



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

MODELADO COMPUTACIONAL DE LA
ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE TiO_2 EN FASE
ANATASA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUIMICO

P R E S E N T A

JANATAN RODRÍGUEZ PINEDA



CDMX

2021



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez

VOCAL: Fernando Cortés Guzmán

SECRETARIO: Ana Elizabeth Torres Hernández

1er. SUPLENTE: Angélica Estrella Ramos Peña

2° SUPLENTE: Ana María Martínez Vázquez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

ASESORA DEL TEMA:

Dra. Ana Elizabeth Torres Hernández

SUSTENTANTE:

Janatan Rodríguez Pineda

Resumen

Recientemente se han sintetizado catalizadores en fase heterogénea conformados por nanopartículas (NPs) metálicas soportadas sobre óxidos reducibles para reacciones de oxidación catalítica con aplicación en procesos de remediación ambiental. Dichos catalizadores se han preparado por el método de depósito-precipitación con urea empleando como soporte TiO_2 Degussa P25 (25% rutilo, 75% anatasa) un material que contiene mayoritariamente TiO_2 en la fase anatasa.

Una de las funciones del soporte es inmovilizar a la nanopartícula para estabilizarla y facilitar su separación del medio de reacción para recuperarla. El TiO_2 es un material semiconductor con un band gap (para la fase anatasa) de 3.2 eV.; se utiliza comúnmente como soporte de catalizadores en fase heterogénea debido a su gran área específica, su estabilidad química bajo las condiciones de reacción (oxidación catalítica) y a su fuerte interacción con las NPs metálicas. La interacción de la NP y el soporte influyen en la actividad catalítica y selectividad del sistema. Para el modelado teórico de los sistemas basados en óxidos reducibles es importante utilizar un método que sea capaz de describir adecuadamente su estructura electrónica.

El uso de funcionales de la densidad dentro de las aproximaciones de la densidad local (LDA) y del gradiente generalizado (GGA) aplicado a materiales que contienen átomos de transición con electrones en la banda 3d con alta correlación electrónica como el dióxido de titanio reducido no es adecuado, debido a que el error de auto-interacción presente en estos funcionales induce una deslocalización electrónica, de manera que falla en la descripción de estados electrónicos localizados para sistemas con defectos .

Como alternativa, se ha utilizado el método DFT + U que sin incrementar significativamente el tiempo de cómputo permite describir correctamente propiedades del TiO_2 como su band gap. Este método combina el método estándar de DFT con un tratamiento explícito y aproximado de la correlación electrónica de un sitio denominada corrección de Hubbard (U).

La elección del valor de este parámetro U puede ser determinado entre otras formas, haciendo un ajuste de U de manera que reproduzca el valor experimental de alguna propiedad como: el bandgap, parámetros de red, potenciales rédox o entalpías de reacción.

Se realizó el estudio teórico, utilizando el método DFT + U, de la estructura y propiedades electrónicas de dióxido de titanio en fase anatasa.

En el presente proyecto se propuso ajustar el valor de la corrección de Hubbard (U) para que describa de manera adecuada la geometría de los óxidos TiO_2 y Ti_2O_3 , el bandgap y una propiedad relacionada con reactividad química como es la reacción de reducción de TiO_2 a Ti_2O_3 por el agente reductor H_2 para su aplicación en reacciones de oxidación catalítica.

El modelo computacional planteado es relevante para estudios computacionales en catálisis heterogénea ya que incorpora propiedades de reactividad química para el ajuste de los parámetros de cálculo del sistema de dióxido de titanio en fase anatasa utilizado como soporte.

Agradecimientos

Al proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-401 por los recursos de supercómputo proporcionados.

Al proyecto DGAPA-PAPIIT-IA202521 de la UNAM por la beca de titulación de licenciatura.

El presente trabajo se desarrolló en el Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la supervisión de la Dra. Ana Elizabeth Torres Hernández.

Como resultado del presente trabajo se publicó el siguiente artículo:

1. A. E. Torres, **J. Rodríguez-Pineda**, and R. Zanella, "Relevance of Dispersion and the Electronic Spin in the DFT + U Approach for the Description of Pristine and Defective TiO₂ Anatase," ACS Omega, vol. 6, no. 36, pp. 23170–23180, 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c02761.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	8
1.1 Propiedades de los óxidos TiO_2 y Ti_2O_3	8
1.2 Densidad de estados y estructura de bandas del TiO_2	12
1.3 Energía de la reacción de reducción de $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$	15
1.4 Aplicación tecnológica de TiO_2 en convertidores catalíticos	17
1.5 Estudios teóricos previos sobre el TiO_2 fase anatasa	18
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	20
2.1 Hipótesis	20
2.2 Objetivo general	20
2.3 Objetivos particulares	20
3. METODOLOGÍA	21
3.1 Optimización de las geometrías de TiO_2 y Ti_2O_3	22
3.2 Determinación de la densidad de estados (DOS) y band gap de TiO_2 y Ti_2O_3	25
3.3 Cálculo de la energía de la reacción de reducción $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$	25
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
4.1 Geometrías iniciales de TiO_2 y Ti_2O_3	26
4.1.1 Convergencia del valor de la energía de corte para la expansión de funciones de ondas planas	26
4.1.2 Convergencia de puntos K	28
4.2 Geometrías optimizadas para TiO_2 y Ti_2O_3	31
4.3 Energías calculadas para la reacción de reducción de $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$	36
4.4 Estructura electrónica calculada para los óxidos de titanio	37
5. CONCLUSIONES	41
6. BIBLIOGRAFÍA	43
7. APÉNDICE I	48

INTRODUCCIÓN

1.1 Propiedades de los óxidos TiO_2 y Ti_2O_3

El dióxido de titanio (TiO_2), es un material de gran importancia tecnológica por sus propiedades fisicoquímicas ya que es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética, principalmente en la región UV, y es un óxido muy estable químicamente.

Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales, cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales. [1]

Es uno de los óxidos metálicos más investigados en el contexto de procesos de oxidación avanzada, debido a sus propiedades fotoconductoras y fotocatalíticas, puede ser utilizado en la degradación de azocolorantes, oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV's) y para la degradación de compuestos orgánicos clorados.

La titanía (TiO_2) es un material con cualidades tan versátiles que ha sido objeto de estudio para aplicaciones como la producción de hidrógeno a partir de energía solar, en baterías basadas en litio, celdas solares, purificación de agua, como pigmento blanco, recubrimiento anticorrosivo, sensor de gases, absorbente de rayos UV en productos cosméticos y en la industria cerámica.[2]

Los polvos de dióxido de titanio han sido obtenidos utilizando diversos métodos, entre los que se destacan, la síntesis química en fase vapor, el método hidrotermal, la precipitación controlada, el método sol-gel y el método de precursor polimérico. [3]

El TiO_2 , se puede encontrar en tres tipos de polimorfos en la naturaleza, rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal) y brookita (ortorrómbica), como se describe a continuación y se muestra en la figura 1.

- Rutilo- Sistema cristalino: tetragonal (4/mmm), grupo espacial: P42/mnm-D14 4h

- Anatasa- Sistema cristalino: tetragonal (4/mmm), grupo espacial: I41/amd-D19 4h
- Brookita- Sistema cristalino: ortorrómbico (mmm), grupo espacial: Pbca-D15 2h

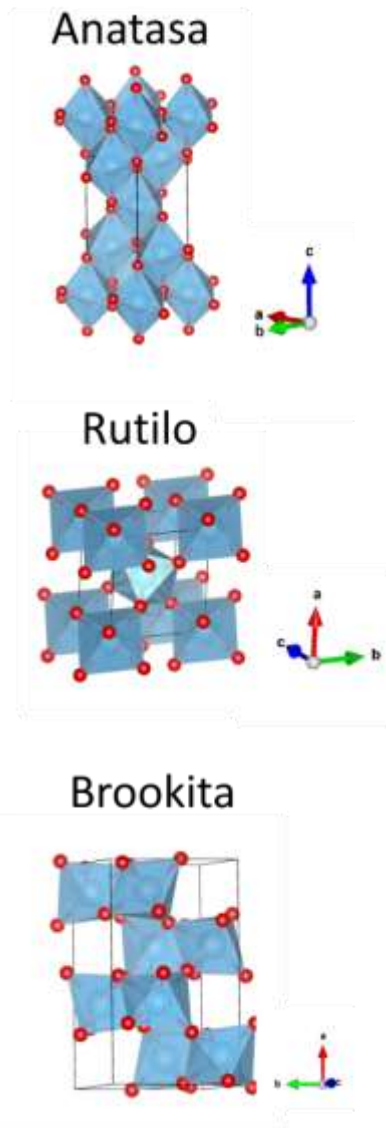


Figura 1. Estructuras de poliedros para la celda unitaria de anatasa, rutilo y brookita. (átomos de Ti dentro del poliedro en azul; átomos de O en rojo).

Para estas fases, se sabe que la anatasa es metaestable con respecto al rutilo en un amplio rango de temperatura y presión. [4]

La celda unitaria de la anatasa es aproximadamente 9% menos densa que la fase rutilo. Como puede observarse en la figura 1, en la anatasa los octaedros se unen

mediante disposiciones cis mientras que en el rutilo combinan disposiciones cis y trans. En la estructura de anatasa cada octaedro está en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una cara y cuatro compartiendo una esquina). Estas diferencias en las estructuras de la red entre el rutilo y la anatasa producen distintas densidades de masa y estructuras electrónicas para cada una de las fases del TiO_2 . [1]

La estructura cristalina de la fase anatasa de TiO_2 y sus parámetros de red se muestran en la figura 2. La celda unitaria se compone de cuatro átomos de titanio y ocho átomos de oxígeno. [5]

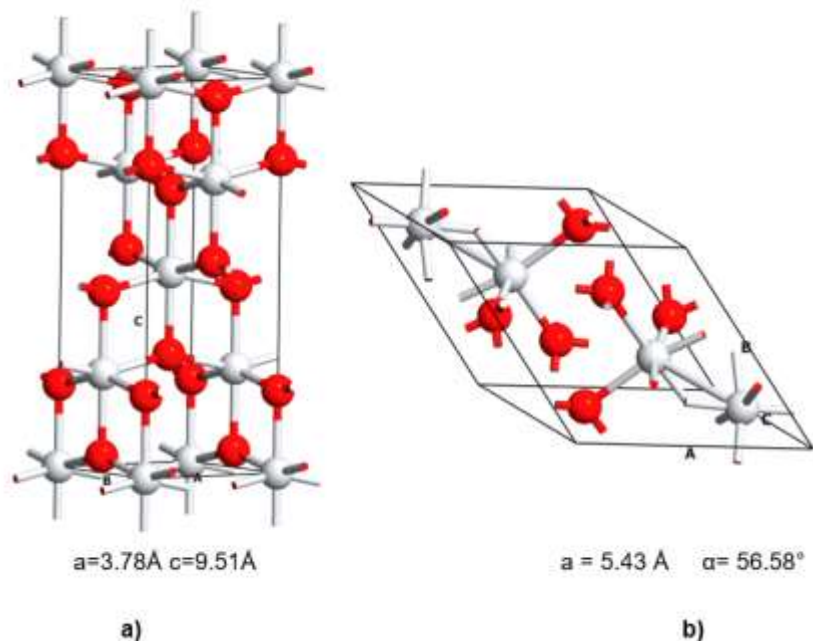


Figura 2. Celdas unitarias de la fase anatasa de a) TiO_2 y b) Ti_2O_3 (átomos de Ti en blanco y O en rojo). [5][6]

Los valores de band gap correspondientes para los materiales basados en TiO_2 son de alrededor de 3 eV en rutilo, 3.2 eV en anatasa y 3.3 eV en brookita. [7] En lo que respecta a la estructura electrónica del dióxido de titanio, el valor del band gap (banda prohibida) de la fase anatasa corresponde a una absorción de radiación en la región UV del espectro.

El dióxido de titanio es un óxido reducible que tiene la capacidad de intercambiar oxígeno de manera relativamente fácil a condiciones moderadas de reacción. Esto debido a que los estados desocupados más bajos en energía del metal en la banda de conducción tienen energías no muy altas con respecto al máximo de la banda de valencia, de manera que, cuando un oxígeno es removido forma un sitio vacante y

el exceso de electrones se redistribuye en los niveles de energía d desocupados del metal cambiando el estado de oxidación de los iones metálicos de Ti^{4+} a Ti^{3+} . Este defecto puede funcionar como un sitio activo para la adsorción y disociación de moléculas que contienen oxígeno como el CO. [8]

Recientemente se han sintetizado catalizadores en fase heterogénea, conformados por nanopartículas (NPs) metálicas, soportadas sobre óxidos reducibles para reacciones de oxidación catalítica (oxidación de CO) con aplicación en procesos de remediación ambiental. Dichos catalizadores se han preparado por el método de depósito-precipitación con urea empleando como soporte TiO_2 Degussa P25 (25% rutilo, 75% anatasa) un material que contiene mayoritariamente TiO_2 en la fase anatasa. Una de las funciones del soporte es, inmovilizar a la nanopartícula para estabilizarla y facilitar su separación del medio de reacción para recuperarla. El TiO_2 , es un material que se utiliza comúnmente como soporte de catalizadores en fase heterogénea, debido a su gran área específica, su estabilidad química bajo las condiciones de reacción (oxidación catalítica) y a su fuerte interacción con las NPs metálicas. La interacción de la NP y el soporte influyen en la actividad catalítica y selectividad del sistema.

Para este tipo de materiales empleados en catálisis heterogénea, se ha encontrado que el soporte juega un papel importante en la activación de las moléculas reactivas como CO y O_2 . Por ejemplo, se ha encontrado mediante determinaciones experimentales, que cuando la anatasa es utilizada como soporte de NPs Au-Cu es un sistema más estable y con mayor actividad catalítica, que el sistema soportado en rutilo.

Por otro lado, el óxido Ti_2O_3 tiene una celda primitiva con estructura romboédrica y simetría $R3c$, la cual contiene 10 átomos y cuyos parámetros se muestran también en la figura 2. [6] El Ti_2O_3 es un compuesto violeta oscuro que cristaliza en un sistema romboédrico-hexagonal y tiene una estructura de corindón. La celda unitaria hexagonal contiene 6 moléculas de Ti_2O_3 y la celda romboédrica contiene dos moléculas.[6]

El Ti_2O_3 contiene pares de iones Ti^{3+} en sitios octaédricos a lo largo del eje cristalográfico c. A bajas temperaturas el Ti_2O_3 es un semiconductor no magnético y presenta una transición progresiva a un estado metálico a una temperatura cercana a 450 K. Sus propiedades están determinadas por la presencia de iones Ti^{3+} con una configuración electrónica $3d^1$. [8] Experimentalmente se ha determinado que el bandgap de este óxido a temperatura ambiente es de 0.1 eV. [9]

1.2 Densidad de estados y estructura de bandas del TiO₂ fase anatasa

Algunas de las propiedades electrónicas interesantes a determinar en estructuras como los óxidos de titanio son la densidad de estados y la estructura de bandas. A partir del análisis de la estructura electrónica de los materiales en estado sólido se pueden clasificar en aislantes, conductores y semiconductores. En los sólidos cristalinos el solapamiento de un gran número de orbitales atómicos de valencia resulta en la formación de orbitales moleculares con energías muy cercanas entre sí, formando una banda casi continua. Esto se debe a que en este tipo de sistemas el número de estados ocupados por los electrones es tan grande que se puede representar como una banda continua de energía, en lugar de niveles discretos como en el caso de una molécula. De manera que una banda de energía es un continuo de estados electrónicos muy próximos entre sí (Figura 3). Cada banda de energía está ocupada por dos electrones (α y β) de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli. En materiales en estado sólido los electrones ocupan los estados más bajos en energía y el nivel más alto ocupado se refiere al máximo de la banda de valencia (VBM), mientras que el primer nivel de energía desocupado es el mínimo de la banda de conducción (CBM).

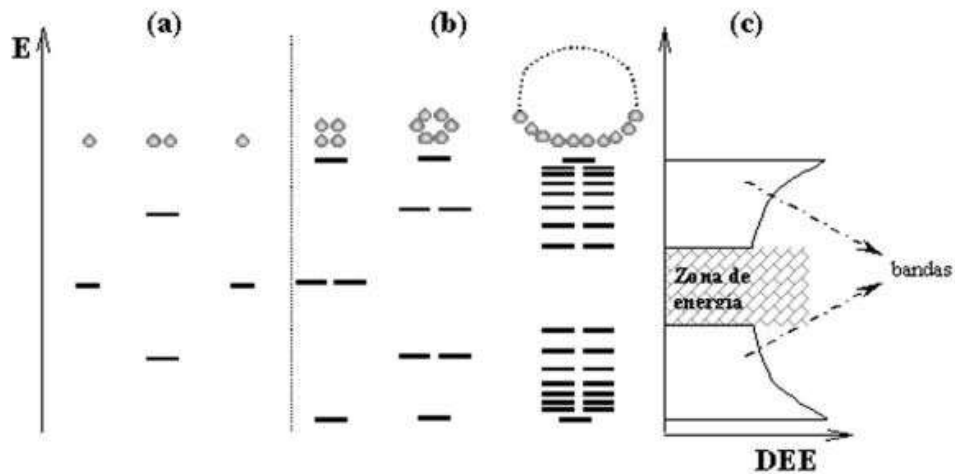


Figura 3. a) orbitales moleculares resultantes de la combinación lineal de los orbitales atómicos de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; b) cadenas de 4, 6 y N átomos; c) es la densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos. [10].

