UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y ELECTRÓNICA



INFORME DE GRADO MODALIDAD SEMILLERO

DE INVESTIGACIÓN:

PONENCIA

CAPTURA DE CO₂ SOBRE LA SUPERFICIE 001 DE *TiO*₂ CON ADICIONES DE CLÚSTERES DE COBRE Cu_N (N=1 ,2)

KAREN LORENA GARCÍA ARGUMEDO.

ASESORES:

Luis Arturo Alcalá Varilla.

Rafael Eduardo Ponnefz Durango

Montería-Colombia.

Noviembre 2023

RESUMEN

Mediante simulaciones computacionales de primeros principios, en el marco de la teoría del fundamental de la (DFT), se estudió los efectos que generan las adiciones de clústeres de cobre (Cu_1 y Cu_2) sobre las propiedades estructurales y electrónicas de la superficie 001 de dióxido de titanio (TiO_2) en su fase anatasa, también se investigó la adsorción de CO₂ sobre el sistema Cu_N/TiO₂. Para lo anterior se tuvo en cuenta la aproximación de gradiente generalizado (GGA) en la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), al igual que la corrección de Hubbard (DFT + U).

En los resultados, se pudo observar la naturaleza semiconductora del dióxido de titanio (TiO_2) , asimismo se constató que al adicionar clústeres de cobre y al adsorberse dióxido de carbono da lugar a la aparición de estados intermedios en la banda prohibida de energía. Estos estados, se originan debido a la formación de polarones lo que provoca una reducción en la amplitud de la brecha de energía prohibida, lo que puede hacer que la superficie (001) de TiO_2 sea capaz de absorber luz visible. Como resultado, se espera que esto conduzca a mejoras en las propiedades fotocatalíticas en el proceso de reducción de CO₂.

INTRODUCCIÓN

El dióxido de carbono (CO_2) liberado a la atmósfera durante la quema de combustibles fósiles es una de las principales causas del calentamiento global. Para abordar esta creciente amenaza, se están desarrollando tecnologías de reducción de CO_2 . Los sistemas fotocatalíticos de reducción de CO_2 aprovechan la luz visible o ultravioleta para impulsar la reducción del CO_2 , de manera análoga a cómo las plantas utilizan la luz solar en el proceso de fotosíntesis. En los últimos años, los científicos han investigado diversos materiales semiconductores, como lo es dióxido de titanio (TiO_2), debido a su capacidad fotocatalítica, para llevar a cabo este proceso [**1**].

El dióxido de titanio es un compuesto inorgánico de color blanco, que se encuentra en la naturaleza en estado sólido. Su fórmula química es TiO_2 , y está compuesto por un átomo de titanio y dos átomos de oxígeno. El dióxido de titanio (TiO_2) ha sido uno de los material semiconductores más estudiado en las últimas décadas debido a su amplia gama de aplicaciones, tanto experimentales como teóricas, gracias a sus propiedades físicas y químicas también es empleado para el desarrollo de tecnología de punta, principalmente en el desarrollo de dispositivos electrónicos, como sensores de gas o ventanas termocrómicas (ventanas que cambian de color en respuesta a las condiciones ambientales), en fotocatalizadores (materiales que permiten la eliminación de contaminantes orgánicos cuando se expone a la luz), lo que lo convierte en una herramienta valiosa para la purificadores de agua. Algunas de sus características más destacadas son: alta estabilidad física y química, no es tóxico para el ser humano, es abundante en el planeta , es biocompatible y es relativamente económico, es uno de los óxidos más comercializados y utilizados en la industria debido a su diferentes aplicaciones [2 - 3].

