parámetros de red calculados para el “bulk” $a = 12,54 \text{ \AA}$, $b = 3,89 \text{ \AA}$, $c = 6,63 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 107^\circ$ y $\sigma = 90^\circ$ están en buen acuerdo con los valores experimentales y teóricos disponibles en la literatura^[44,50].

Los sitios posibles de intercalación en $\text{TiO}_2(\text{B})$, denominados C, A1 y A2, son mostrados en Figura 4.2.

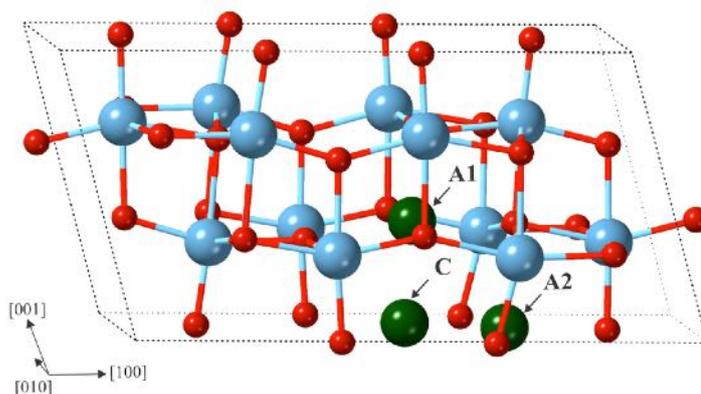


Figura 4.2: Vista esquemática de la celda unidad $\text{TiO}_2(\text{B})$. Las esferas azul claro, rojas y verdes representan los átomos de Ti, O y Li, respectivamente.

Como mencionamos en el capítulo anterior, el sitio C está en el medio de la cavidad del canal del eje $[001]$ y en el centro del plano del arreglo cuadrado de

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{TiO}_2(\text{B})$

los átomos de oxígeno. Los sitios A1 y A2 son pentacoordinados al oxígeno pero el sitio A1 dentro del plano (001) mientras que el sitio A2 yace entre los oxígenos bicoordinados y el plano (001).

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Optimización geométrica y sitios de dopado de Li

Los sitios A1 y A2 fueron encontrados estables para esta particular concentración de Li, siendo el sitio A2 el más estable. Esto está de buen acuerdo con trabajos teóricos publicados^[44,71,72]. El sitio A1 es aproximadamente un 13% energéticamente menos estable que el sitio A2. El sitio C no es estable, ya que el átomo de Li colocado en dicho sitio se mueve a un sitio A2 vecino. Los dos sistemas intercalados de $\text{TiO}_2(\text{B})$ luego de la relajación se muestran en la Figura 4.3.

Los parámetros de red obtenidos para la relajación del sitio de dopado A1 (A2) son $a = 12,55 \text{ \AA}$, $b = 3,95 \text{ \AA}$, $c = 6,63 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 107^\circ$, $\sigma = 90^\circ$, ($a = 12,60 \text{ \AA}$, $b = 3,93 \text{ \AA}$, $c = 6,65 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 107^\circ$ y $\sigma = 90^\circ$).

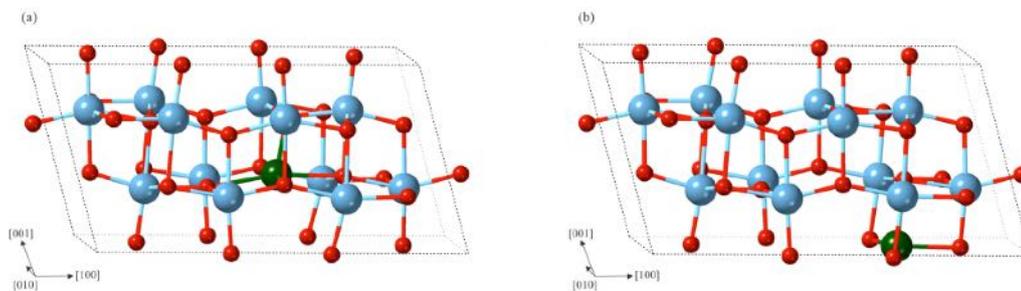


Figura 4.3: Vista esquemática de los sistemas estables de intercalación relajados: (a) Li intercalado en el sitio A1, (b) Li intercalado en el sitio A2. Las esferas azul claro, rojas y verdes representan los átomos de Ti, O y Li, respectivamente.

Los voltajes de intercalación calculados para la concentración de Li de $x = 0,125$ son $-1,62 \text{ V}$ y $-1,86 \text{ V}$ para los sitios de dopado A1 y A2, respectivamente.

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN TiO₂(B)

Nuestros valores están de buen acuerdo con aquellos reportados por Morgan y Madden^[44] y Zhang et al.^[151], quienes concluyen que el sitio A2 es el más estable. En nuestro caso, llegamos a un voltaje ligeramente mayor debido a la implementación de potenciales diferentes. Sin embargo, estos resultados no son compatibles con los obtenidos por Dawson et al.^[150] y Arrouvel et al.^[133] para $x(\text{Li}) = 0,125$, en los cuales el sitio C es el más estable con un valor de $-1,52$ eV. La mayoría de estos estudios sugieren energías de cohesión similares para los dos sitios en el límite diluido, y muestran que las tendencias energéticas en TiO₂(B) son muy sensibles a la elección del funcional en el cálculo DFT, como fue demostrado por Morgan y Madden^[44]. Estos autores han encontrado que aunque hay una relación entre el error de volumen esperado para un funcional específico y las energías relativas de los sitios de intercalación disponibles, esto no es simple. En consecuencia, la diferencia en el sitio reportado puede ser consecuencia del potencial elegido.

A pesar del hecho de que no hay datos experimentales existentes para este polimorfo, la explicación más simple es que se comporta de un modo cualitativamente similar a la anatasa de la forma Li-TiO₂, donde los datos experimentales de fotoemisión de valencia indican estados electrónicos en exceso en el “band gap”; los cuales corresponden a Ti³⁺ de acuerdo a los cálculos de DFT+U. Cuando comparamos con los cálculos realizados por Arrouvel et al.^[133], la diferencia se debe al uso de DFT estándar con PW91(GGA) y la restricción de la forma de la celda unidad, siendo la misma igual a TiO₂(B) estequiométrico. Sobre esto último, los datos experimentales muestran que hay un gran cambio anisotrópico en la forma de la celda cuando el átomo de Li es intercalado^[147]. Además, nuestros resultados difieren de los datos de difracción de polvo neutrónico para Li_xTiO₂ a lo largo de un rango de concentraciones de litio (x) reportados por Armstrong et al.^[156]. Esto puede ser debido que para $x \leq 0,15$ han sido incapaces de indexar satisfactoriamente los datos neutrónicos a una fase simple, identificando en su lugar una fase mixta de TiO₂ y Li_{0,25}TiO₂.

Las distancias Li-O más cercanas para el sitio A1 están en el rango de $1,97$ Å - $2,38$ Å, mientras que para el sitio A2 están entre $1,94$ Å - $2,21$ Å. Estos valores son similares a los reportados por Arrouvel et al.^[133] y a los obtenidos previamente por nuestro grupo^[72], los cuales se detallan en el capítulo anterior. Las distancias Li-Ti están en el rango de $2,84$ Å - $2,87$ Å para el sitio A1 y entre

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{TiO}_2(\text{B})$

2,79 Å - 2,94 Å para el sitio A2.

4.3.2. Estructura electrónica, análisis de enlace y diferencia de densidad de carga

4.3.2.1. Estructura electrónica

En la Figura 4.4, se muestra la densidad de estados electrónica (DOS) para el sistema puro y para los sistemas con Li intercalado en los sitios A1 y A2. El eje de energía es normalizado con respecto al nivel de Fermi, siendo la línea punteada en cero la correspondiente al nivel de Fermi. Puede apreciarse que las DOS de los sistemas intercalados se desplazan a energías más bajas, llevando la banda de conducción (CB) a cruzar el nivel de Fermi; lo cual es consistente con un carácter metálico y un comportamiento de dopado tipo n. También puede observarse que el dopado de Li genera diferencias en las propiedades de la estructura electrónica, por ejemplo, en la densidad de estados electrónicos, en el sistema A1 en comparación con el sistema A2.

La Figura 4.4 muestra que los estados O 2p son los que más contribuyen a la banda de valencia (VB) mientras que los estados Ti 3d predominan en la CB. Este comportamiento clásico está presente en polimorfos de TiO_2 ^[72].

En los dos sistemas litiados, los estados defecto aparecen alrededor del nivel de Fermi (ver Figuras 4.4b y c), el cual es un comportamiento similar al reportado por Dawson et al.^[150] y Morgan et al.^[44]. Esto es una consecuencia de la distorsión de la celda cuando el litio está presente. Estos estados defecto están relacionados a la interacción entre los estados 2s del Li y 3d del Ti cerca del nivel de Fermi (E_F) y los estados O 2p y los orbitales 3d a la izquierda en referencia al nivel de Fermi. Esto se traduce en una CB más ancha, mientras que la VB y el “band gap” casi no cambian.

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{TiO}_2(\text{B})$

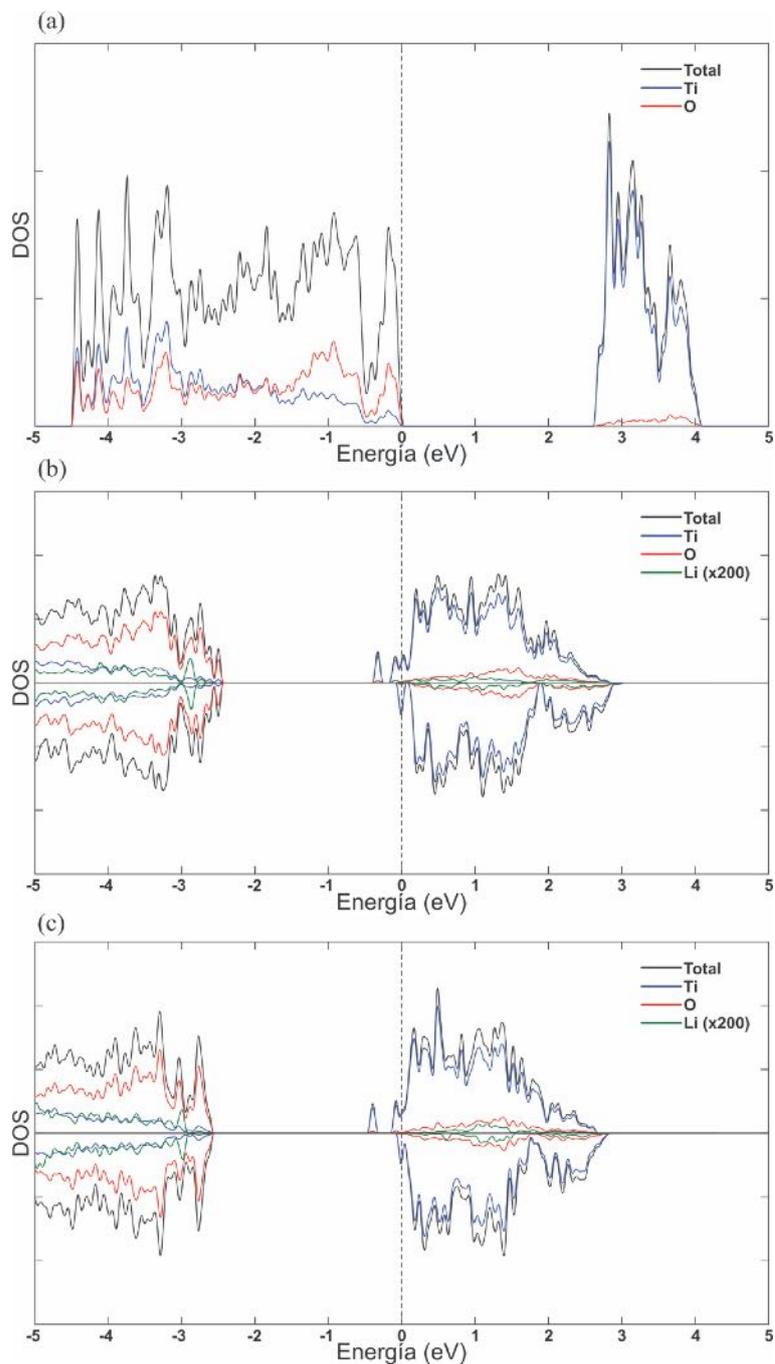


Figura 4.4: Curvas DOS para el $\text{TiO}_2(\text{B})$: (a) “bulk” puro; (b) Li en el sitio A1 y (c) Li en el sitio A2. La línea negra es la curva DOS total, mientras que las curvas de DOS proyectadas Ti 3d, O 2p y Li 2s son las líneas azul, roja y verde, respectivamente. La línea punteada en cero corresponde al nivel de Fermi.

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN TiO₂(B)

Además, después de la intercalación, los estados electrónicos del litio forman parte de la banda de conducción del TiO₂(B), produciendo la aparición de estados en el nivel de Fermi y una contribución asimétrica a la DOS de los estados “up” y “down”. Puede observarse en las curvas DOS proyectadas que la participación más importante es de los estados del Ti. Esto induce un pequeño momento magnético de $0,30 \mu_B$ y $0,45 \mu_B$ para los sitios A2 y A1, respectivamente.

4.3.2.2. Análisis de enlace

Los órdenes de enlace (BO) específicos de los enlaces de Ti-O cerca y lejos de las posiciones de Li fueron estudiados. Estos valores fueron comparados con los BO del “bulk” y el promedio de los porcentajes de cambio fueron calculados.

La intercalación de Li modifica la geometría en la celda unidad, produciendo pequeños desplazamientos de los átomos localizados alrededor del sitio de intercalación. En todos los casos, las distancias de enlace no presentan cambios significativos. Además, el BO de átomo-átomo aumenta (decrece) cuando las distancias de enlace se acortan (se elongan) para los sistemas dopados.

Nuestros resultados muestran que hay un incremento en el promedio de los porcentajes de cambio de BO del 5% y 3% para los enlaces Ti-O en los sistemas A1 y A2 respectivamente, en comparación con el “bulk”. En particular, el BO aumenta para la mayoría de los enlaces Ti-O alrededor del átomo de Li en los dos casos (ver Figura 4.5, Figura 4.6, Tabla 4.1 y Tabla 4.2).

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{TiO}_2(\text{B})$

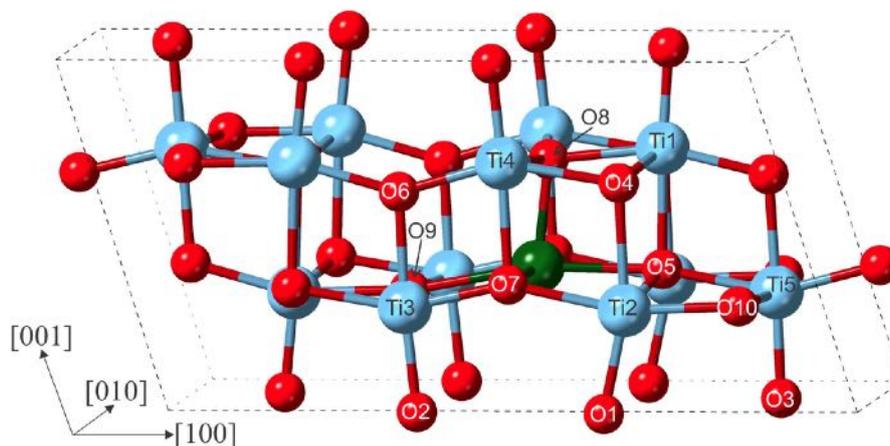


Figura 4.5: Vista esquemática del sistema de $\text{TiO}_2(\text{B})$ luego de la intercalación de Li en el sitio A1. Las esferas azul claro, rojas y verdes representan los átomos de Ti, O y Li, respectivamente.

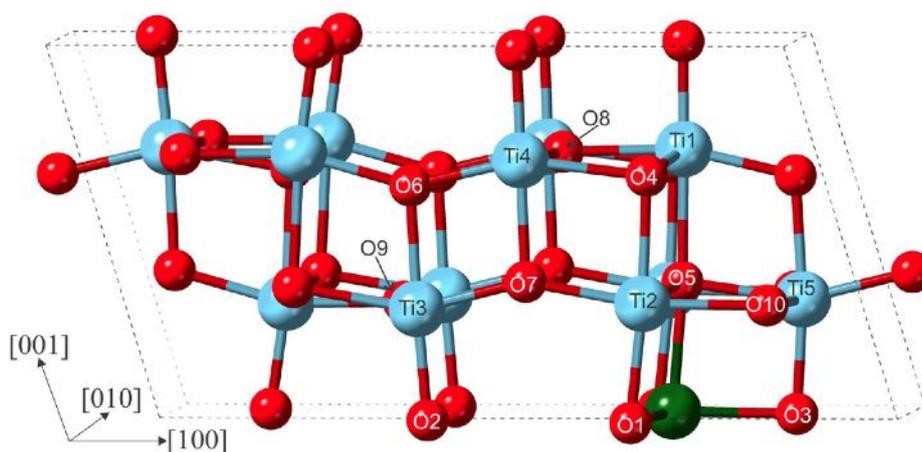


Figura 4.6: Vista esquemática del sistema de $\text{TiO}_2(\text{B})$ luego de la intercalación de Li en el sitio A2. Las esferas azul claro, rojas y verdes representan los átomos de Ti, O y Li, respectivamente.

**4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES
VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN TiO₂(B)**

Tipo de enlace	TiO ₂ (B) bulk		TiO ₂ (B) bulk + Li en sitio A1	
	Distancias (Å)	BO	Distancias (Å)	BO
Ti1 – Ti2	3,341	0,002	3,337	0,004
Ti2 – Ti4	3,313	0,002	3,432	0,003
Ti3 – Ti4	3,137	0,004	3,206	0,003
Ti1 – O4	2,019	0,353	2,046	0,323
Ti1 – O5	2,284	0,167	2,203	0,216
Ti1 – O8	2,031	0,324	2,090	0,287
Ti2 – O4	2,283	0,167	2,311	0,176
Ti2 – O5	2,019	0,353	2,049	0,407
Ti2 – O7	1,977	0,380	2,158	0,307
Ti3 – O6	2,100	0,261	2,096	0,264
Ti3 – O7	1,935	0,434	1,941	0,469
Ti3 – O9	1,999	0,363	2,000	0,373
Ti4 – O4	2,146	0,244	2,142	0,246
Ti4 – O6	1,935	0,434	1,965	0,401
Ti4 – O7	2,100	0,261	2,207	0,218
Ti4 – O8	1,999	0,363	2,032	0,348
O4 – O5	2,724	0,075	2,723	0,076
O4 – O7	2,661	0,082	2,769	0,069
O4 – O8	2,574	0,103	2,597	0,101
O5 – O7	3,003	0,041	3,107	0,036
O5 – O8	2,961	0,046	2,837	0,065
O6 – O7	2,543	0,100	2,570	0,106
O6 – O9	2,889	0,052	2,871	0,056
O7 – O8	2,889	0,052	2,836	0,066
O7 – O9	3,082	0,034	2,990	0,045
Li – Ti1			3,160	0,001
Li – Ti2			2,842	0,007
Li – Ti3			2,865	0,004
Li – Ti4			2,933	0,003
Li – O5			2,271	0,051
Li – O7			1,979	0,106
Li – O8			1,971	0,096
Li – O9			2,380	0,041

Tabla 4.1: Orden de enlace (BO) y distancias para TiO₂(B) “bulk” y “bulk” intercalado con Li en el sitio A1.

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN TiO₂(B)

Tipo de enlace	TiO ₂ (B) bulk		TiO ₂ (B) bulk + Li en sitio A2	
	Distancias (Å)	BO	Distancias (Å)	BO
Ti2 – Ti5	3,166	0,004	3,181	0,006
Ti3 – Ti4	3,137	0,004	3,107	0,005
Ti2 – O5	2,019	0,353	2,033	0,413
Ti2 – O10	2,031	0,324	2,127	0,272
Ti5 – O3	1,905	0,465	1,963	0,400
Ti5 – O5	2,146	0,244	2,072	0,310
Ti5 – O9	1,999	0,363	2,002	0,357
O5 – O10	2,574	0,103	2,600	0,098
O6 – O7	2,543	0,100	2,554	0,094
Li – Ti2			2,785	0,009
Li – Ti5			2,939	0,003
Li – O3			2,120	0,070
Li – O5			2,213	0,067
Li – O10			3,319	0,003

Tabla 4.2: Bond order (BO) y distancias para TiO₂(B) “bulk” y “bulk” intercalado con Li en el sitio A2.

Para los enlaces Ti-Ti más cercanos al sitio de intercalación de Li, un pequeño aumento o disminución en esas distancias causan cambios significativos de los BO para ambos sitios.

En el caso del sitio A1, el orden de enlace para casi todos los enlaces Ti-Ti aumenta, siendo el cambio más importante de aproximadamente +100%; sólomente el enlace Ti-Ti (entre los átomos de Ti más cercanos al átomo de Li) muestra una disminución del BO de aproximadamente -25%. Los enlaces O-O alrededor del sitio de intercalación no muestran una tendencia clara para el valor de BO, algunos de ellos aumentan (entre +1% y +32%) y algunos decrecen (entre -2% y -16%).

Cuando el átomo de Li se intercala en el sitio A2, los BO de los enlaces Ti-Ti incrementa, siendo el cambio más importante el que corresponde a los vecinos más cercanos al sitio de intercalación de Li, con un valor de aproximadamente +50%. En el caso de los enlaces O-O, los valores de BO presentan un pequeño

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{TiO}_2(\text{B})$

decrecimiento entre 5 y 6 %.

Considerando que las distancias de enlace en los sistemas dopados presentan pequeños cambios comparados al “bulk”, estos cambios de BO implican que los sistemas A1 y A2 tienen enlaces más fuertes luego de la intercalación del átomo de Li.