La banda de valencia surge del solapamiento de los niveles de energía ocupados por los electrones de valencia, incluyendo el nivel ocupado más alto en energía. Por otro lado, la banda de conducción está formada por niveles de energía desocupados incluyendo al nivel desocupado más bajo en energía.

Para un semiconductor como el TiO_2 , en la región entre la VBM y la CBM no hay estados electrónicos y se conoce como band gap, el cual tiene un efecto en las propiedades de conducción de un sólido. De acuerdo con el valor de bandgap de energía, un material se puede clasificar como; conductor (band gap > 1.0 eV), semiconductor (band gap de 1.0 a 4.0 eV) o aislante (band gap ≥ 4.0 eV). [11]

Los conductores tienen una banda de conducción parcialmente ocupada por lo que el transporte electrónico ocurre sin barrera, en cambio, en los semiconductores o aislantes las bandas de conducción están totalmente desocupadas. La estructura de bandas de un sólido muestra las energías correspondientes a cada banda con respecto a los puntos k (o vectores de onda). [12]

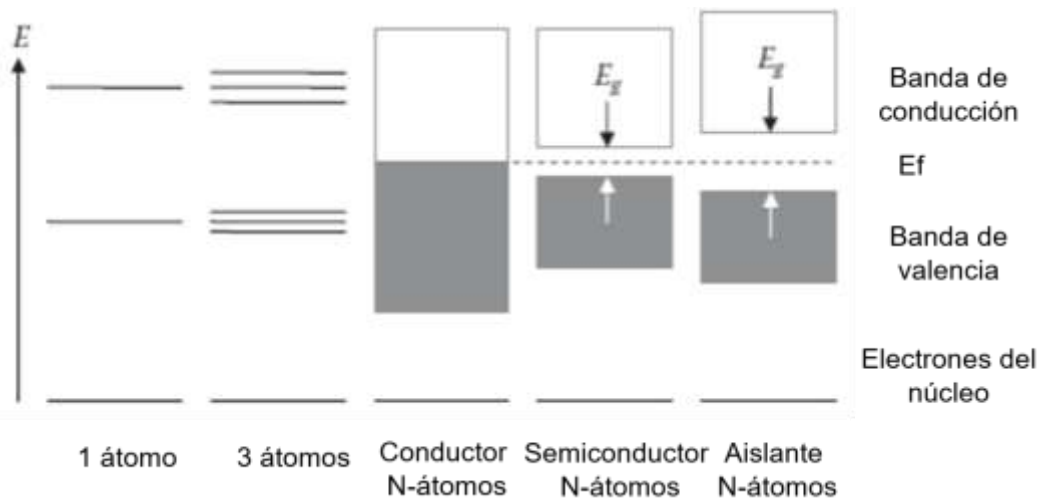


Figura 4. Formación de bandas y band gap. [12]

Los semiconductores y aislantes tienen una banda electrónica completamente llena y una completamente vacía, y la energía de Fermi se ubica entre las bandas. Como consecuencia, no son buenos conductores eléctricos a temperatura ambiente. En aislantes perfectos, el "gap" entre las bandas es tan grande que la excitación térmica es insuficiente para cambiar los estados de energía de los electrones y a cualquier temperatura la banda de conducción no contiene electrones, mientras que la siguiente banda inferior de energía (en la banda de valencia) está completamente llena, sin estados de vacancias.

La banda de conducción y la banda de valencia representan el número de estados disponibles para la formación de huecos y de electrones en la estructura electrónica, respectivamente. De acuerdo con el número de estados disponibles, un material semiconductor es clasificado como: tipo P (mayor número de huecos) o de tipo n (mayor número de electrones).

La densidad de estados (DOS, $N(E)$), se define como, el número de estados energéticos disponibles para el electrón por unidad de energía (en el intervalo de energía E y $E + dE$). En el band gap no hay estados energéticos disponibles por lo que la DOS es cero en esta región. [12] Si se considera la densidad de estados en un sólido, hay un gran número de estados electrónicos y éstos se pueden agrupar de diversas formas, una de ellas es analizando todos los niveles que se encuentran dentro de un intervalo de energía.

El análisis de la DOS consiste en una representación gráfica de los estados energéticos en un sistema cuántico, es decir, el número de estados en cada región de energía. Un mayor número de estados energéticos resulta en una mayor densidad de estados proyectada en el gráfico de la DOS. El análisis de la DOS puede ser empleado para investigar niveles de energía cercanos al band gap. Como se puede observar, en la figura 5, la banda de menor energía se refiere a la banda de valencia y la banda de mayor energía, se refiere a la banda de conducción. El análisis de la DOS también permite determinar la contribución de cada átomo a la composición de las bandas de conducción y valencia.

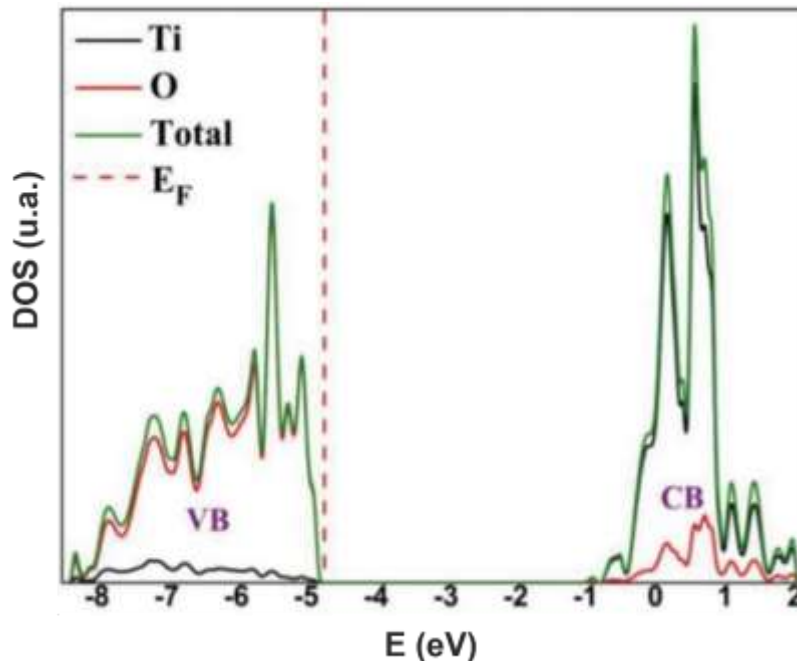


Figura 5. Densidad de estados (DOS) proyectada en los átomos de Ti y O en la fase anatasa de TiO_2 . La energía de Fermi se muestra con la línea roja punteada. La región anterior a la energía de Fermi (E_F) es la banda de valencia y la región posterior al bandgap corresponde con la banda de conducción. [11]

En la figura 5 se muestra la densidad de estados (DOS, $N(E)$) proyectada en los átomos de titanio y oxígeno como función de la energía, la cual indica las

propiedades electrónicas del material basado en el tamaño de E_g (energía del band gap) y permite describir la naturaleza del material como semiconductor.

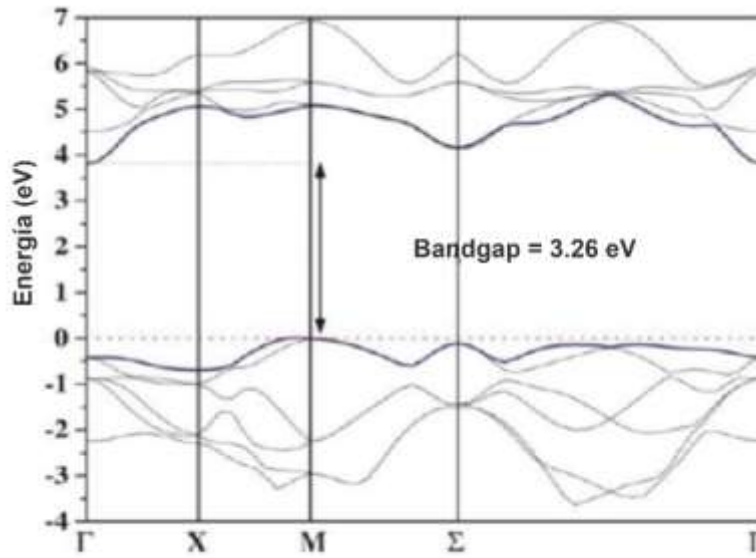


Figura 6. Estructura de bandas del TiO_2 anatasa.

La figura 6 presenta la estructura de bandas de la fase anatasa del TiO_2 , la cual presenta un band gap indirecto de 3.26 eV donde las bandas no se distribuyen regularmente en los puntos máximos de simetría.

El movimiento del electrón expresado en las coordenadas k_x , k_y , k_z del espacio recíproco tiene lugar en la zona de Brillouin. Los puntos de alta simetría en la zona de Brillouin se representan con las letras griegas o romanas en mayúsculas.[13] Cabe mencionar que la energía de las bandas para materiales sólidos no es regular en todas las estructuras cristalinas. Una misma banda, puede mostrar diferentes niveles de energía en cada punto máximo de simetría de la zona Brillouin, como se observa en la figura 6. Tales puntos de simetría varían con el grupo espacial de la estructura cristalina y son etiquetados con sus coordenadas en el espacio. A partir del análisis de estructura de bandas se obtiene información de la energía de las bandas y la posición del máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. La estructura de bandas de un material permite proponer si la excitación del electrón ocurre de manera directa o indirecta. [11]

1.3 Energía de la reacción de reducción de TiO_2/Ti_2O_3

Las propiedades de óxido reducción en el óxido de titanio son importantes ya que es considerado como óxido reducible, debido a que tiene la capacidad de intercambiar oxígeno con relativa facilidad en condiciones moderadas debido a que

los estados vacíos más bajos en energía de los iones metálicos de la banda de conducción no tienen una energía tan alta en comparación con el borde de la banda de valencia. Por lo que, cuando se extrae el oxígeno mediante la formación de una vacancia, los electrones en exceso se redistribuyen en los niveles *d* vacíos del metal, cambiando el estado de oxidación de los iones metálicos vecinos de Ti^{4+} a Ti^{3+} . [14] Los sitios de defectos formados podrían funcionar como sitios activos para la absorción y disociación de moléculas que contienen oxígeno.[15] La titania también se utiliza como soporte para nanopartículas metálicas activas. Estos materiales han sido ampliamente estudiados como catalizadores para la reacción de oxidación del CO, para lo cual el soporte no sólo estabiliza la nanopartícula, sino que juega un papel activo cuando la reacción avanza a través del mecanismo de Mars Van Krevelen. [16] Siguiendo este mecanismo los átomos de oxígeno de la red del óxido metálico reaccionan con el CO, mientras que la activación de la molécula de oxígeno tiene lugar en un sitio vacante de oxígeno. En los últimos años ha sido propuesto un nuevo método de preparación de catalizadores bimetalicos a base de oro soportados en TiO_2 , mediante deposición precipitación secuencial con el método de urea para realizar la oxidación catalítica de CO. [17] [18]

Para este tipo de materiales empleados en catálisis heterogénea, se ha destacado el importante papel del soporte en la activación de las moléculas reaccionantes. Un ejemplo de dicha función se evidencia en una contribución sobre el análisis del efecto de la fase presente en el del soporte de titania sobre la actividad catalítica del sistema Au-Cu/ TiO_2 (analizado mediante difracción de rayos X en polvo y determinaciones por microscopia electrónica de transmisión) que reveló que la anatasa generó catalizadores basados en oro más activos y estables que el rutilo.[19] Además, es crucial describir con precisión las propiedades electrónicas del soporte de TiO_2 como un primer paso para modelar procesos catalíticos en sistemas más complejos en fase heterogénea.

Los óxidos reducibles son materiales en estado sólido que se ven fuertemente afectados por el estado oxidación reversible del metal. Debido a la reversibilidad, estos materiales son prometedores para almacenar y liberar oxígeno, así como para llevar a cabo una gran variedad de procesos catalíticos. Se ha establecido que la reducción en el número de oxidación del metal ocurre cuando el cristal pierde un átomo de oxígeno y forma una vacancia. Termodinámicamente, cualquier óxido es reducible, pero las vacancias de oxígeno son defectos que se forman preferentemente a bajas presiones de oxígeno y altas temperaturas. Por lo tanto, la distinción entre reducible y no reducible se asocia típicamente con las condiciones necesarias para que se produzca la formación de vacancias (bajas presiones parciales para el oxígeno y altas temperaturas). [20]

Se espera que la formación de vacancias sea termodinámicamente más favorable en la superficie que en el interior del óxido, es decir, la formación de vacancias superficiales se ve favorecida por el mayor potencial interatómico (potencial entre

dos cuerpos que surge debido a la repulsión estérica de los iones) dentro del óxido.[21] Un átomo de oxígeno del óxido metálico al ser extraído de la red cristalina puede recombinarse con el átomo de oxígeno restante o con un átomo de oxígeno vecino y así, las vacancias se vuelven móviles y pueden ocupar cualquier punto de la superficie de la red.[22] Después de adquirir cierta movilidad las vacancias tienden a ocupar espacios de baja energía, es decir, regiones donde la energía total de la red es mínima.

Comprender el mecanismo de interacción de las moléculas de oxígeno con superficies de óxido reducibles es crucial para entender el funcionamiento de este tipo de materiales en catálisis. Las vacancias formadas pueden interactuar con las moléculas de O₂ formando especies tipo peróxidos, que son oxidantes fuertes y extremadamente reactivos. [23]

La enorme versatilidad de los materiales basados en óxidos metálicos permite su utilización en una amplia gama de aplicaciones tecnológicas que incluyen; catálisis, sensores, electroquímica, almacenamiento de energía y pilas de combustible.[24] En el contexto de catálisis los óxidos reducibles pueden ser empleados en almacenamiento de oxígeno, control de emisiones en motores diésel, oxidación de hidrocarburos, catalizadores de 3 vías y producción de hidrógeno.[25]

1.4 Aplicación tecnológica de TiO₂ en convertidores catalíticos

El convertidor catalítico, se ha utilizado durante los últimos 30 años como una solución eficiente y económica para la reducción de contaminantes emitidos por el motor de combustión interna. Dado que la preocupación por el impacto ambiental de las emisiones de los vehículos aumenta constantemente, especialmente en las áreas urbanas, la legislación sobre emisiones se vuelve gradualmente más estricta. Por lo tanto, surgió la necesidad de incorporar al convertidor catalítico como un componente de un sistema de post tratamiento de escape integrado. El efecto de parámetros como; el diámetro del convertidor catalítico, la longitud del convertidor catalítico y el sustrato utilizado, deben tomarse en cuenta al diseñar un convertidor catalítico. Los catalizadores usados actualmente son de platino, rodio y paladio soportados en sustratos como el óxido de titanio. Los metales empleados son de muy alto costo, lo cual incentiva la búsqueda de catalizadores económicos y fácilmente disponibles. Esto brinda una excelente oportunidad para desarrollar nuevos catalizadores, entre los cuales se ha propuesto el convertidor catalítico basado en TiO₂/Co para el cual se ha encontrado que las eficiencias de conversión son del 93%, 89% y 82% para las emisiones de NO_x, CO e hidrocarburos, respectivamente.[26][27]

1.5 Estudios teóricos previos sobre el TiO₂ fase anatasa

La Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) es usada como una gran herramienta para estudiar distintos tipos de materiales y superficies de materiales que han tomado relevancia en los últimos años.