Es cierto que el dióxido de titanio (TiO_2) se encuentra en varias fases cristalinas en la naturaleza, y las tres fases más comunes son la anatasa (estructura tetragonal), el rutilo (estructura tetragonal) y la brookita (estructura ortorrómbica). El rutilo y la anatasa son las dos fases más ampliamente producidas y utilizadas aplicaciones industriales y de consumo humano [4]. El TiO_2 especialmente en su fase anatasa, ha recibido una atención significativa debido a que tiene una alta reactividad fotocatalítica y por sus propiedades ópticas, electrónicas, estabilidad química y baja toxicidad [5]. Un gran número de investigaciones han reportado que el TiO_2 es un buen fotocatalizador, Lamentablemente, TiO_2 en su fase de anatasa tiene una banda prohibida de un ancho de aproximadamente 3.2 eV [2], lo que significa que no puede absorber luz en el rango visible. Por esta razón, se busca mejorar estas características mediante la introducción de sustancias impuras.

En este proyecto se llevó a cabo una investigación cuyo enfoque principal son las características de las Propiedades estructurales y electrónicas de la superficie limpia con los clústeres de cobre y el estudió de la adsorción de CO_2 sobre la superficie 001 de TiO_2 limpia y con adiciones de clústeres de cobre, mediante el uso de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

RESULTADOS Y ANALISIS

Los resultados que obtuvimos en los diferentes estudios realizados en este trabajo, se desarrollaron teniendo en cuenta la metodología descrita a continuación.

Detalles Computacionales.

En este estudio, se aplicó la teoría del funcional de la densidad (DFT) junto con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) propuesta por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [**6**]. Además, se incorporó el término de Hubbard (DFT + U). Todas las simulaciones se llevaron a cabo utilizando el software Quantum-Espresso y se emplearon expansiones de ondas planas. Los valores de U utilizados se obtuvieron de la literatura: se usó un valor de 4.2 eV para los átomos de titanio y 5.2 eV para los átomos de cobre [**7**].

> Propiedades estructurales para la superficie 001 de TiO₂

La superficie optimizada 001 del TiO_2 en fase anatasa se muestra en la figura 1. Donde los átomos de color gris son titanios y los átomos de oxígenos son los de color rojo.



Figura 1: superficie de dióxido de titanio

Los valores de las longitudes y ángulos de enlace entre los átomos, se presentan en la Tabla 1, Aquí comparamos nuestros resultados con otros reportados en la literatura y observamos una muy buena correspondencia.

Ref.	EXCF	<i>Ti_{5c} – O_{2c}</i> Corto [Å]	<i>Ті_{5с} – О_{2с}</i> Largo [Å]	α [°]
Este	SP-PP-GGA-	1.766	2.216	145.6
trabajo	PBE+vdW+U=4.2			
2016[8]	SP-PP-PBE+U=4.2 + vdw	1.767	2.217	145.7
2012[9]	PW A - PBE + U = 4.0	1.770	2.180	146.0
2010[10]	PP-RHF-B3LYP	1.750	2.200	147.2
2010 [11]	PP-B3LYP	1.740	2.210	146.7

Tabla 1: parámetro estructural de la superficie de TiO₂

Los acrónimos utilizados aquí son: vdw (termino de dispersión de van der Waals), PAW (ondas planas aumentadas), RHF (Hartree fock restringido), B3LYP (Becke, funcional de correlación de intercambio lee- yang – parr de tres parámetros).

Propiedades estructurales para la superficie 001 del TiO₂ con clústeres Cu₁ y Cu₂

Se estudió la adsorción de clústeres de cobre sobre la superficie 001 de TiO_2 en fase anatasa. Las energías de adsorción fueron calculadas con la siguiente ecuación:

$$E_{ads} = E_{slap+Cu_N} - E_{slap} - NE_{Cu}$$

Donde $E_{slap+Cu_N}$ es la energía de la superficie con los clústeres de cobre, E_{slap} es la energía de la superficie limpia, N es el número de átomos cobre en el clúster y E_{Cu} es la energía de un átomo de cobre.

En la figura 2 se muestra las diferentes posiciones donde el átomo de cobre (Cu_1) fue adsorbido.



Figura 2: Diferentes puntos de adsorción de Cu_1 sobre la superficie 001 de TiO_2 en fase anatasa.

Se puede observar en la figura 2 que el sitio con menor energía de adsorción es el correspondiente a la configuración mostrada en la figura 2 (B), donde se presentan dos longitudes de enlace entre átomos de oxígeno y cobre (O - Cu), con valores de 1.8905Å y y 1.8828Å, respectivamente.

