



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Análise computacional da funcionalização de nanopartículas de TiO_2 para aplicação em células fotovoltaicas

Autor: Lucas Bolico Pletz Dias

Orientador: André R. Muniz

Co-orientador: Julian Silveira

Porto Alegre, julho de 15

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Nanopartículas de TiO ₂	2
2.1.1 Estruturas cristalinas do TiO ₂	2
2.1.2 Nanopartículas de TiO ₂ como fotocatalisadores	5
2.1.3 Nanopartículas de TiO ₂ como parte de DSSCs	6
2.2 Simulações de Dinâmica Molecular	9
3 Metodologia Computacional	11
4 Resultados	14
4.1 Estruturas estudadas e espécies investigadas	14
4.2 Adsorção na superfície (1 0 0) de anatase	16
4.2.1 Adsorção do ácido fórmico	16
4.2.2 Adsorção do Ácido Benzóico	19
4.3 Adsorção no <i>plano</i> (1 1 0) de anatase	21
4.4 Adsorção no nanotubo formado a partir do <i>plano</i> (1 1 0)	23
4.5 Adsorção na nanopartícula esférica	25
4.6 Comparação entre os resultados	28
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	30
6 Referências	31

Agradecimentos

Agradeço especialmente aos meus pais, Fátima e Gilmar, e à minha irmã, Luana, pelos conselhos e também pelo apoio e incentivo sempre presentes.

Agradeço também a todos os demais familiares, amigos e colegas que foram fundamentais nesta trajetória.

Aos meus orientadores André Muniz e Julian Silveira, por toda a dedicação, por todas as dicas e pelo apoio ao me conduzirem no aprendizado de um campo novo da engenharia química.

À UFRGS e ao Departamento de Engenharia Química, pelo ensino de qualidade e pela estrutura oferecida para a realização deste trabalho.

Resumo

Células solares sensibilizadas por corante (DSSCs) são formadas por nanoestruturas de dióxido de titânio (TiO₂) funcionalizadas com espécies orgânicas (chamadas de “corantes”), que absorvem radiação solar convertendo-a em energia elétrica. O presente trabalho visa o estudo preliminar da adsorção de moléculas orgânicas contendo o grupo funcional ácido carboxílico, típico de corantes usados em DSSCs, em superfícies e nanoestruturas de dióxido de titânio, fazendo uso de simulações de dinâmica molecular clássica. Para isto foi utilizado o software LAMMPS em conjunto com o campo de forças reativo ReaxFF.