Esta teoría consiste en un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, en la cual, la energía electrónica es un funcional de la densidad electrónica.[28]

El método usualmente utilizado para el estudio teórico de sistemas que contienen electrones fuertemente correlacionados, como los que ocupan bandas *3d* en titanía, es la Teoría de Funcionales de la Densidad bajo la aproximación del parámetro de Hubbard (DFT+U), que permite el cálculo de sistemas de gran tamaño a un menor costo computacional que a través del uso de funcionales híbridos. El término de Hubbard U introduce la repulsión Coulómbica U' de sitio entre electrones y el término de intercambio de sitio J que se aplica al potencial efectivo, lo cual corrige de manera importante el error de auto interacción presente en los métodos basados en la aproximación de gradiente generalizado (GGA), que tiende a subestimar el bandgap y no describe adecuadamente los estados localizados originados por defectos en la estructura cristalina. Este error conduce también a la descripción del Ti₂O₃ como metal cuando en realidad si presenta un bandgap pequeño de 0.1 eV. La aproximación de Dudarev introduce una interacción Coulómbica efectiva $U_{\text{eff}} = U' - J$, que incorpora la corrección de intercambio J. El término U_{eff} , simplemente llamado U, es el parámetro de Hubbard utilizado a lo largo del presente trabajo. El parámetro U se elige de forma semi empírica ajustando su valor con respecto a una propiedad determinada experimentalmente, como la banda electrónica prohibida y los parámetros de estructura. Sin embargo, en los cálculos teóricos destinados a comprender procesos catalíticos, parecería plausible ajustar el parámetro U con respecto a las energías de reacción redox. Por lo que en el presente estudio se planteó ajustar el término U con respecto a la reacción de reducción de TiO₂: $2\text{TiO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Los valores recomendados de U para TiO₂ varían de 2 a 10 a través de métodos de respuesta lineal o mediante ajuste semi empírico. Su valor depende de los pseudopotenciales utilizados y, por lo tanto, debe parametrizarse para cada sistema y método teórico empleado. Se han realizado estudios sistemáticos de calibración DFT + U, mediante el uso de los funcionales LDA, PBE y PW91 para el TiO₂ en la fase rutilo en los cuales sugiere valores de $U > 2$. [29][30]

La fase anatasa de titanía ha sido estudiada por Kitichin et al. [31] mediante la parametrización de U para predecir el orden energético relativo entre las diferentes fases de TiO_2 utilizando diferentes funcionales y pseudopotenciales. Para la anatasa se determinaron valores de U de 2.6 y 2.9 a través de la teoría de respuesta lineal con funcionales PBE y PBEsol, respectivamente, junto con pseudopotenciales estándar. Mediante cálculos a nivel PBE-D2 + U ($U=3$), se ha obtenido una descripción precisa de la estructura electrónica de la titanía anatasa reducida utilizando un modelo de superficie con el plano cristalográfico 001 expuesto, el cual presenta vacancias de oxígeno.[32] Se ha encontrado que es importante incluir las correcciones de Hubbard U y de van der Waals para describir las interacciones de las moléculas reactivas con la superficie de la anatasa. Por lo tanto, es importante considerar una descripción equilibrada de la estructura, la estructura electrónica y parámetros de reactividad química en el modelo de TiO_2 fase anatasa para futuras aplicaciones en cálculos computacionales de superficie relevantes para la catálisis heterogénea. [33]

Además, la utilización de DFT en el modelado de materiales ofrece una excelente relación entre la precisión de los resultados obtenidos en el cálculo de propiedades de los materiales y el tiempo de cálculo. El desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones tecnológicas representa un reto importante que requiere investigación científica, en el cual tanto las determinaciones experimentales como los métodos computacionales juegan un rol importante para el estudio y diseño de nuevos materiales. [11]

Esta investigación se enfocó en determinar la metodología necesaria para realizar el cálculo preciso de la energía de reacción de la reducción de TiO_2 , así como sus propiedades estructurales y electrónicas para el modelado computacional de procesos catalíticos en fase heterogénea con potencial de aplicación en procesos de remediación ambiental y de interés en el desarrollo de dispositivos como los convertidores catalíticos.

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Hipótesis

Se planteó como hipótesis que la estructura del dióxido de titanio en su fase anatasa constituye un elemento importante que determina la reactividad en reacciones de oxidación catalítica, por lo tanto, es importante utilizar un nivel de teoría que permita describir adecuadamente sus propiedades estructurales, electrónicas y de reactividad química para aplicaciones en catálisis heterogénea.

2.2 Objetivo general

Para la realización del presente trabajo se planteó como objetivo general, la determinación de la geometría y las propiedades electrónicas del TiO_2 en su fase anatasa, así como la energía de la reacción de reducción $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$ empleando el método DFT-D3(bj) + U.

2.3 Objetivos particulares

Como objetivos particulares se planteó primeramente la realización de un análisis comparativo del band gap en los óxidos en TiO_2 y Ti_2O_3 utilizando diferentes valores de la corrección de Hubbard U. También se propuso determinar el efecto del funcional de la densidad y la dispersión en la energía de la reacción de reducción de TiO_2 a Ti_2O_3 por hidrogenación para diferentes valores del parámetro de Hubbard U.

METODOLOGÍA

Para la realización del presente trabajo se empleó la metodología descrita a continuación.

Se utilizó como referencia la geometría de las estructuras cristalinas determinadas experimentalmente para TiO_2 y Ti_2O_3 obtenidas de las referencias Howard et. al. [5] Ejima et. al. [6] respectivamente.

Se realizaron cálculos basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) bajo condiciones periódicas y utilizando pseudopotenciales para los átomos de titanio y oxígeno como se encuentran implementados en el programa Vienna Ab-initio Simulation Package VASP (versión 5.4.4) [34]–[37]. Se emplearon diferentes funcionales dentro de la aproximación del gradiente generalizado (GGA) como los funcionales de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [16], Perdew-Burke-Ernzerhof para sólidos (PBEsol) [39] y Perdew-Wang PW91.[40] Para realizar cálculos de energía de punto simple y de optimización de geometría se utilizó la implementación de Dudarev [41] con la corrección de Hubbard U (DFT + U) y la dispersión D3 (bj) de Grimme [42] en los cálculos a nivel PBE y PBEsol.

Inicialmente se realizó la optimización del valor de la energía de corte para la expansión de ondas planas, para el cual se determinó una energía de corte de 600 eV que aseguró una convergencia en la energía total del sistema de al menos 2×10^{-2} eV.

Posteriormente se optimizó el conjunto de puntos K (se utiliza para especificar los vectores que se utilizarán para muestrear la zona de Brillouin en el cálculo) por el método de Monkhorst-Pack [43] para los óxidos de titanio, de manera que la energía no tuviera una variación mayor a 1 meV entre dos cálculos consecutivos de conjunto de puntos K determinados. Por lo tanto, la optimización global de la celda unitaria de TiO_2 se realizó empleando un conjunto de puntos K de $8 \times 8 \times 8$ y para Ti_2O_3 se utilizó uno de $12 \times 12 \times 12$. Para la visualización de los modelos estructurales y las propiedades electrónicas se utilizaron los programas Quantum ATK (Nanolab, versión R-2020.09) y Vesta [44]. Los resultados obtenidos en el programa VASP se procesaron en el código VASPKIT. [45]

El desempeño de los funcionales tipo GGA como PBE, PBEsol y PW91 fue analizado para el cálculo de la energía de reducción de TiO₂.

3.1 Optimización de las geometrías de TiO₂ y Ti₂O₃

La geometría de las celdas unitarias de TiO₂ y Ti₂O₃ se optimizó siguiendo un procedimiento similar al utilizado por Gulans et al. y Kitchin et al.[31][46] a partir de cálculos secuenciales mediante la ecuación de estado de Birch-Murnaghan de cuarto orden (EOS) seguidos de cálculos por ajuste polinomial, los cuales se describen a continuación.

- I. Obtención del volumen de la celda unitaria (primer ciclo). Se hizo una variación en el volumen de $\pm 15\%$ con respecto al volumen inicial de referencia, obteniéndose 7 estructuras deformadas. Se realizó una relajación iónica, es decir, una optimización en la posición de los iones a volumen de celda fijo, ISIF=2 seguida de una optimización que además permite el cambio en la forma de celda, ISIF=4.
- II. Con las energías calculadas para cada volumen se realizó un ajuste por ecuación de estado utilizando la ecuación de Birch-Murnaghan, a través de la cual se encuentra la relación existente entre la energía en función del volumen como se explica a continuación.

La ecuación de estado de Birch-Murnaghan (EOS) expresa la relación presión-volumen o energía-volumen que describe el comportamiento de un módulo de compresión (*bulk*) que nos indica la resistencia de un material a sufrir cambios en su volumen bajo una compresión o expansión uniforme. El *bulk* de equilibrio (B_0) se define de la siguiente manera [47]:

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad 1$$

Birch definió B'_0 como un parámetro adimensional a partir de la primera derivada de B_0 respecto al volumen a T_{cte} .

$$B'_0 = - \left(\frac{\partial B_0}{\partial V} \right)_T \quad 2$$

La ecuación de estado (EOS) de Murnaghan está basada en asumir la compresión del *bulk* y varía linealmente con la presión, se define como:

$$P(V) = \frac{B_0}{B_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0} - 1 \right] \quad 3$$

Birch mejoró esta expresión y definió la ecuación de estado de 4to orden como:

$$P = \frac{3}{2} K_0 \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right) \left[1 - \frac{3}{4} (4 - k') \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right) + \frac{3}{8} (K_0 K'' + (K' - 4)(K' - 3) + \frac{35}{9}) \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^2 \right] \quad 4$$

Los cálculos se realizaron en el programa VASPKIT, de donde se obtuvo el valor de volumen optimizado que minimiza la energía [48] y para este volumen se realizó un cálculo de relajación iónica (ISIF=2). A partir de la estructura preoptimizada se realizó un cálculo de relajación estructural que incluyó la optimización de la forma de la celda unitaria (ISIF=4). Con el volumen optimizado obtenido se continuó con el siguiente paso de optimización.

- III. Optimización de la relación a/c (parámetros de red) a volumen constante para el parámetro de tensión que se refiere a una variación porcentual en la razón a/c. La variable ϵ (tensión) se define a partir de la siguiente relación.

$$(a/c) = (a/c)_{inicial} \cdot (1 + \epsilon) \quad 5$$

El valor de ϵ se varió en $\pm 5\%$, obteniéndose 7 estructuras deformadas con respecto al valor inicial de la razón a/c. Se calcularon las energías (E) a partir de los cálculos de relajación iónica (ISIF=2) para cada estructura deformada. Se graficaron los valores de energía E(eV) (función y) en función de la tensión ϵ (variable x) y la gráfica obtenida se ajustó a un polinomio de grado 4 (ecuación 6). A partir de la ecuación obtenida por ajuste polinomial se calculó la primera derivada de la energía con respecto a la variable x (tensión ϵ) que al igualarla a cero permite determinar el mínimo en energía.

$$E(x) = ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx + e \quad 6$$

Donde $x = \epsilon$ y el mínimo de la energía se obtiene de:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = 0$$

$$0 = 4ax^3 + 3bx^2 + 2cx + d$$

7

Considerando la ecuación 7 se obtuvieron las raíces reales para calcular el valor óptimo de ϵ que se utilizó para encontrar el valor optimizado de la razón a/c para un volumen fijo (ISIF=2), seguido de una optimización que permitió la variación del volumen de celda (ISIF=7).

- IV. Con la estructura pre-optimizada obtenida en el paso anterior y a una razón a/c fija se optimizó el volumen en un segundo ciclo incrementando el número de estructuras deformadas a 9 para repetir los cálculos descritos en los pasos I y II, y así obtener el volumen optimizado.
- V. A partir de la estructura obtenida en el paso anteriormente descrito, se realizó un segundo ciclo de optimización de la razón a/c para el cual también se utilizaron 9 estructuras deformadas como punto de partida para repetir el procedimiento planteado en el paso III.
- VI. Finalmente al completar 4 ciclos de cálculo (1er optimización de volumen - 1er optimización de la razón a/c - 2da optimización de volumen - 2da optimización de la razón a/c) la estructura pre-optimizada se optimizó mediante un cálculo de relajación global (ISIF=3) incluyendo el efecto dispersión D3(bj) y sin este efecto, para fines comparativos.
- VII. La convergencia entre el volumen, parámetros de red y la energía se revisó en cada ciclo de cálculo y la estructura final se comparó con respecto a la estructura optimizada globalmente para verificar la convergencia $<1 \times 10^{-6}$ Å en los parámetros de red y $<7 \times 10^{-4}$ eV en la energía.

Para el Ti_2O_3 se utilizó la estructura cristalina de la referencia Howard et. al. [5] para iniciar los cálculos y la optimización se realizó siguiendo un procedimiento similar al anteriormente descrito para el TiO_2 . Sin embargo, en vez de optimizar el valor de la razón a/c con un volumen constante (pasos III y V), se optimizó el valor del ángulo α .

Este procedimiento se utilizó empleando diferentes métodos (PBE, PBEsol y PW91) sin considerar la corrección de Hubbard. Y también se realizó de manera sistemática para el funcional PBEsol utilizando diferentes valores de U (U=1, 2, 3, 4, 6) incluyendo el efecto de la dispersión D3(bj) y sin considerarla.

3.2 Determinación de la densidad de estados (DOS) y band gap de TiO₂ y Ti₂O₃

Con base en las estructuras optimizadas de los óxidos de titanio se analizó la estructura electrónica de estos materiales a partir de su densidad de estados y la estructura de bandas. Para obtener la DOS se utilizó un conjunto de puntos K de 24x24x24. Al graficar la DOS se obtuvo la ocupación de estados con electrones con espines α y β y la energía de cada estado relativa a la energía de Fermi. Posteriormente se obtuvo el band gap con el valor absoluto de la diferencia entre la energía del último estado ocupado de la banda de valencia y el primer estado desocupado en la banda de conducción. Se determinó el band gap para cada valor de U utilizado y se comparó con los valores experimentales de 3.2 eV para TiO₂ y 0.1 para Ti₂O₃. [7][41][42] Finalmente se obtuvo la estructura de bandas para ambos óxidos a nivel PBEsol y PBEsol-D3 para diferentes valores de la corrección de Hubbard (U= 0, 1, 2, 3, 4, 6)

3.3 Cálculo de la energía de la reacción de reducción TiO₂/Ti₂O₃

Con la finalidad de determinar un parámetro de reactividad para titanio anatasa utilizando el método DFT + U, se estudió la reacción de reducción TiO₂/Ti₂O₃ por hidrogenación.

La reacción de reducción de TiO₂ a Ti₂O₃ se expresa como:



La energía de dicha reacción se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$E = [E(Ti_2O_3(bulk))/2] + E(H_2O) - [E(TiO_2(bulk))/4] + EH_2 \quad 9$$

Donde $E(TiO_2(bulk))$ se refiere a la energía de la celda unitaria de TiO₂ dividida entre el número de unidades de fórmula mínima presentes en la celda unitaria (4 unidades de TiO₂), $E(H_2O)$ es la energía de la molécula de agua, $E(Ti_2O_3(bulk))$ corresponde a la energía de la celda unitaria de Ti₂O₃ dividida entre el número de unidades de fórmula mínima presentes en la celda unitaria (2 unidades de Ti₂O₃) y EH_2 es la energía de la molécula de H₂. Las moléculas de agua e hidrógeno fueron optimizadas en una supercelda con vacío con un parámetro de red de 20Å. Se realizaron cálculos considerando la corrección de dispersión D3(bj) y sin dispersión. Se analizó comparativamente el valor teórico de la energía de la reacción de reducción TiO₂/Ti₂O₃ (E_{redox}) y el valor experimental para cada valor de U.

El valor experimental de la energía de reducción se obtuvo a partir de las entalpías de formación reportadas a 298.15 K. [49] [50]

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Geometrías iniciales de TiO_2 y Ti_2O_3

Las geometrías iniciales correspondientes a las celdas unitarias del TiO_2 y Ti_2O_3 se obtuvieron de la base de datos cristalográficos American Mineralogist Crystal Structure Database [51]. La geometría del TiO_2 utilizada es la reportada por Howard et. al. [5], mientras que la de Ti_2O_3 es la publicada por Ejima et. al. [6]. La tabla 1 muestra los parámetros geométricos de ambos óxidos, la figura correspondiente se presentó en la figura 2.

Tabla 1. Parámetros geométricos iniciales de las celdas unitarias de TiO_2 anatasa [5] y Ti_2O_3 [6]. Los parámetros de red (a , b y c) se presentan en Å, los ángulos (α , β y γ) se presentan en grados y el volumen (V) se expresa en Å³.

	a	b	c	α	β	γ	V
TiO_2	3.78	3.78	9.51	90.00	90.00	90.00	136.27
Ti_2O_3	5.43	5.43	5.43	56.58	56.58	56.58	104.32

4.1.1 Convergencia del valor de la energía de corte para la expansión de funciones de ondas planas

Se utilizaron diferentes valores de la energía de corte para la expansión de funciones de ondas planas (ENCUT) y se calculó la energía para cada valor. Se analizó en cada paso las diferencias que había entre los valores de energía calculados. Se determinó el valor de ENCUT óptimo una vez que se alcanzó la convergencia en la energía, esto es, cuando se obtuvo una diferencia entre los valores de energía consecutivos menores a 2×10^{-2} eV. El valor de ENCUT optimizado en el presente trabajo resultó ser de 600 eV por lo que se utilizó este

valor para ambos óxidos de titanio por consistencia metodológica. En la tabla 2 mostrada a continuación se presentan los valores calculados en el análisis de convergencia del valor de ENCUT del TiO₂ anatasa utilizando un conjunto de puntos K de 8x8x8 y en la figura 8 se presenta la gráfica correspondiente.