La suma de los órdenes de enlace (SBO, por sus siglas en inglés) de los átomos de O que se enlaza al Li, aumenta con respecto al “bulk” en ambos sistemas dopados (O5 +32 %, O7 +11 %, O8 +4 % y O9 +1 % para el sitio A1 mientras que para el sitio A2, O3 +1 % y O5 +12 %; ver geometría de las Figuras 4.5 y 4.6). La SBO de los átomos de Ti enlazándose con Li no muestran una tendencia clara con respecto al “bulk” en los dos sistemas dopados.

En el caso específico de los enlaces con el Li, en general en los dos sistemas dopados el BO promedio del sistema A2 es un 48 % más grande en comparación con el sistema A1. Este hecho está en buen acuerdo con los voltajes obtenidos anteriormente, indicando que el sistema A2 podría ser el más estable. Adicionalmente, puede apreciarse que el BO de los enlaces O-Li en los sistemas dopados son mayores en comparación con los enlaces Ti-Li. Para el sistema A1, el valor promedio del BO de los enlaces O-Li es 0,038 y de los enlaces Ti-Li es 0,004. Para el sistema A2, el valor promedio del BO de los enlaces O-Li es 0,051 mientras que para los enlaces Ti-Li es 0,006. Estos resultados muestran que los cambios en los valores de BO en el sistema A1 son más globales que en el sistema A2, lo cual está en buena correlación con el comportamiento mostrado en las curvas DOS. Un comportamiento similar se observa al analizar la población de solapamiento orbital (OP, por sus siglas en inglés) del enlace.

4.3.2.3. Diferencia de densidad de carga

Los gráficos 3D de la diferencia de densidad de carga se muestran en la Figura 4.7.

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{TIO}_2(\text{B})$

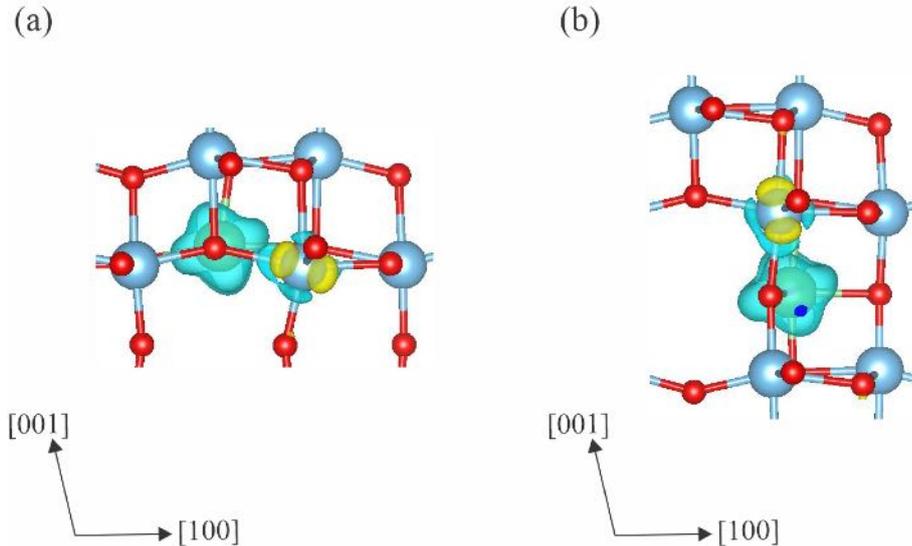


Figura 4.7: Gráficas de isosuperficies a $0,015 e/\text{\AA}^3$ para (a) Li intercalado en el sitio A1 y (b) Li intercalado en el sitio A2. El color amarillo (turquesa) representa la ganancia (pérdida) electrónica. Las esferas azul claro, roja y verde representan los átomos de Ti, O y Li, respectivamente.

En la Figura 4.7, una transferencia de carga desde el Li hacia sus primeros vecinos puede ser observada, modificando los estados Ti 3d. Además, la Figura 4.7 muestra que la transferencia de carga es más localizada en la proximidad del átomo de litio, lo cual está relacionado con la inclusión del término de Hubbard en los cálculos y por lo tanto obteniendo una mejor descripción de la localización electrónica, como se esperaba. El análisis de carga de Bader^[97] de los sistemas dopados muestran una variación de carga atómica neta de aproximadamente $0.9|e-|$, indicando una transferencia de carga desde el Li al resto de la configuración y mostrando buen acuerdo con los resultados publicados^[72].

4.3.3. Propiedades vibracionales

4.3.3.1. Representaciones irreducibles

La representación irreducible de los modos vibracionales ópticos fue obtenida para el “bulk” y los sistemas litiados. Estos modos se muestran en la Tabla 4.3.

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN TiO₂(B)

Sistema	Representación irreducible de los modos vibracionales ópticos (opt)
TiO ₂ (B) Bulk	opt = 12 A _g + 5 A _u + 6 B _g + 10 B _u
A1	opt = 48 A' + 24 A''
A2	opt = 48 A' + 24 A''

Tabla 4.3: Representación irreducible para los diferentes sistemas.

El resultado del “bulk” está en buen acuerdo con la literatura^[42,50]. Los dos sistemas dopados muestran la misma cantidad y tipo de modos vibracionales. Hasta donde sabemos, el estudio computacional de la representación irreducible para los modos ópticos de los sistemas dopados no ha sido reportado previamente en la literatura. Debido a que la comparación con datos de literatura no puede ser realizada es crucial ser capaz de juzgar la calidad de nuestros cálculos para estos sistemas. El acuerdo razonable entre los experimentos y la simulación en el caso del “bulk” nos permitiría considerar estos resultados para TiO₂(B) + Li como confiables.

4.3.3.2. Densidad de estados fonónica

En la Figura 4.8 las densidades de estados fonónicas proyectadas y totales (phDOS, por sus siglas en inglés) para el “bulk” y para el sistema con el Li intercalado en los sitios A1 y A2 son mostradas (ver las Figuras 4.8a, 4.8b, 4.8c, respectivamente).

Los valores negativos de las frecuencias en las tres phDOS no son mostradas porque sólo hay tres frecuencias imaginarias, las cuales son atribuidas a las ramas acústicas de los sistemas, y están presentes luego de haber realizado la reoptimización de los sistemas.

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{TiO}_2(\text{B})$

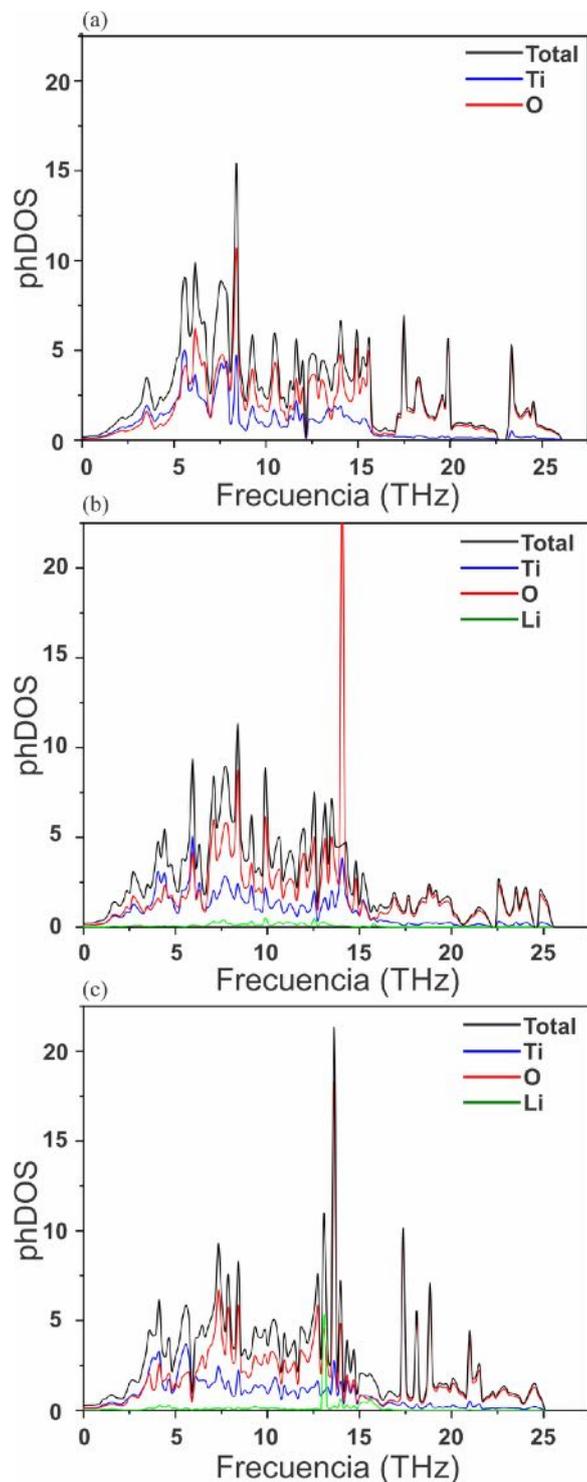


Figura 4.8: Curvas de densidad de estado fonónica para $\text{TiO}_2(\text{B})$: (a) “bulk”; (b) Li en el sitio A1 y (c) Li en el sitio A2. La línea negra es la DOS total, mientras que las DOS proyectadas para el Ti 3d, O 2p y Li 2s son las líneas azules, rojas y verdes, respectivamente.

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{TiO}_2(\text{B})$

Por otra parte, puede apreciarse que los valores más altos de frecuencias corresponden al O, y los valores más bajos corresponden al Ti. Esto es un comportamiento característico de los polimorfos de dióxido de titanio^[50]. En general, las frecuencias de O, tienen mayor intensidad que las frecuencias de Ti y las phDOS de los dos sistemas litiados presentan pequeños cambios cuando son comparados con el “bulk”.

Puede observarse en la phDOS total que en el caso del Li absorbido en el sitio A1 los picos están concentrados entre 2 y 15 THz, mientras que en el caso del Li absorbido en el sitio A2 los picos más intensos están entre 12 y 15 THz; presentando también picos entre 15 y 22 THz. Además, la phDOS del Li en ambos sistemas tiene un comportamiento diferente. En el caso del Li absorbido en el sitio A1, no hay pico presente (compare las Figura 4.8b y Figura 4.8c). La forma de la gráfica de la phDOS total del “bulk” muestra un buen acuerdo con la obtenida por German et al.^[50]. Por lo tanto, esto es un buen indicio de que nuestros sistemas están bien modelados. No hay literatura disponible con estudios compatibles para comparar con el caso de la phDOS de los sistemas litiados.

4.3.3.3. Espectro Raman no resonante

En la Figura 4.9, el espectro Raman no resonante para el “bulk” y los sistemas litiados son mostrados, con las intensidades marcadas por las columnas rojas.

El sistema “bulk” muestra picos característicos de intensidad de aproximadamente 147 cm^{-1} y 192 cm^{-1} y una depresión en la región de $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, picos en 436 cm^{-1} , 451 cm^{-1} y 496 cm^{-1} , una depresión en la región de $500\text{-}550\text{ cm}^{-1}$, y picos en 602 cm^{-1} , 666 cm^{-1} y 797 cm^{-1} . Este espectro está en buen acuerdo con el obtenido experimentalmente por Armstrong et al.^[43], el cual contiene un ligero desplazamiento de los picos en comparación con nuestros resultados. Además, hay un buen acuerdo con el pico inicial de 147 cm^{-1} con el pico de 144 cm^{-1} , reportado por Kobayashi et al.^[153]. Estos resultados están también en buen acuerdo con los resultados experimentales obtenidos por Feng et al.^[152] y Yan et al.^[157].

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN TiO₂(B)

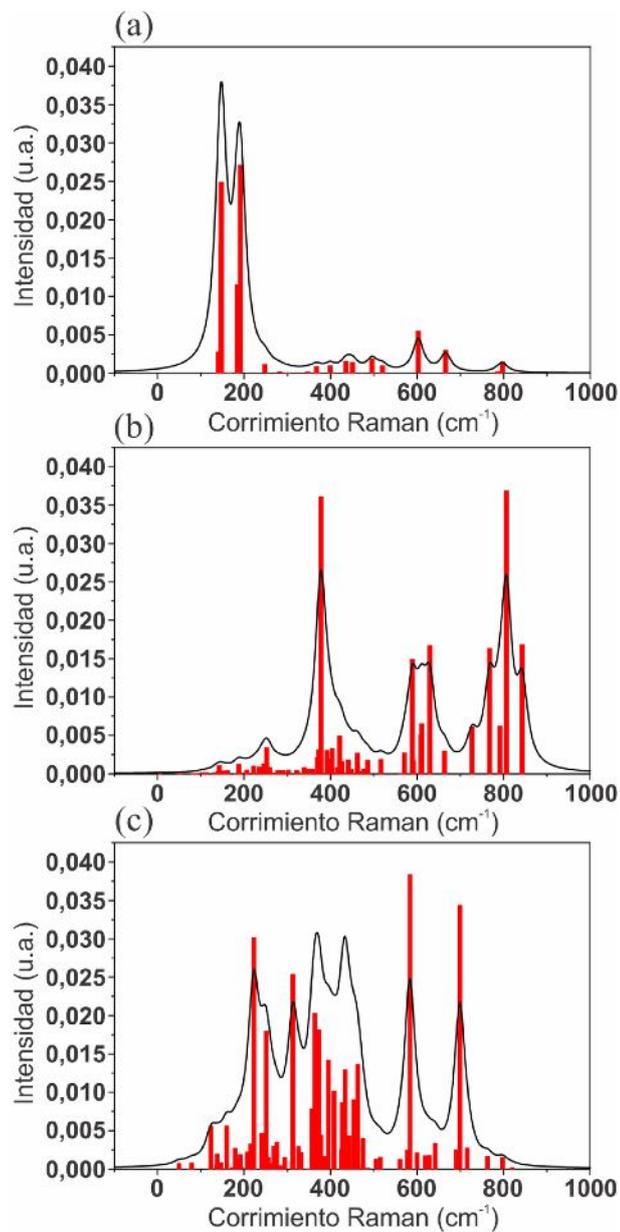


Figura 4.9: Espectro Raman para TiO₂(B): (a) “bulk”; (b) Li en el sitio A1 y (c) Li en el sitio A2.

Como no hay comparación posible de nuestros números de onda de los espectros Raman de los sistemas dopados de TiO₂(B) con espectros de referencia, es importante ser capaz de juzgar la calidad de nuestros cálculos para estos sistemas.

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN TiO₂(B)

El buen acuerdo de nuestras simulaciones con los datos experimentales de Raman y con cálculos teóricos para el “bulk”, usados aquí como punto de referencia, nos permiten confiar en nuestros resultados para TiO₂(B) + Li.

Los espectros Raman de los sistemas dopados con estudios computacionales resultan novedosos de acuerdo a nuestros conocimientos. Los sistemas A1 y A2 presentan un espectro desplazado en comparación al sistema “bulk”. Estos sistemas presentan un espectro más amplio, lo cual significa que hay una pérdida de cristalinidad presente. Además, ambos presentan picos cercanos en 378 cm⁻¹ y 364 cm⁻¹ para A1 y A2, respectivamente. En el caso del sistema A1, los picos más intensos están en 378 cm⁻¹, 630 cm⁻¹ y 807 cm⁻¹. En el caso del sistema A2, los picos más intensos están en 223 cm⁻¹, 364 cm⁻¹, 584 cm⁻¹ y 699 cm⁻¹.

En la Tabla 4.4, las frecuencias modales activas Raman para el “bulk” son comparadas con la literatura existente. Las posiciones calculadas de los picos Raman exhiben una desviación promedio de 17 cm⁻¹; un resultado similar al reportado por Ben Yahia et al.^[42] para diferentes set de bases y potenciales. Como en ese trabajo, las desviaciones estándar más altas conciernen a los modos de alta energía.

Nuestros resultados están de buen acuerdo con los valores reportados por Ben Yahia et al.^[42] y Jokisaari et al.^[158] para cálculos teóricos sobre el “bulk”. Feng et al.^[152] y Yan et al.^[157] han obtenido experimentalmente el espectro Raman para nanohilos de TiO₂(B) y nanocintas, respectivamente, los cuales en general están en buen acuerdo con los resultados obtenidos aquí.

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN TiO₂(B)

DFT+U ^a			PAW-PBE ^b		QE ^c	
Simetría	Frec. (cm ⁻¹)	Actividad	Simetría	Frec. (cm ⁻¹)	Simetría	Frec. (cm ⁻¹)
Ag	138	12	Ag	133	Bg	128
Ag	147	9871	Bg	121	Ag	146
Bg	147	14651	Ag	154	Ag	152
Bg	184	6790	Ag	175	Ag	190
Ag	192	15923	Bg	177	Bg	196
Bg	226	1	Bg	223	Bg	224
Bg	248	651	Bg	247	Bg	248
Ag	282	96	Ag	275	Ag	285
Ag	347	95	Ag	346	Ag	365
Ag	367	504	Ag	369	Ag	383
Ag	399	555	Ag	376	Ag	407
Ag	436	906	Ag	414	Ag	443
Ag	451	811	Ag	461	Ag	485
Bg	496	1119	Bg	429	Bg	490
Ag	519	564	Ag	531	Ag	558
Ag	602	3204	Ag	499	Ag	651
Bg	666	1757	Bg	617	Bg	666
Ag	797	858	Ag	814	Ag	859

Tabla 4.4: Modos activos Raman para TiO₂(B) “bulk”. Los superíndices a, b y c corresponden al trabajo actual, a Ben Yahia et al.^[42] y a Jokisaari et al.^[158], respectivamente.

Las frecuencias por primera vez calculadas de los modos activos para los sistemas dopados A1 y A2 están listadas en la Tabla 4.5.

**4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES
VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN TiO₂(B)**

A1 - DFT+U			A2 - DFT+U		
Simetría	Frec. (cm ⁻¹)	Actividad	Simetría	Frec. (cm ⁻¹)	Actividad
A'	4	7	A'	49	868
A'	50	5	A''	73	51
A'	83	2	A'	79	880
A''	88	2	A'	122	52
A'	104	16	A''	123	6585
A'	113	17	A''	136	529
A''	132	17	A'	138	2295
A'	140	39	A'	147	924
A''	142	124	A'	160	6610
A'	154	43	A'	172	207
A'	162	46	A''	179	3179
A''	182	7	A''	186	1309
A'	187	142	A''	191	2203
A''	188	86	A'	194	238
A''	196	14	A''	207	2609
A''	206	5	A'	215	3845
A'	206	60	A''	222	2872
A''	222	117	A'	223	35464
A'	235	106	A''	241	5477
A''	242	38	A''	243	314
A''	246	151	A''	244	563
A''	249	12	A'	251	21113
A''	252	402	A'	256	1769
A'	256	31	A''	259	811
A''	258	97	A'	263	523
A'	261	17	A'	269	3459
A'	266	15	A''	271	111
A'	274	7	A''	276	4084
A'	278	42	A'	281	32
A''	278	50	A'	283	472
A'	289	50	A'	294	1776
A'	292	8	A'	311	1236
A'	303	59	A''	313	29850
A'	321	55	A'	326	3419
A'	323	25	A'	329	1624
A''	331	5	A'	332	2504
A'	339	95	A'	348	49
A'	348	66	A'	357	9224
A'	357	68	A'	364	23859
A'	370	246	A'	373	21298
A'	373	366	A'	377	5186

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{TiO}_2(\text{B})$

A'	378	4248	A'	387	1923
A'	391	360	A'	395	16700
A'	393	227	A'	408	11898
A'	404	388	A'	409	60
A''	417	94	A''	425	2999
A'	421	580	A'	427	10189
A'	426	186	A'	434	14629
A'	433	15	A''	434	15223
A''	441	213	A'	440	2149
A'	441	34	A'	443	5066
A'	448	67	A''	454	10589
A''	462	314	A''	454	84
A'	462	162	A'	463	16021
A''	469	37	A''	463	636
A'	477	73	A'	475	4686
A'	486	207	A'	486	104
A'	517	218	A'	505	1507
A''	526	1	A'	515	1813
A''	564	5	A'	561	1449
A'	571	319	A''	578	2873
A'	589	1753	A'	584	45116
A''	591	197	A''	600	2465
A'	610	592	A'	619	2069
A''	611	764	A''	629	2090
A'	630	1962	A'	642	3949
A''	663	347	A''	691	2905
A'	727	720	A'	699	40388
A'	768	1922	A'	716	3236
A'	792	733	A'	763	1915
A'	807	4338	A'	798	1767
A'	843	1979	A'	820	229

Tabla 4.5: Modos vibracionales para los sistemas litiados

4.3.4. Propiedades termodinámicas

Mediante el cálculo de la dispersión fonónica, diferentes propiedades termodinámicas pueden ser obtenidas. En este capítulo, la energía libre de Gibbs vibracional (G), el calor específico a presión constante (C_P), el calor específico a

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN TiO₂(B)

volumen constante (C_V), el módulo de “Bulk” (B) y el coeficiente de expansión térmica (α) fueron obtenidos. Cálculos sobre 0 K fueron realizados debido a la extrapolación por aproximaciones vibracionales armónicas. Todos los estudios computacionales realizados son novedosos para los sistemas dopados. Las capacidades caloríficas y las funciones termodinámicas estándar son sumamente necesarias para mapear las propiedades termodinámicas de los sistemas litiados de TiO₂(B). Es ampliamente conocido que la capacidad calorífica tiene una fuerte relación con la estructura cristalina, siendo una suma de vibraciones de red, estados electrónicos y propiedades magnéticas^[152].