Foram conduzidos testes de adsorção para diferentes superfícies da fase anatase de TiO₂, para uma nanopartícula esférica e para um nanotubo. Nesses testes foram utilizadas diferentes ácidos carboxílicos de pequena cadeia, uma vez que esta função orgânica está presente em grande parte das moléculas de corante utilizadas para este fim. Estes testes mostraram que a adsorção é favorável energeticamente e que a adsorção física se dá pela interação entre os átomos de oxigênio presentes na superfície não passivada de TiO₂ e os átomos de hidrogênio presentes na molécula de adsorbato. Foi possível verificar as superfícies mais propícias para funcionalização com estas moléculas.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Estrutura cristalina da fase anatase. Em cinza tem-se átomos de titânio e em vermelho átomos de oxigênio.....	2
Figura 2.2: Estrutura cristalina da fase rutilo. Em cinza tem-se átomos de titânio e em vermelho átomos de oxigênio.....	3
Figura 2.3: Estrutura cristalina da fase brookita. Em cinza tem-se átomos de titânio e em vermelho átomos de oxigênio.....	3
Figura 2.4: Exemplos de nanoestruturas baseadas em anatase: (a) <i>bulk</i> , (b) nanobastão ($\varnothing = 4,8$ nm), (c) nanopartícula esférica ($\varnothing = 4,8$ nm), (d) <i>plano</i> , (e, f) nanotubos ($\varnothing = 1,7$ nm).....	5
Figura 2.5: Oxidação fotocatalítica de monóxido de carbono (adaptado de Nishimura et al., 2010).	6
Figura 2.6: Representação gráfica de uma célula solar sensibilizada por corante (DSSC) e seu princípio operacional (Bella et al., 2015).	7
Figura 2.7: Esquema de DSSC em visão frontal, lateral e particionada (adaptado de http://community.nsee.us/concepts_apps/dssc/DSSC.html).	7
Figura 2.8: Exemplo de <i>corante</i> baseado em um complexo de rutênio (adaptado de Bazzan et al., 2011).....	8
Figura 2.9: Estrutura Molecular de D5, D7, D9 e D11 (Hagberg et al., 2008)	8
Figura 3.1: <i>Script</i> de minimização energética.....	12
Figura 4.1: Face (1 0 0) do bulk de anatase, antes (esquerda) e após (direita) a relaxação.	14
Figura 4.2: <i>Plano</i> (1 1 0) de anatase antes (esquerda) e depois (direita) da relaxação.....	14
Figura 4.3: Nanotubo (0 4) feito a partir do <i>plano</i> (1 1 0) de anatase, antes (esquerda) e depois (direita) da relaxação.	15
Figura 4.4: Nanopartícula esférica da fase anatase, com diâmetro de 3,5 nm, antes (esquerda) e depois (direta) da relaxação.....	15
Figura 4.5: Molécula de ácido benzoico, em cinza escuro tem-se átomos de carbono, em branco átomos de hidrogênio e em vermelho oxigênio.	16
Figura 4.6: Molécula de ácido fórmico, em cinza escuro tem-se átomos de carbono, em branco átomos de hidrogênio e em vermelho oxigênio.	16
Figura 4.7: Alinhamentos iniciais do ácido fórmico, em cinza escuro tem-se átomos de carbono, em cinza claro átomos de titânio, em branco átomos de hidrogênio e em vermelho átomos de oxigênio.....	17
Figura 4.8: Energia de adsorção obtida com o alinhamento 1.....	17
Figura 4.9: Ácido fórmico e superfície de TiO ₂ antes (a) e depois (b) da adsorção, no primeiro alinhamento testado.	18
Figura 4.10: Ácido fórmico e superfície de TiO ₂ antes (a) e depois (b, c) da adsorção, no segundo alinhamento testado.....	18
Figura 4.11: Ácido fórmico e superfície de TiO ₂ antes (a) e depois (b) da adsorção, no terceiro alinhamento testado.....	19

Figura 4.12: Alinhamentos iniciais testados.	20
Figura 4.13: Ácido benzoico e superfície de TiO ₂ antes (a) e depois (b) da adsorção, no primeiro alinhamento testado.	20
Figura 4.14: Ácido benzoico e superfície de TiO ₂ antes (a) e depois (b) da adsorção, no segundo alinhamento testado.....	21
Figura 4.15: Alinhamentos iniciais testados no plano (110) de anatase, onde se tem, em vermelho átomos de oxigênio, em cinza claro átomos de titânio, em cinza escuro átomos de carbono e em branco átomos de hidrogênio	21
Figura 4.16: Ácido fórmico e superfície de TiO ₂ antes (a) e depois (b) da adsorção, no primeiro alinhamento testado.	22
Figura 4.17: Ácido fórmico e superfície de TiO ₂ antes (a) e depois (b, c) da adsorção, no segundo alinhamento testado.....	23
Figura 4.18: Ácido fórmico e superfície de TiO ₂ antes (a) e depois (b) da adsorção, no terceiro alinhamento testado.....	23
Figura 4.19: Alinhamentos iniciais do ácido fórmico, em cinza escuro tem-se átomos de carbono, em cinza claro átomos de titânio, em branco átomos de hidrogênio e em vermelho átomos de oxigênio.	24
Figura 4.20: Ácido fórmico e superfície de TiO ₂ antes (a) e depois (b) da adsorção, no primeiro alinhamento testado.	24
Figura 4.21: Ácido fórmico e superfície de TiO ₂ antes (a) e depois (b) da adsorção, no segundo alinhamento testado.....	25
Figura 4.22: Ácido fórmico e superfície de TiO ₂ antes (a) e depois (b) da adsorção, no terceiro alinhamento testado.....	25
Figura 4.23: Alinhamentos iniciais do ácido fórmico, em cinza escuro tem-se átomos de carbono, em cinza claro átomos de titânio, em branco átomos de hidrogênio e em vermelho átomos de oxigênio.	26
Figura 4.24: Ácido fórmico e nanopartícula esférica de TiO ₂ antes (a) e depois (b) da adsorção, no primeiro alinhamento testado.....	26
Figura 4.25: Ácido fórmico e nanopartícula esférica de TiO ₂ antes (a) e depois (b) da adsorção, no segundo alinhamento testado.....	27
Figura 4.26: Ácido fórmico e nanopartícula esférica de TiO ₂ antes (a) e depois (b) da adsorção, no terceiro alinhamento testado.....	27