Tabla 2. Valores de energía en eV para TiO₂ obtenidas en cada valor de ENCUT, la diferencia de energías consecutivas entre cada par de cálculos al variar ENCUT se presenta como Edif en eV.

<i>ENCUT</i> (eV)	<i>E</i> (eV)	<i>Edif</i> (eV)
200	-119.46	
300	-116.03	3.43
400	-114.88	1.15
500	-114.79	0.09
600	-114.80	-0.02
700	-114.82	-0.02
800	-114.83	-0.01

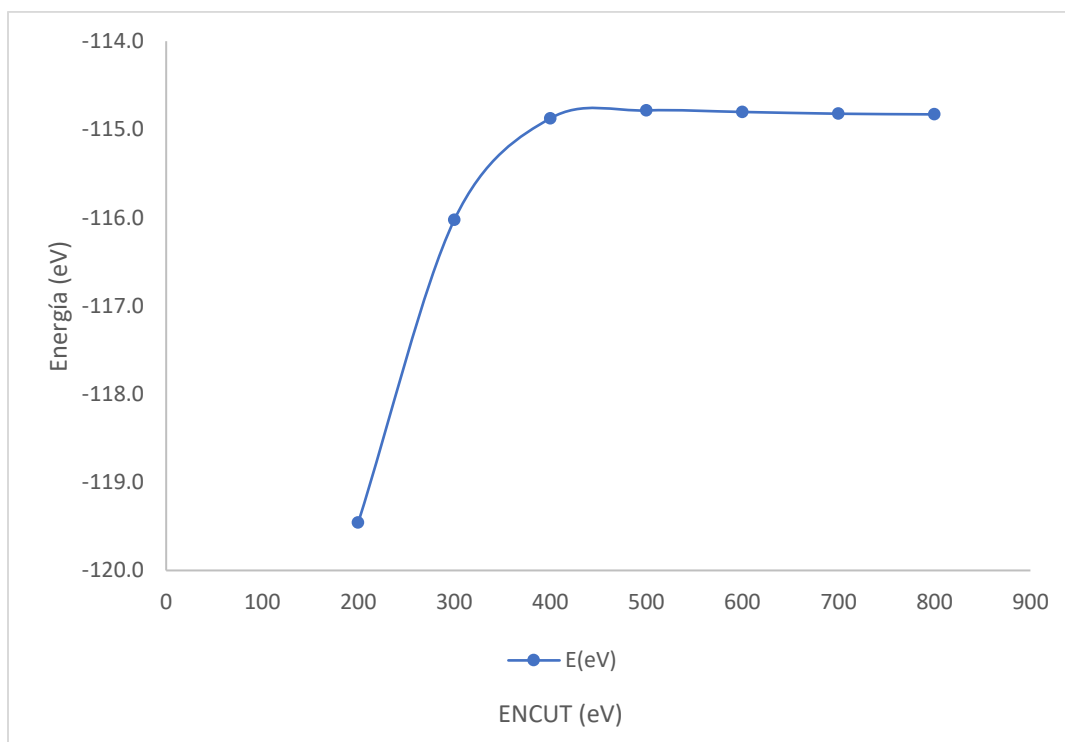


Figura 8. Convergencia del valor de ENCUT con respecto a la energía (en eV) para TiO₂.

Como se puede observar en la figura 8, después de utilizar valores de ENCUT mayores a 500 eV la gráfica muestra un comportamiento asintótico tendiendo a una línea recta en la que los valores de la energía prácticamente no varían. Por lo que se eligió el valor de 600 eV para asegurar la convergencia en la energía.

4.1.2 Convergencia de puntos K

Con la finalidad de determinar la convergencia con respecto al conjunto de puntos K para ambos óxidos se hizo la variación de los puntos K desde 1x1x1 hasta 12x12x12 para el dióxido de titanio fase anatasa. Se analizó la variación de la energía con respecto a los puntos K, y se estableció que se había alcanzado la convergencia cuando la diferencia entre los cálculos consecutivos fue menor a 1m eV (1×10^{-3} eV). Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Valores de energía en eV calculados para cada conjunto de puntos K utilizados (KPOINTS) para TiO₂. La diferencia de energía entre cada par de cálculos consecutivos al variar el conjunto de puntos K se presenta como Edif en eV.

<i>KPOINTS</i>	<i>E(eV)</i>	<i>Edif eV</i>
1x1x1	-96.290	
2x2x2	-114.437	-18.148
3x3x3	-114.834	-0.397
4x4x4	-114.813	0.021
5x5x5	-114.800	0.013
6x6x6	-114.802	-0.002
7x7x7	-114.802	-2×10^{-4}
8x8x8	-114.802	-1×10^{-5}
9x9x9	-114.802	1×10^{-4}
10x10x10	-114.802	-4×10^{-5}
11x11x11	-114.802	1×10^{-6}
12x12x12	-114.802	-1×10^{-5}

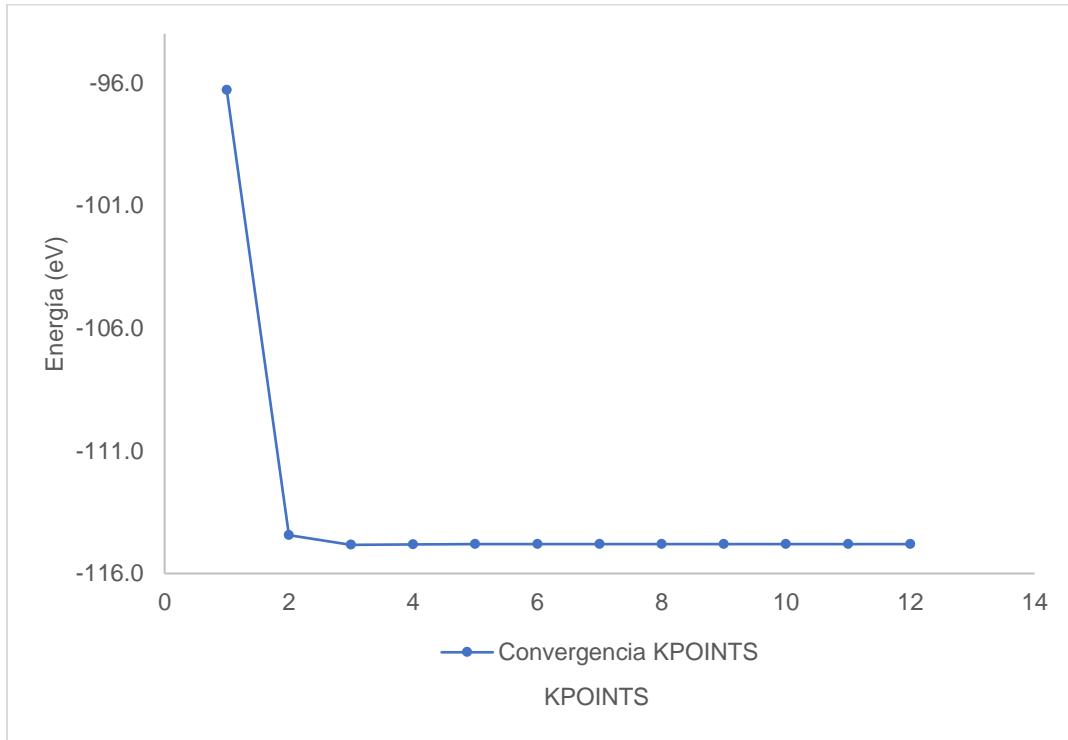


Figura 9. Convergencia del conjunto de puntos K con respecto a la energía (eV) para el TiO_2 . En el eje x se representa el conjunto de puntos K utilizado, donde únicamente se presenta el valor del primer punto K del conjunto. Debido a que el conjunto de puntos K es simétrico, el primer punto corresponde con un conjunto de puntos K 1x1x1, para el segundo punto se utilizó uno de 2x2x2 y así consecutivamente hasta un conjunto de 12x12x12 que es el último mostrado.

Tabla 4. Valores de energía en eV calculados para cada conjunto de puntos K utilizado (KPOINTS) para Ti₂O₃. La diferencia de energía entre cada par de cálculos consecutivos al variar el conjunto de puntos K se presenta como Edif en eV.

<i>KPOINTS</i>	<i>E(eV)</i>	<i>Edif eV</i>
1x1x1	-80.127	
2x2x2	-81.898	-1.770
3x3x3	-81.939	-0.041
4x4x4	-81.955	-0.016
5x5x5	-81.959	-0.004
6x6x6	-81.960	-0.001
7x7x7	-81.961	-4x10 ⁻⁴
8x8x8	-81.961	-4x10 ⁻⁴
9x9x9	-81.961	-7x10 ⁻⁵
10x10x10	-81.961	2x10 ⁻⁵
11x11x11	-81.961	-1x10 ⁻⁴
12x12x12	-81.961	-3x10 ⁻⁵

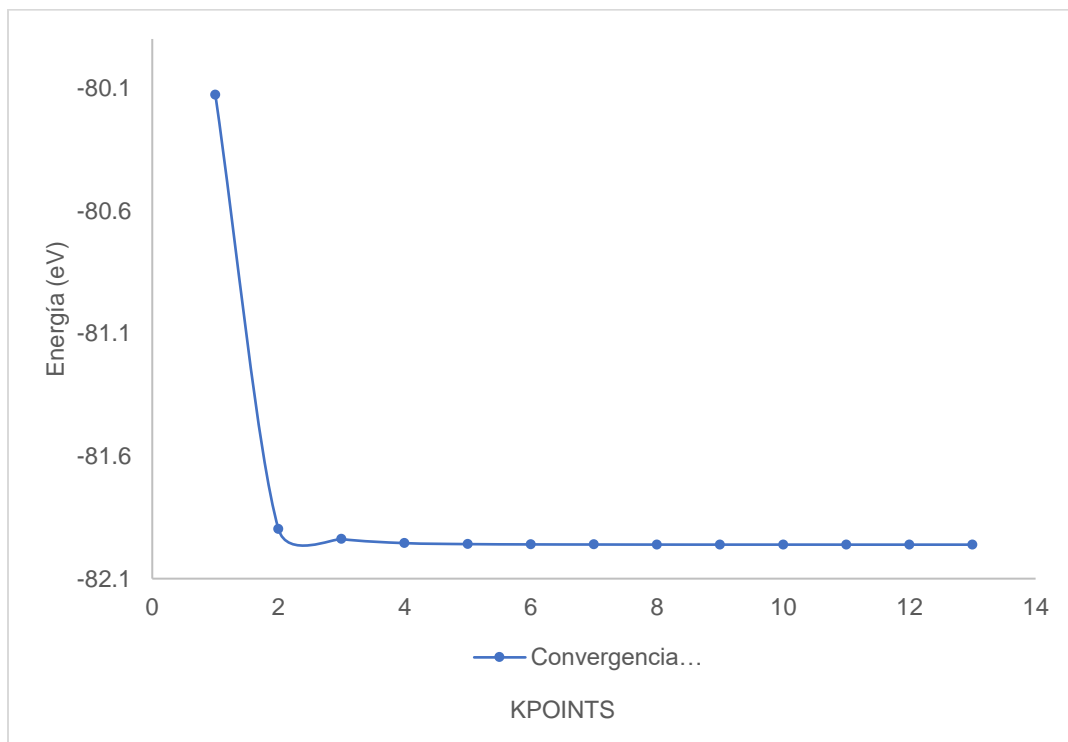


Figura 10. Convergencia del conjunto de puntos K con respecto a la energía (eV) para el Ti_2O_3 . El primer punto se refiere al conjunto $1 \times 1 \times 1$, el segundo corresponde con uno de $2 \times 2 \times 2$ y así consecutivamente de manera semejante a la gráfica mostrada en la figura 9.

A partir de los resultados obtenidos en la figura 10 calculados a nivel PBEsol se encontró que la energía convergió a valores cercanos a 1×10^{-4} eV desde un conjunto de puntos K de $7 \times 7 \times 7$, sin embargo, para asegurar un valor óptimo de energía se utilizó un conjunto más grande de $12 \times 12 \times 12$.

4.2 Geometrías optimizadas para TiO_2 y Ti_2O_3

Para realizar la optimización de las geometrías de los óxidos de titanio se empleó la metodología descrita en la sección 3.1. Primero se realizó a nivel DFT sin corrección de Hubbard, y posteriormente se emplearon diferentes valores de U. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para la optimización de las geometrías del TiO_2 y Ti_2O_3 calculados a nivel PBEsol con un valor para la corrección de Hubbard de 1 (Figuras 11 y 12, respectivamente). En la tabla 5 se presentan los resultados de los parámetros geométricos para la celda unitaria del TiO_2 y las energías obtenidas en cada paso de la pre-optimización y relajación global (ISIF=3) hasta alcanzar la convergencia. Las diferencias entre los valores calculados para cada propiedad entre dos pasos consecutivos del cálculo se presentan en dicha tabla como Δ . Los resultados correspondientes para el Ti_2O_3 se muestran en la tabla 6.

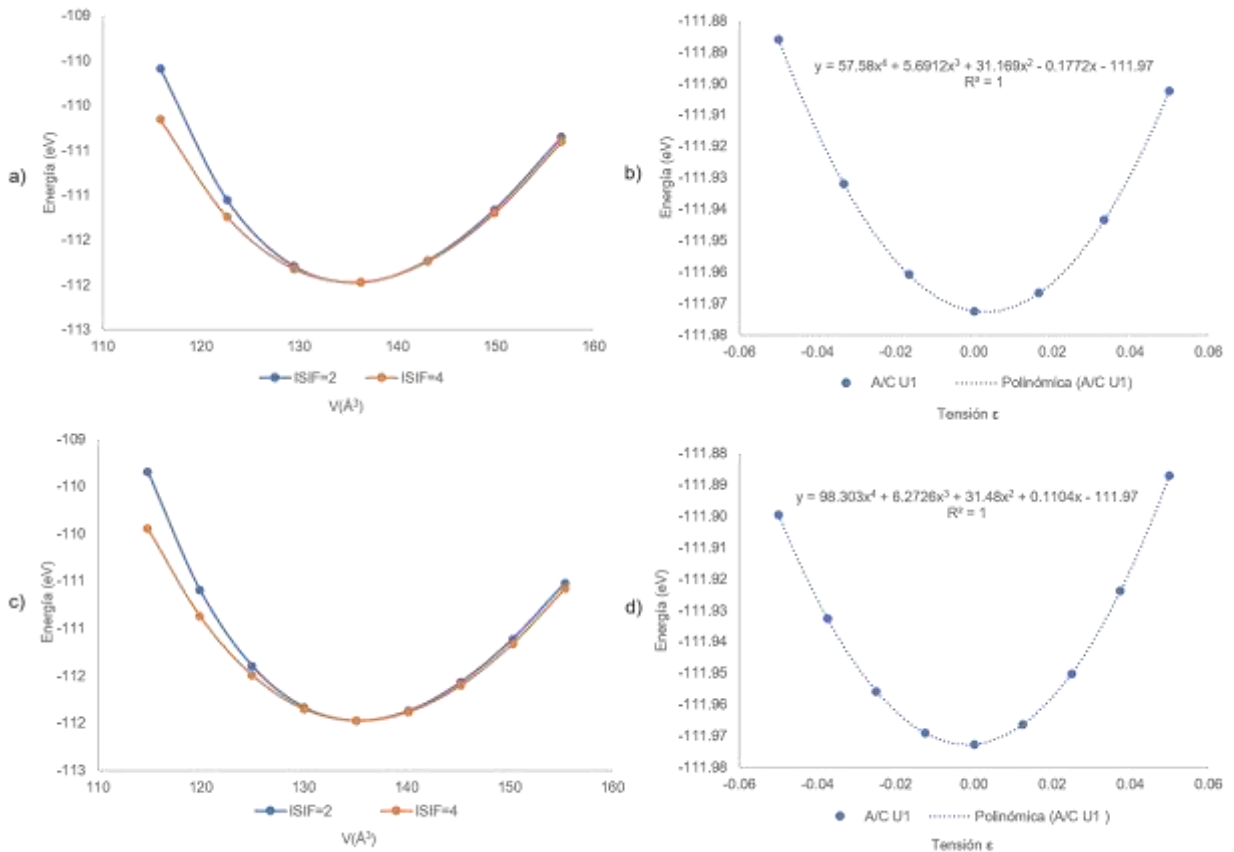


Figura 11. Pasos de optimización calculados a nivel PBEsol $U=1$ hasta obtener la convergencia en la geometría de TiO_2 con respecto a la energía. a) 1er ciclo de optimización de volumen; b) 1er ciclo de optimización de la razón a/c; c) 2do ciclo de optimización de volumen; d) 2do ciclo de optimización de la razón a/c.[52]