En la Figura 4.10, la gráfica de energía libre de Gibbs versus temperatura para los sistemas dopados es presentada y muestra un decrecimiento gradual con la temperatura. El sistema dopado A2 es más estable que el otro desde 0 K hasta 80 K, lo cual está de acuerdo con los resultados de energías de intercalación. De 90 K en adelante, el sistema A1 es el más estable. La diferencia entre estas dos curvas aumenta con la temperatura y su valor máximo es 1 kJ·mol⁻¹ a 990 K. La energía de Gibbs en función de la temperatura para el “bulk” también fue calculada, obteniendo un valor de -7 kJ·mol⁻¹ a 300 K. Este valor está en buen acuerdo con los resultados obtenidos por Feng et al.^[152] en su trabajo experimental en nanohilos de TiO₂(B), en el cual obtuvo para la energía libre de Gibbs un valor de -6,664 kJ·mol⁻¹ a la misma temperatura. La energía libre del “bulk” es menos estable que los sistemas dopados en todo el rango de temperatura porque su gráfica está arriba de las otras.

La Figura 4.11 muestra el gráfico de calor específico a presión constante versus temperatura. El C_P de los sistemas dopados gradualmente se incrementa con la temperatura; como esperamos, no se observan anomalías térmicas en el rango de temperatura considerado.

Las tres curvas tienen una capacidad calorífica similar debajo de 200 K. Cuando la temperatura aumenta, el sistema dopado A1 tiene el mayor C_P para las temperaturas mayores a 20 K, mientras que el sistema dopado A2 tiene el mayor C_P para temperaturas menores a 20 K. Esto indica distorsiones de la estructura cristalina que son similares para los sistemas hasta los 20 K, y se vuelven pronunciadas y particularmente mayores para el sistema A1, luego de esta temperatura. Por lo tanto, los modos relacionados con las estructuras distorsionadas en el sis-

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN TiO₂(B)

tema A1 deberían ser más intensos que los del “bulk” y que el sistema dopado en el sitio A2, ya que la intensidad de la modulación es significativamente mejorada en el “bulk” de TiO₂(B) y en el sistema dopado en el sitio A2, como se evidencia en el análisis fonónico.

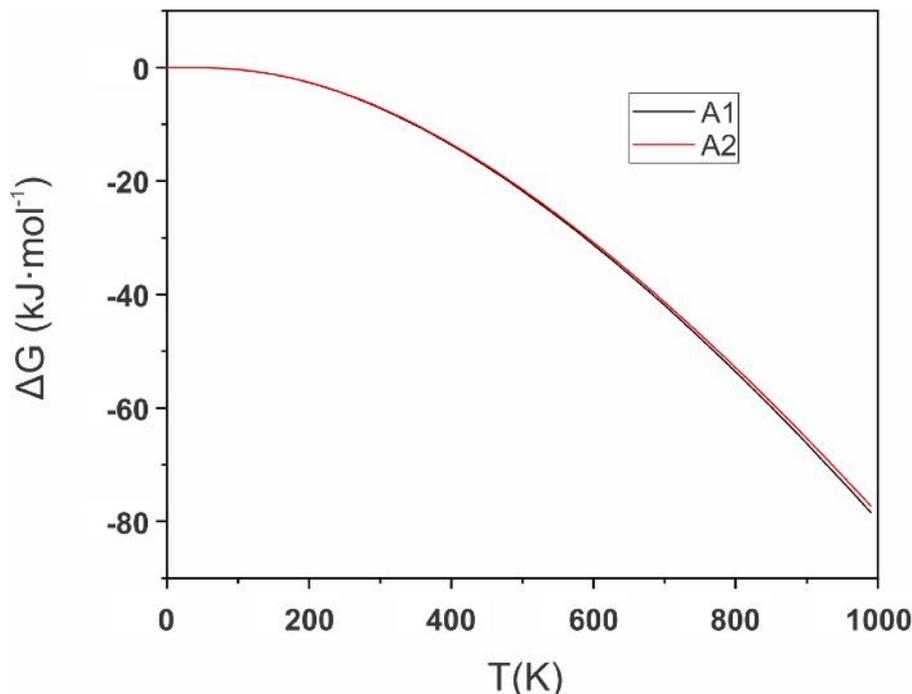


Figura 4.10: Energía libre de Gibbs versus temperatura para los sistemas dopados con Li.

Modos vibracionales adicionales contribuyen a la capacidad calorífica de red ^[152], lo cual está relacionado con la capacidad calorífica mayor para el sistema dopado en el sitio A1 cuando se lo compara con el “bulk” y con el otro sistema dopado en la región de altas temperaturas. Además, se debe mencionar que el sistema “bulk” y el sistema dopado A2 oscilan entre ellos desde 680 K en adelante.

En general, los resultados del sistema “bulk” están en buen acuerdo con aquellos obtenidos experimentalmente por Feng et al. ^[152] y teóricamente por German et al. ^[50]. A 300 K, Feng et al. obtuvieron un valor de C_P de 58,40 J·K⁻¹·mol⁻¹ mientras que en nuestro caso obtuvimos un valor de 57,38 J·K⁻¹·mol⁻¹ a la misma temperatura. Esto de nuevo muestra que el sistema fue correctamente calibrado.

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{TiO}_2(\text{B})$

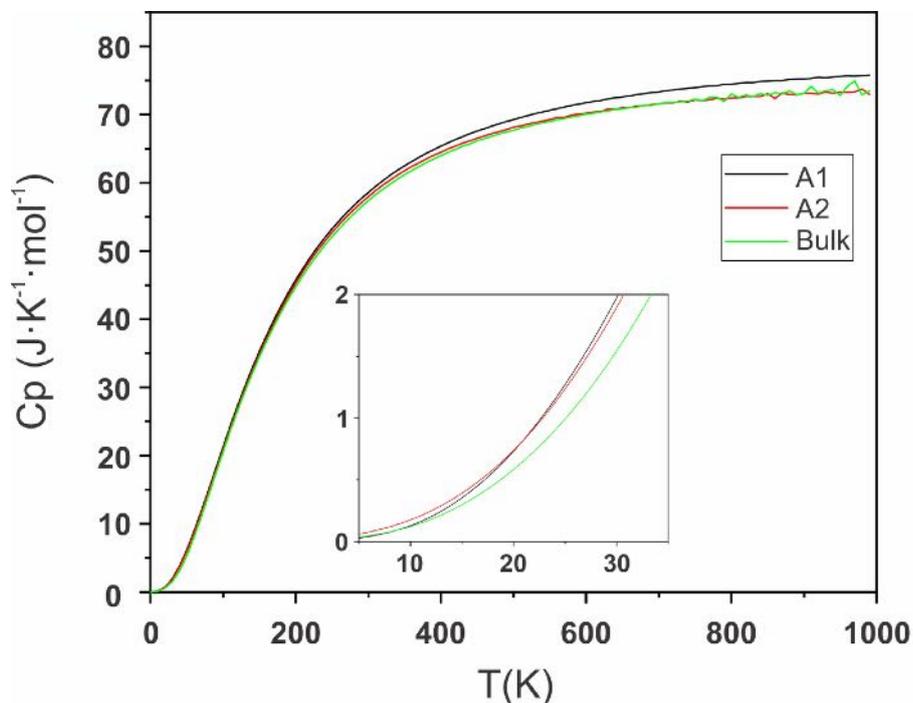


Figura 4.11: C_p versus temperatura para el “bulk” de $\text{TiO}_2(\text{B})$ y los sistemas dopados con Li. Inserto: se muestra en forma magnificada la transición entre las curvas de A1 y A2.

En la Figura 4.12, la gráfica de capacidad calorífica a volumen constante versus temperatura es mostrada. El C_V de los sistemas dopados gradualmente aumenta con la temperatura, y como esperamos, ninguna anomalía térmica es observada en la región de temperatura considerada. En este caso, no hay diferencias apreciables entre los sistemas en todo el rango de temperatura.

A altas temperaturas, un valor de C_V de aproximadamente $70 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ es alcanzado por el sistema “bulk”, lo cual está en buen acuerdo con los resultados de German et al.^[50]. Puede apreciarse que la curva A1 tiene los mayores valores hasta 380 K. Desde ese valor en adelante, el sistema A2 tiene los mayores valores. El sistema “bulk” tiene el menor C_V en todo el rango de temperatura.

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN TiO₂(B)

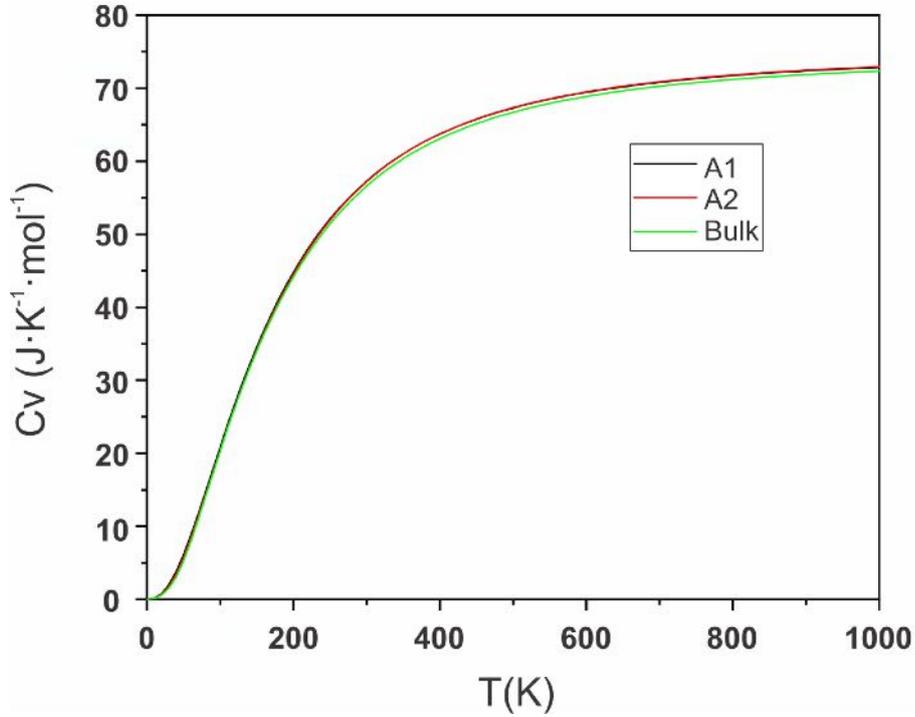


Figura 4.12: C_V versus temperatura para el “bulk” de TiO₂(B) y los sistemas dopados.

En la Figura 4.13, la gráfica del módulo de “Bulk” vs temperatura es mostrada. El valor de B en 0 K para el “bulk” es 177 GPa, el cual está en buen acuerdo con los resultados obtenidos por Ben Yahia et al.^[42], y German et al.^[50], los cuales fueron 178 GPa y 184 GPa en 0 K, respectivamente. En relación con los sistemas dopados, los módulos de “Bulk” a 0 K fueron de 168 GPa y 169 GPa para los sistemas A1 y A2, respectivamente. El sistema dopado A1 es el sistema más compresible en todo el rango de temperatura porque su módulo de “Bulk” es más bajo. Puede observarse también que el sistema “bulk” tiene el módulo de “Bulk” más alto hasta que el sistema A2 lo sobrepasa en las temperaturas más altas.

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{TiO}_2(\text{B})$

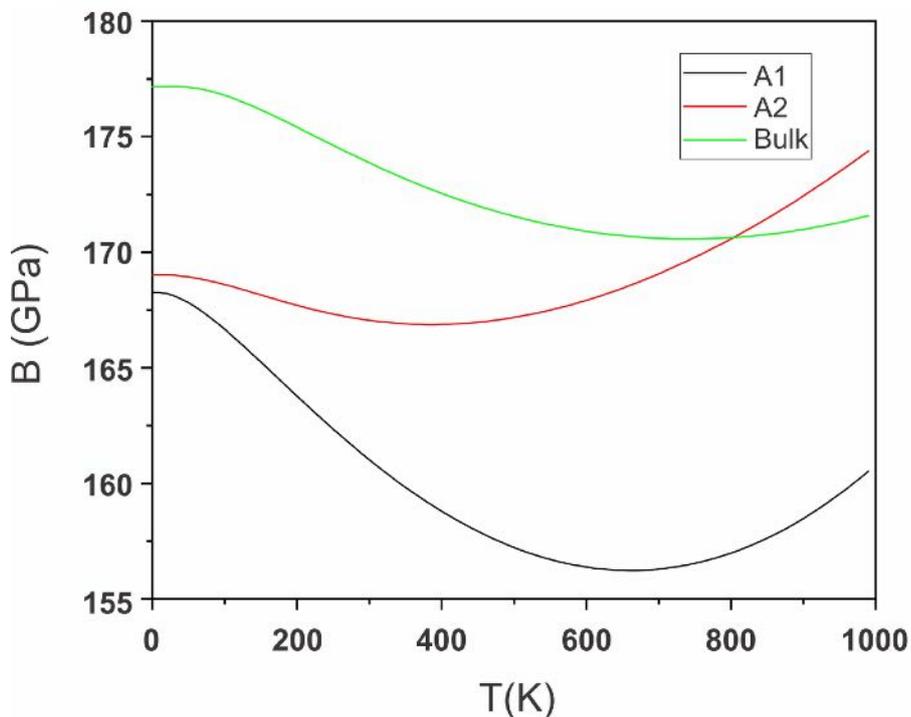


Figura 4.13: B versus temperatura para el $\text{TiO}_2(\text{B})$ “bulk” y los sistemas dopados.

En la Figura 4.14, la gráfica del coeficiente de expansión térmica versus la temperatura es mostrada. El sistema A1 muestra la mayor expansión positiva en volumen desde 30 K en adelante, estando arriba de los sistemas “bulk” y A2. Para el sitio A2, hay una expansión térmica negativa en el rango de temperaturas bajas desde 10 K a 50 K. Esto es debido a la presencia de modos de vibración transversales de baja frecuencia que se activan^[159,160]. A altas temperaturas, puede verse que los tres sistemas tienden a demostrar un decrecimiento en la expansión térmica. Esto puede ser producido por los octaedros de TiO_6 presentes en la estructura, lo cual puede producir modos rígidos unitarios que empiezan a producir una expansión negativa^[159,160].

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN TiO₂(B)

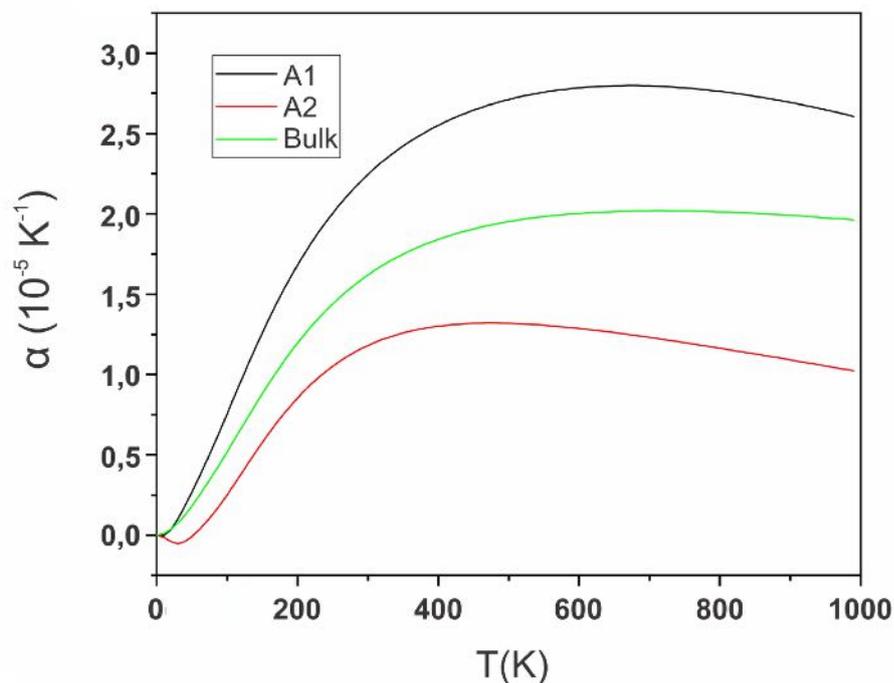


Figura 4.14: Coeficiente de expansión térmica para el TiO₂(B) “bulk” y los sistemas dopados.

Puede observarse, además, que para todos los casos los coeficientes de expansión térmica aumentan intensamente hasta la temperatura de 300 K aproximadamente. Después de esta temperatura, las pendientes de las curvas no cambian abruptamente y luego, especialmente en el “bulk”, se observa que un valor de pendiente constante está siendo alcanzado. Estos resultados son novedosos ya que, por lo que sabemos, estudios experimentales y teóricos de la expansión térmica de este polimorfo de óxido de titanio no han sido realizado hasta ahora.

4.4. Conclusiones

Nuestros resultados muestran que el dopado de Li genera un efecto electrónico más global en el sistema A1 que en el sistema A2. La interacción del Li en el sistema desplaza las curvas DOS haciendo que la CB cruce el nivel de Fermi, lo

4. FUNCIONES TERMODINÁMICAS Y PROPIEDADES VIBRACIONALES DE LA INTERCALACIÓN DE LI EN TIO₂(B)

cual es consistente con un carácter metálico y un comportamiento de dopado tipo n. Además, debido a la asimetría de la contribución de “spin up” y “spin down” a la DOS, un pequeño momento magnético aparece. Los diagramas de densidad de carga para los sistemas litiados muestran que la transferencia de carga electrónica es desde el átomo de Li al óxido.

Observamos que el dopado de Li del sistema genera un desplazamiento de las bandas Raman del espectro en comparación con el “bulk”. El desplazamiento es mayor para el sistema A1 en comparación al sistema A2, lo cual es consistente con los cambios estructurales observados. Puede verse en las propiedades termodinámicas que el sistema A2 es más estable en relación a la energía de Gibbs desde los 0 K hasta 80 K en comparación con el sistema A1. Sin embargo, la diferencia de energía de Gibbs entre estos sistemas no es significativa en todo el rango de la temperatura.

Todos estos resultados indican que los dos sistemas dopados presentan sitios estables en los que el átomo de Li puede intercalarse y que el sitio A2 parece ser más prometedor para las aplicación en baterías de ión de Li debido al alto valor de voltaje de intercalación.

Capítulo 5

Estudio teórico de intercalación de Li en $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

5.1. Introducción

El $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ es un material candidato para ser utilizado en electrodos de baterías de ión-litio debido a diversas propiedades tales como su gran capacitancia y seguridad, entre otras, como se mencionó previamente en el capítulo 1 ^[55–57]. La geometría de este material, compuesto por octaedros de TiO_6 , presenta túneles, en los cuales se pueden intercalar favorablemente átomos de litio. ^[58]

Si bien hay cálculos reportados sobre el “bulk” y superficies del presente material, su intercalación con Li no ha sido estudiada aún en “bulk”, pero sí en nanohilos. ^[50,60–62,69]

Es relevante estudiar las propiedades termodinámicas de estos materiales, para poder conocer su dependencia con la temperatura. En simulaciones teóricas, la implementación de aproximaciones vibracionales armónicas permite extrapolar las propiedades de los sólidos a temperaturas mayores a 0 K. Una vez realizada la aproximación cuasi-armónica, y junto con las frecuencias fonónicas obtenidas, las propiedades termodinámicas pueden ser calculadas. Este estudio permite obtener la variación de temperaturas y un enfoque más realista para la implementación en baterías.

El objetivo de este capítulo es realizar cálculos de primeros principios DFT+U

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

para poder estudiar la intercalación de Li en $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Realizamos un análisis fonónico para estudiar las propiedades termodinámicas de estos sistemas, que no está disponible en la literatura. Paralelamente, se calcularon los órdenes de enlace para los sistemas “bulk” y dopado, así como la diferencia de densidad de carga y la distribución de densidad de carga con intercalación de Li. Además, se estudió la difusión del átomo de Li en el “bulk” utilizando la metodología NEB^[121,122].

5.2. Metodología

5.2.1. Modelo teórico

Los cálculos DFT fueron realizados con el paquete de simulación VASP^[81,82,137]. La descripción de los estados electrónicos de valencia y la interacción núcleo-electrones de valencia fue provista por la aplicación de ondas planas periódicas y el enfoque de onda proyectada aumentada de Bloch (PAW, por sus siglas en inglés) respectivamente^[138-140]. La forma PBE de la aproximación de gradiente generalizado (GGA) en su forma de “spin” polarizada fue utilizada para aproximar el funcional de intercambio y correlación^[83]. En todos los cálculos, la expansión de ondas planas fue realizada con una energía cinética de corte de 500 eV. Una malla de $4 \times 4 \times 4$ k-points fue utilizada para realizar integraciones en la zona de Brillouin dentro del esquema de Monkhorst-Pack. La optimización geométrica total de los átomos fue realizada, alcanzando una tolerancia energética de 1×10^{-4} eV y de fuerzas de 1×10^{-2} eV/Å. La optimización del volumen fue realizada, alcanzando elementos del tensor de estrés bajo 1,0 kbar. La interacción de van der Waals fue incluida mediante la aplicación del método de Grimme (DFT-D2)^[94].

Debido a la debilidad conocida del DFT estándar para los sistemas con electrones localizados d y f, en donde hay una sobreestimación de la deslocalización de los electrones, los cálculos fueron realizados utilizando DFT+U en el marco de la aproximación de Dudarev^[85,145]. Este método aporta una corrección a la DFT para las interacciones de Coulomb en el sitio. Dicha implementación permite mejorar los resultados de las propiedades energéticas, electrónicas y magnéticas de materiales aislantes y semiconductores que contienen metales de transición^[161]. El parámetro de Hubbard $U_{eff} = U - J$ es utilizado para describir la repulsión de

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN $H_2Ti_3O_7$

Coulomb debido a la ocupación parcial de los estados 3d del Ti, tal como en Ti^{3+} con un sólo electrón. Un valor de U_{eff} de 5 eV fue encontrado como adecuado para nuestros cálculos y de acuerdo a la literatura^[50].