Por otro lado, también se estudió la adsorción de clústeres de cobre, constituidos por dos átomos cobre, sobre la superficie 001 de TiO_2 en fase anatasa. En la figura 3 se muestra las diferentes configuraciones posibles que fueron obtenidas en este trabajo.



Figura 3: Diferentes puntos de adsorción de Cu_2 sobre la superficie 001 de TiO_2 en fase anatasa.

Se puede notar en la figura 3 que la configuración con menor energía de adsorción es la mostrada en la figura 3 (B), en la cual, se forman dos longitudes de enlace entre átomos de oxígeno y cobre (O - Cu) cuyos valores son de 2.0299 Å y 2.0298 Å.

> Propiedades electrónicas de la superficie limpia de *TiO*₂

En esta sección presentamos los principales resultados que guardan relación con las propiedades electrónicas de la superficie 001 de dióxido de titanio en fase anatasa. En la figura 4 mostramos la densidad de estados (DOS) y las contribuciones PDOS y sus proyecciones en los orbitales atómicos.

De la figura 4 se puede apreciar lo siguiente: el carácter semiconductor del TiO_2 , que las mayores contribuciones en la banda de valencia provienen de los orbitales p de átomos de oxígeno, mientras que los orbitales con mayor contribución en la banda de conducción son los orbitales d de átomos de titanio y finalmente se puede observar que el TiO_2 no tiene magnetización.



Figura 4: DOS y PDOS para la superficie limpia de TiO_2 .

Propiedades electrónicas de la superficie TiO₂/Cu₁

Se presentan en este apartado, los efectos que generan los clústeres de cobre Cu_1 sobre las propiedades electrónicas de la superficie 001 de TiO_2 en fase anatasa. En la figura 5 se muestra la densidad de estados (DOS) y las contribuciones PDOS para el sistema TiO_2/Cu_1 .



Figura 5: DOS y PDOS para la superficie TiO_2/Cu_1

De la figura 5 podemos apreciar que la superficie 001 de TiO_2 en fase anatasa continua siendo semiconductora después de adicionar el clúster Cu_1 , pero se presenta una reducción de la banda prohibida de energía, la cual se debe principalmente a la formación de un polaron que surge por la ruptura de un enlace Ti-O en la superficie y está asociado con los orbitales d del átomo de titanio que pierde el enlace. Además, se destaca que las principales contribuciones en la banda de valencia provienen de los orbitales p de átomos de oxígeno, mientras que los orbitales d de átomos de titanio tienen una mayor contribución en la banda de conducción.

> Propiedades electrónicas de la superficie *TiO*₂/*Cu*₂

Estudiamos los efectos que ocasionan los clústeres de cobre Cu_2 sobre la superficie de TiO_2 . En la figura 6 se muestra la densidad de estado (DOS) y su contribuciones PDOS para el sistema TiO_2/Cu_2 .



Figura 6: DOS y PDOS para la superficie de TiO_2/Cu_2

De la figura 6, es evidente que la adición de clústeres de cobre (Cu_2) sobre la superficie de TiO_2 genera la reducción de la banda prohibida de energía debido a la formación de estados intermedios, los cuales están compuestos por orbitales *s* de átomos de cobre. Además, es importante notar que las principales contribuciones en la banda de valencia provienen de los orbitales *d* de átomos de cobre, mientras que los orbitales *d* de átomos de titanio tienen una mayor contribución a la banda de conducción.

> Estudio de la adsorción de dióxido de carbono CO_2 sobre el sistema TiO_2/Cu_1

Las energías de adsorción se calcularon utilizando la siguiente fórmula:

$$E_{ads} = E_{slap+Cu_N+Co_2} - E_{slap+Cu_N} - E_{Co_2}$$

donde $E_{slap+Cu_N+Co_2}$ es la energía total de la superficie con los clústeres de cobre y dióxido de carbono adsorbido, $E_{slap+Cu_N}$ es la energía de la superficie con los clústeres de cobre, y E_{Co_2} es la energía del dióxido de carbono libre.