Tabla 5. Datos de la convergencia y parámetros geométricos del TiO_2 [52]

Cálculo	Paso	a(Å)	c(Å)	$\Delta a(\text{Å})$	$\Delta c(\text{Å})$	E(eV)	$\Delta E(\text{eV})$	Vol(Å^3)	$\Delta Vol(\text{Å}^3)$
-	0	3.780	9.510					136.27	
Vopt1	1	3.781	9.459	1.41E-03	-5.05E-02	-111.9726		135.26	-1.01
1_a/c	2	3.779	9.455	-3.01E-04	-5.48E-02	-111.9728	-2.01E-04	135.08	-1.19
Vopt2	3	3.782	9.461	1.97E-03	-4.91E-02	-111.9726	2.04E-04	135.32	-0.95
2_a/c	4	3.777	9.466	-2.48E-03	-4.36E-02	-111.9730	-3.69E-04	135.08	-1.19
ISIF=3	5	3.777	9.466	-2.48E-03	-4.36E-02	-111.9723	6.47E-04	135.08	-1.19

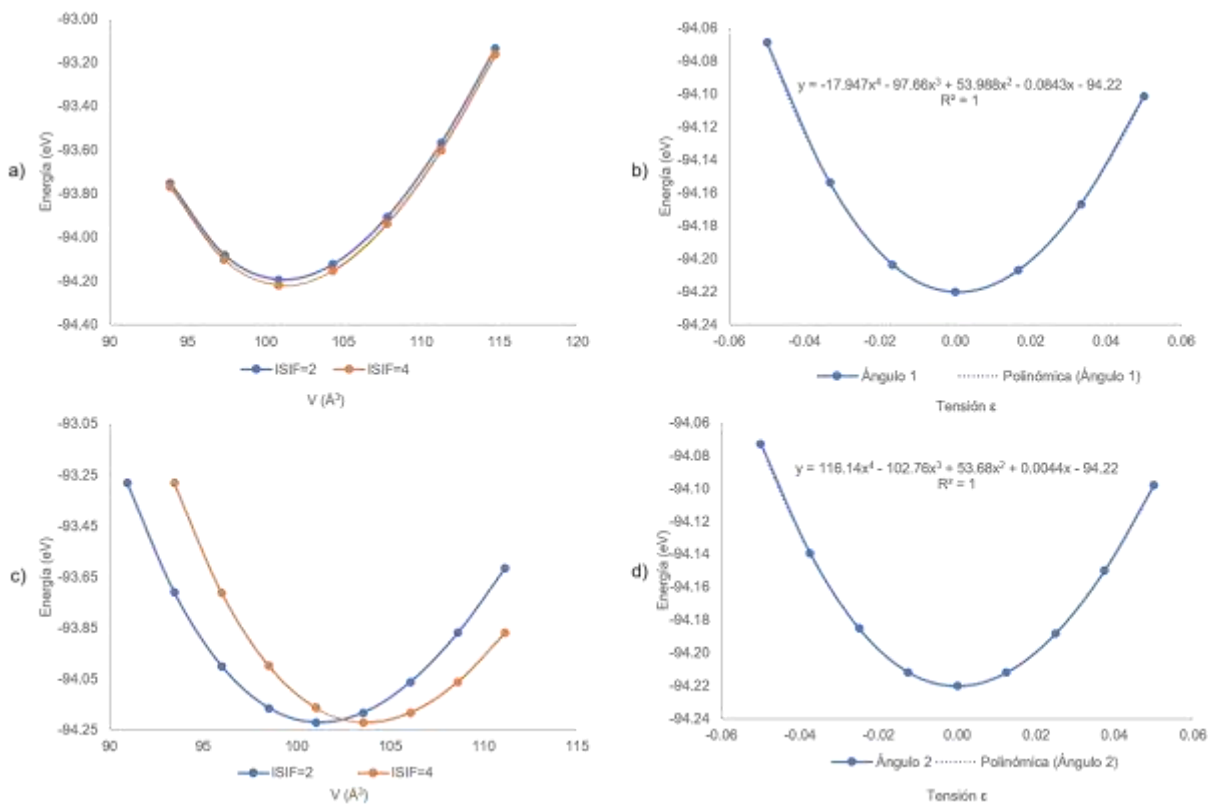


Figura 12. Pasos de optimización calculados a nivel PBEsol $U=1$ hasta obtener la convergencia en la geometría de Ti_2O_3 . a) 1er ciclo de optimización de volumen; b) 1er ciclo de optimización del ángulo α ; c) 2do ciclo de optimización de volumen; d) 2do ciclo de optimización del ángulo α . [52]

Tabla 6. Datos de la convergencia y parámetros geométricos del Ti_2O_3 . [52]

Cálculo	Paso	$a(\text{\AA})$	$\alpha(^{\circ})$	$\Delta a(\text{\AA})$	$\Delta \alpha(^{\circ})$	$E(\text{eV})$	$\Delta E(\text{eV})$	$Vol(\text{\AA}^3)$	$\Delta Vol(\text{\AA}^3)$
-	0	5.431	56.580					104.32	
Vopt1	1	5.438	55.264	7.11E-03	-1.315	-94.2202		101.20	-3.12
1_Ag α	2	5.433	55.307	-5.00E-03	4.32E-02	-94.2203	-1.33E-04	101.04	-1.60E-01
Vopt2	3	5.436	55.307	3.19E-03	0.00E-00	-94.2202	1.74E-04	101.22	1.76E-01
2_Ag α	4	5.433	55.305	-3.03E-03	-2.30E-03	-94.2204	-2.25E-04	101.04	-1.76E-01
ISIF=3	5	5.433	55.305	0.00E-00	0.00E-00	-94.2199	4.68E-04	101.04	1.11E-03

Los resultados obtenidos en las tablas 5 y 6 muestran que las geometrías pre-optimizadas mediante dos ciclos de cálculo por ecuación de estado seguidas de dos

ciclos con ajuste polinomial están prácticamente convergidas, ya que los valores de los parámetros geométricos obtenidos en el cuarto ciclo de optimización (fila 2_a/c en la tabla 5 y fila 2_Ag α en la tabla 6) presentaron valores semejantes a los obtenidos por optimización global (ISIF=3) a partir de la geometría preconvergada.

En general, se encontró que para un valor de $U=1$ los parámetros geométricos de ambos óxidos disminuyeron con respecto a la geometría determinada experimentalmente para cada una de las celdas unitarias. De hecho, para el TiO_2 el volumen optimizado se contrajo en un 0.87% con respecto al valor experimental, y en el caso del Ti_2O_3 esta contracción fue de un 3.14%.

Posteriormente los parámetros de la estructura cristalina se determinaron para diferentes valores del parámetro de U y se analizó el efecto de la dispersión en las geometrías de los óxidos. Los parámetros geométricos optimizados se presentan en las tablas 7 y 8. Los resultados mostraron que a valores más grandes de la corrección U los parámetros geométricos tienden a estar sobreestimados con respecto a los valores experimentales. Asimismo, se encontró que al utilizar la corrección de dispersión las geometrías tienen una menor variación con respecto a los parámetros de red experimentales.

Tabla 7. Parámetros geométricos optimizados para el TiO_2 a diferentes valores de U . [52]

<i>Método</i>	<i>PBEsol</i>			<i>PBEsol- D3</i>		
	<i>a(Å)</i>	<i>c(Å)</i>	<i>Vol(Å³)</i>	<i>a(Å)</i>	<i>c(Å)</i>	<i>Vol(Å³)</i>
<i>Valor de la corrección de Hubbard</i>						
0	3.76	9.46	133.96	3.76	9.46	133.96
1	3.79	9.57	137.21	3.78	9.47	135.08
2	3.80	9.58	138.36	3.79	9.48	136.23
3	3.81	9.59	139.51	3.80	9.50	137.41
4	3.83	9.61	140.67	3.82	9.52	138.59
6	3.85	9.64	143.03	3.84	9.56	140.98
Valores experimentales	3.78	9.51	136.27	3.78	9.51	136.27

Tabla 8. Parámetros geométricos optimizados para el Ti_2O_3 a diferentes valores de U.

<i>Método</i>	<i>PBEsol</i>			<i>PBEsol- D3</i>		
<i>Valor de la corrección de Hubbard</i>	<i>a(Å)</i>	<i>α(°)</i>	<i>Vol(Å³)</i>	<i>a(Å)</i>	<i>α(°)</i>	<i>Vol(Å³)</i>
0	5.43	55.01	100.04	5.43	55.01	100.04
1	5.46	54.98	101.90	5.43	55.31	101.04
2	5.46	55.88	104.01	5.42	55.89	102.11
3	5.44	56.74	105.26	5.41	56.71	103.33
4	5.43	57.36	106.52	5.40	57.34	104.55
6	5.44	58.24	109.04	5.43	55.01	100.04
Valores experimentales	5.43	56.58	104.32	5.43	56.58	104.32

Con base en el análisis de los resultados obtenidos se determinó que al utilizar el valor de $U=2$, las geometrías con corrección de dispersión D3(bj) para TiO_2 mostraron una mejor concordancia con los datos experimentales, mientras que para el Ti_2O_3 con $U=3$ la corrección de dispersión de la geometría se describió mejor.

A partir de los cálculos se determinaron los parámetros optimizados para TiO_2 los cuales son $a=3.81\text{Å}$ y $c=9.59\text{Å}$ utilizando el método PBEsol $U=3$, mientras que los parámetros correspondientes obtenidos utilizando la corrección de dispersión son $a=3.80\text{Å}$ y $c=9.50\text{Å}$. Por otro lado, se obtuvo una geometría un poco más cercana a la experimental que la obtenida en el presente estudio empleando un método semejante, pero utilizando un valor de U más alto ($U=8.5$). [53]

Para el Ti_2O_3 con PBEsol $U=3$ los parámetros de red optimizados son $a=5.44\text{Å}$ y $\alpha=56.74^\circ$ y cuando se incluyó la corrección de dispersión se obtuvieron los parámetros $a=5.41\text{Å}$ y $\alpha=56.71^\circ$.

4.3 Energías calculadas para la reacción de reducción de $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$

Como se mencionó anteriormente, se considera que es importante calcular un parámetro de reactividad química como la energía redox para la selección del funcional de la densidad, así como para el ajuste del parámetro U para estudios de catálisis. Esto debido a que los valores de energías de reacción juegan un papel importante para determinar una ruta de reacción preferente. Por tal motivo, en el presente estudio se calcularon las energías de reducción del dióxido de titanio por hidrogenación utilizando diferentes funcionales de la densidad. Y posteriormente se seleccionó un funcional de la densidad para realizar cálculos de esta propiedad, pero a distintos valores de U.

Los resultados en la tabla 9 muestran los valores de la energía de la reacción de reducción de dióxido de titanio presentada en la ecuación 8 y calculados utilizando la ecuación 9.

Se encontró que con el funcional PW91 y sin corrección de Hubbard ($U \neq 0$) la energía de reducción calculada excedió el valor experimental y al utilizar el método PBE-D3 se obtiene un valor muy cercano al experimental, siendo ambos poco adecuados para el ajuste de U. Por ejemplo, la energía de reducción calculada a nivel PBE-D3 ($U=1$) supera el valor experimental en 59 meV.

También se encontró que a un mayor valor de U la energía de reducción de TiO_2 incrementa. El funcional que tuvo un mejor desempeño en el cálculo de las energías de reducción es PBEsol-D3 ya que mostró un valor muy por debajo del valor experimental ofreciendo un mayor rango de variación en la energía de reducción de TiO_2 para realizar el ajuste de la corrección de Hubbard. Por lo tanto, se eligió el método PBEsol-D3 antes mencionado, para llevar a cabo los cálculos posteriores.

Tabla 9. Análisis comparativo de la energía de reducción $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$ (E_r) en eV calculada con diferentes funcionales de la densidad. [52]

<i>Funcional</i>	<i>PWB91</i>	<i>PBE-D3</i>	<i>PBEsol</i>	<i>PBEsol-D3</i>	$\Delta H_{r_{exp}}_{T=298K}$ (eV)
$E_r(\text{eV})$	1.31	1.17	1.13	0.96	1.22

La energía de reducción se calculó para diferentes valores de U con el funcional PBEsol y se analizó comparativamente su valor considerando la corrección de dispersión D3(bj) y sin incluirla. En la tabla 10 se presentan las energías de reducción de $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$ calculadas.

De los resultados obtenidos se encontró que mediante la utilización de la corrección de dispersión D3(bj) se obtuvieron valores más bajos de E_r comparados con aquellos donde no se incluyó la corrección (las diferencias obtenidas presentaron valores que van de 0.13 a 0.18 eV). De hecho, cuando se utilizó la corrección de Hubbard $U=1$ en el cálculo PBEsol, la energía de reacción superó el valor experimental. De manera interesante, se determinaron menores diferencias de los valores de energías de reacción calculados con respecto al valor experimental con $U=2$ y $U=3$ con base en los errores relativos porcentuales calculados y mostrados en la tabla 10. En cálculos exploratorios al graficar la energía de reacción calculada a nivel PBEsol-D3 en función de U , y realizando un ajuste de los datos a un polinomio de segundo grado se obtuvo el valor de $U=2.4$, el cual reprodujo la energía de reducción experimental.

Tabla 10. Análisis comparativo del efecto de la corrección de dispersión D3 en la energía de reducción $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$ calculada para diferentes valores de U utilizando el funcional PBEsol. [52]

<i>Corrección de Hubbard</i>	<i>Método/energía de reacción (eV)</i>		<i>% ϵ</i>
	<i>U</i>	<i>PBEsol</i>	<i>PBEsol-D3</i>
			<i>Valor absoluto del porcentaje de error relativo PBEsol-D3</i>
0	1.14	0.96	21.4
1	1.26	1.08	11.4
2	1.37	1.19	2.3
3	1.44	1.27	4.5
4	1.49	1.33	9.0
6	1.52	1.39	13.9

4.4 Estructura electrónica calculada para los óxidos de titanio

Con la finalidad de analizar el efecto de la dispersión en la estructura electrónica de los óxidos de titanio se calculó el bandgap (E_g) a partir de la densidad de estados y de la estructura de bandas para el TiO_2 . Debido a que los valores de bandgap

determinados mediante la DOS y estructura de bandas fueron semejantes en el dióxido de titanio, se presentan únicamente los valores calculados por estructura de bandas para ambos óxidos. Los valores determinados para E_g se presentan en la tabla 11.

Con base en los resultados obtenidos, la corrección D3 tiene un efecto poco importante en los valores de bandgap calculados. Se sabe que el bandgap calculado para TiO_2 mediante funcionales GGA difícilmente puede reproducir el valor experimental a valores pequeños de U . [54][55]

Por otro lado, para un sistema con un bandgap pequeño como el Ti_2O_3 cuando se incluye la dispersión, el bandgap calculado para $U=3$ se aproxima más al valor experimental de referencia. Asimismo, se encontró un incremento en el bandgap a mayores valores del parámetro de Hubbard. Las gráficas de la estructura de bandas se muestran en la figura 13 para ambos óxidos de titanio.

Tabla 11. El efecto de la dispersión D3 en el bandgap E_g (en eV) calculado para diferentes valores de U a nivel PBEsol. [52]

Valor de la corrección de Hubbard	TiO_2		Ti_2O_3	
	PBEsol	PBEsol-D3	PBEsol	PBEsol-D3
U	$E_g TiO_2$	$E_g TiO_2$	$E_g Ti_2O_3$	$E_g Ti_2O_3$
0	2.11	2.11	2.20×10^{-3}	3.40×10^{-3}
1	2.24	2.22	2.30×10^{-3}	3.60×10^{-3}
2	2.24	2.34	2.90×10^{-3}	2.10×10^{-3}
3	2.36	2.46	2.19×10^{-1}	1.61×10^{-1}
4	2.61	2.60	5.93×10^{-1}	5.49×10^{-1}
6	2.88	2.87	1.29	1.26
E_g experimental (eV)	3.26		1.00×10^{-1}	

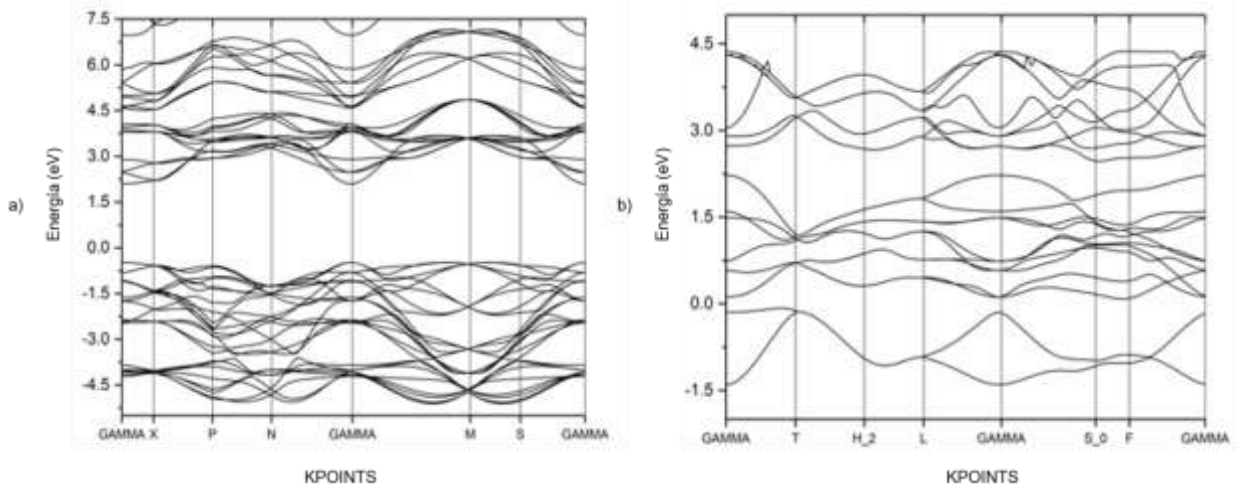


Figura 13. Estructuras de bandas calculadas a nivel PBEsol-D3 ($U=3$) para a) TiO_2 y b) Ti_2O_3 . [52]

A continuación, se presenta la gráfica de densidad de estados en la figura 14, obtenida para el TiO_2 utilizando el método PBEsol con $U=1$. Los estados por debajo del nivel de Fermi corresponden con la banda de valencia y el mínimo nivel desocupado (orilla de la banda de conducción) determina el bandgap.