Los voltajes de intercalación se calculan, de acuerdo a la ecuación (2.63) de la siguiente forma:

$$V = \frac{E(Li_xH_2Ti_3O_7) - E(H_2Ti_3O_7) - xE(Li_{(s)})}{Fx} \quad (5.1)$$

donde $E(Li_xH_2Ti_3O_7)$ es la energía total del sistema litiado, $E(H_2Ti_3O_7)$ es la energía del sistema sin Li y $E(Li_{(s)})$ es la energía total por átomo para el sistema de Li.

Una comparación de estudios de enlace entre el sistema puro y el sistema dopado fue realizada a través de la implementación del método DDEC6^[99,109,154,155].

Se analizó la diferencia de densidad de carga para los sistemas dopados. La diferencia de densidad de carga se calcula siguiendo la ecuación (2.69):

$$\rho(r) = \rho_{Total}(r) - \rho_{bulk}(r) - \rho_{Li}(r) \quad (5.2)$$

donde $\rho_{Total}(r)$, $\rho_{bulk}(r)$ y $\rho_{Li}(r)$ representa la densidad de carga total en la configuración de intercalación estable, en $H_2Ti_3O_7$ y en el átomo de Li, respectivamente.

Cálculos basados en el método de desplazamientos finitos fueron realizados para obtener las propiedades vibracionales y termodinámicas^[127,128]. El código Phonopy fue utilizado para el post-procesamiento del estudio vibracional^[129]. La matriz dinámica fue diagonalizada para $q = 0$. Los diagramas de dispersión de fonones fueron graficados para poder confirmar la ausencia de frecuencias vibracionales adicionales luego de las relajaciones de las celdas.

Las propiedades termodinámicas fueron calculadas y reportadas en el rango de $T = 0$ K a 1000 K, como resultado de los cálculos de la dispersión fonónica y de las aproximaciones quasi armónicas. Las frecuencias fonónicas fueron obtenidas para cinco volúmenes diferentes: -7 %, -3,5 %, 0 %, 3,5 % y 7 % de la variación del volumen en comparación con la celda original. Esto fue realizado para los sistemas puro y dopados.

La energía libre de Gibbs (G) fue obtenida de acuerdo a la ecuación (2.73).

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Además, la capacidad calorífica a volumen constante (C_V), la presión calorífica a presión constante (C_P), el coeficiente de expansión térmica ($\alpha(T)$) y el módulo de “Bulk” (B) fueron obtenidos de acuerdo a las ecuaciones (2.74), (2.75), (2.76) y (2.77).

5.2.2. Modelo computacional

La estructura de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ tiene un grupo espacial cristalino monoclinico $C 2/m$ y su celda unidad es presentada en la Figura 5.1. Este titanato posee un tipo de átomos de H y de Ti, denotados por H_1 y T_1 , respectivamente, mientras que hay tres átomos no equivalentes de oxígeno, denominados O_{2f} (oxígeno bridge), O_{3f} (oxígeno tri-coordinado) y O_{4f} (oxígeno tetra-coordinado). Todos estos tipos de sitios son mostrados en la Figura 5.1.

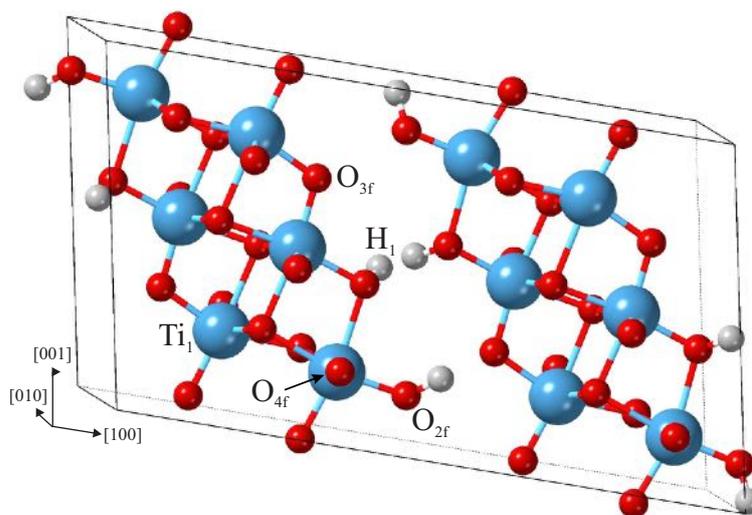


Figura 5.1: Vista esquemática de la celda unidad $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Las esferas gris claro, azul claro y rojas representan los átomos de H, Ti y O, respectivamente.

En la Figura 5.2 se presentan los sitios posibles de intercalación en el “bulk” de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, denominados A, B y C. Estos sitios son elegidos debido a la diferente coordinación que poseen.

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN $H_2Ti_3O_7$

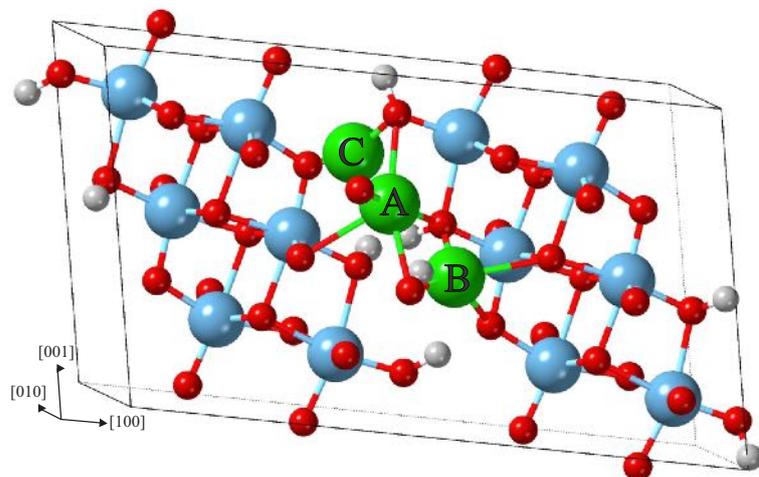


Figura 5.2: Vista esquemática de los sitios de intercalación (A, B, C) en el “bulk” de $H_2Ti_3O_7$. Las esferas gris claro, azul claro, rojas y verdes representan los átomos de H, Ti, O y Li, respectivamente.

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Optimización geométrica y sitios de dopado de Li

La celda unidad de $H_2Ti_3O_7$ consistió de 12 átomos de Ti, 8 átomos de H y 28 átomos de O. En este estudio, la concentración de Li fue de $x(Li) = 0,02$ para todos los sistemas dopados. Una relajación total fue realizada porque la expansión de la red debe considerarse para el tamaño de celda propuesto. Los parámetros de red obtenidos para el “bulk” son $a = 15,59 \text{ \AA}$, $b = 3,78 \text{ \AA}$, $c = 9,22 \text{ \AA}$, $\alpha = 91^\circ$, $\beta = 102^\circ$, y $\sigma = 100^\circ$, los cuales están en buen acuerdo con valores teóricos reportados en la literatura^[52].

Los tres sitios de intercalación fueron encontrados estables, siendo el sitio B el más estable. Hasta donde sabemos, no hay sitios teóricos estudiados anteriormente para ser comparados. Los sitios C y A son 8% y 12% energéticamente menos favorables que el sitio B, respectivamente.

En la Figura 5.3 los tres sistemas estables de intercalación de $H_2Ti_3O_7$ y sus energías luego de la relajación son mostrados.

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

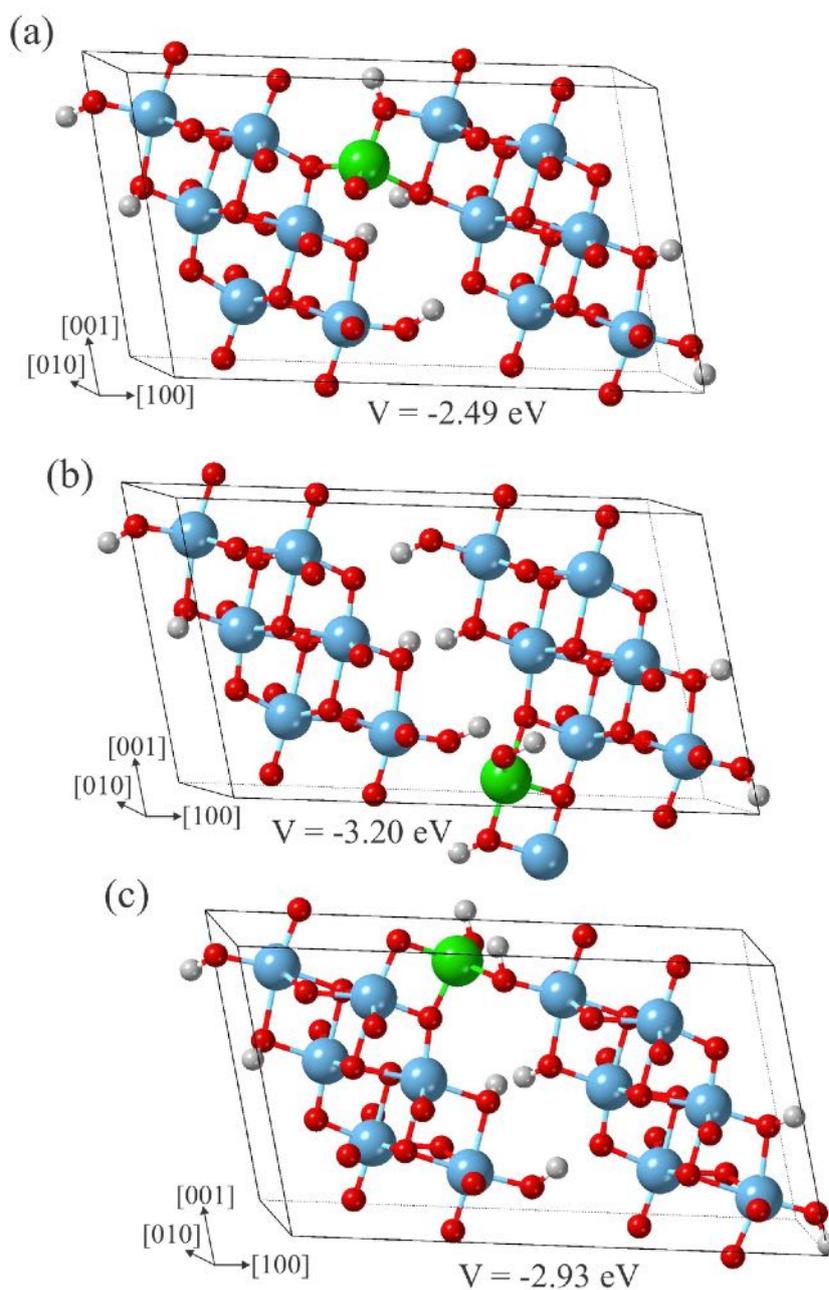


Figura 5.3: Vista esquemática de los sitios de intercalación estables luego de la relajación: (a) Li intercalado en el sitio A, (b) Li intercalado en el sitio B, (c) Li intercalado en el sitio C. Las esferas gris claro, azul claro, rojas y verdes representan los átomos de H, Ti, O y Li, respectivamente.

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Los parámetros de red obtenidos después de las relajaciones de los sitios de dopado A, B y C son $a = 15,64 \text{ \AA}$, $b = 3,86 \text{ \AA}$, $c = 9,38 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 102^\circ$, $\sigma = 103^\circ$; $a = 15,85 \text{ \AA}$, $b = 3,85 \text{ \AA}$, $c = 9,31 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 105^\circ$ y $\sigma = 103^\circ$ y $a = 15,81 \text{ \AA}$, $b = 3,86 \text{ \AA}$, $c = 9,28 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 102^\circ$ y $\sigma = 102^\circ$, respectivamente.

Los voltajes de intercalación son $-2,49 \text{ V}$, $-3,20 \text{ V}$ y $-2,93 \text{ V}$ para los sitios de dopado A, B y C en el “bulk” de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, respectivamente. Al no existir estudios sobre intercalación de Li en este titanato sólo podemos comparar este resultado con otros titanatos dopados. El $\text{TiO}_2(\text{B})$ y el $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ muestran voltajes de intercalación menores, por lo que el sistema de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ se presenta como más prometedor.^[44,162]

Luego de la intercalación, las distancias de enlace Li-O para el sitio A están en el rango de $1,80 \text{ \AA}$ y $2,29 \text{ \AA}$, entre $2,00 \text{ \AA}$ y $2,57 \text{ \AA}$ para el sitio B, y entre $1,88 \text{ \AA}$ y $2,25 \text{ \AA}$ para el sitio C.

Las longitudes de enlace de Ti-O para todos los sitios considerados se elongan respecto a las del “bulk”. Estas distancias están en el rango de $1,86 \text{ \AA}$ y $2,29 \text{ \AA}$ (vs $1,78 \text{ \AA}$ - $2,24 \text{ \AA}$ del “bulk”) para el sitio A, $1,83 \text{ \AA}$ - $2,01 \text{ \AA}$ (vs $1,78 \text{ \AA}$ - $2,01 \text{ \AA}$ del “bulk”) para el sitio B y $1,86 \text{ \AA}$ - $2,01 \text{ \AA}$ (vs $1,78$ y $2,01 \text{ \AA}$ del “bulk”) para el sitio C. Las distancias de enlace O-H se acortan ligeramente para el sitio A ($0,98 \text{ \AA}$) mientras que los sitios B y C presentan una elongación muy pequeña ($1,03 \text{ \AA}$ y $1,01 \text{ \AA}$, respectivamente) respecto a los valores en el “bulk” ($1,00 \text{ \AA}$).

5.3.2. Estructura electrónica, análisis de enlace y diferencia de densidad de carga

5.3.2.1. Estructura electrónica

Las curvas de densidad de estados (DOS) para el “bulk” con y sin Li intercalado en los sitios A, B y C se muestran en la Figura 5.4. El eje de la energía es normalizado con respecto al nivel de Fermi, el cual está indicado por la línea punteada en el cero de energía de la figura.

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

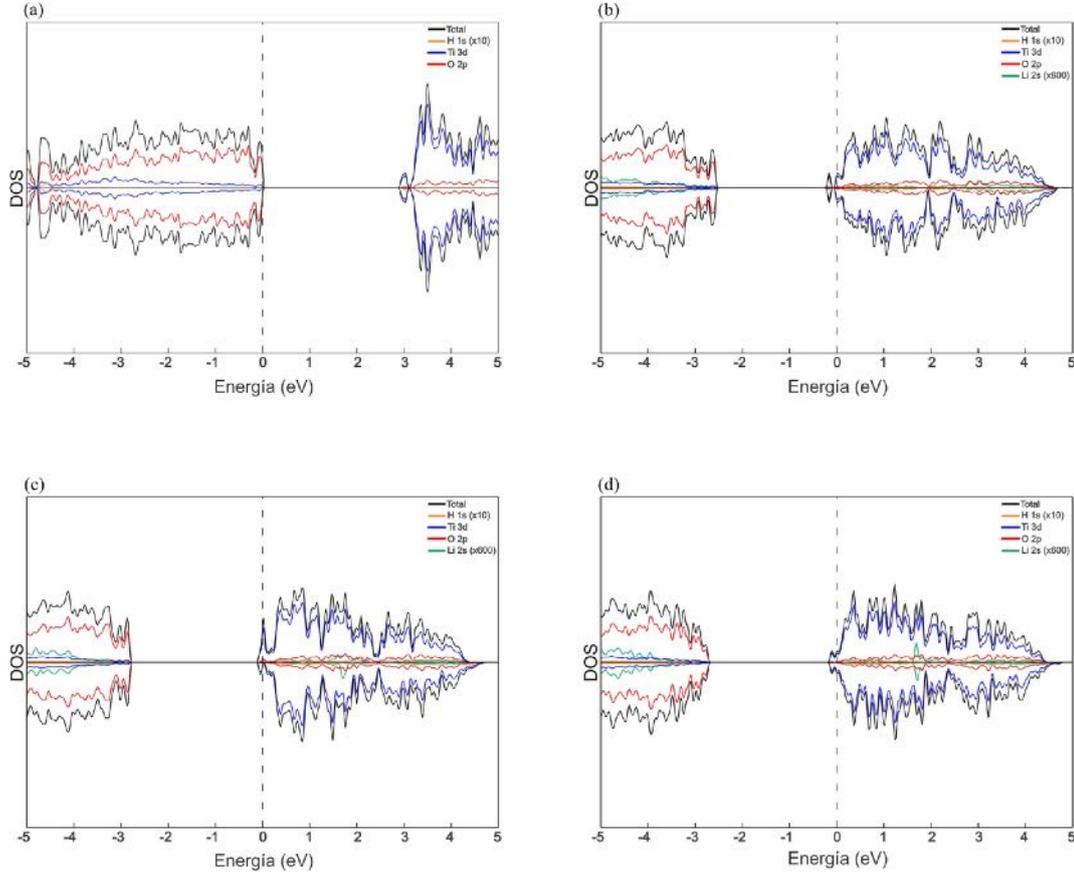


Figura 5.4: Curvas DOS para el $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: (a) “bulk”, Li en el sitio (b) A, (c) B y (d) C. La línea negra es la DOS total, mientras que las DOS proyectadas de los estados H 1s, Ti 3d, O 2p y Li 2s son las líneas naranja, azul, roja y verde, respectivamente. La línea punteada en cero corresponde al nivel de Fermi.

En una primera vista, las contribuciones principales a la banda de valencia (VB) son los estados O 2p mientras que los estados Ti 3d predominan en la banda de conducción (CB). Este comportamiento es similar al reportado previamente para los titanatos puros y dopados^[72]. Por lo que podemos asumir que nuestros sistemas han descrito el modelo correctamente.

La litación produce un corrimiento a energías más altas en los tres gráficos de DOS, lo cual es consistente con una estabilización de los sistemas. Este corrimiento produce que la CB cruce a través del nivel de Fermi (E_F), lo cual puede ser

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

asociado a un comportamiento de semiconductor tipo n (vea las Figuras 5.4b, c y d). Además, las contribuciones de “spin up” y “spin down” a la DOS son asimétricas con respecto al eje de la energía y un pequeño momento magnético inducido está presente, siendo el más importante para el Li intercalado en el sitio B. No han habido estudios teóricos relacionados a este titanato de Li dopado en particular, por lo que este estudio es innovador.

Para una mejor comprensión de la interacción entre $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y el átomo de Li, las DOS proyectadas de los orbitales para los átomos Ti, O y H más cercanos al sitio intercalado antes y después de que el Li es adsorbido se presentan en las Figuras 5.5 y 5.6.

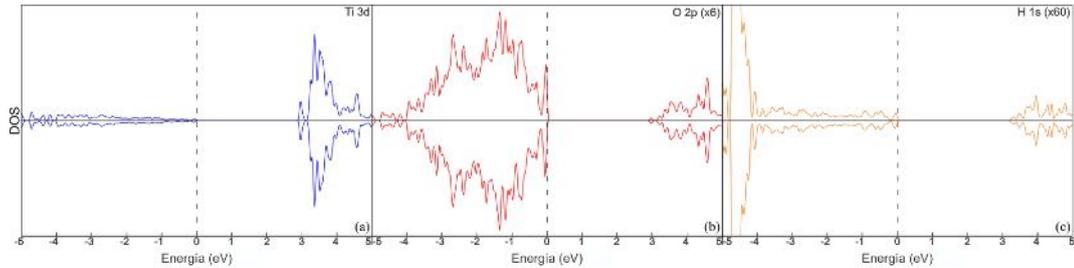


Figura 5.5: Curvas PDOS para (a) Ti 3d, (b) O 2p y (c) H 1s. La línea punteada en cero corresponde al nivel de Fermi. En el caso de los átomos de O y H, las curvas fueron magnificadas para una mejor apreciación.

Puede apreciarse que los estados defecto aparecen cerca del E_F y que interactúan mayoritariamente con los orbitales O 2p para todos los sistemas considerados. Además, una pequeña intercalación, mediada por el átomo de O, con los estados Ti 3d y H 1s está presente en los casos de Li intercalado en los sitios A y C. Para Li adsorbido en el sitio B, la interacción entre Li 2s con Ti 3d, O 2p y H 1s es más notoria, mostrando una redistribución electrónica importante (vea las Figuras 5.6b, e, h y k). La presencia de estos estados defecto es consistente con el comportamiento electrónico de estos titanatos^[44,150] y está relacionada a la distorsión de la celda, generada por la intercalación de Li.