Se investigó la adsorción de dióxido de carbono (CO_2) sobre la superficie 001 de TiO_2 con adiciones de clústeres de cobre compuestos por un solo átomo (Cu_1) .

En la figura 7, se muestran las configuraciones en las cuales el (CO_2) presentó menores energías de adsorción. En la primera (figura 7 (A)) el CO_2 se enlaza al clúster de cobre formando un enlace O - Cu de 1.9163Å de longitud, también se enlaza a un átomo de titanio formando un enlace Ti - O de 2.0292 Å de longitud y el átomo de carbono se enlaza a un átomo de oxígeno de la superficie formando un enlace C - O de 1.327Å de longitud, adicionalmente, los enlaces Cu - O de la molécula de CO_2 aumentan desde 1.1751Å (cuando

esta libre) hasta 1.2807 Å y 1.3008 Å cuando es adsorbida, y el ángulo de enlace O - C - O de la molecula disminuye desde los 180° (cuando esta libre) hasta 124.8° cuando es capturada por la superficie.



Figura 7: CO_2 adsorbido sobre la superficie TiO_2/Cu_1

Por otra parte, la configuración de la figura 7(B) tiene la menor energía de adsorción y se observa que el CO_2 forma los siguientes enlaces con la superficie: C - O de 1.3439Å de longitud, Ti - O de 2.1264 Å de longitud y Ti - O de 2.0796 Å de longitud, en adición, los enlaces Cu - O de la molécula de CO_2 aumentan desde 1.1751Å (cuando está libre) hasta 1.2626 Å y 1.2908 Å cuando es adsorbida, y el ángulo de enlace O - C - O de la molecula disminuye desde los 180° (cuando está libre) hasta 130.1° cuando es capturada por la superficie. En ambos casos los aumentos en las longitudes de enlace de la molécula y el cambio en el ángulo de enlace de la misma, son pruebas de la activación del CO_2 sobre el sistema TiO_2/Cu_1 , lo que podría significar un inicio del proceso de reducción de esta molécula.

CONCLUCIONES

- Cuando se adicionan clústeres de cobre sobre la superficie 001 de anatasa se originan estados intermedios en la banda prohibida de energía. Estos estados pueden ser de dos clases: polarones debido a orbitales *d* de átomos de titanio, o estados intermedios debidos a orbitales *s* de átomos de cobre.
- > Los estados intermedios debidos a las adiciones de los clústeres de cobre disminuyen la banda prohibida de energía lo que puede significar que el sistema TiO_2/Cu_N puede absorber luz visible.
- Cuando se adsorbe el CO_2 sobre el sistema TiO_2/Cu_N las longitudes de enlace de esta molécula aumentan y su ángulo de enlace disminuye, lo que puede significar un inicio en el proceso de reducción de este gas contaminante.