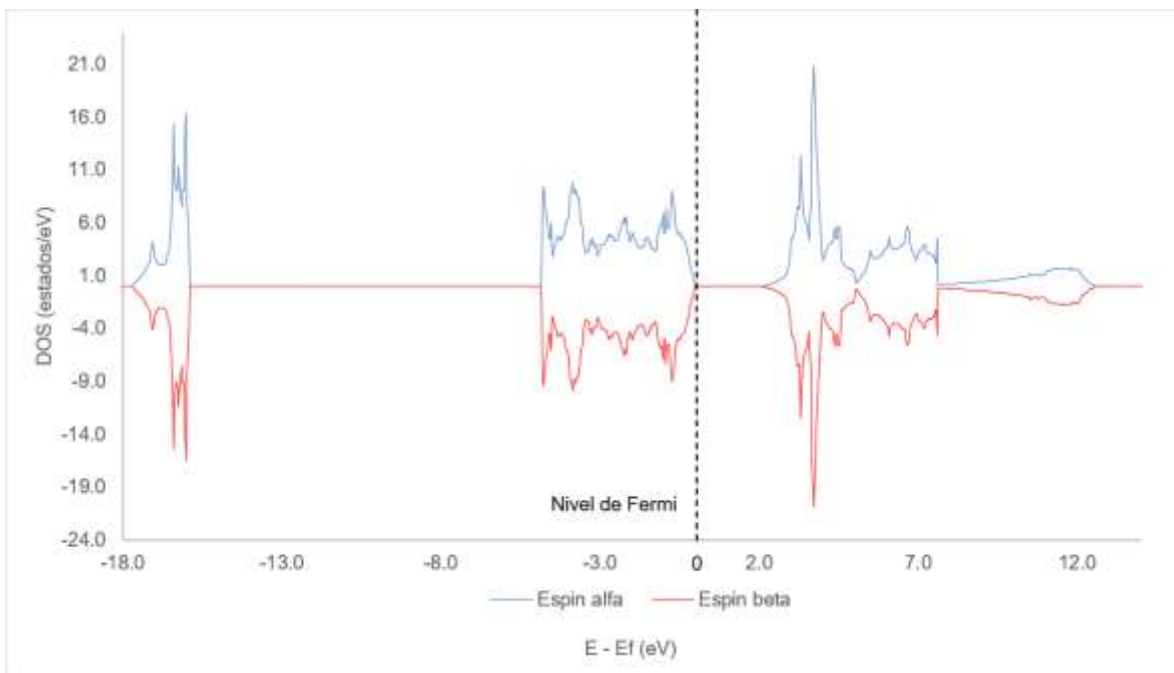


Figura 14. Gráfica de la DOS para TiO_2 a nivel PBEsol-D3 $U=1$

El valor de bandgap obtenido para la DOS mostrada en la figura 11 es de 2.22eV, que está por debajo del valor experimental de 3.26 eV. Cabe mencionar que los valores de bandgap obtenidos mediante el análisis de DOS y estructura de bandas

son semejantes y se obtiene el mismo valor de bandgap mediante ambas propiedades.

Finalmente, después de analizar la energía de reducción de $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$, la estructura electrónica y la geometría obtenidas al utilizar diferentes valores del parámetro U junto con el método PBEsol-D3 se seleccionó el valor de $U=3$. Se eligió este valor ya que permitió obtener una descripción adecuada de las propiedades de los óxidos de titanio que se estudiaron en el presente trabajo.

Tomando como referencia los resultados obtenidos se puede utilizar la estructura optimizada con los parámetros de cálculo determinados a primeros principios para la construcción de sistemas de mayor tamaño basados en TiO_2 fase anatasa, de interés en catálisis heterogénea. Por ejemplo, se puede utilizar para modelar una superficie de dióxido de titanio y analizar defectos como las vacancias de oxígeno o dopaje con átomos de transición. Asimismo, puede ser empleada para estudiar el depósito de modelos de nanopartículas metálicas para catalizar reacciones de oxidación de interés medio ambiental.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se determinó la geometría y las propiedades electrónicas de TiO_2 en su fase anatasa, así como la energía de reacción de reducción $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$ empleando el método DFT-D3(bj) + U.

Desde el punto de vista de reactividad química, se considera que la energía de reacción redox es un parámetro relevante para la selección del funcional de la densidad con el propósito de obtener un modelo teórico adecuado para realizar posteriores estudios catalíticos y llevar a cabo el ajuste de la corrección de Hubbard U. A partir del presente estudio se encontró que el funcional PBEsol con corrección de dispersión de Grimme D3(bj) permitió realizar un ajuste óptimo del valor de U para la energía de reducción del dióxido de titanio en su fase anatasa.

En cuanto al efecto de la corrección de dispersión D3(bj) utilizada sobre la energía de reducción, se encontró que al incluirla se obtienen valores más cercanos al experimental para valores de U más grandes. Estos resultados están de acuerdo con la información mostrada en la literatura, ya que en general, se recomienda utilizar la corrección de Hubbard para describir adecuadamente la localización electrónica cuando ocurre la formación de defectos locales en el dióxido de titanio y usualmente se recomiendan valores de U mayores a 4 eV.[54] Por lo que los resultados calculados en la energía de reducción al utilizar la corrección de dispersión permitieron un mejor ajuste de parámetros de Hubbard, Así también, se obtuvo un valor de la energía de reducción que se desvía en tan sólo un 4.5% con respecto al valor experimental utilizando un valor de U=3.

Al analizar el efecto de la dispersión en la estructura electrónica de los óxidos de titanio, se encontró que ésta tiene un efecto poco relevante en el bandgap calculado. De hecho, los valores de bandgap calculados en ausencia y al incluir la dispersión presentaron valores muy similares.

Ahora bien, el efecto de la corrección de Hubbard sí es importante en el valor de bandgap determinado, ya que en el caso del TiO_2 anatasa aunque se obtuvieron valores por debajo del valor experimental sin modificar la naturaleza de semiconductor del material, este error se puede considerar como consistente en los cálculos de estructura electrónica derivados del uso de este tipo de metodología pero a costa de una buena descripción del parámetro de reactividad de energía de reducción. En el caso de Ti_2O_3 se obtuvo un bandgap cercano al valor experimental

al utilizar la corrección D3(bj) y un valor de $U=3$, de manera que para una descripción equilibrada de ambos óxidos se recomienda este valor del parámetro de Hubbard, sobre todo para el estudio de reacciones redox en catálisis heterogénea al utilizar este tipo de materiales.

Con respecto al procedimiento de optimización de geometría utilizando el método PBEsol + U-D3(bj) se recomienda realizar una pre-optimización para cada valor de U , empleando una ecuación de estado de Birch-Murnaghan y ajuste polinomial. Esto con la finalidad de aproximarse al mínimo energético gradualmente, facilitar la convergencia y evitar errores por truncamiento del conjunto base empleado. Y posteriormente se sugiere realizar la optimización global de un solo paso. En cuanto al efecto de la dispersión sobre las geometrías optimizadas de los óxidos de titanio, al incluirla se obtuvieron geometrías más cercanas al valor experimental para un menor valor de U ($U=2$) en comparación con el Ti_2O_3 para el cual se obtuvo un valor de $U=3$. Por lo tanto, se puede concluir que es importante incluir la dispersión D3(bj) en los cálculos DFT + U tanto para TiO_2 en su fase anatasa como para el Ti_2O_3 , ya que al utilizarla se obtuvo una adecuada descripción de las geometrías de las celdas unitarias para ambos óxidos.

Finalmente, se sugiere utilizar el valor de $U=3$ ya que permitió obtener una descripción equilibrada y adecuada de la geometría, la estructura electrónica y de la energía de reducción de TiO_2/Ti_2O_3 junto con el método PBEsol-D3. Asimismo, la celda unitaria optimizada puede ser utilizada como punto de partida para la construcción de un modelo de superficie de dióxido de titanio que puede ser de utilidad en estudios de catálisis heterogénea para los cuales se utiliza este material como soporte.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. I. Nora Morgade, "Estudio de las propiedades del TiO₂ modificado como soporte de reacciones catalíticas.," pp. 16–18, 2015.
- [2] J. M. H. Enríquez, L. A. G. Serrano, B. H. Z. Soares, R. G. Alamilla, B. B. Z. Resendiz, and T. D. A. Sánchez, "Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂ - Anatasa," *Superf. y vacío*, vol. 21, no. 4, pp. 1–5, 2008.
- [3] M. Andrea, V. Urbano, Y. O. Fernández, P. Mosquera, J. Enrique, and R. Páez, "Nanopartículas de TiO₂, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos," *Rev. Científica Ing. y Desarro.*, vol. 29, no. 2, pp. 186-201–201, 2011.
- [4] Y. Ohtsuka, Y. Fijuki, and Y. Suzuki, "Natural TiO₂ minerals occur in three polymorphs ; rutile (tetragonal), anatase (tetragonal), and brookite (orthorhombic). In these phases , only anatase (or perhaps brookite) is known to be metastable with respect to rutile over the wide range of," pp. 253–261, 1981.
- [5] C. J. Howard, T. M. Sabine, and F. Dickson, "Structural and thermal parameters for rutile and anatase," *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 47, no. 4, pp. 462–468, 1991, doi: 10.1107/S010876819100335X.
- [6] M. E. Straumanis and T. Ejima, " Imperfections within the phase Ti₂O₃ and its structure found by the lattice parameters and density method ," *Acta Crystallogr.*, vol. 15, no. 4, pp. 404–409, 1962, doi: 10.1107/s0365110x6200095x.
- [7] M. Landmann, E. Rauls, and W. G. Schmidt, "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 19, 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/19/195503.
- [8] B. Xu, H. Y. Sohn, Y. Mohassab, and Y. Lan, "Structures, preparation and applications of titanium suboxides," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 83, pp. 79706–79722, 2016, doi: 10.1039/c6ra14507h.
- [9] S. H. Shin, G. V Chandrashekhar, R. E. Loehman, and J. M. Honig, "Thermoelectric Effects in Pure and V-Doped Ti_2O_3 Single Crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 8, no. 4, pp. 1364–1372, 1973, doi: 10.1103/PhysRevB.8.1364.
- [10] R. J. Candal and S. A. Bilmes, "4 Semiconductores Con Actividad Fotocatalítica."
- [11] S. R. de Lazaro, R. A. P. Ribeiro, and L. H. da Silveira Lacerda, "Quantum Chemistry Applied to Photocatalysis with TiO₂," in *Titanium Dioxide*, M.

Janus, Ed. Rijeka: IntechOpen, 2017.

- [12] J. Gunn Lee, *Computational Materials Science An Introduction*, Second Edi. CRC Press, 2017.
- [13] C. P. Poole and F. J. Owens, *Introducción a la Nanotecnología*. Editorial Reverté, 2007.
- [14] A. Ruiz Puigdollers, P. Schlexer, S. Tosoni, and G. Pacchioni, "Increasing Oxide Reducibility: The Role of Metal/Oxide Interfaces in the Formation of Oxygen Vacancies," *ACS Catal.*, vol. 7, no. 10, pp. 6493–6513, 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b01913.
- [15] B. J. Morgan and G. W. Watson, "A DFT+U description of oxygen vacancies at the TiO₂ rutile (110) surface," *Surf. Sci.*, vol. 601, no. 21, pp. 5034–5041, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.08.025>.
- [16] M. A. Saqlain, A. Hussain, M. Siddiq, and A. A. Leitão, "A DFT+U study of the Mars Van Krevelen mechanism of CO oxidation on Au/TiO₂ catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 519, pp. 27–33, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.03.021>.
- [17] L. A. Calzada, S. E. Collins, C. W. Han, V. Ortalan, and R. Zanella, "Synergetic effect of bimetallic Au-Ru/TiO₂ catalysts for complete oxidation of methanol," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 207, pp. 79–92, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.081>.
- [18] L. A. Calzada, C. Louis, C. Wan Han, V. Ortalan, and R. Zanella, "Au-Ru/TiO₂ prepared by deposition-precipitation with urea: Relevant synthesis parameters to obtain bimetallic particles," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 264, p. 118503, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118503>.
- [19] R. Zanella, "Comparison of the Activity and the Stability in CO Oxidation of AuCu Catalysts Supported on TiO₂ in Anatase or Rutile Phase," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 15, no. 9, 2015.
- [20] F. M. Pinto, V. Y. Suzuki, R. C. Silva, and F. A. La Porta, "Oxygen Defects and Surface Chemistry of Reducible Oxides," *Front. Mater.*, vol. 6, no. October, 2019, doi: 10.3389/fmats.2019.00260.
- [21] F. M. Pinto, V. Y. Suzuki, R. C. Silva, and F. A. La Porta, "Oxygen Defects and Surface Chemistry of Reducible Oxides," *Front. Mater.*, vol. 6, p. 260, 2019, doi: 10.3389/fmats.2019.00260.
- [22] C. T. Campbell, "Waltzing with O₂," *Science (80-.)*, vol. 299, no. 5605, p. 357, 2003, doi: 10.1126/science.1081090.
- [23] J. Paier, C. Penschke, and J. Sauer, "ChemInform Abstract: Oxygen Defects and Surface Chemistry of Ceria: Quantum Chemical Studies Compared to Experiment," *ChemInform*, vol. 44, no. 33, 2013, doi: <https://doi.org/10.1002/chin.201333211>.

- [24] Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, and T. F. Jaramillo, "Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design," *Science* (80-.), vol. 355, no. 6321, 2017, doi: 10.1126/science.aad4998.
- [25] R. Trane, S. Dahl, M. S. Skjøth-Rasmussen, and A. D. Jensen, "Catalytic steam reforming of bio-oil," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 8, pp. 6447–6472, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.023>.
- [26] M. A. Kalam *et al.*, "Development and Test of a New Catalytic Converter for Natural Gas Fueled Engine," *Sadhana*, vol. 34, pp. 467–481, 2009, doi: 10.1007/s12046-009-0022-0.
- [27] M. Solanki, V. Shastri, and H. Patel, "Experimental Investigation for Emission Reduction from SI Engine using TiO₂ (Titanium Oxide) Catalytic Converter," 2020.
- [28] E. Chigo Anota and J.F. Rivas-Silva, "2004 La aproximaci ´ on LDA + U en la teor ´ ıa DFT," vol. 50, no. 2, pp. 88–95, 2004.
- [29] Z. Hu and H. Metiu, "Choice of U for DFT+ U calculations for titanium oxides," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 13, pp. 5841–5845, 2011, doi: 10.1021/jp111350u.
- [30] S. Lutfalla, V. Shapovalov, and A. T. Bell, "Calibration of the DFT/GGA+U Method for Determination of Reduction Energies for Transition and Rare Earth Metal Oxides of Ti, V, Mo, and Ce.," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 7, no. 7, pp. 2218–2223, Jul. 2011, doi: 10.1021/ct200202g.
- [31] M. T. Curnan and J. R. Kitchin, "Investigating the Energetic Ordering of Stable and Metastable TiO₂ Polymorphs Using DFT+U and Hybrid Functionals," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 36, pp. 21060–21071, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b05338.
- [32] G. Shukri, W. A. Diño, H. K. Dipojono, M. K. Agusta, and H. Kasai, "Enhanced molecular adsorption of ethylene on reduced anatase TiO₂ (001): role of surface O-vacancies," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 95, pp. 92241–92251, 2016, doi: 10.1039/C6RA13633H.
- [33] E. Araujo-Lopez, L. A. Varilla, N. Seriani, and J. A. Montoya, "TiO₂ anatase's bulk and (001) surface, structural and electronic properties: A DFT study on the importance of Hubbard and van der Waals contributions," *Surf. Sci.*, vol. 653, pp. 187–196, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.susc.2016.07.003.
- [34] G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals," *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 1, pp. 558–561, 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.47.558.
- [35] G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal--amorphous-semiconductor transition in germanium," *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 20, pp. 14251–14269, May 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.49.14251.