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN $H_2Ti_3O_7$

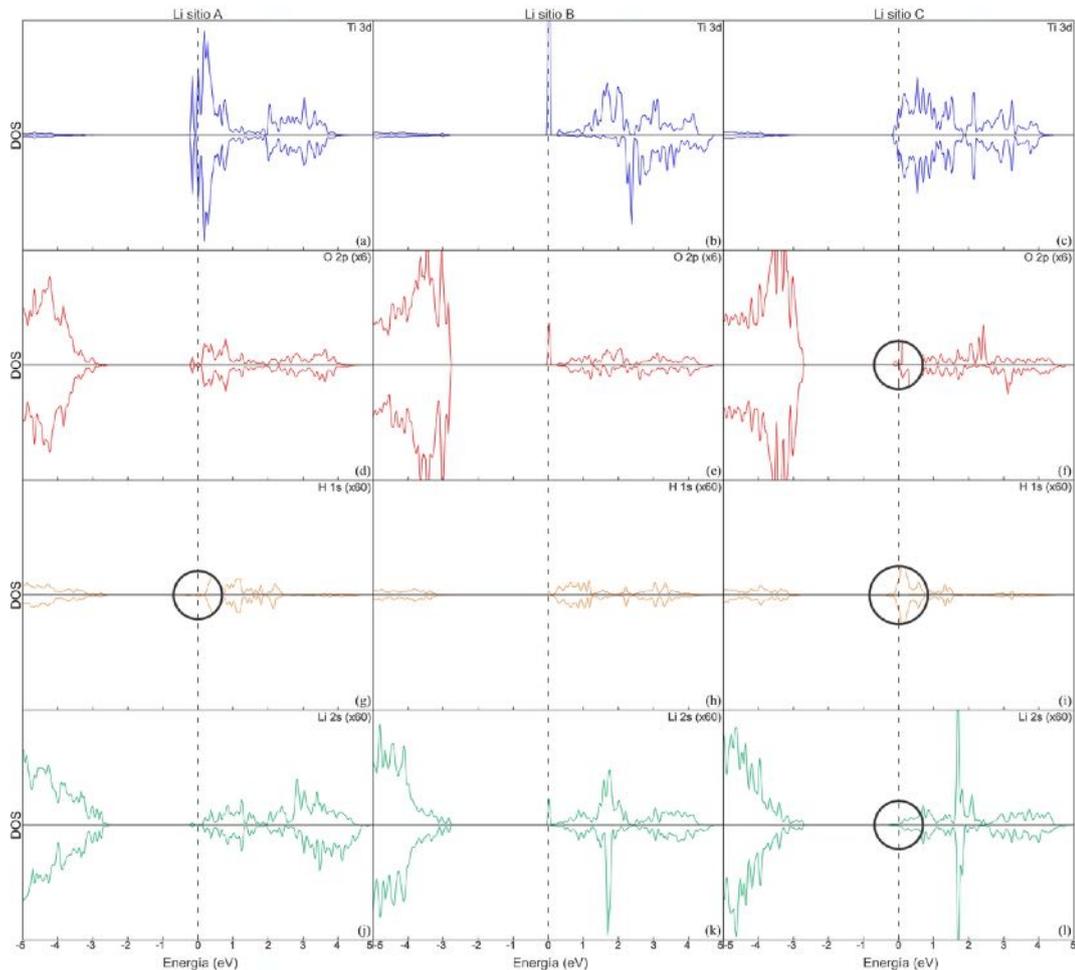


Figura 5.6: Curvas PDOS para los orbitales Ti 3d, O 2p, H 1s y Li 2s para $H_2Ti_3O_7$ luego de que el Li es intercalado en el: (a, d, g, y j) sitio A , (b, e, h y k) sitio B y (c, f, i y l) el sitio C. La línea punteada en cero corresponde al nivel de Fermi. En el caso de los átomos de O, H y Li, las gráficas son magnificadas para una mejor apreciación. Solamente los átomos más cercanos al Li intercalado son graficados para cada sitio. Para mayor claridad, en algunas casos, la zona alrededor del nivel de Fermi fue magnificada (vea los insertos en las figuras f, g, i y l).

Salvo por las diferencias en el nivel de Fermi, la forma general de las curvas DOS de los sistemas dopados son similares entre sí.

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

5.3.2.2. Análisis de enlace

La fuerza de los enlaces del sistema fue estudiada mediante el análisis del orden de enlace (BO). Debe mencionarse que la intercalación de Li en el sistema “bulk” produce pequeños desplazamientos de los átomos que lo rodean; sin embargo, no hay cambios significantes en las longitudes de los enlaces.

Para los átomos individuales localizados alrededor de los sitios de intercalación de Li, la suma de los órdenes de enlace (SBO) no cambia significativamente. Puede observarse que hay una diferencia porcentual en la SBO entre -3,4% y 4,8%. El promedio de las diferencias porcentuales de SBO para los sitios A, B y C son de -0,4%, -0,3% y -0,2%, respectivamente, lo cual indica un bajo debilitamiento de los enlaces luego de la intercalación del átomo de Li. Los sitios con la menor diferencia porcentual son los sitios B y C, lo cual está de acuerdo con los voltajes más altos obtenidos para estos sitios y la pequeña distorsión alrededor de los mismos.

El promedio de los BO del Li con H, Ti y O para cada sitio de intercalación fue obtenido. El BO promedio de Li-H, Li-Ti y Li-O para los tres sitios de intercalación son listados en la Tabla 5.1.

Sitio	Li-H	Rango de distancia	Li-Ti	Rango de distancia	Li-O	Rango de distancia
A	0,002	2,30-2,64	0,004	2,88-3,41	0,040	1,80-2,29
B	0,002	2,17-2,75	0,002	2,92-3,69	0,041	2,00-2,57
C	0,007	2,09-3,14	0,003	2,79-3,43	0,056	1,88-2,25

Tabla 5.1: Órdenes de enlace promedio (BO) y rango de distancia (Å) para Li con átomos de H, Ti y O en sitios de intercalación estables.

Como es esperado, en todos los casos el BO del Li-O tienen los valores más altos. Esto está de buen acuerdo con los resultados encontrados para la estructura electrónica y con el hecho de que los vecinos más cercanos al átomo de Li son oxígenos. Puede notarse que las distancias Li-O tienen órdenes de enlace mayores en sitios B y C que en el sitio A. Además, los valores mayores de BO corresponden a las menores longitudes de enlace (vea la Tabla 5.2).

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN $H_2Ti_3O_7$

Sitio	Sitio A	Distancia	Sitio B	Distancia	Sitio C	Distancia
Li-O1	0,049	2,29	-	-	0,130	1,88
Li-O2	0,154	1,80	-	-	0,043	2,25
Li-O3	0,063	2,15	-	-	-	-
Li-O4	-	-	0,061	2,17	-	-
Li-O5	-	-	0,076	2,00	-	-
Li-O6	-	-	0,021	2,57	-	-
Li-O7	-	-	-	-	0,070	2,09

Tabla 5.2: Órdenes de enlace (BO) y distancia (Å) para Li con los átomos de O más cercanos en los sitios de intercalación. La geometría puede verse en la Figura 5.7

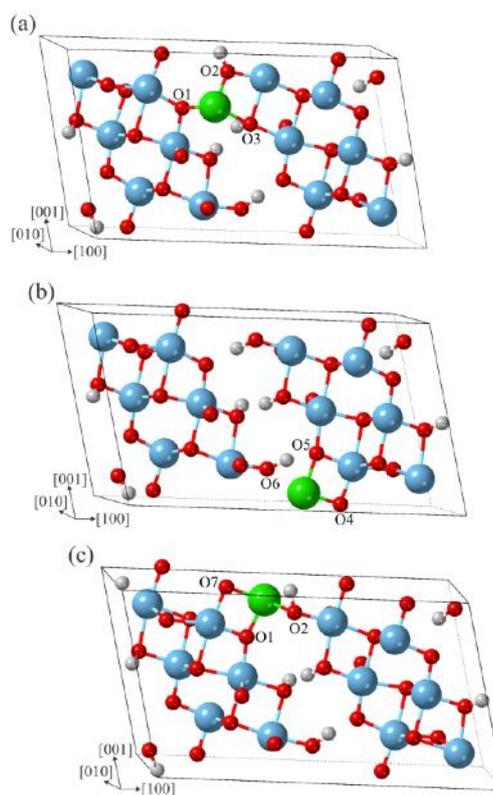


Figura 5.7: Vista esquemática del Li intercalado en los sitios estables donde los átomos de O más cercanos son etiquetados. (a) Li en el sitio A, (b) Li en el sitio B y (c) Li en el sitio C.

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Calculamos los BO de H-O y Ti-O cercanos y lejanos del Li con el propósito de analizar si la inclusión de Li produce un cambio global en los sistemas. En todos los casos, los BO del O-H son mayores que los de Ti-O. Las diferencias porcentuales de los BO obtenidos están listados en la Tabla 5.3. No hemos encontrado una relación clara con la intercalación de Li. Sin embargo, debe notarse que un efecto relevante está presente en los BO de los átomos alrededor del Li.

Sitio	O-H	Ti-O
A	-2	28
B	-14	-12
C	4	-36

Tabla 5.3: Diferencia porcentual de los órdenes de enlace (%) para los enlaces O-H y Ti-O en los sitios de intercalación estables. El valor de referencia es el BO del enlace equivalente lejano del Li.

5.3.2.3. Diferencia de densidad de carga

Los gráficos 3D de las diferencias de densidad de carga son mostrados en la Figura 5.8. Puede observarse en esta figura que existe una transferencia de carga desde el Li a los Ti segundos vecinos y a los O primeros vecinos. Este comportamiento está de buen acuerdo con trabajos teóricos de la literatura^[44,72].

En este sistema, puede apreciarse que la mayoría de la carga se transfiere al Ti que está enlazado a un átomo O que se encuentra enlazado al Li. También, puede observarse que la carga de litio se localiza en su proximidad, lo cual está relacionado con la presencia del término de Hubbard en los cálculos.

Considerando el análisis de carga, mediante el método de Bader^[97], hemos computado una variación neta de carga de $0,6|e - |$, $0,7|e - |$ y $0,7|e - |$ para el Li en los sitios A, B y C en los sistemas dopados, respectivamente. Por lo tanto, esto indica una transferencia de carga desde el Li a la estructura, lo cual está de buen acuerdo con literatura existente.^[163]

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

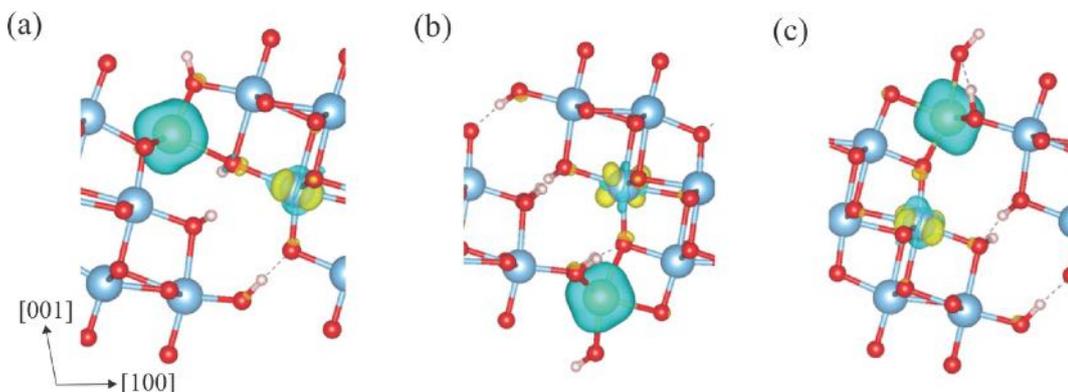


Figura 5.8: Gráficas de isosuperficies a $0,015 e/\text{\AA}^3$ para Li intercalado en el (a) sitio A, (b) sitio B y (c) sitio C. El amarillo (turquesa) representa a la ganancia (pérdida) electrónica. Las esferas gris claro, azul claro, roja y verde representan los átomos de H, Ti, O y Li, respectivamente.

5.3.3. Densidad de estados fonónica

Las phDOS para $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ “bulk” y el “bulk” intercalado con Li se muestran en la Figura 5.9.

Es relevante aclarar que en la Figura 5.9, las frecuencias imaginarias en las cuatro phDOS no se presentan porque hay solo tres de ellas, las cuales están relacionadas con los modos traslacionales de los sistemas, uno por cada dirección de desplazamiento traslacional. Esas tres frecuencias vibracionales están únicamente presentes luego de la reoptimización, lo cual indica que la estructura corresponde a un mínimo local verdadero.

Puede apreciarse en los sistemas “bulk” y dopados que las contribuciones más relevantes corresponden al O. Esto es un comportamiento común de los titanatos^[50]. Además, la intensidad de los picos de O y H es mayor que el resto de los átomos en general. En los sitios A y C, los picos H y O están más acoplados a la estructura y no hay picos en frecuencias altas. Los valores en frecuencias altas están más relacionados a los átomos de H y O de los sistemas. Debe ser mencionado que en algunos casos como el “bulk” y el sistema dopado en el sitio B, la intensidad de los picos de H y O se encuentra sobre 80 THz, lo cual está de

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

buen acuerdo con la literatura existente^[50].

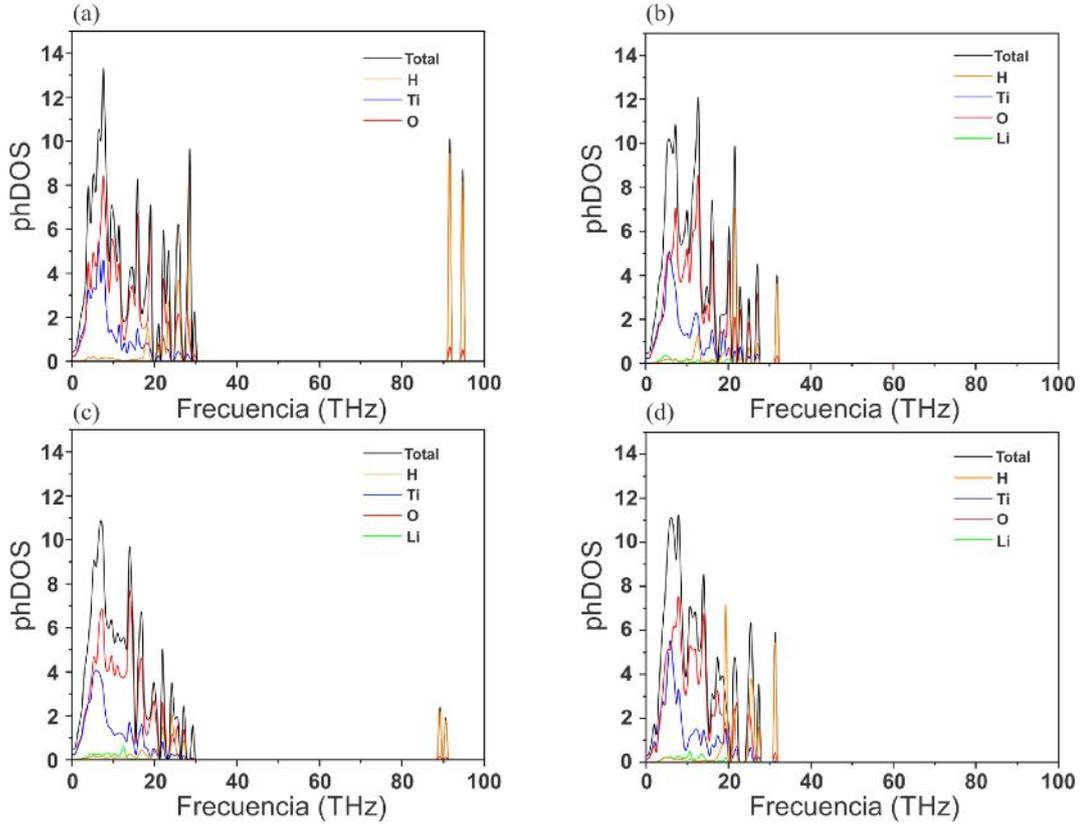


Figura 5.9: Curvas de densidad de estado fonónica para $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: (a) “bulk”; (b) Li en el sitio A, (c) Li en el sitio B y (d) Li en el sitio C. La línea negra es la DOS total, mientras que las DOS proyectadas para el H 1s, Ti 3d, O 2p y Li 2s son las líneas naranjas, azules, rojas y verdes, respectivamente.

En general, la forma de las cuatro curvas phDOS es similar. Sin embargo, la discrepancia aparece para los picos de H y O, para los cuales, dependiendo del dopado, pueden ocurrir para grandes valores de frecuencia. Esto está relacionado con la localización del átomo de Li en la estructura. En los sitios A y C, el litio está localizado en el medio de la bicapa de la estructura, restringiéndose el movimiento de los átomos OH cercanos; esto no ocurre para el sitio B, en donde existen vibraciones OH presentes a altas frecuencias. La forma de la curva para el sistema “bulk” es muy similar a la del trabajo de German et al., lo cual es un

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

buen indicio de que nuestros sistemas fueron correctamente modelados^[50]. Para los sistemas dopados con Li, sin embargo, no se puede realizar una comparación ya que no hay literatura disponible sobre estos estudios.

5.3.4. Propiedades termodinámicas

Las propiedades termodinámicas fueron calculadas a partir de la dispersión fonónica. La energía libre de Gibbs (G), el calor específico a presión constante (C_P), el calor específico a volumen constante (C_V), el módulo de “Bulk” (B) y el coeficiente de expansión térmica (α) fueron obtenidos. La aproximación armónica vibracional permite realizar cálculos sobre 0 K mediante extrapolación. Estos resultados son innovadores en relación al “bulk” y a los sistemas dopados, y vitales para poder entender aspectos de la termodinámica de los sistemas liados. En particular, debe notarse que las propiedades magnéticas, estados electrónicos y las vibraciones de red están intrínsecamente relacionadas a la estructura cristalina^[152].

En la Figura 5.10, la energía libre de Gibbs vs la temperatura para los sistemas estudiados fue graficada. En este caso, todos los sistemas muestran un incremento en la estabilidad, en relación a la temperatura. En la mayoría del rango de temperatura, el dopado del sitio B es más estable, seguido por el sitio C y el sitio A, con un intercambio sucediendo a 960 K entre el sitio B y C. Estos resultados indican que los sitios B y C son los más estables, lo cual está de buen acuerdo con los voltajes obtenidos.

La diferencia en la energía libre de Gibbs para el “bulk” implica que éste es ligeramente menos estable que los sistemas dopados, porque tiene valores más altos en comparación a los obtenidos para los tres sistemas dopados. La diferencia de energía de Gibbs para el rango de temperatura tuvo un valor de $-252 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Holzinger et al. obtuvieron una diferencia de energía de Gibbs similar en magnitud para el $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, lo cual es un buen indicio de que nuestro sistema está correctamente modelado^[164].

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

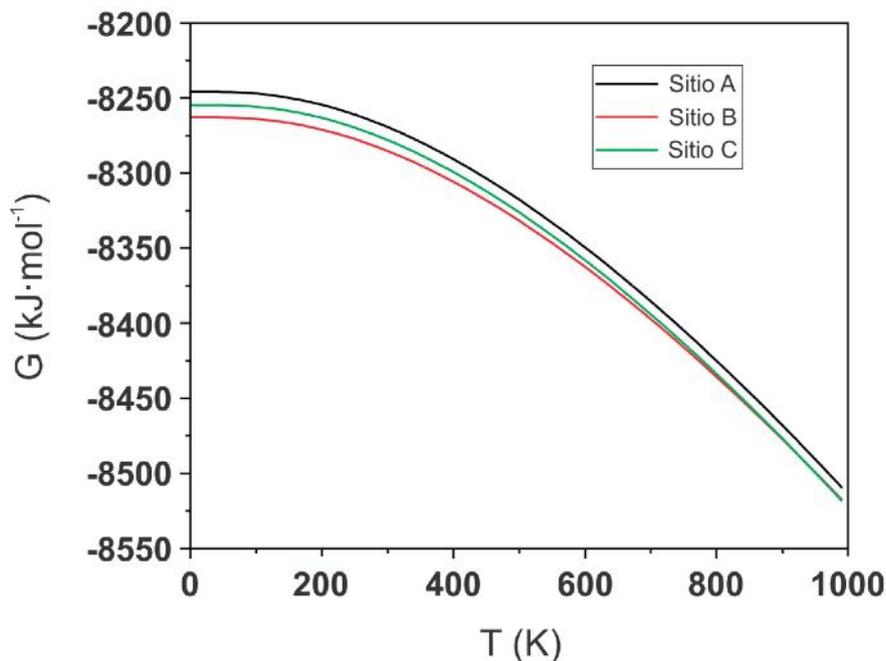


Figura 5.10: Energía libre de Gibbs versus temperatura para los sistemas dopados.

El gráfico de calor específico a presión constante C_P versus temperatura se muestra en la Figura 5.11. Ninguna anomalía térmica está presente y un incremento con la temperatura puede apreciarse en la gráfica. En general, los tres sistemas dopados y el “bulk” tienen un comportamiento similar.

A temperaturas bajas, el sitio C es más bajo que otras curvas a excepción del sitio B, hasta 30 K, cuando supera al “bulk”. Luego, en 160 K, supera la curva del sitio A, teniendo el mayor C_P de todos los sistemas. En general, los sistemas tienen una contribución fonónica similar a bajas temperaturas, mientras que a temperaturas altas, la distorsión del cristal en el sitio C es más fuerte.

Debe notarse que desde 160 K en adelante, la misma tendencia de correlación de mayor a menor C_P , se mantiene con el incremento de la temperatura, siendo el sitio C, el sitio A, el sitio B y el “bulk”, arribando a un valor aproximado de $275 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ a altas temperaturas (vea los insertos en la Figura 5.11).

Los valores de C_P para el sistema “bulk” están en buen acuerdo con resultados reportados para $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, lo cual es esperable debido a que este titanato sódico tiene una estructura similar y muestra también un buen modelado del sistema^[164].

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

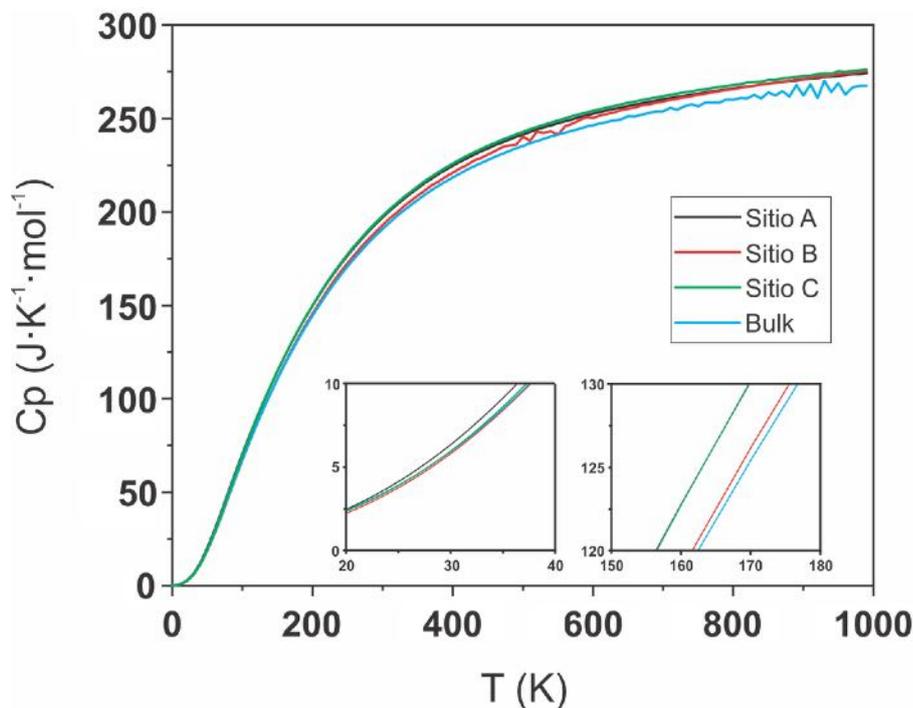


Figura 5.11: C_P versus temperatura para el “bulk” de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y los sistemas dopados con Li. Insertos: se muestra en forma magnificada la transición entre las curvas C y “bulk” (izquierda) y las curvas C y la A (derecha).