REFERENCIA

- 1. Kamakura, Y. (25 de 08 de 2022). Reducción eficiente del dióxido de carbono bajo luz visible con un nuevo y barato catalizador. Obtenido de https://www.quimica.es/noticias/1177435/reduccion-eficiente-del-dioxido-de-carbono-bajo-luz-visible-con-un-nuevo-y-barato-catalizador.html
- sebastian gillermo pizarro san francisco, P. A. (24 de 10 de 2018). Adsorción de un complejo de hierro sobre nanocristales de dioxido de titanio utilizando un residuo *piridina*. Obtenido de http://www.scielo.org.co/pdf/rcq/v48n1/0120-2804-rcq-48-01-52.pdf
- 3. Rodríguez, D. E. (s.f.). El dióxido de titanio, un material estrella. Obtenido de https://www.ugto.mx/investigacionyposgrado/eugreka/index.php/contribuciones/38 7-el-dioxido-de-titanio-un-material-estrella.
- 4. Rodrigo Humberto Aguilera Del Toro, E. D. (1 de 2 de 2023). Dióxido de titanio: héroe o villano, solución o problema. Obtenido de https://leka.uaslp.mx/index.php/universitarios-potosinos/article/view/379/214.
- 5. Yasser Ochoa, Yamileth Ortegón, Jorge Enrique Rodríguez Páez. Synthesis of TiO2, anatase phase by the sol-gel method: study of the effect of the presence of AcacH in the system. Grupo Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC). Departamento de Física FACNED, Universidad del Cauca.
- 6. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865.
- 7. Durango, R. P. (2023). Efectos sobre las propiedades estructurales y electrónicas resultantes de adicionar cobre (cu) en la superficie 001 de TiO₂ en fase anatasa.
- 8. Araujo-López, E., Varilla, LA, Seriani, N. y Montoya, JA (2016). Propiedades superficiales, estructurales y electrónicas de TiO2 anatasa a granel y (001): un estudio DFT sobre la importancia de las contribuciones de Hubbard y van der Waals. Ciencia de superficie, 653, 187-196.
- 9. Y. Ortega, D.F. Hevia, J. Oviedo, M.A. San-Miguel, A DFT study of the stoichiometric and reduced anatase (001) surfaces, Appl. Surf. Sci. 294 (2014) 42–48. http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.105.
- H. Liu, X. Wang, C. Pan, K.M. Liew, First-principles study of formaldehyde adsorption on TiO2 rutile (110) and anatase (001) surfaces, J. Phys. Chem. C 116 (14) (2012) 8044–8053. http://dx.doi.org/10.1021/jp210465u.
- 11. V.M. Bermudez, First-principles study of adsorption of dimethyl methylphosphonate on the TiO2 anatase (001) surface: formation of a stable titanyl (Ti=O) site, J. Phys. Chem. C 115 (14) (2011) 6741–6747. http://dx.doi.org/10.1021/jp200009s.



El comité organizador del IXERCF certifica que el trabajo titulado:

CAPTURA DE CO2 SOBRE LA SUPERFICIE 001 DE TIO2 CON ADICIONES DE CLUSTERES DE COBRE CUN (N=1,2)

Cuyos autores son:

KAREN LORENA GARCIA ARGUMEDO, LUIS ARTURO ALCALA VARILLA

Fue presentado bajo la modalidad ORAL en el marco del IX Encuentro Regional de Ciencias Físicas, realizado en la ciudad de Valledupar del 20 al 22 de septiembre de 2023.

> Rubén Dario Fonseca Rodriguez Presidente IXERCF-2023

Reinaldo Enrique Ruiz Suarez Presidente IXERCF-2023





UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y EXTENSIÓN OFICINA DE INVESTIGACIÓN



EL JEFE DE LA OFICINA DE INVESTIGACIÓN

HACE CONSTAR QUE:

La estudiante **KAREN LORENA GARCÍA ARGUMEDO**, identificada con cédula de ciudadanía No. 1.067.939.220, de acuerdo con los registros que reposan en la Vicerrectoría de Investigación y Extensión, se encuentra vinculada desde el año 2021 hasta la fecha, al semillero de investigación denominado "SIMULACIÓN COMPUTACIONALES DE SÓLIDOS", el cual se encuentra adscrito al Grupo de Física Teórica y Aplicada.

Así mismo, se certifica que el estudiante demostró la participación como ponente en el congreso "*IX Encuentro Regional de Ciencias Físicas 2023*", con el proyecto titulado "*CAPTURA DE CO2 SOBRE LA SUPERFICIE 001 DE TIO2 CON ADICIONES DE CLUSTERES DE COBRE CUN (N=1,2)*", realizado en la ciudad de Valledupar entre los días 20 y 22 de septiembre de 2023.

Esta constancia se expide a los seis (06) días del mes de octubre de 2023.

Cordialmente,

NU

MÁRIO ANDRES SANCHEZ RUBIO Jefe Oficina de Investigación Vicerrectoría de Investigación y Extensión

Unicórdoba, calidad, innovación e inclusión para la transformación del territorio. Carrera 6ª. No. 77-305 Monteria - NIT. 891080031-3 www.unicordoba.edu.co