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Comparação entre as energias de adsorção.....	28
Tabela 2 - Comparação da adsorção do ácido fórmico com a adsorção de ácido benzoico em anatase (1 0 0).	29

Lista de Símbolos

\varnothing – Diâmetro.

ppmV – parte por milhão em volume.

ΔE_{ads} – Energia de adsorção.

Lista de Abreviaturas e Siglas

LAMMPS – Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator

DSSC – Dye-sensitized solar cell

FTO – Fluorine-doped Tin Oxide glass

TCO – Transparent Conductive Oxide

1 Introdução

As células solares sensibilizadas por corante (DSSCs) se apresentam como uma alternativa mais barata para a geração de energia, quando comparadas com as células solares tradicionais baseadas em silício. Estas células são formadas por nanopartículas de dióxido de titânio, com corantes adsorvidos na superfície. É necessário um maior entendimento em relação a como as moléculas de corante se adsorvem na superfície das nanopartículas para que se possa aumentar a eficiência e robustez das DSSCs, fazendo com que obtenham rendimentos próximos aos das células de silício e possam ser empregadas em maior escala.

No presente trabalho, foram utilizadas simulações de dinâmica molecular clássica para o estudo da adsorção de moléculas de ácidos carboxílicos em algumas superfícies e nanoestruturas da fase cristalina anatase de TiO_2 . Foram escolhidas moléculas com esta função orgânica devido ao fato de que a maioria dos corantes tradicionalmente empregados apresentam a mesma em suas moléculas. Deseja-se avaliar a qualidade das predições do potencial interatômico ReaxFF parametrizado para TiO_2 (Raju et al., 2013) na predição das energias de adsorção em superfícies de TiO_2 , visando estudos futuros relativos à simulação do processo de funcionalização deste material e da sua estabilidade em diferentes condições.

Este trabalho de conclusão está segmentado da seguinte forma: no capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica relacionada a fases cristalinas e nanopartículas de dióxido de titânio, assim como seus usos, corantes utilizados em DSSCs e simulações de dinâmica molecular. No capítulo 3, é explicada a metodologia utilizada na condução das simulações. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados do preparo das superfícies de TiO_2 e das simulações de adsorção. Por fim, no capítulo 5 são feitas conclusões sobre os resultados obtidos, bem como sugestões para trabalhos futuros.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Nanopartículas de TiO₂

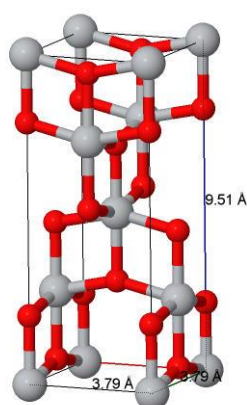
Nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂) vêm atraindo grande interesse, devido às suas propriedades óticas e eletrônicas únicas. Tais características são desejáveis para aplicações que se baseiam na absorção de energia solar, tais como em fotocatalise e células fotovoltaicas (Nunzi and Angelis, 2011). Particularmente, células solares sensibilizadas por corante (*Dye-sensitized solar cells*, DSSC) têm chamado atenção devido ao seu baixo custo e por apresentarem eficiência próxima aos 13% na conversão da energia solar (Mathew et al., 2014).