El gráfico de calor específico a volumen constante C_V versus temperatura se muestra en la Figura 5.12. Nuevamente, puede apreciarse que no hay anomalías térmicas presentes y que hay un crecimiento constante de las gráficas con la temperatura.

Además, el sistema del sitio C es el más estable, seguido por los sistemas del sitio A, el sitio B y el sistema “bulk”. El sistema del sitio C empieza estando por sobre el sistema “bulk” (siendo el del “bulk” el C_V más bajo para todo el rango de temperaturas) pero a 30 K y 140 K, su curva supera la curva del sitio B y la del sitio A, respectivamente (vea los insertos en la Figura 5.12).

Hasta donde sabemos, no hay cálculos similares para este titanato, pero valores aproximados en magnitud fueron encontrados por Zhang et al. para $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ que tienen una estructura similar^[165].

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

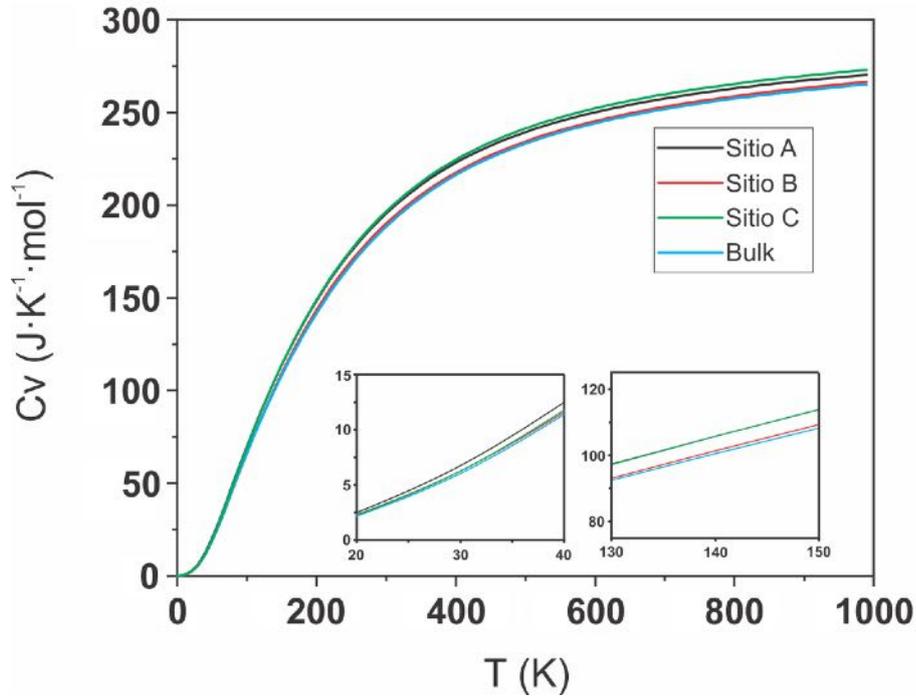


Figura 5.12: C_V versus temperatura para el “bulk” de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y los sistemas dopados. Insertos: se muestra en forma magnificada la transición entre las curvas C y B (izquierda), y las curvas C y A (derecha).

La gráfica del módulo de B versus la temperatura puede observarse en la Figura 5.13. El comportamiento del “bulk” para este titanato es similar al $\text{TiO}_2(\text{B})$, en el cual es la curva de mayor intensidad en el rango de temperaturas desde 0 K hasta 580 K^[163]. En esta temperatura, el gráfico del sitio B sobrepasa al “bulk”.

El valor obtenido de B a 0 K es 167 GPa para el “bulk”, lo cual está de buen acuerdo en magnitud a los resultados obtenidos para $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, los cuales fueron 190 GPa a 0 K y decreciendo mientras se incrementa la temperatura^[165], tal como en este estudio. En cuanto a los sistemas dopados, a 0 K, los valores de los sitios A, B y C son 164 GPa, 164 GPa y 162 GPa, respectivamente. El sistema dopado en el sitio C es el más compresible ya que tiene el menor B en todo el rango de temperatura.

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

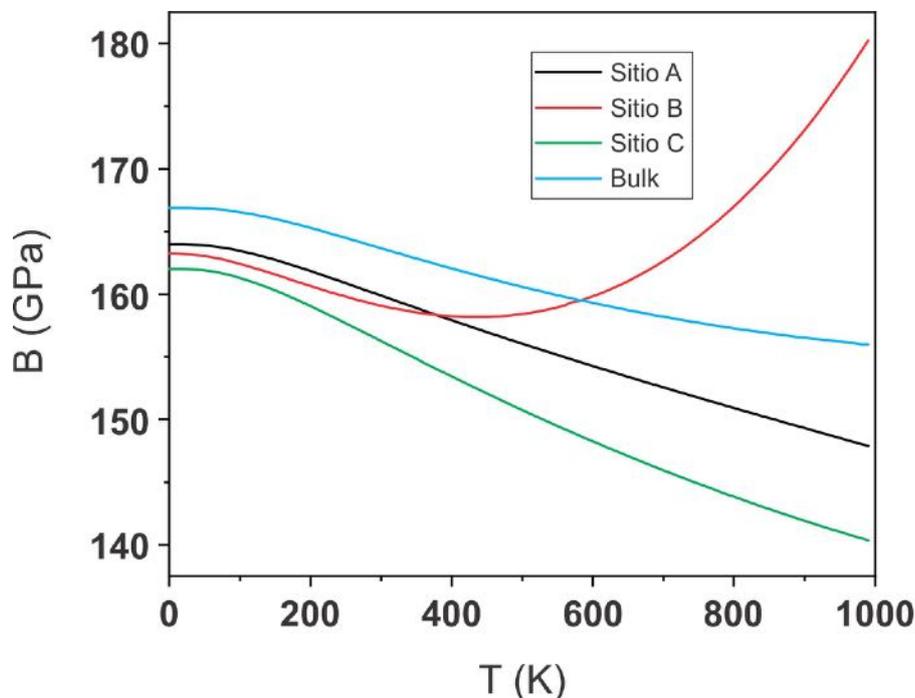


Figura 5.13: B versus temperatura para el $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ "bulk" y los sistemas dopados.

El gráfico del coeficiente de expansión térmica versus temperatura se muestra en la Figura 5.14. En todos los casos, no hay presencia de expansión térmica negativa en las temperaturas más bajas. A 140 K, el sitio B sobrepasa el sitio C, y se convierte en la curva más predominante. En 300 K aproximadamente, las curvas disminuyen sus incrementos y luego, tienden a mantenerse constante.

La tendencia de la gráfica del "bulk" y el orden de magnitud del coeficiente de expansión térmica está en buen acuerdo con lo reportado por Zhang et al. para el titanato sódico^[165]. Hasta donde sabemos, no existe literatura disponible con la cual comparar los mismos sistemas dopados en relación al coeficiente de expansión térmica.

Resumiendo, las distorsiones geométricas, la estructura electrónica, los cálculos fonónicos, los valores BO, y las propiedades termodinámicas son consistentes con las tendencias de las energías de intercalación y voltajes.

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

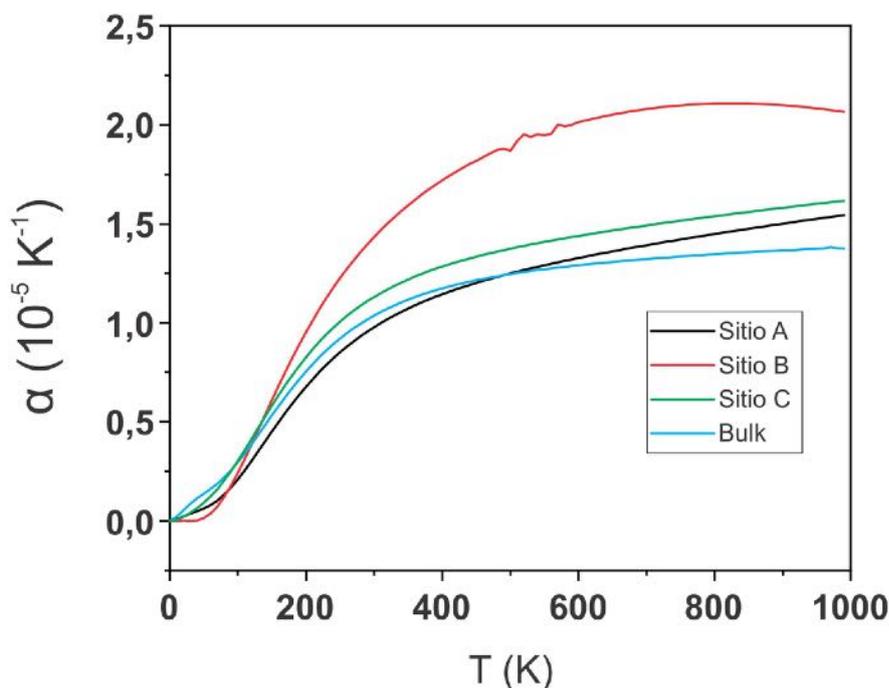


Figura 5.14: Expansión térmica para el $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ "bulk" y los sistemas dopados.

5.3.5. Caminos de difusión (NEB)

Dos posibles caminos de difusión fueron estudiados con el método NEB^[121,122] (vea la Figura 5.15).

En el Camino (I), la difusión de Li a través de la dirección [010] fue estudiada entre dos sitios B ($B \rightarrow B$), el cual fue el sitio calculado más estable de acuerdo a los voltajes obtenidos. El camino de difusión esquemático (pasos) consistió en 1 imagen; mientras que, para el Camino (II), la difusión de Li fue a través de la otra dirección posible, la [001]. La difusión del Camino (II) fue realizada entre dos sitios A, para probar la posibilidad de la difusión en esa dirección, y consistió en tres cálculos NEB, que constaron de 1 imagen cada uno, con los siguientes sitios de intercalación y orden: $A \rightarrow C$, $C \rightarrow B$ y $B \rightarrow A$.

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN $H_2Ti_3O_7$

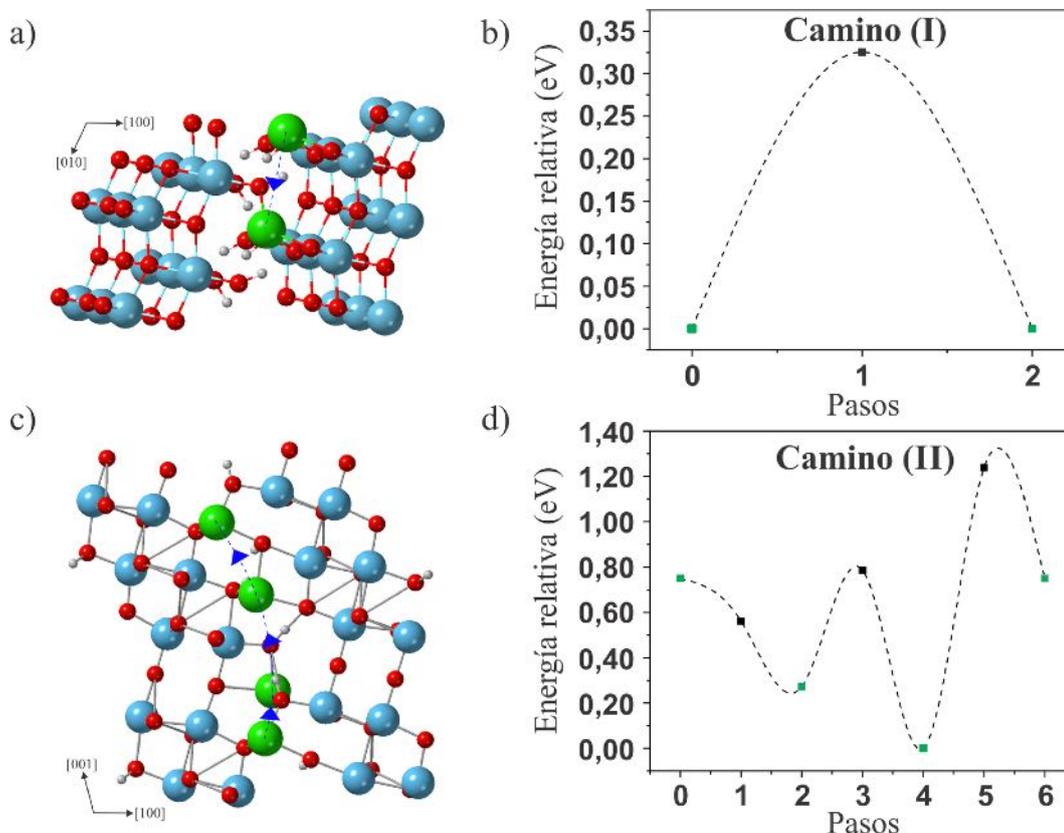


Figura 5.15: Caminos de difusión de Li en el “bulk” de $H_2Ti_3O_7$: vistas esquemáticas del (a) Camino (I) y (c) Camino (II). Las flechas azules y los átomos de litio verdes en varias localizaciones a lo largo de los caminos representan las imágenes y el sitio de intercalación, respectivamente. Las gráficas de energía relativa versus pasos de difusión para los Caminos (I) y (II) se muestran en (b) y (d), respectivamente; donde los puntos verdes indican los sitios de intercalación de Li. Las esferas gris claro, azul claro, rojas y verdes representan los átomos de H, Ti, O y Li, respectivamente.

En los gráficos de energía relativa vs pasos de difusión de las Figuras 5.15b y d, las energías de las imágenes son mostradas. Las barreras totales de energía fueron 0,33 eV y 1,75 eV para el Camino (I) y el Camino (II), respectivamente. La barrera energética del Camino (I) es similar a la de la migración de Li^+ en $Na_2Ti_6O_{13}$, con una barrera energética de 0,39 eV^[166] y en $Li_2Ti_6O_{13}$, siguiendo

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN H₂Ti₃O₇

el plano comprendido por los ejes b y c de la celda, con 0,25 eV^[167]. Las barreras energéticas en el Camino (II) se deben a la presencia de átomos de H en los túneles en la dirección [001], lo cual no ocurre en la dirección de difusión [010] empezando desde el sitio B. Por lo tanto, nuestros resultados muestran que la difusión de Li es más probable en la dirección [010], la cual tiene una barrera energética baja.

5.4. Conclusiones

En este capítulo, hemos realizado intercalaciones de Li en tres sitios diferentes de H₂Ti₃O₇, con una concentración de $x = 0,02$. Estos tres sitios fueron encontrados estables y tienen voltajes de intercalación altos, siendo el sitio B el de mayor valor.

La estructura electrónica de estos sistemas fue estudiada, encontrando comportamiento muy similar de las DOS con otros titanatos dopados con Li. Se observa la presencia de estados defecto cerca del nivel de Fermi y un pequeño momento magnético inducido. Además, hay un desplazamiento de las gráficas DOS hacia la banda de valencia, lo cual es consistente con el comportamiento de un semiconductor tipo n. Un pequeño debilitamiento de los enlaces de los sistemas dopados es observado.

El análisis de diferencia de densidad de carga muestra que hay una transferencia de carga desde el Li a la estructura, más específicamente a un Ti segundo vecino enlazado a un átomo de O cercano a un sitio de Li.

El estudio fonónico demuestra la predominancia de los átomos de H y O en altas frecuencia en todos los sistemas estudiados. Los cálculos de propiedades termodinámicas muestran que los tres sistemas dopados son energéticamente favorables.

Los estudios de difusión realizados con el método NEB indican una preferencia de difusión en la dirección [010], en el cual una barrera de 0,33 eV está presente, lo que indica que el Li tiene movilidad en el sistema “bulk”.

Por lo tanto, los tres sistemas dopados presentan sitios de intercalación estables de Li en H₂Ti₃O₇, siendo el sitio B el más prometedor debido a su voltaje más alto y su estabilidad termodinámica. Este estudio teórico novedoso ha logrado el

5. ESTUDIO TEÓRICO DE INTERCALACIÓN DE LI EN $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

objetivo de tomar en cuenta condiciones más realistas de estos sistemas para su aplicación en ánodos de baterías de ión-Li, y puede ser usado como guía para futuros trabajos teóricos y experimentales.

Capítulo 6

Conclusiones Generales

En esta tesis se estudió la intercalación de Li en varios titanatos, candidatos a ser electrodos de baterías ión-Li. La intercalación fue considerada tanto en “bulk” como superficies de dichos materiales. Se tuvieron en cuenta condiciones más realistas, como el comportamiento con la temperatura y el estudio vibracional.

En el capítulo 3, se ha estudiado la intercalación de Li en dos láminas ultrafinas de $\text{TiO}_2(\text{B})$, (100) y (001). El litio fue intercalado en tres sitios, A1, A2 y C, encontrándose que los sitios C y A2 fueron los de voltaje más favorable para las superficies (100) y (001) respectivamente. Los resultados NEB indican que hay movilidad para el Li, ya que existen energías de activación de 0,64 eV y 0,26 eV para las superficies (100) y (001), respectivamente. Cabe destacar que esto se hace en los túneles más anchos del sistema.

Se realizó una comparación de los voltajes de intercalación de las láminas ultrafinas con concentraciones iguales a las del “bulk”, y se demostró que la intercalación es más favorable en las superficies, lo cual implica una mayor estabilidad de los iones de Li en las superficies.

En el capítulo 4, se ha estudiado la intercalación de Li en el “bulk” de $\text{TiO}_2(\text{B})$ en tres sitios, A1, A2 y C. El sitio C no es un sitio estable, ya que el Li se desplaza a un sitio A2. Los resultados muestran que el dopado de Li genera un efecto electrónico global en el sitio A1 más pronunciado que en el A2. En ambos casos, la interacción del Li en el sistema genera un desplazamiento de las curvas DOS, haciendo que la banda de conducción cruce el nivel de Fermi; se observa la aparición de un pequeño momento magnético. Además hay una transferencia de

6. CONCLUSIONES GENERALES

carga desde el Li al óxido.

En cuanto a los espectros Raman, se puede observar un desplazamiento de las bandas Raman de los sistemas litiados con respecto al “bulk”; este último se pudo representar en concordancia con el espectro experimental. El desplazamiento es mayor para el sitio A1 en comparación con el A2, lo cual está de acuerdo con los cambios que se apreciaron en las estructuras. El estudio termodinámico muestra que el sistema A1 es el más estable, de acuerdo a lo obtenido en cuanto a la energía libre de Gibbs. De todas formas, no existe una diferencia energética relevante entre los sitios A1 y A2 en todo el rango de la temperatura.

En resumen, estos dos sistemas dopados son estables, y en particular, el sitio A2 es más favorable para la aplicación en baterías de ión de Li al tener el voltaje de intercalación más favorable.

En el capítulo 5 se han estudiado la intercalación de Li en $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ en tres sitios diferentes, A, B y C. En los tres casos se encontró estabilidad y voltajes de intercalación altos, destacando el sitio B como el de mayor voltaje. El estudio electrónico de estos sistemas muestra nuevamente, como en otros titanatos dopados con Li, una presencia de estados defectos cerca del nivel de Fermi y un pequeño momento magnético. Se puede apreciar un desplazamiento de las gráficas DOS a la banda de valencia en comparación con la DOS del “bulk”.

Por otra parte, hay un debilitamiento de los enlaces para los sistemas dopados y nuevamente la transferencia de carga va desde el átomo de Li al titanato, destacando en este caso que es hacia un segundo vecino Ti enlazado a un átomo de O cercano a un sitio de Li. El estudio fonónico demuestra la presencia de frecuencias altas de los átomos de H y O en todos los sistemas estudiados. El estudio termodinámico demuestra que el dopado con Li genera sistemas termodinámicamente más estables en comparación con el sistema “bulk” al analizar la energía de Gibbs versus la temperatura. La difusión de Li es más probable en la dirección [010], y no en la dirección [001] en donde hay átomos de H presente.

En resumen, el Li intercalado en el sitio B en $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, es el más prometedor debido a su voltaje. Este trabajo teórico novedoso ha logrado el objetivo de tomar en cuenta condiciones más realistas de estos sistemas para su aplicación en ánodos de baterías de ión-Li, y puede ser usado como guía para futuros trabajos teóricos y experimentales.

6. CONCLUSIONES GENERALES

Como conclusiones generales se destaca la concordancia de los cálculos obtenidos con otros a nivel DFT y la capacidad predictiva de los mismos. De acuerdo a los resultados obtenidos, la intercalación de Li es favorable en los titanatos estudiados, $\text{TiO}_2(\text{B})$ y $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, con más de un sitio estable. En todos los casos dopados hay un corrimiento de las DOS acorde con el comportamiento de estos materiales. La transferencia de carga es siempre desde el Li hacia el titanato. Los estudios termodinámicos indican una mayor estabilidad de los sistemas dopados en comparación con el “bulk”; dándose una descripción de las propiedades termodinámicas en el caso de que no hubiera en la literatura. En cuanto a la difusión del Li, éste prefiere migrar utilizando los canales más anchos y en $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sólo en la dirección [010].