- [36] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, 1996, doi: [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- [37] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, Oct. 1996, doi: [10.1103/PhysRevB.54.11169](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169).
- [38] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, Oct. 1996, doi: [10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865).
- [39] J. P. Perdew *et al.*, “Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 13, p. 136406, 2008, doi: [10.1103/PhysRevLett.100.136406](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406).
- [40] J. P. Perdew *et al.*, “Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 7, p. 4978, 1993, doi: [10.1103/PhysRevB.48.4978.2](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.4978.2).
- [41] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, “Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 3, pp. 1505–1509, 1998, doi: [10.1103/PhysRevB.57.1505](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505).
- [42] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, “Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory,” *J. Comput. Chem.*, vol. 32, no. 7, pp. 1456–1465, 2011, doi: <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.
- [43] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 12, pp. 5188–5192, Jun. 1976, doi: [10.1103/PhysRevB.13.5188](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188).
- [44] K. Momma and F. Izumi, “{VESTA} for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, 2011, doi: [10.1107/S0021889811038970](https://doi.org/10.1107/S0021889811038970).
- [45] V. Wang, N. Xu, J. C. Liu, G. Tang, and W.-T. Geng, “VASPKIT: A User-friendly Interface Facilitating High-throughput Computing and Analysis Using VASP Code,” 2019, doi: [10.1016/j.cpc.2021.108033](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108033).
- [46] A. Gulans *et al.*, “exciting: a full-potential all-electron package implementing density-functional theory and many-body perturbation theory,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, no. 36, p. 363202, 2014, doi: [10.1088/0953-8984/26/36/363202](https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/36/363202).
- [47] L. Laguna, “Trabajo de Fin de Grado antico mediante primeros principios : Propiedades estructurales y elásticas de la calcopirita.”
- [48] S. Kamada *et al.*, “Equation of state of Fe₃S at room temperature up to

2 megabars,” *Phys. Earth Planet. Inter.*, vol. 228, pp. 106–113, 2014, doi: 10.1016/j.pepi.2013.11.001.

- [49] S. Lutfalla, V. Shapovalov, and A. T. Bell, “Calibration of the DFT/GGA+U method for determination of reduction energies for transition and rare earth metal oxides of Ti, V, Mo, and Ce,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 7, no. 7, pp. 2218–2223, 2011, doi: 10.1021/ct200202g.
- [50] M. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition*. American Institute of Physics, -1, 1998.
- [51] R. T. Downs and M. Hall-Wallace, “The American Mineralogist Crystal Structure Database,” *Am. Mineral. Cryst. Struct. Database*, vol. American M, pp. 247–250, 2003, doi: 10.1007/978-3-642-00207-6_5.
- [52] A. E. Torres, J. Rodríguez-Pineda, and R. Zanella, “Relevance of Dispersion and the Electronic Spin in the DFT + U Approach for the Description of Pristine and Defective TiO₂ Anatase,” *ACS Omega*, vol. 6, no. 36, pp. 23170–23180, 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c02761.
- [53] M. H. Samat, A. M. M. Ali, M. F. M. Taib, O. H. Hassan, and M. Z. A. Yahya, “Hubbard U calculations on optical properties of 3d transition metal oxide TiO₂,” *Results Phys.*, vol. 6, pp. 891–896, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.11.006>.
- [54] E. German, R. Faccio, and A. W. Mombrú, “A {DFT} $\mathit{+U}$ study on structural, electronic, vibrational and thermodynamic properties of {TiO}₂ polymorphs and hydrogen titanate: tuning the Hubbard ‘U-term’,” *J. Phys. Commun.*, vol. 1, no. 5, p. 55006, 2017, doi: 10.1088/2399-6528/aa8573.
- [55] M. E. Arroyo-de Dompablo, A. Morales-García, and M. Taravillo, “DFT+U calculations of crystal lattice, electronic structure, and phase stability under pressure of TiO₂ polymorphs,” *J. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 5, p. 54503, Aug. 2011, doi: 10.1063/1.3617244.

Apéndice I

En este apéndice se incluyeron los archivos de entrada utilizados en la realización de este trabajo entre los cuales se presentan el INCAR, POSCAR y la ecuación de Birch-Murnaghan.

1. INCAR

Basic setup:

ISPIN = 2

LSORBIT = .FALSE.

ISTART = 0

ICHARG = 0

not using Hubbard U

Accuracy controls:

PREC = Accurate

ISYM = 1

Use default energy cutoff for PREC

Electronic loop controls:

ALGO = Fast # Davidson (IALGO = 38) initial phase then RMM-DIIS (IALGO = 48

EDIFF = 0.000001

ENCUT = 200

NELM = 200

NELMIN = 5

```
NELMDL = -10
MAXMIX = -100
ISMEAR = 0    # 1st order Methfessel-Paxton method
SIGMA = 0.05
# NBANDS - using default
```

```
# Relaxation control:
IBRION = -1   # Conjugate gradients
NSW = 0
```

```
ISIF = 2     # Ions
EDIFFG = -0.01
MAGMOM = 4*2.0 8*2.0
LREAL = .FALSE.
```

```
# Properties:
LCHARG = .TRUE.
LWAVE = .TRUE.
LELF = .FALSE.
LVTOT = .FALSE.
LVHAR = .FALSE.
GGA = PS
LDAU = .TRUE.
IVDW = 12
```

```
# HUBBARD
LDAUU = 0.00 0.00
LDAUJ = 0.00 0.00
LDAUL = 2   -1
LDAUPRINT = 1
LMAXMIX = 4
LASPH = .TRUE. #non-spherical contributions from the gradient corrections inside
the PAW spheres will be included IMPORTANT FOR LDA+U
```

2. POSCAR

En este archivo se presenta la información de la geometría para la celda unitaria.

Anatasa

```
1.0
    3.7850000858    0.0000000000    0.0000000000
```

0.000000000	3.7850000858	0.000000000
0.000000000	0.000000000	9.5139999390
Ti	O	
4	8	
Cartesian		
0.000000000	0.000000000	0.000000000
1.892500043	1.892500043	4.756999969
0.000000000	1.892500043	2.378499985
1.892500043	0.000000000	7.135499954
0.000000000	0.000000000	1.965592345
1.892500043	1.892500043	6.722592456
0.000000000	1.892500043	4.344092471
1.892500043	0.000000000	9.101092441
1.892500043	0.000000000	5.169907468
0.000000000	1.892500043	0.412907640
1.892500043	1.892500043	2.791407483
0.000000000	0.000000000	7.548407453

3. Ecuación de Birch-Murnaghan de cuarto orden

Archivo de entrada

```

TiO2          : cname
12            : natoms
4            : etype
100.0 170.0 100      : vplt1, vplt2, nvplt
6            : nevpt
156.7082 -110.35376981
149.8948 -111.15980510
143.0814 -111.72494414
136.2680 -111.96930675
129.4546 -111.78965110
122.6412 -111.05333219

```

Archivo de salida

Birch-Murnaghan 4th-order EOS
 Birch F, Phys. Rev. 71, p809 (1947)

(Default VASP units: eV, Angstrom etc.)

V0 (A³) = 135.4172490
E0 (eV) = -111.9712297
B0 = 0.6863752912E-02
B0' = 4.615065853
B0'' = 1.024680088
B0 (GPa) = 201.9385487

4. Archivos completos para cada valor de U con y sin dispersión D3(bj) para TiO₂

1. TiO₂ PBEsol U=0

Ti O2

```
1.0000000000000000
 3.7729692360596809  0.0000000000000000 -0.0000000000000000
-0.0000000000000000  3.7729692360596809 -0.0000000000000000
 0.0000000000000000 -0.0000000000000000  9.5561387893009861
```

Ti O

4 8

Direct

```
0.0000000000000000 -0.0000000000000000 -0.0000000000000000
 0.5000000000000000  0.5000000000000000  0.5000000000000000
-0.0000000000000000  0.5000000000000000  0.2500000000000000
 0.5000000000000000  0.0000000000000000  0.7500000000000000
-0.0000000000000000  0.0000000000000000  0.2076179618386709
 0.5000000000000000  0.5000000000000000  0.7076179768386774
-0.0000000000000000  0.5000000000000000  0.4576179768386745
 0.5000000000000000  0.0000000000000000  0.9576179768386774
 0.5000000000000000 -0.0000000000000000  0.5423820231613226
 0.0000000000000000  0.5000000000000000  0.0423820531613271
```

0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.2923820231613255
0.0 -0.0000000000000000 0.7923820231613226

2. TiO₂ PBEsol U=1

Ti O2

1.0000000000000000
3.7871192869247983 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 3.7871192869247983 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 9.5668814005190317

Ti O

4 8

Direct

-0.0000000000000000 0.0000000000000000 -0.0000000000000000
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.5000000000000000
0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.2500000000000000
0.5000000000000000 0.0000000000000000 0.7500000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.2076655252589770
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.7076655102589721
-0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.4576655102589722
0.5000000000000000 -0.0000000000000000 0.9576655102589721
0.5000000000000000 -0.0000000000000000 0.5423344897410279
-0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.0423345007410251
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.2923344897410278
-0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.7923344897410279

3. TiO₂ PBEsol U=2

Ti O2

1.0000000000000000
3.8008914404632632 0.0000000000000000 0.0000000000000000

0.0000000000000000 3.8008914404632632 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 9.5772813666030334

Ti O

4 8

Direct

-0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.5000000000000000
-0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.2500000000000000
0.5000000000000000 0.0000000000000000 0.7500000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.2077279904936862
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.7077279154936834
0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.4577279154936835
0.5000000000000000 -0.0000000000000000 0.9577279154936834
0.5000000000000000 -0.0000000000000000 0.5422720845063166
0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.0422720505063137
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.2922720845063165
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.7922720845063166

4. TiO₂ PBEsol U=3

Ti O2

1.0000000000000000
3.8140727059167192 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 3.8140727059167192 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 9.5900726503956246

Ti O

4 8

Direct

-0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.5000000000000000

```

-0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.2500000000000000
0.5000000000000000 -0.0000000000000000 0.7500000000000000
0.0000000000000000 -0.0000000000000000 0.2077591624932607
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.7077590574932631
0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.4577590874932652
0.5000000000000000 -0.0000000000000000 0.9577590574932631
0.5000000000000000 0.0000000000000000 0.5422409425067369
0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.0422408865067398
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.2922409125067348
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.7922409425067369

```

5. TiO₂ PBEsol U=4

Ti O2

```

1.0000000000000000
3.8265186425189275 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 3.8265186425189275 -0.0000000000000000
0.0000000000000000 -0.0000000000000000 9.6072785298340868

```

Ti O

4 8

Direct

```

0.0000000000000000 -0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.5000000000000000
-0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.2500000000000000
0.5000000000000000 0.0000000000000000 0.7500000000000000
0.0000000000000000 -0.0000000000000000 0.2077300525869028
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.7077299185869055
0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.4577299485869085
0.5000000000000000 -0.0000000000000000 0.9577299185869055
0.5000000000000000 0.0000000000000000 0.5422700814130945

```

0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.0422700104130919
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.2922700514130915
-0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.7922700814130945

6. TiO₂ PBEsol U=6

Ti O2

1.0000000000000000
3.8509222545303814 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 3.8509222545303814 -0.0000000000000000
0.0000000000000000 -0.0000000000000000 9.6449366076142251

Ti O

4 8

Direct

-0.0000000000000000 -0.0000000000000000 -0.0000000000000000
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.5000000000000000
-0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.2500000000000000
0.5000000000000000 -0.0000000000000000 0.7500000000000000
-0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.2076555746832124
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.7076553656832130
0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.4576555146832074
0.5000000000000000 -0.0000000000000000 0.9576553656832130
0.5000000000000000 0.0000000000000000 0.5423446343167870
0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.0423444813167923
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.2923444853167926
0.0 -0.0000000000000000 0.7923446343167870

7. TiO₂ PBEsol-D3 U=0

Ti O2

1.0000000000000000

3.763888835900000 0.000000000000000 0.000000000000000
0.000000000000000 3.763888835900000 0.000000000000000
0.000000000000000 0.000000000000000 9.455931663499995

Ti O

4 8

Direct

0.000000000000000 0.000000000000000 0.000000000000000
0.500000000000000 0.500000000000000 0.500000000000000
0.000000000000000 0.500000000000000 0.250000000000000
0.500000000000000 0.000000000000000 0.750000000000000
0.000000000000000 0.000000000000000 0.2088565079999967
0.500000000000000 0.500000000000000 0.7088565230000015
0.000000000000000 0.500000000000000 0.4588565230000015
0.500000000000000 0.000000000000000 0.9588565230000015
0.500000000000000 0.000000000000000 0.5411434769999985
0.000000000000000 0.500000000000000 0.0411435070000010
0.500000000000000 0.500000000000000 0.2911434769999985
0.000000000000000 0.000000000000000 0.7911434769999985

8. TiO₂ PBEsol-D3 U=1

Ti O2

1.000000000000000
3.777523994400001 0.000000000000000 0.000000000000000
0.000000000000000 3.777523994400001 0.000000000000000
0.000000000000000 0.000000000000000 9.466371536300005

Ti O

4 8

Direct

0.000000000000000 0.000000000000000 0.000000000000000

0.5000000000000000	0.5000000000000000	0.5000000000000000
0.0000000000000000	0.5000000000000000	0.2500000000000000
0.5000000000000000	0.0000000000000000	0.7500000000000000
0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.2089503560000026
0.5000000000000000	0.5000000000000000	0.7089503409999978
0.0000000000000000	0.5000000000000000	0.4589503409999978
0.5000000000000000	0.0000000000000000	0.9589503409999978
0.5000000000000000	0.0000000000000000	0.5410496590000022
0.0000000000000000	0.5000000000000000	0.0410496699999996
0.5000000000000000	0.5000000000000000	0.2910496590000022
0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.7910496590000022

9. TiO₂ PBEsol-D3 U=2

Ti O2

1.0000000000000000		
3.7906253338000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000
0.0000000000000000	3.7906253338000000	0.0000000000000000
0.0000000000000000	0.0000000000000000	9.4809303283999995

Ti O

4 8

Direct

0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.0000000000000000
0.5000000000000000	0.5000000000000000	0.5000000000000000
0.0000000000000000	0.5000000000000000	0.2500000000000000
0.5000000000000000	0.0000000000000000	0.7500000000000000
0.0000000000000000	0.0000000000000000	0.2089729460000029
0.5000000000000000	0.5000000000000000	0.7089728710000003
0.0000000000000000	0.5000000000000000	0.4589728710000003
0.5000000000000000	0.0000000000000000	0.9589728710000003

0.5000000000000000 0.0000000000000000 0.5410271289999997
0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.0410270949999969
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.2910271289999997
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.7910271289999997

10. TiO₂ PBEsol-D3 U=3

Ti O2

1.0000000000000000
3.803422212600001 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 3.803422212600001 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 9.498466491700003

Ti O

4 8

Direct

0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.5000000000000000
0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.2500000000000000
0.5000000000000000 0.0000000000000000 0.7500000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.2089217159999990
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.7089216110000010
0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.4589216410000034
0.5000000000000000 0.0000000000000000 0.9589216110000010
0.5000000000000000 0.0000000000000000 0.5410783889999990
0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.0410783330000015
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.2910783589999966
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.7910783889999990

11. TiO₂ PBEsol-D3 U=4

Ti O2

1.0000000000000000
3.8157105445999999 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 3.8157105445999999 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 9.5184736252000004

Ti O

4 8

Direct

0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.5000000000000000
0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.2500000000000000
0.5000000000000000 0.0000000000000000 0.7500000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.2088579679999967
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.7088578339999998
0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.4588578640000023
0.5000000000000000 0.0000000000000000 0.9588578339999998
0.5000000000000000 0.0000000000000000 0.5411421660000002
0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.0411420949999979
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.2911421359999977
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.7911421660000002

12. TiO₂ PBEsol-D3 U=6

Ti O2

1.0000000000000000
3.8393427294256446 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 3.8393427294256446 0.0000000000000000
0.0000000000000000 -0.0000000000000000 9.5641177735926011