2.1.1 Estruturas cristalinas do TiO₂

TiO₂ pode apresentar diferentes estruturas cristalinas, sendo as mais comuns chamadas de anatase, rutilo e brookita. Entretanto, apenas a anatase e o rutilo apresentam aplicações relevantes e têm sido estudados mais extensivamente (Diebold, 2003). A maior parte dos catalisadores comerciais baseados em TiO₂ são constituídos de uma mistura de anatase e rutilo, visto que para certas reações fotocatalíticas e catálises não fotoinduzidas, esta mistura apresenta melhores resultados (Diebold, 2003).

A fase anatase apresenta uma estrutura cristalina tetragonal conforme ilustrada na Figura 2.1 (Diebold, 2003).

HM: I 41/a m d :1
a=3.785Å
b=3.785Å
c=9.514Å
α=90.000°
β=90.000°
γ=90.000°

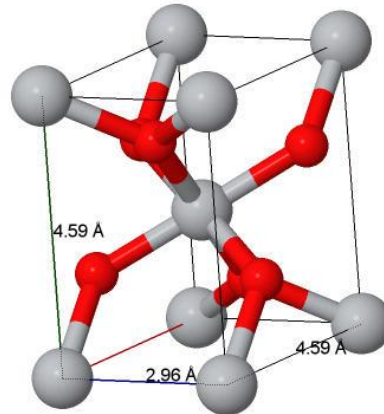


Jmol

Figura 2.1: Estrutura cristalina da fase anatase. Em cinza tem-se átomos de titânio e em vermelho átomos de oxigênio.

Assim como a anatase, o rutilo apresenta uma estrutura cristalina tetragonal, com sua célula unitária mostrada na Figura 2.2 (Diebold, 2003).

HM: P42/MNM
a=4.594Å
b=4.594Å
c=2.959Å
 $\alpha=90.000^\circ$
 $\beta=90.000^\circ$
 $\gamma=90.000^\circ$

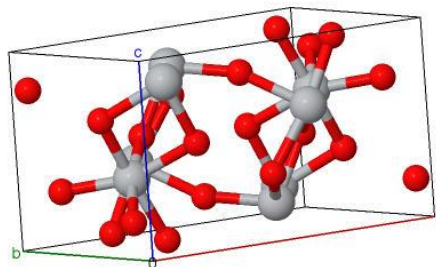


Jmol

Figura 2.2: Estrutura cristalina da fase rutilo. Em cinza tem-se átomos de titânio e em vermelho átomos de oxigênio.

Outra das três principais fases cristalinas do dióxido de titânio é a brookita, que apresenta cristais romboédricos, conforme ilustrado na Figura 2.3.

HM: P b c a
a=9.211Å
b=5.472Å
c=5.171Å
 $\alpha=90.000^\circ$
 $\beta=90.000^\circ$
 $\gamma=90.000^\circ$



Jmol

Figura 2.3: Estrutura cristalina da fase brookita. Em cinza tem-se átomos de titânio e em vermelho átomos de oxigênio.