En esta tesis se han implementado modelos y estudios realistas para poder dar una descripción apropiada de los materiales en el contexto de su aplicación en baterías de ión Li. Estos estudios pueden ser usados como guía para futuros trabajos teóricos y experimentales.

Esperamos en un futuro cercano seguir utilizando técnicas DFT con estudios de propiedades termodinámicas y de intercalación de Li en superficies del $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y otros titanatos, para calcular problemas aún no resueltos y aplicar nuestra metodología de cálculo en cooperación con grupos experimentales de Argentina y el mundo.

Bibliografía

- [1] B. Fornillo, J. Zicari, A. M. Slipak, F. Puente, & M. Argento. *Geopolítica del Litio. Industria, Ciencia y Energía en Argentina*. El Colectivo, Buenos Aires (2015). [1](#), [4](#)
- [2] K. Richardson, W. Steffen, H. J. Schellnhuber, J. Alcamo, T. Barker, D. M. Kammen, R. Leemans, D. Liverman, M. Munasinghe, B. Osman-Elasha, N. Stern, & O. Waever. *Synthesis Report: Climate Change: Global Risks, Challenges and Decisions*. University of Copenhagen, Copenhagen (2009). [1](#)
- [3] B. Fornillo, M. Gamba, M. Kazimierski, F. Puente, G. Romeo, E. Santos, A. Slipak, S. Urrutia, & J. Zicari. *Litio en Sudamérica: geopolítica, energía y territorios*. El Colectivo, Buenos Aires (2019). [1](#)
- [4] G. Armstrong, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, P. Reale, & B. Scrosati. *TiO₂(B) nanowires as an improved anode material for lithium-ion batteries containing LiFePO₄ or LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathodes and a polymer electrolyte*. *Advanced Materials*, vol. 18(19):2597–2600 (2006). [1](#), [19](#), [20](#)
- [5] G. N. Zhu, Y. G. Wang, & Y. Y. Xia. *Ti-based compounds as anode materials for Li-ion batteries*. *Energy and Environmental Science*, vol. 5(5):6652–6667 (2012). [2](#)
- [6] E. German, R. Faccio, & Á. W. Mombrú. *Theoretical study of new potential semiconductor surfaces performance for dye sensitized solar cell usage: TiO₂-B (001), (100) and H₂Ti₃O₇ (100)*. *Applied Surface Science*, vol. 426:1182–1189 (2017). [2](#), [24](#), [68](#)

- [7] R. Korthauer. *Lithium-ion batteries: Basics and applications*. Springer, Berlin (2018). 2
- [8] www.nobelprize.org. 2
- [9] <http://www.bp.com/>. 3
- [10] [http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484 %282013 %29.pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484%282013%29.pdf). 3
- [11] <https://www.forbesargentina.com/innovacion/el-litio-volvio-ser-mejor-commodity-mundo-oportunidades-argentina-n28076>. 4
- [12] P. M. S. Monk. *Physical Chemistry: Understanding our Chemical World*. John Wiley & Sons, Chichester (2008). 6
- [13] R. I. Masel. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. John Wiley & Sons, New York (1996). 7
- [14] M. C. Desjonquieres. *Concepts in surface Physics*. Springer, Berlin (1996). 7
- [15] A. D. McNaught & A. Wilkinson. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). 9
- [16] E. M. Gavilán Arriazu. *Simulación de la intercalación de Litio en materiales carbonosos a partir de modelos atomísticos. Aplicación a sistemas experimentales*. Universidad Nacional de Córdoba (2019). 9
- [17] Y. Fukai. *The Metal-Hydrogen System Basic: Bulk Properties*. Springer, Berlin (2005). 9, 10
- [18] A. Zangwill. *Physics at Surfaces*. Cambridge, New York (1988). 11, 12
- [19] K. W. Kolasinski. *Surface Science - Foundation of Catalysis and Nanoscience*. John Wiley & Sons, Chichester (2002). 11, 13
- [20] N. Ashcroft & D. Mermin. *Solid State Physics*. Thomson Learning, Orlando (1976). 12

- [21] P. Bechthold. *Estudio teórico de catalizadores intermetálicos PdGa y de la aleación FeAl*. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca (2013). [17](#)
- [22] E. Wimmer. *The growing importance of computations in materials science. Current capabilities and perspectives*. vol. 23(2):325–345 (2005). [18](#)
- [23] U. von Barth & L. Hedin. *A local exchange correlation potential for the spin polarized case: I*. J. Phys. C, vol. 5 (1972). [18](#)
- [24] Y. Wang & J. P. Perdew. *Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling*. Physical Review B, vol. 44(24):13298–13307 (1991).
- [25] J. P. Perdew & Y. Wang. *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical Review B, vol. 45:13244–13249 (1992). [18](#), [40](#), [41](#)
- [26] X. Chen & S. S. Mao. *Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications*. Chemical Reviews, vol. 107(7):2891–2959 (2007). [19](#), [20](#)
- [27] D. V. Bavykin & F. C. Walsh. *Titanate and Titania Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications*. Royal Society of Chemistry, Cambridge (2010). [19](#)
- [28] X. L. Sui, Z. B. Wang, C. Z. Li, J. J. Zhang, L. Zhao, & D. M. Gu. *Effect of pH value on H₂Ti₂O₅/TiO₂ composite nanotubes as Pt catalyst support for methanol oxidation*. Journal of Power Sources, vol. 272:196–202 (2014). [19](#)
- [29] Y. Dong, C. Xiong, Y. Zhang, S. Xing, & H. Jiang. *Lithium-titanate-nanotube-supported WO₃ for enhancing transmittance contrast in electrochromics*. Nanotechnology, vol. 27(10):0 (2016). [19](#)
- [30] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, R. García, & P. G. Bruce. *Lithium-ion intercalation into TiO₂-B nanowires*. Advanced Materials, vol. 17(7):862–865 (2005). [19](#), [20](#)

- [31] H. Zhang & J. F. Banfield. *Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO₂*. Chemical Reviews, vol. 114(19):9613–9644 (2014). [19](#)
- [32] R. Marchand, L. Brohan, & M. Tournoux. *TiO₂ (B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇*. Mater. Res. Bull., vol. 15:1129–1133 (1980). [20](#)
- [33] J. F. Banfield, D. R. Veblen, & D. J. Smith. *The identification of naturally occurring TiO₂ (B) by structure determination using high-resolution electron microscopy, image simulation, and distance-least-squares refinement*. Am. Mineral., vol. 76(3-4):343–353 (1991). [20](#)
- [34] J. F. Banfield & D. R. Veblen. *Conversion of perovskite to anatase and TiO₂(B): a TEM study and the use of fundamental building blocks for understanding relationships among the TiO₂ minerals*. Am. Mineral., vol. 77:545–557 (1992).
- [35] J. F. Banfield, B. L. Bischoff, & M. A. Anderson. *TiO₂ accessory minerals: coarsening, and transformation kinetics in pure and doped synthetic nanocrystalline materials*. Chem. Geol., vol. 110:211–231 (1993). [20](#)
- [36] C. C. Tsai, Y. Y. Chu, & H. Teng. *A simple electrophoretic deposition method to prepare TiO₂-B nanoribbon thin films for dye-sensitized solar cells*. Thin Solid Films, vol. 519(2):662–665 (2010). [20](#)
- [37] L. Qi, Y. Liu, & C. Li. *Controlled synthesis of TiO₂-B nanowires and nanoparticles for dye-sensitized solar cells*. Applied Surface Science, vol. 257(5):1660–1665 (2010). [20](#)
- [38] L. Fernández-Werner, E. A. González, R. Faccio, & Á. W. Mombrú. *TiO₂(B) and Anatase Angstrom-Scale Wires: A Theoretical Study*. Journal of Physical Chemistry C, vol. 122(6):3363–3370 (2018). [20](#), [21](#), [68](#)
- [39] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, & K. Niihara. *Formation of titanium oxide nanotube*. Langmuir, vol. 14(12):3160–3163 (1998). [20](#)

- [40] T. P. Feist & P. K. Davies. *The soft chemical synthesis of $TiO_2(B)$ from layered titanates*. Journal of Solid State Chemistry, vol. 101(2):275–295 (1992). [20](#), [21](#), [25](#)
- [41] T. P. Feist, S. J. Mocarski, P. K. Davies, A. J. Jacobson, & J. T. Lewandowski. *Formation of $TiO_2(B)$ by proton exchange and thermolysis of several alkali metal titanate structures*. Solid State Ionics, vol. 28-30:1338–1343 (1988). [20](#)
- [42] M. Ben Yahia, F. Lemoigno, T. Beuvier, J. S. Filhol, M. Richard-Plouet, L. Brohan, & M. L. Doublet. *Updated references for the structural, electronic, and vibrational properties of $TiO_2(B)$ bulk using first-principles density functional theory calculations*. Journal of Chemical Physics, vol. 130(20) (2009). [20](#), [67](#), [73](#), [85](#), [87](#), [101](#), [105](#), [106](#), [112](#)
- [43] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, & P. G. Bruce. *TiO_2-B nanowires*. Angewandte Chemie - International Edition, vol. 43(17):2286–2288 (2004). [20](#), [74](#), [87](#), [103](#)
- [44] B. J. Morgan & P. A. Madden. *Lithium intercalation into $TiO_2(B)$: A comparison of LDA, GGA, and GGA+U density functional calculations*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 86(3):1–13 (2012). [20](#), [23](#), [68](#), [70](#), [74](#), [85](#), [90](#), [91](#), [92](#), [93](#), [123](#), [125](#), [129](#)
- [45] J. H. Richter, A. Henningsson, P. G. Karlsson, M. P. Andersson, P. Uvdal, H. Siegbahn, & A. Sandell. *Electronic structure of lithium-doped anatase TiO_2 prepared in ultrahigh vacuum*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 71(23):1–7 (2005). [21](#), [68](#)
- [46] J. Ran, H. Liu, H. Dong, P. Gao, H. Cheng, J. Xu, H. Wang, Z. Wang, Q. Fu, J. Yan, & J. Liu. *Accurate quantification of $TiO_2(B)$'s phase purity via Raman spectroscopy*. Green Energy and Environment, vol. 2 (2022). [21](#)
- [47] Y. V. Kolen'ko, K. A. Kovnir, A. I. Gavrilov, A. V. Garshev, J. Frantti, O. I. Lebedev, B. R. Churagulov, G. Van Tendeloo, & M. Yoshimura. *Hydrothermal synthesis and characterization of nanorods of various titanates and*

- titanium dioxide*. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110(9):4030–4038 (2006). [21](#)
- [48] Z. C. Guo, F. Luo, & Y. Cheng. *Phase transition and thermodynamic properties of beryllium from first-principles calculations*. *Computational Materials Science*, vol. 84:139–144 (2014). [22](#)
- [49] X. Hua, Z. Liu, M. G. Fischer, O. Borkiewicz, P. J. Chupas, K. W. Chapman, U. Steiner, P. G. Bruce, & C. P. Grey. *Lithiation Thermodynamics and Kinetics of the TiO₂ (B) Nanoparticles*. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139(38):13330–13341 (2017). [22](#)
- [50] E. German, R. Faccio, & A. W. Mombrú. *A DFT + U study on structural, electronic, vibrational and thermodynamic properties of TiO₂ polymorphs and hydrogen titanate: Tuning the hubbard ‘U-term’*. *Journal of Physics Communications*, vol. 1(5) (2017). [23](#), [24](#), [86](#), [87](#), [90](#), [101](#), [103](#), [110](#), [111](#), [112](#), [117](#), [119](#), [130](#), [131](#), [132](#)
- [51] H. Izawa, S. Kikkawa, & M. Koizumi. *Ion Exchange and Dehydration of Layered Titanates, Na₂Ti₃O₇ and K₂Ti₄O₉*. *J. Phys. Chem*, vol. 86 (1982). [23](#)
- [52] L. Fernández-Werner, F. Pignanelli, B. Montenegro, M. Romero, H. Pardo, R. Faccio, & A. W. Mombrú. *Characterization of titanate nanotubes for energy applications*. *Journal of Energy Storage*, vol. 12:66–77 (2017). [23](#), [24](#), [25](#), [121](#)
- [53] H. Zhu, X. Gao, Y. Lan, D. Song, Y. Xi, & J. Zhao. *Hydrogen titanate nanofibers covered with anatase nanocrystals: A delicate structure achieved by the wet chemistry reaction of the titanate nanofibers*. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126(27):8380–8381 (2004).
- [54] H. Zhang, G. R. Li, L. P. An, T. Y. Yan, X. P. Gao, & H. Y. Zhu. *Electrochemical lithium storage of titanate and titania nanotubes and nanorods*. *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111(16):6143–6148 (2007). [23](#)

- [55] G. N. Zhu, C. X. Wang, & Y. Y. Xia. *Structural transformation of layered hydrogen trititanate ($H_2Ti_3O_7$) to $TiO_2(B)$ and its electrochemical profile for lithium-ion intercalation*. *Journal of Power Sources*, vol. 196(5):2848–2853 (2011). [23](#), [117](#)
- [56] W. Zhou, H. Liu, R. I. Boughton, G. Du, J. Lin, J. Wang, & D. Liu. *One-dimensional single-crystalline Ti-O based nanostructures: Properties, synthesis, modifications and applications*. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20(29):5993–6008 (2010). [23](#)
- [57] G. N. Zhu, Y. G. Wang, & Y. Y. Xia. *Ti-based compounds as anode materials for Li-ion batteries*. *Energy and Environmental Science*, vol. 5(5):6652–6667 (2012). [24](#), [117](#)
- [58] M. Wei, K. Wei, M. Ichihara, & H. Zhou. *High rate performances of hydrogen titanate nanowires electrodes*. *Electrochemistry Communications*, vol. 10(8):1164–1167 (2008). [24](#), [117](#)
- [59] D. Szieberth, A. M. Ferrari, P. D’Arco, & R. Orlando. *Ab initio modeling of trititanate nanotubes*. *Nanoscale*, vol. 3(3):1113–1119 (2011). [24](#)
- [60] F. Pignanelli, L. Fernández-Werner, M. Romero, D. Mombrú, M. A. Tumulero, A. A. Pasa, E. Germán, R. Faccio, & Á. W. Mombrú. *Hydrogen titanate nanotubes for dye sensitized solar cells applications: Experimental and theoretical study*. *Materials Research Bulletin*, vol. 106:40–48 (2018). [24](#), [117](#)
- [61] S. A. Abass & N. Seriani. *Structural and Electronic Properties of $Na_2Ti_3O_7$ and $H_2Ti_3O_7$* . *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, vol. 255(8):1–6 (2018). [24](#)
- [62] M. Mori, Y. Kumagai, K. Matsunaga, & I. Tanaka. *First-principles investigation of atomic structures and stability of proton-exchanged layered sodium titanate*. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 79(14):1–6 (2009). [24](#), [117](#)

- [63] S. Zhang, Q. Chen, & L. M. Peng. *Structure and formation of $H_2Ti_3O_7$ nanotubes in an alkali environment*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 71(1) (2005). [24](#)
- [64] K. Kataoka, N. Kijima, & J. Akimoto. *Ion-exchange synthesis, crystal structure, and physical properties of hydrogen titanium oxide $H_2Ti_3O_7$* . Inorganic Chemistry, vol. 52(24):13861–13864 (2013). [24](#)
- [65] W. Elsayed, S. Abdalla, & N. Seriani. *Quasiparticle and Optical Properties of Hydrogen Titanate and Its Defective Systems: An Investigation by Density Functional Theory with Hubbard Correction, Many-Body Perturbation Theory, and Bethe–Salpeter Equation*. Physica Status Solidi (B) Basic Research, vol. 257(3):1–8 (2020). [24](#)
- [66] E. German, R. Faccio, & A. W. Mombrú. *Comparison of standard DFT and Hubbard-DFT methods in structural and electronic properties of TiO_2 polymorphs and H-titanate ultrathin sheets for DSSC application*. Applied Surface Science, vol. 428:118–123 (2018). [24](#), [69](#), [73](#), [88](#)
- [67] A. Riss, M. J. Elser, J. Bernardi, & O. Diwald. *Stability and photoelectronic properties of layered titanate nanostructures*. Journal of the American Chemical Society, vol. 131(17):6198–6206 (2009). [25](#)
- [68] M. Méndez-Galván, C. A. Celaya, O. A. Jaramillo-Quintero, J. Muñiz, G. Díaz, & H. A. Lara-García. *Tuning the band gap of M-doped titanate nanotubes ($M = Fe, Co, Ni, \text{ and } Cu$): an experimental and theoretical study*. Nanoscale Advances, vol. 3(5):1382–1391 (2021).
- [69] I. M. Iani, V. Teodoro, N. L. Marana, U. Coletto, J. R. Sambrano, A. Z. Simões, M. D. Teodoro, E. Longo, L. A. Perazolli, R. A. C. Amoresi, & M. Aparecida Zaghete. *Cation-exchange mediated synthesis of hydrogen and sodium titanates heterojunction: Theoretical and experimental insights toward photocatalytic mechanism*. Applied Surface Science, vol. 538 (2021). [25](#), [117](#)

- [70] J. Li, Z. Tang, & Z. Zhang. *Layered hydrogen titanate nanowires with novel lithium intercalation properties*. Chemistry of Materials, vol. 17(23):5848–5855 (2005). [25](#)
- [71] D. Panduwinata & J. D. Gale. *A first principles investigation of lithium intercalation in TiO₂-B*. Journal of Materials Chemistry, vol. 19(23):3931–3940 (2009). [25](#), [67](#), [74](#), [80](#), [81](#), [85](#), [91](#)
- [72] J. Juan, L. Fernández-Werner, P. V. Jasen, P. Bechthold, R. Faccio, & E. A. González. *Theoretical study of Li intercalation in TiO₂(B) surfaces*. Applied Surface Science, vol. 526(March) (2020). [25](#), [85](#), [88](#), [91](#), [92](#), [93](#), [100](#), [124](#), [129](#)
- [73] E. Schrödinger. *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*. Physical Review, vol. 28(6):1049–1070 (1926). [28](#)
- [74] I. N. Levine. *Quantum chemistry*. Prentice Hall, New Jersey (2000). [28](#)
- [75] A. Szabo & O. Neil. *Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Mineola (1996). [28](#), [31](#), [32](#)
- [76] M. Born. *Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik*. Z Physik, vol. 40(3):167–192 (1927). [29](#)
- [77] D. R. Hartree. *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field Part III Term values and intensities in series an optical spectra*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 24(03):426–437 (1928). [30](#)
- [78] D. Sholl. *Density Functional Theory A Practical Introduction*. John Wiley & Sons, Hoboken (2009). [31](#), [45](#)
- [79] E. Fermi. *Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell' atomo*. Rend. R. Acc. Naz. dei Lincei, vol. 6:602–607 (1927). [32](#)
- [80] L. H. Thomas. *The calculation of atomic fields*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 23(05):542–548 (1927). [32](#)

- [81] P. Hohenberg & W. Kohn. *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, vol. 136(3B):B864—B871 (1964). [35](#), [39](#), [69](#), [88](#), [118](#)
- [82] W. Kohn & L. J. Sham. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, vol. 140(4A):A1133–A1138 (1965). [37](#), [69](#), [88](#), [118](#)
- [83] J. P. Perdew, K. Burke, & M. Ernzerhof. *Generalized gradient approximation made simple*. Physical Review Letters, vol. 77(18):3865–3868 (1996). [40](#), [51](#), [69](#), [88](#), [118](#)
- [84] C. Lee, W. Yang, & R. G. Parr. *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Physical Review B, vol. 37:785–789 (1988). [40](#)
- [85] S. Dudarev, G. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, & A. P. Sutton. *Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 57(3):1505–1509 (1998). [41](#), [69](#), [85](#), [118](#)
- [86] V. I. Anisimov, J. Zaanen, & O. K. Andersen. *Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I*. Physical Review B, vol. 44(3):943–954 (1991). [42](#), [69](#)
- [87] I. Solovyev, H. Dederichs, & V. Anisimov. *Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of d impurities in Rb*. Physical Review B, vol. 50(23):16861 (1994).
- [88] A. I. Lichtenstein, V. Anisimov, & J. Zaanen. *Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators*. Physical Review B, vol. 52(8):5467–5471 (1995). [42](#)
- [89] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, New York, 6th ed. (1986). [43](#)
- [90] S. Froyen. *Brillouin-zone integration by Fourier quadrature: Special points for superlattice and supercell calculations*. Physical Review B, vol. 39(5):3168–3172 (1989). [48](#)

- [91] H. J. Monkhorst & J. D. Pack. *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, vol. 13(12):5188–5192 (1976). 48, 69
- [92] G. K. Madsen. *Functional form of the generalized gradient approximation for exchange: The PBE α functional*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 75(19):1–5 (2007). 51
- [93] V. Orazi. *Estudio de celdas de combustible de metanol directas (DMFC) con electrodos bimetálicos*. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca (2017). 51
- [94] S. Grimme. *Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction*. Journal of Computational Chemistry, vol. 27:1787 (2006). 51, 118
- [95] R. Hoffmann. *Solids and surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*. VCH, New York (1989). 54
- [96] W. Koch & M. C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, vol. 3. Wiley, Weinheim (2001). 55
- [97] R. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory (International Series of Monographs on Chemistry)*. Oxford University Press, New York (1994). 57, 79, 100, 129
- [98] <https://theory.cm.utexas.edu/henkelman/research/bader/> y las referencias mencionadas allí. 58
- [99] T. A. Manz & N. G. Limas. *Introducing DDEC6 atomic population analysis: Part 1. Charge partitioning theory and methodology*. RSC Advances, vol. 6(53):47771–47801 (2016). 59, 61, 88, 119
- [100] W. L. Cao, C. Gatti, P. J. MacDougall, & R. F. W. R. F. W. Bader. *On the presence of non-nuclear attractors in the charge distributions of Li and Na clusters*. Chemical Physics Letters, vol. 1(5):380–385 (1987). 59
- [101] T. J. Giese & D. M. York. *Contracted auxiliary Gaussian basis integral and derivative evaluation*. Journal of Chemical Physics, vol. 128(6) (2008).