Ti O

4 8

Direct

-0.0000000000000000	0.0000000000000000	-0.0000000000000000
0.5000000000000000	0.5000000000000000	0.5000000000000000
-0.0000000000000000	0.5000000000000000	0.2500000000000000
0.5000000000000000	0.0000000000000000	0.7500000000000000
-0.0000000000000000	-0.0000000000000000	0.2087070713995634
0.5000000000000000	0.5000000000000000	0.7087068623995639
-0.0000000000000000	0.5000000000000000	0.4587070113995585
0.5000000000000000	-0.0000000000000000	0.9587068623995639
0.5000000000000000	-0.0000000000000000	0.5412931376004361
0.0000000000000000	0.5000000000000000	0.0412929846004412
0.5000000000000000	0.5000000000000000	0.2912929886004415
0.0	-0.0000000000000000	0.7912931376004361

5. Archivos completos para cada valor de U con y sin dispersión D3(bj) de Ti_2O_3

1. Ti_2O_3 PBEsol U=0

Ti4 O6

1.0000000000000000

5.4642519917672097 0.0013344319898459 0.0009107456149114

3.1343915680578145 4.4758955648586687 0.0009107456147785

3.1343915680578012 1.6320471772754752 4.1677408685983188

Ti O

4 6

Direct

0.3454939964066505 0.3454941024066522 0.3454941514066527

0.1545058835933538 0.1545058735933530 0.1545058465933472

0.6545054145933470 0.6545057235933477 0.6545060455933530

0.8454945104066504 0.8454939934066467 0.8454941644066502

0.9381278928058702 0.5618719931941275 0.2499999489999993

0.5618718761941285 0.2500000349999993 0.9381279568058684
0.2500001040000015 0.9381278468058735 0.5618720221941264
0.0618719721941293 0.4381277678058705 0.7500001339999969
0.4381283888058686 0.7499999389999985 0.0618719811941265
0.7500000200000017 0.0618719981941315 0.4381278298058685

2. Ti_2O_3 PBEsol U=1

Ti4 O6

1.00000000000000

5.4581862984483136 0.0004643471059587 0.0003188020878418

3.0610642566751234 4.5190356825129410 0.0003188020879977

3.0610642566751234 1.6239081019411896 4.2171798726059277

Ti O

4 6

Direct

0.3437001333189599 0.3437006083189602 0.3437003373189626

0.1562995956810355 0.1562996046810398 0.1562996026810396

0.6562999316810348 0.6562999756810385 0.6562994016810336

0.8437003593189644 0.8437006203189611 0.8437006903189669

0.9352501198109636 0.5647498731890394 0.2499999209999970

0.5647500341890349 0.2499998400000010 0.9352498258109606

0.2499998850000011 0.9352504138109666 0.5647499251890366

0.0647502771890374 0.4352498778109647 0.7500002170000002

0.4352499328109657 0.7500004070000017 0.0647501121890344

0.7500004540000020 0.0647501801890400 0.4352497858109642

3. Ti_2O_3 PBEsol U=2

Ti4 O6

1.00000000000000

5.4581862984483136 0.0004643471059587 0.0003188020878418
3.0610642566751234 4.5190356825129410 0.0003188020879977
3.0610642566751234 1.6239081019411896 4.2171798726059277

Ti O

4 6

Direct

0.3437001333189599 0.3437006083189602 0.3437003373189626
0.1562995956810355 0.1562996046810398 0.1562996026810396
0.6562999316810348 0.6562999756810385 0.6562994016810336
0.8437003593189644 0.8437006203189611 0.8437006903189669
0.9352501198109636 0.5647498731890394 0.2499999209999970
0.5647500341890349 0.2499998400000010 0.9352498258109606
0.2499998850000011 0.9352504138109666 0.5647499251890366
0.0647502771890374 0.4352498778109647 0.7500002170000002
0.4352499328109657 0.7500004070000017 0.0647501121890344
0.7500004540000020 0.0647501801890400 0.4352497858109642

4. Ti₂O₃ PBEsol U=3

Ti4 O6

1.0000000000000000
5.4399007184043562 -0.0016528807938532 -0.0011411752877801
2.9848474874807880 4.5478795096712599 -0.0011411752875760
2.9848464284518750 1.6107055053492030 4.2530956146294567

Ti O

4 6

Direct

0.3427942868178331 0.3427945928178371 0.3427944398178351
0.1572055691821691 0.1572054591821671 0.1572055581821647
0.6572059871821683 0.6572057781821687 0.6572054711821682

0.8427944568178329 0.8427946828178303 0.8427951138178340
0.9343294244215328 0.5656707495784674 0.2499989999999988
0.5656712935784698 0.2499996940000031 0.9343287934215267
0.2499986699999997 0.9343289934215291 0.5656712285784680
0.0656715295784681 0.4343285984215283 0.7500005189999968
0.4343287954215268 0.7500003870000000 0.0656713435784740
0.7499999269999975 0.0656713415784739 0.4343287104215304

5. Ti_2O_3 PBEsol U=4

Ti4 O6

1.0000000000000000
5.4334430732223202 -0.0007976099546275 -0.0005531206441553
2.9315567769540056 4.5747436135183728 -0.0005531206442028
2.9315583091404851 1.6029634969998634 4.2847145148939241

Ti O

4 6

Direct

0.3424327826993722 0.3424330126993699 0.3424330096993732
0.1575670913006316 0.1575670163006289 0.1575671253006273
0.6575674993006299 0.6575672913006269 0.6575670073006247
0.8424329696993699 0.8424333866993724 0.8424332846993711
0.9342825119310670 0.5657175640689321 0.2499989900000023
0.5657181320689294 0.2499997279999988 0.9342821169310663
0.2499996900000028 0.9342821809310716 0.5657183430689291
0.0657181680689323 0.4342819049310702 0.7500007060000016
0.4342823229310693 0.7500003299999989 0.0657181530689346
0.7500002210000005 0.0657180900689330 0.4342820659310658

6. Ti_2O_3 PBEsol U=6

Ti4 O6

1.000000000000000

5.4363960045795681 0.0022380481373034 0.0015626690242016

2.8593052092985305 4.6237193088848283 0.0015626690238983

2.8593067570147030 1.5944440122869035 4.3401062363304312

Ti O

4 6

Direct

0.3424307268039963 0.3424309358039958 0.3424309688039950

0.1575691641960054 0.1575690691960082 0.1575692151960061

0.6575696441960095 0.6575692911960052 0.6575690691960081

0.8424308468039921 0.8424313178039919 0.8424312648039911

0.9348931415645642 0.5651069104354330 0.2499989900000023

0.5651074574354321 0.2499996829999986 0.9348928205645625

0.2499997039999968 0.9348926075645626 0.5651077334354336

0.0651075054354363 0.4348924655645648 0.7500008020000024

0.4348928515645612 0.7500003239999984 0.0651075564354370

0.7500001619999992 0.0651074684354368 0.4348927465645632

7. Ti₂O₃ PBEsol-D3 U=0

Ti4 O6

1.000000000000000

5.4294943809999996 0.0000000000000000 0.0000000000000000

3.1133676909000001 4.4481851190999997 0.0000000000000000

3.1133676909000001 1.6211002490999999 4.1422680786999999

Ti O

4 6

Direct

0.3456154570000010 0.3456155630000026 0.3456156120000031

0.1543844230000033 0.1543844130000025 0.1543843859999967
0.6543839539999965 0.6543842629999972 0.6543845850000025
0.8456159710000009 0.8456154539999972 0.8456156250000006
0.9375987129999999 0.5624011729999978 0.2499999489999993
0.5624010559999988 0.2500000349999993 0.9375987769999981
0.2500001040000015 0.9375986670000032 0.5624012019999967
0.0624011519999996 0.4375985880000002 0.7500001339999969
0.4375992089999983 0.7499999389999985 0.0624011609999968
0.7500000200000017 0.0624011780000018 0.4375986499999982

8. Ti_2O_3 PBEsol-D3 U=1

Ti4 O6

1.0000000000000000

5.4243292809000003 0.0000000000000000 0.0000000000000000

3.0416944504000001 4.4912629645999997 0.0000000000000000

3.0416944504000001 1.6136323342000001 4.1913761114000003

Ti O

4 6

Direct

0.3438728029999965 0.3438732779999967 0.3438730069999991

0.1561269259999989 0.1561269350000032 0.1561269330000030

0.6561272619999983 0.6561273060000019 0.6561267319999970

0.8438730499999991 0.8438733099999993 0.8438733030000023

0.9346486880000029 0.5653512820000017 0.2499999209999970

0.5653514660000027 0.2499998930000018 0.9346483639999974

0.2499999140000000 0.9346490579999980 0.5653513869999998

0.0653517590000021 0.4346484360000034 0.7500001599999990

0.4346484710000027 0.7500004070000017 0.0653515739999975

0.7500004640000029 0.0653516530000005 0.4346482959999989

9. Ti₂O₃ PBEsol-D3 U=2

Ti4 O6

1.0000000000000000

5.4243292809000003 0.0000000000000000 0.0000000000000000

3.0416944504000001 4.4912629645999997 0.0000000000000000

3.0416944504000001 1.6136323342000001 4.1913761114000003

Ti O

4 6

Direct

0.3438728029999965 0.3438732779999967 0.3438730069999991

0.1561269259999989 0.1561269350000032 0.1561269330000030

0.6561272619999983 0.6561273060000019 0.6561267319999970

0.8438730499999991 0.8438733099999993 0.8438733030000023

0.9346486880000029 0.5653512820000017 0.2499992099999970

0.5653514660000027 0.2499998930000018 0.9346483639999974

0.2499999140000000 0.9346490579999980 0.5653513869999998

0.0653517590000021 0.4346484360000034 0.7500001599999990

0.4346484710000027 0.7500004070000017 0.0653515739999975

0.7500004640000029 0.0653516530000005 0.4346482959999989

10. Ti₂O₃ PBEsol-D3 U=3

Ti4 O6

1.0000000000000000

5.4080031974775018 -0.0130688330168708 -0.0090055760720658

2.9796361468976977 4.5131405707170336 -0.0090055760721928

2.9796350979098336 1.5986109013787804 4.2205387941581103

Ti O

4 6

Direct

0.3430037870810937 0.3430040920810941 0.3430038890810951
0.1569960909189033 0.1569959789189012 0.1569960689189015
0.6569965129189028 0.6569963429189030 0.6569959429189054
0.8430039500810964 0.8430042160810971 0.8430045120811003
0.9335776354012127 0.5664225365987873 0.2499998870000013
0.5664231265987864 0.2499997629999982 0.9335769124012133
0.2499999560000035 0.9335772484012127 0.5664229775987847
0.0664233025987867 0.4335768724012171 0.7500004529999984
0.4335770154012183 0.7500004429999976 0.0664231175987820
0.7499999939999995 0.0664231265987863 0.4335769114012168

11. Ti_2O_3 PBEsol-D3 U=4

Ti4 O6

1.0000000000000000
5.4005017281000001 0.0000000000000000 0.0000000000000000
2.9144510441000002 4.5465804761999999 0.0000000000000000
2.9144525576000002 1.5936101455000000 4.2581441859000000

Ti O

4 6

Direct

0.3426854120000016 0.3426856789999988 0.3426856230000013
0.1573144780000035 0.1573144030000009 0.1573145119999992
0.6573149049999998 0.6573146969999968 0.6573143379999991
0.8426855829999980 0.8426860000000005 0.8426858979999992
0.9335881089999987 0.5664119670000005 0.2499998990000023
0.5664125549999994 0.2499997480000005 0.9335876580000004
0.2499996900000028 0.9335877780000033 0.5664127459999975
0.0664125899999988 0.4335875220000034 0.7500006499999969

0.4335879200000008 0.7500003299999989 0.0664125560000031
0.7500003190000015 0.0664125030000022 0.4335876350000021

12. Ti₂O₃ PBEsol-D3 U=6

Ti4 O6

1.0000000000000000

5.6212225725637550 -0.0003204180604673 -0.0002179030404288

3.2663941973264299 4.5748018822344862 -0.0002179030404364

3.2663936431801330 1.6812220375613252 4.2546795023393162

Ti O

4 6

Direct

0.3517274588797734 0.3517278208797749 0.3517279588797721

0.1482721911202261 0.1482721561202268 0.1482723321202271

0.6482725691202289 0.6482722661202287 0.6482722591202246

0.8517277898797759 0.8517282418797707 0.8517284598797745

0.9508552520878701 0.5491449609121297 0.2499998859999977

0.5491450459121332 0.2499996139999965 0.9508552690878680

0.2499993260000011 0.9508550480878675 0.5491453949121301

0.0491451809121338 0.4508548580878730 0.7500007800000006

0.4508549770878722 0.7500003019999966 0.0491452749121273

0.7500000750000027 0.0491451649121324 0.4508550470878709

Relevance of Dispersion and the Electronic Spin in the DFT + *U* Approach for the Description of Pristine and Defective TiO₂ Anatase

Ana E. Torres,* Janatan Rodríguez-Pineda, and Rodolfo Zanella*

Cite This: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02761>

Read Online

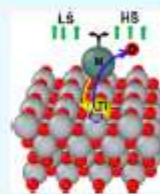
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: A density functional theory + *U* systematic theoretical study was performed on the geometry, electronic structure, and energies of properties relevant for the chemical reactivity of TiO₂ anatase. The effects of D3(BJ) dispersion correction and the Hubbard *U* value over the energies corresponding to the TiO₂/Ti₂O₃ reduction reaction, the oxygen vacancy formation, and transition-metal doping were analyzed to attain an accurate and well-balanced description of these properties. It is suggested to fit the Hubbard correction for the metal dopant atom by taking as reference the observed low spin–high spin (HS) energy difference for the metal atom. PBEsol-D3 calculations revealed a distinct electronic ground state for the yttrium-doped TiO₂ anatase surface depending upon the type of doping and interstitial or substitutional defects. Based on the calculations, it was found that a HS state explains the observed ferromagnetism in cobalt-substituted TiO₂ anatase. The results presented herein might be relevant for further catalytic studies on TiO₂ anatase using a large surface model that would be worthwhile for heterogeneous catalysis simulations.



1. INTRODUCTION

TiO₂ is a reducible oxide with semiconductor character that has the capability to exchange oxygen relatively easily under moderate conditions. In a reducible oxide, there exists a band gap between the valence and conduction bands that is smaller than that in an insulator and makes the system more reactive. Then, when the oxygen is removed through the formation of a vacant site, the excess electrons are redistributed on the metal *d* empty levels, changing the oxidation state of the neighboring metal ions from Ti⁴⁺ to Ti³⁺.¹ The formed defective sites might function as active sites for adsorption and dissociation of oxygen-containing molecules.² TiO₂ is also used as support for active metal nanoparticles. These materials have been widely studied as catalysts for the CO oxidation reaction for which the support not only stabilizes the nanoparticles but also plays an active role when the reaction progresses through the Mars–van Krevelen mechanism.³ By following this mechanism, the oxygen atoms from the metal oxide lattice react with CO to form CO₂; then, after the product desorption, the oxygen molecule activation takes place in an oxygen vacancy site. Recently, Zanella et al. reported a novel preparation method of gold-based bimetallic catalysts supported on TiO₂ conducted by the method of sequential deposition–precipitation with urea to study the catalytic oxidation of CO.^{4,5} Particularly, CO oxidation is a widely used prototype reaction in heterogeneous catalysis to probe the catalytic activity of novel materials. It is a model reaction used for the methodological development of highly active catalysts, given that CO oxidation is a reaction with one rate-limiting step and a unique product.⁶ It allows exploring the nature of the employed catalyst and to get a physical insight

into the chemical and structural transformations of the catalyst interacting with the reactants.

For these kinds of materials employed in heterogeneous catalysis, it has been assigned the important role of the support in the activation of the reacting molecules. One widely used strategy to stabilize supported gold (Au) nanoparticles is the addition of transition atoms to the TiO₂ support. In previous studies, it has been reported that yttrium doping favored the formation of oxygen vacancies which act as nucleating centers for Au atoms.^{7,8} Zanella et al.⁹ prepared yttrium-doped TiO₂ supports that presented the formation of the anatase phase. The incorporation of yttrium enhanced the adsorption of Au nanoparticles and prevented their sintering. They found that the Au/Y–TiO₂ catalyst exhibited increased activity for CO oxidation compared to that of the undoped Au/TiO₂ system.⁸

Transition-metal doped TiO₂-based materials have been widely studied for the development of semiconductors with enhanced catalytic activity.^{9–11} The incorporation of transition metals into the lattice of TiO₂ induces the formation of new energy levels near the conduction band. For instance, cobalt-modified TiO₂ anatase presented ferromagnetism with *n*-type semiconducting properties.^{12,13} Cobalt might possibly occupy an interstitial position in the TiO₂ lattice because of its relatively larger size compared to that of titanium.¹⁴

Received: May 26, 2021

Accepted: August 19, 2021