Embora tenham sido feitos muitos estudos sobre as superfícies de TiO₂, ainda não se chegou a um consenso sobre a razão da anatase apresentar melhores resultados em processos de absorção de radiação solar (Luttrell et al., 2014). Possíveis explicações seriam:

- i) A fase anatase apresenta maior gap de energia do que o rutilo (3,2 eV contra 3,0 eV, aproximadamente), que embora cause uma diminuição na quantidade de luz absorvida, faz com que os elétrons da banda de valência tenham mais energia, facilitando a transferência dos mesmos do TiO₂ para as moléculas de adsorbato.
- ii) O gap de energia indireto da anatase é menor do que o gap de energia direto, enquanto que no rutilo eles são muito similares.
- iii) Algumas propriedades superficiais que podem influenciar na transferência de carga ao longo da superfície e da molécula adsorvida.

Por estes motivos, e como a maior parte das células fotovoltaicas são baseadas em filmes compostos por nanocristais de anatase (Diebold, 2003), este trabalho será focado em nanopartículas e superfícies geradas a partir desta estrutura cristalina.

A partir da fase anatase, podem-se gerar diferentes nanoestruturas, tais como nanotubos, nanopartículas e nanobastões. Exemplos de nanoestruturas baseadas em anatase são mostrados na Figura 2.4.

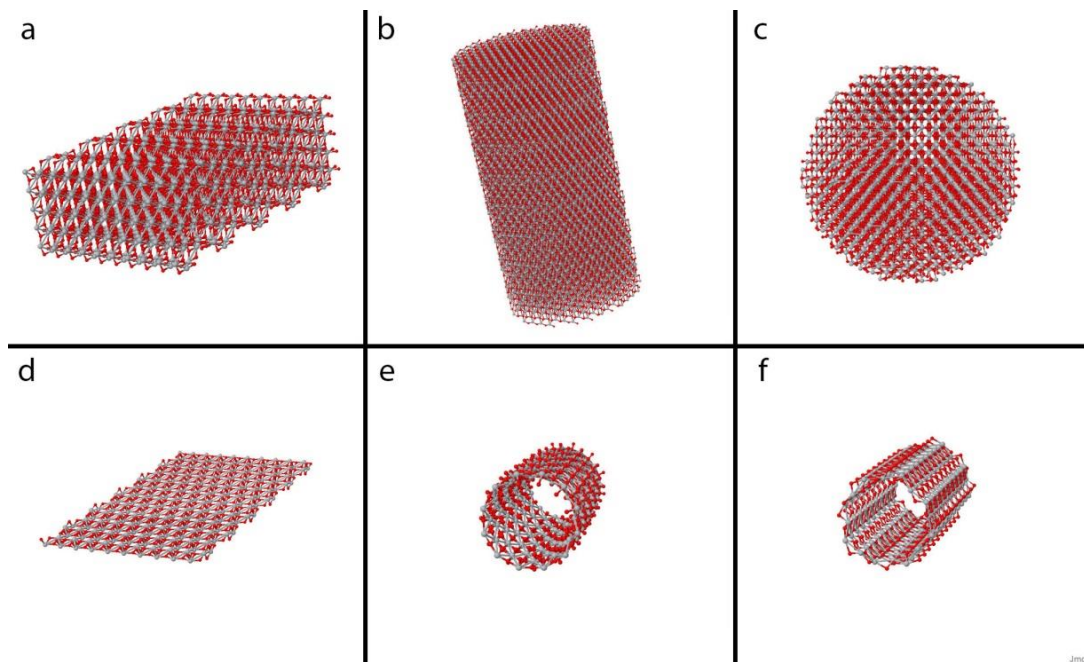


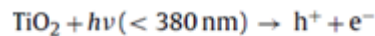
Figura 2.4: Exemplos de nanoestruturas baseadas em anatase: (a) *bulk*, (b) nanobastão ($\varnothing = 4,8$ nm), (c) nanopartícula esférica ($\varnothing = 4,8$ nm), (d) *plano*, (e, f) nanotubos ($\varnothing = 1,7$ nm).