- [102] R. J. Wheatley. *Gaussian multipole functions for describing molecular charge distributions*. *Molecular Physics*, vol. 79(3):597–610 (1993).
- [103] S. Cardamone, T. J. Hughes, & P. L. Popelier. *Multipolar electrostatics*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16(22):10367–10387 (2014).
- [104] A. J. Stone. *Distributed multipole analysis: Stability for large basis sets*. *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 1:1128–1132 (2005).
- [105] D. M. Elking, G. A. Cisneros, J. P. Piquemal, T. A. Darden, & L. G. Pedersen. *Gaussian multipole model (GMM)*. *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 6(1):190–202 (2010).
- [106] L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond. Iv. the Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms*. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 54(9):3570–3582 (1932).
- [107] D. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition (Internet Version 2009)*. CRC Press, Boca Raton (2009). [59](#)
- [108] B. Yang & T. A. Manz. *Computationally designed tandem direct selective oxidation using molecular oxygen as oxidant without coreductant*. *RSC Advances*, vol. 6:88189–88215 (2016). [61](#)
- [109] N. G. Limas & T. A. Manz. *Introducing DDEC6 atomic population analysis: Part 2. Computed results for a wide range of periodic and nonperiodic materials*. *RSC Advances*, vol. 6(51):45727–45747 (2016). [61](#), [88](#), [119](#)
- [110] H. Eyring. *The activated complex in chemical reactions*. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 3(2):63–71 (1935). [62](#)
- [111] E. Wigner. *The transition state method*. *Trans Faraday Soc*, vol. 34:29–41 (1938).
- [112] J. C. Keck. *Variational theory of reaction rates*. *Adv. Chem.* (1967).
- [113] P. Pechukas. *Dynamics of molecular collisions*. W. H. Mill, New York (1976).

- [114] M. G. Sandoval. *Estudio teórico de la reactividad de catalizadores PdGa intermetálicos y nanopartículas Au@Pd*. Universidad Nacional del Sur (2017). [62](#)
- [115] A. F. Voter & J. D. Doll. *Transition state theory description of surface self-diffusion: Comparison with classical trajectory results*. The Journal of Chemical Physics, vol. 80(11):5832–5838 (1984). [62](#)
- [116] A. F. Voter & J. D. Doll. *Dynamical corrections to transition state theory for multistate systems: Surface self-diffusion in the rare-event regime*. The Journal of Chemical Physics, vol. 82(1):80–92 (1985). [62](#)
- [117] B. P. Uberuaga, M. Leskovar, A. P. Smith, H. Jónsson, & M. Olmstead. *Diffusion of ge below the Si(100) surface: Theory and experiment*. Physical Review Letters, vol. 84(11):2441–2444 (2000). [62](#)
- [118] W. Windl, M. M. Bunea, R. Stumpf, S. T. Dunham, & M. P. Masquelier. *First-principles study of boron diffusion in silicon*. Physical Review Letters, vol. 83(21):4345–4348 (1999).
- [119] C. Tracy & C. Liu. *Retardation of o diffusion through polycrystalline pt by be doping*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 59(24):16047–16052 (1999).
- [120] T. C. Shen, J. A. Steckel, & K. D. Jordan. *Electron-stimulated bond rearrangements on the H/Si(100)-3×1 surface*. Surface Science, vol. 446(3):211–218 (2000). [62](#)
- [121] G. Henkelman & H. Jónsson. *Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points*. Journal of Chemical Physics, vol. 113(22):9978–9985 (2000). [63](#), [68](#), [79](#), [118](#), [137](#)
- [122] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, & H. Jónsson. *Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths*. Journal of Chemical Physics, vol. 113(22):9901–9904 (2000). [63](#), [68](#), [79](#), [118](#), [137](#)

- [123] S. Baroni, P. Gianozzi, & A. Testa. *Green's-Function Approach to Linear Response in Solids*. Physical Review Letters, vol. 58(18):1861–1864 (1987). [64](#)
- [124] X. Gonze. *Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order*. Physical Review A, vol. 52(2):1086–1095 (1995).
- [125] X. Gonze. *DFPT: Adiabatic density-functional*. Physical Review A, vol. 52(2):1096 (1995). [89](#)
- [126] S. Baroni, P. Gianozzi, & A. Testa. *Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory*. Reviews of Modern Physics, vol. 73:515–562 (2001). [64](#), [89](#)
- [127] D. Alfè. *PHON: A program to calculate phonons using the small displacement method*. Computer Physics Communications, vol. 180(12):2622–2633 (2009). [64](#), [119](#)
- [128] G. Kresse, J. Furthmuller, & J. . Er. *Ab initio Force Constant Approach to Phonon Dispersion Relations of Diamond and Graphite*. Tech. Rep. 9 (1995). [64](#), [119](#)
- [129] A. Togo & I. Tanaka. *First principles phonon calculations in materials science*. Scripta Materialia, vol. 108:1–5 (2015). [64](#), [65](#), [89](#), [119](#)
- [130] S. Li & C. Persson. *Thermal Properties and Phonon Dispersion of Bi₂Te₃ and CsBi₄Te₆ from First-Principles Calculations*. Journal of Applied Mathematics and Physics, vol. 03(12):1563–1570 (2015). [65](#)
- [131] A. Vittadini, F. Sedona, S. Agnoli, L. Artiglia, M. Casarin, G. A. Rizzi, M. Sambì, & G. Granozzi. *Stability of TiO₂ polymorphs: Exploring the extreme frontier of the nanoscale*. ChemPhysChem, vol. 11(7):1550–1557 (2010). [67](#), [85](#)
- [132] W. Liu, J. G. Wang, W. Li, X. Guo, L. Lu, X. Lu, X. Feng, C. Liu, & Z. Yang. *A shortcut for evaluating activities of TiO₂ facets: Water dissociative chemisorption on TiO₂-B (100) and (001)*. Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 12(31):8721–8727 (2010). [67](#)

- [133] C. Arrouvel, S. C. Parker, & M. Saiful Islam. *Lithium insertion and transport in the TiO₂-B anode material: A computational study*. Chemistry of Materials, vol. 21(20):4778–4783 (2009). [67](#), [69](#), [74](#), [80](#), [81](#), [82](#), [85](#), [88](#), [92](#)
- [134] A. S. Dalton, A. A. Belak, & A. Van Der Ven. *Thermodynamics of lithium in TiO₂(B) from first principles*. Chemistry of Materials, vol. 24(9):1568–1574 (2012). [68](#), [85](#), [86](#)
- [135] E. German, R. Faccio, & A. W. Mombrú. *Comparison of standard DFT and Hubbard-DFT methods in structural and electronic properties of TiO₂ polymorphs and H-titanate ultrathin sheets for DSSC application*. Applied Surface Science, vol. 428:118–123 (2018). [68](#)
- [136] A. Vittadini, M. Casarin, & A. Selloni. *Structure and Stability of TiO₂-B Surfaces: A Density Functional Study*. Journal of Physical Chemistry C, vol. 113(44):18973–18977 (2009). [68](#), [73](#)
- [137] G. Kresse & D. Joubert. *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 59(3):1758–1775 (1999). [69](#), [88](#), [118](#)
- [138] G. Kresse & J. Furthmüller. *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. Computational Materials Science, vol. 6(1):15–50 (1996). [69](#), [88](#), [118](#)
- [139] G. Kresse & J. Furthmüller. *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Physical review B, vol. 54(16):11169–11186 (1996). [69](#), [88](#)
- [140] P. E. Blöchl. *Projector augmented-wave method*. Physical Review B, vol. 50(24):17953–17979 (1994). [69](#), [88](#), [118](#)
- [141] M. V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, & J. Sauer. *Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges*. Surface Science Reports, vol. 62(6):219–270 (2007). [69](#)

- [142] G. Pacchioni. *Modeling doped and defective oxides in catalysis with density functional theory methods: Room for improvements*. Journal of Chemical Physics, vol. 128(18) (2008). 69
- [143] Z.-X. Shen, R. S. List, D. S. Dessau, B. O. Wells, O. Jepsen, A. J. Arko, R. Bartlett, C. K. Shih, F. Parmigiani, J. C. Haung, & P. A. P. Lindberg. *Electronic structure of NiO: Correlation and band effects*. Physical Review B, vol. 44(8):3604–3626 (1991). 69
- [144] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, & G. A. Sawatzky. *Density-functional theory and NiO photoemission spectra*. Physical Review B, vol. 48(23):16929–16934 (1993).
- [145] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, Z. Szotek, W. M. Temmerman, & A. P. Sutton. *Electronic structure and elastic properties of strongly correlated metal oxides from first principles: LSDA + U, SIC-LSDA and EELS study of UO₂ and NiO*. Physica Status Solidi (A) Applied Research, vol. 166(1):429–443 (1998). 69, 118
- [146] L. Fernández-Werner, R. Faccio, A. Juan, H. Pardo, B. Montenegro, & Á. W. Mombrú. *Ultrathin (0 0 1) and (1 0 0) TiO₂ (B) sheets: Surface reactivity and structural properties*. Applied Surface Science, vol. 290(001):180–187 (2014). 71, 73, 76
- [147] L. Brohan & R. Marchand. *Propriétés physiques des bronzes MxTiO₂ (B)*. Solid State Ionics, vol. 9-10:419–424 (1983). 72, 92
- [148] M. Fehse, M. Ben Yahia, L. Monconduit, F. Lemoigno, M. L. Doublet, F. Fischer, C. Tessier, & L. Stievano. *New insights on the reversible lithiation mechanism of TiO₂(B) by operando X-ray absorption spectroscopy and X-ray diffraction assisted by first-principles calculations*. Journal of Physical Chemistry C, vol. 118(47):27210–27218 (2014). 73, 74
- [149] A. Vittadini, M. Casarin, & A. Selloni. *Structure and Stability of TiO₂-B Surfaces: A Density Functional Study*. Journal of Physical Chemistry C, vol. 113(44):18973–18977 (2009). 73

- [150] J. A. Dawson & J. Robertson. *Improved Calculation of Li and Na Intercalation Properties in Anatase, Rutile, and TiO₂(B)*. *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120(40):22910–22917 (2016). [74](#), [92](#), [93](#), [125](#)
- [151] Q. Zhang & P. Kaghazchi. *Strong Li-content dependence of Li diffusivity in TiO₂-B*. *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120(39):22163–22168 (2016). [80](#), [81](#), [82](#), [92](#)
- [152] T. Feng, L. Li, Q. Shi, X. Che, X. Xu, & G. Li. *Heat capacity and thermodynamic functions of TiO₂(B) nanowires*. *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 119:127–134 (2018). [86](#), [87](#), [103](#), [105](#), [109](#), [110](#), [132](#)
- [153] M. Kobayashi, V. V. Petrykin, M. Kakihana, K. Tomita, & M. Yoshimura. *One-step synthesis of TiO₂(B) nanoparticles from a water-soluble titanium complex*. *Chemistry of Materials*, vol. 19(22):5373–5376 (2007). [87](#), [103](#)
- [154] T. A. Manz. *Introducing DDEC6 atomic population analysis: Part 3. Comprehensive method to compute bond orders*. *RSC Advances*, vol. 7(72):45552–45581 (2017). [88](#), [119](#)
- [155] T. A. Manz & N. G. Limas. *Chargemol Program for Performing DDEC6 Analysis, Version 3.4.4, 2016*. *ddec.sourceforge.net*. [88](#), [119](#)
- [156] A. R. Armstrong, C. Arrouvel, V. Gentili, S. C. Parker, M. S. Islam, & P. G. Bruce. *Lithium coordination sites in Li_xTiO₂(B): A structural and computational study*. *Chemistry of Materials*, vol. 22(23):6426–6432 (2010). [92](#)
- [157] X. Yan, Y. Zhang, K. Zhu, Y. Gao, D. Zhang, G. Chen, C. Wang, & Y. Wei. *Enhanced electrochemical properties of TiO₂(B) nanoribbons using the styrene butadiene rubber and sodium carboxyl methyl cellulose water binder*. *Journal of Power Sources*, vol. 246:95–102 (2014). [103](#), [105](#)
- [158] J. R. Jokisaari, D. Bayerl, K. Zhang, L. Xie, Y. Nie, D. G. Schlom, E. Kioupakis, G. W. Graham, & X. Pan. *Polarization-Dependent Raman Spectroscopy of Epitaxial TiO₂(B) Thin Films*. *Chemistry of Materials*, vol. 27(23):7896–7902 (2015). [105](#), [106](#)

- [159] J. S. Evans. *Negative thermal expansion materials*. Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions, (19):3317–3326 (1999). [113](#)
- [160] W. Miller, C. W. Smith, D. S. MacKenzie, & K. E. Evans. *Negative thermal expansion: A review*. Journal of Materials Science, vol. 44(20):5441–5451 (2009). [113](#)
- [161] G. K. P. Dathar, D. Sheppard, K. J. Stevenson, & G. Henkelman. *Calculations of Li-ion diffusion in olivine phosphates*. Chemistry of Materials, vol. 23(17):4032–4037 (2011). [118](#)
- [162] M. E. Arroyo-De Dompablo. *Understanding sodium versus lithium intercalation potentials of electrode materials for alkali-ion batteries*. Functional Materials Letters, vol. 07(06):1440003 (2014). [123](#)
- [163] J. Juan, L. Fernández-Werner, P. Bechthold, M. Jiménez, P. Jasen, R. Facio, & E. Gonzalez. *Thermodynamic functions and vibrational properties of Li intercalation in TiO₂(B)*. Applied Surface Science, vol. 566:150679 (2021). [129](#), [135](#)
- [164] M. Holzinger, A. Benisek, W. Schnelle, E. Gmelin, J. Maier, & W. Sitte. *Thermodynamic properties of Na₂Ti₆O₁₃ and Na₂Ti₃O₇: Electrochemical and calorimetric determination*. Journal of Chemical Thermodynamics, vol. 35(9):1469–1487 (2003). [132](#), [133](#)
- [165] H. Zhang & H. Wu. *DFT studies on the thermodynamic properties of Na₂Ti₃O₇ under high temperature and high pressure*. Physica Status Solidi (B) Basic Research, vol. 245(1):37–43 (2008). [134](#), [135](#), [136](#)
- [166] Y. A. Zulueta, P. Geerlings, F. Tielens, & M. T. Nguyen. *Lithium- and sodium-ion transport properties of Li₂Ti₆O₁₃, Na₂Ti₆O₁₃ and Li₂Sn₆O₁₃*. Journal of Solid State Chemistry, vol. 279:120930 (2019). [138](#)
- [167] N. Kuganathan, S. Ganeshalingam, & A. Chroneos. *Defects, Diffusion, and Dopants in Li₂Ti₆O₁₃: Atomistic Simulation Study*. Materials, vol. 12 (2019). [139](#)

Publicaciones Realizadas

A continuación, se listan las publicaciones de los estudios realizados directamente relacionados con la tesis:

- 1 ***“Theoretical study of Li intercalacion in $TiO_2(B)$ surfaces”***
J. Juan, L. Fernández-Werner, P. V. Jasen, P. Bechthold, R. Faccio & E. A. González.
Applied Surface Science, vol. 526 146460 (2020)
- 2 ***“Thermodynamic functions and vibrational properties of Li intercalation in $TiO_2(B)$ ”***
J. Juan, L. Fernández-Werner, P. Bechthold, M. J. Jiménez, P. V. Jasen, R. Faccio & E. A. González.
Applied Surface Science, vol. 566 150679 (2021)
- 3 ***“Li intercalation and thermodynamic properties in bulk $H_2Ti_3O_7$: A theoretical study”***
J. Juan, L. Fernández-Werner, P. Bechthold, P. V. Jasen, R. Faccio & E. A. González.
Computational Materials Science (en evaluación)

Otras publicaciones realizadas en el marco de las investigaciones llevadas a cabo con la beca doctoral:

- 1 ***“DFT study of Ni segregation at the B2-NiTi(110)/rutile- $TiO_2(110)$ interface”***

6. PUBLICACIONES REALIZADAS

J. Juan, M. Sandoval, P. Bechthold, A. Hernández-Laguna, C. I. Sainz-Díaz, E. A. González, M. Jenko & P. V. Jasen
Applied Surface Science, vol. 489 287-296 (2019)

2 “N-Doped Graphene-Rich Aerogels Decorated with Nickel and Cobalt Nanoparticles: Effect on Hydrogen Storage Properties of Nanoconfined $LiBH_4$ ”

A. Gasnier, G. Amica, J. Juan, H. Troiani & F. C. Gennari
The Journal of Physical Chemistry C, vol. 124 115-125 (2020)

3 “Charged Lithium adsorption on pristine and defective silicene: A theoretical study”

J. Juan, L. Fernández-Werner, P. Bechthold, J. Villarreal, F. Gaztañaga, P. V. Jasen, R. Faccio & E. A. González
Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 34 245001 (2022)

4 “Effective hopping between magnetic impurities in silicene”

J. Villarreal, J. Juan, P. V. Jasen & J. S. Ardenghi
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 562 169726 (2022)

5 “Arsenic Adsorption on Nanoscale Zerovalent Iron Immobilized on Reduced Graphene Oxide ($nZVI/rGO$): Experimental and Theoretical Approaches”

C. V. de Lima, J. Juan, R. Faccio, E. A. González, C. Pistonesi, M. F. Pistonesi & J. S. Rebouças
Journal of Physical Chemistry C, vol. 126 19916-19925 (2022)

Presentaciones a Congresos Internacionales derivadas de las investigaciones realizadas:

6. PUBLICACIONES REALIZADAS

1 ***“Estudio teórico de inserción de Li en superficies ultrafinas de $TiO_2(B)$ ”***

J. Juan, L. Fernández-Werner, P. Bechthold, E. A. González & R. Faccio
VIII Reunión Nacional de Sólidos y Primer Encuentro Bi-Nacional de Sólidos

Montevideo, Uruguay, 20 al 22 de noviembre de 2019

2 ***“Estudio DFT de la Adsorción de metales alcalinos en SWCNT (8,0)”***

C. R. Luna, F. Gaztañaga, M. Patrignani, J. Juan, M. Sandoval, R. Ambrusi, E. A. González & P. V. Jasen

VIII Reunión Nacional de Sólidos y Primer Encuentro Bi-Nacional de Sólidos

Montevideo, Uruguay, 20 al 22 de noviembre de 2019

3 ***“Theoretical study of $TiO_2(B)$ and its interaction with Li as a prospective electrode for batteries”***

J. Juan, L. Fernández-Werner, P. V. Jasen, P. Bechthold, R. Faccio & E. A. González

2020 Express Conference on the Physics of Materials and its application in Energy and Environment (e-CPM2020)

Santiago de Chile, Chile, 17 a 19 de agosto de 2020

4 ***“Charged Lithium adsorption and diffusion on pristine and defective silicene as electrode material candidate: A DFT study”***

J. Juan, P. Bechthold, F. Escudero, F. Gaztañaga, P. V. Jasen, R. Faccio & E. A. González

7th International Workshop on Lithium, Industrial Minerals and Energy (IWLIME)

Antofagasta, Chile, 9 al 11 de noviembre de 2020

6. PUBLICACIONES REALIZADAS

5 ***“Studies of arsenic adsoption onto nZVI/rGO: experimental and theoretical approaches for surface phenomena”***

C. V. de Lima, J. Juan, R. Faccio, E. A. González, C. Pistonesi, M. F. Pistonesi & J. S. Rebouças

34° Congreso Latinoamericano de Química

Cartagena de Indias, Colombia, 11 al 15 de octubre de 2021

Presentaciones a Congresos Nacionales derivadas de las investigaciones realizadas:

1 ***“Estudio Teórico del Efecto de las Vacancias de Oxígeno en la Migración de Ni en la Interface Óxido/NiTi”***

J. Juan, F. Gaztañaga, M. Sandoval, P. Bechthold, V. Orazi, E. A. González, A. Juan & P. V. Jasen

VIII Encuentro de Química y Física de las Superficies

San Luis, Argentina, 24 al 26 de octubre de 2018

2 ***“Estudio DFT de funciones termodinámicas y propiedades vibracionales de intercalación de Li en “bulk” de TiO₂(B)”***

J. Juan, L. Fernández-Werner, P. Bechthold, M. J. Jiménez, P. V. Jasen, R. Faccio & E. A. González

1er Encuentro Nacional sobre Litio

Buenos Aires, Argentina, 1 al 3 de diciembre de 2021

3 ***“Estudio DFT de adsorción de Litio cargado sobre siliceno pristino y con defectos”***

J. Juan, P. Bechthold, M. J. Jiménez, F. Gaztañaga, G. P. Brizuela, P. V. Jasen, R. Faccio & E. A. González

XXII Congreso Argentino de Catálisis

Buenos Aires, Argentina, 16 al 18 de marzo de 2022

6. PUBLICACIONES REALIZADAS

4 *“Estudio teórico-experimental de la adsorción de Arsénico de aguas naturales sobre una superficie de oro dopada con nZ-VI/rGO”*

J. Gutiérrez, Y. Robein, J. Juan, L. Gobbi, L. Fernández-Werner, P. Bechtold, R. Faccio, E. A. González, G. Brizuela, M. S. Di Nezio, R. Santos & M. Pistonesi

XXI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados
Río Cuarto, Argentina, 9 al 11 de agosto de 2022

5 *“Drag de Coulomb entre tres capas de grafeno: teoría y aplicaciones”*

F. Escudero, F. Arreyes, J. Juan, J. S. Ardenghi

107^a Reunión de la Asociación Física Argentina

San Carlos de Bariloche, Argentina, 27 al 30 de septiembre de 2022