2.1.2 Nanopartículas de TiO_2 como fotocatalisadores

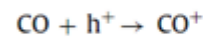
A foto-atividade das nanopartículas de TiO_2 é uma de suas propriedades mais atrativas tecnologicamente. A irradiação de luz ocasiona a excitação de elétrons e a criação de uma lacuna eletrônica em moléculas adsorvidas ou mesmo nas próprias nanopartículas de TiO_2 facilitando a transferência de elétrons e, conseqüentemente, a ocorrência de reações químicas. Entre as reações fotocatalisadas estão inclusas oxidações, reduções, isomerizações geométricas e de valência, substituições, condensações e polimerizações (Diebold, 2003).

Um exemplo da sua utilização como fotocatalisador foi demonstrada por Nishimura et al. (2010), onde foram utilizadas nanopartículas de TiO_2 combinadas com sílica mesoporosa para oxidar monóxido de carbono presente no hidrogênio utilizado como combustível para células de combustível eletrolíticas. Foi observada uma redução da quantidade de CO no reator de 10800 ppmV para 27 ppmV, na presença de iluminação ultravioleta durante 48 h. A reação fotocatalítica ocorre conforme o esquema descrito na Figura 2.5.

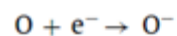
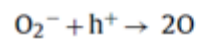
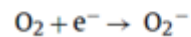
Reação fotocatalítica:



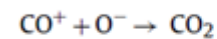
Oxidação do CO:



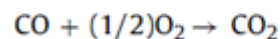
Redução do O₂:



A partir dos produtos gerados acima, ocorre a seguinte reação:



Reação total simplificada:



Onde $h\nu$ é a energia da radiação UV, h^+ e e^- representam a lacuna e o elétron produzidos pela reação fotocatalítica, respectivamente.

Figura 2.5: Oxidação fotocatalítica de monóxido de carbono (adaptado de Nishimura et al., 2010).

Partículas de TiO₂ são também utilizadas nos chamados processos oxidativos avançados (POAs), empregados na degradação de compostos orgânicos em efluentes, em especial aqueles de difícil decomposição via processos convencionais. Para esta finalidade, as partículas de TiO₂ em solução são expostas à radiação UV, sendo também utilizado em conjunto com oxidantes biológicos (González et al., 2010).

2.1.3 Nanopartículas de TiO₂ como parte de DSSCs

Concebida e demonstrada por O'Regan e Grätzel (1991), uma célula solar sensibilizada por corante (DSSC) é composta por cinco componentes: um substrato feito de um óxido condutivo transparente (TCO), um semicondutor nanoestruturado (TiO₂ neste caso), o corante usado para absorver luz visível, um eletrólito (geralmente I⁻/I³⁻) e um contra eletrodo, como demonstrado na Figura 2.6 e Figura 2.7 (Bella et al., 2015).

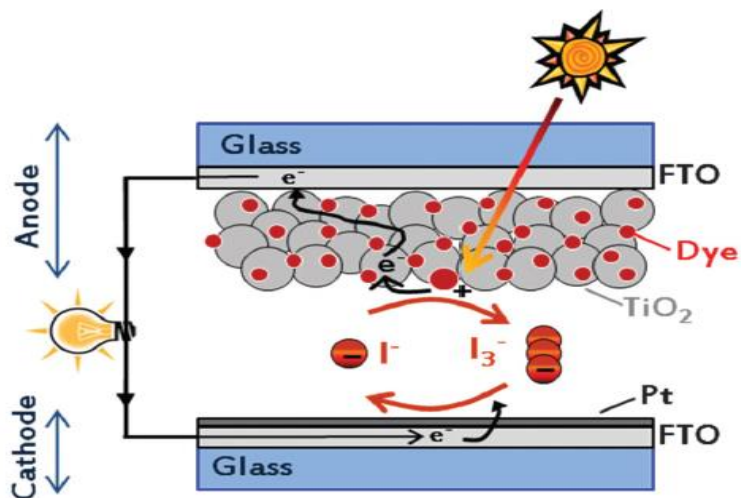


Figura 2.6: Representação gráfica de uma célula solar sensibilizada por corante (DSSC) e seu princípio operacional (Bella et al., 2015).

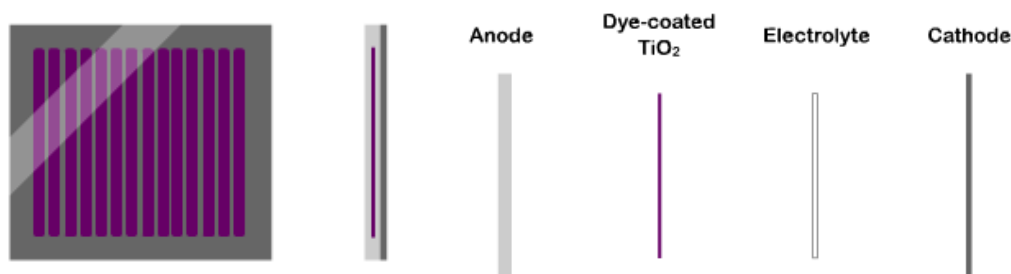


Figura 2.7: Esquema de DSSC em visão frontal, lateral e particionada (adaptado de http://community.nsee.us/concepts_apps/dssc/DSSC.html).

Como demonstrado na Figura 2.6, a absorção da radiação solar faz com que as moléculas de corante se excitam, com isso, ocorre uma separação de cargas na interface entre o semicondutor e o eletrólito. Os elétrons são transferidos do eletrólito para a camada de condução do dióxido de titânio e transportados para o ânodo. Ao mesmo tempo, o cátodo doa elétrons ao eletrólito, regenerando o mesmo.

Nanopartículas de TiO_2 no seu estado original absorvem apenas a faixa ultravioleta da radiação solar, por ser um material semicondutor que apresenta um grande gap entre suas bandas de condução (3 – 3,2 eV). Para que sua aplicação em DSSCs seja viável é necessário que se amplie a faixa do espectro de radiação solar que elas são capazes de absorver. Para que também seja absorvida radiação na faixa do visível, as nanopartículas de TiO_2 são cobertas com uma monocamada de um *corante* (Grätzel, 2001). Este *corante* tem seus elétrons excitados pela luz e transportados através das nanopartículas de TiO_2 até os eletrodos, gerando corrente elétrica. Exemplos de corantes empregados são

complexos de rutênio (como o ilustrado na Figura 2.8), geralmente ancorados por grupos carboxílicos, dihidróxidos ou ácido fosfônico (Nunzi & Angelis, 2011).

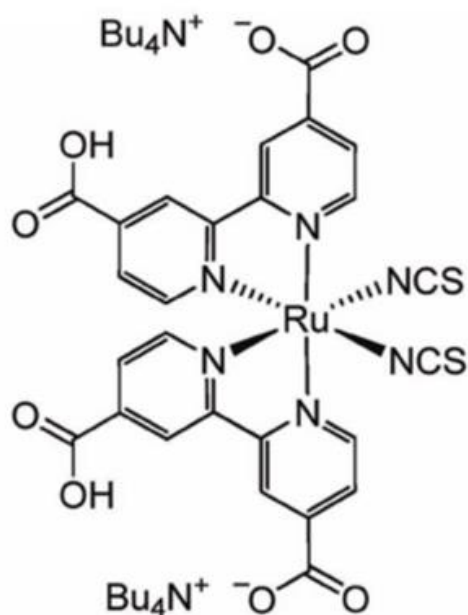


Figura 2.8: Exemplo de *corante* baseado em um complexo de rutênio (adaptado de Bazzan et al., 2011)

Também são utilizados corantes totalmente orgânicos, como o D5, D7, D9 e D11 mostrados na Figura 2.9 (Hagberg et al., 2008). Em comum, estas moléculas apresentam o grupo funcional de ácido carboxílico, o qual participa da ligação entre o corante e a superfície do TiO₂.

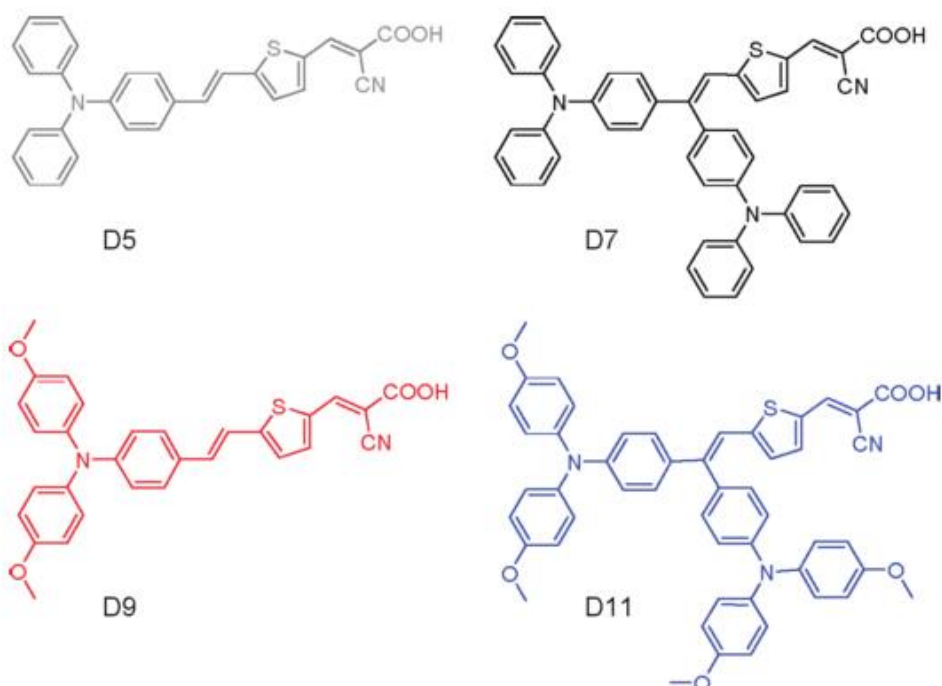


Figura 2.9: Estrutura Molecular de D5, D7, D9 e D11 (Hagberg et al., 2008)

Devido ao seu baixo custo, e com uma eficiência de conversão energética de até 13%, obtida com corantes feitos através de engenharia molecular (Mathew et al., 2014), as DSSCs se mostram como uma fonte de energia renovável viável economicamente, até mesmo para o uso doméstico.

2.2 Simulações de Dinâmica Molecular

A dinâmica molecular clássica é um método de simulação computacional em nível atômico, que visa calcular as trajetórias atômicas em moléculas e sólidos a partir das equações do movimento e da interação entre as mesmas. Estas simulações são usadas para diversos estudos fundamentais, como em equilíbrio e transição de fases, teoria cinética, propriedades de transporte, comportamento de fluidos complexos, avaliação de mecanismos de reação, entre outras possibilidades (Rapaport, 2004).

A forma mais simples de dinâmica molecular clássica, que consiste de partículas desestruturadas, envolve a integração das equações do movimento do ponto de vista clássico (segunda lei de Newton), tal que as partículas interajam de acordo com um potencial interatômico empírico. Sendo assim, têm-se como resultado as trajetórias de cada átomo do sistema, ou seja, a velocidade, a posição de cada átomo em função do tempo, assim como as energias cinética e potencial total do sistema. Com estas informações é possível determinar diversas propriedades de interesse, tais como temperatura, pressão, tensões, energias de interação, entre outras propriedades de interesse, utilizando conceitos de mecânica estatística (Rapaport, 2004).

O ponto crucial para a descrição adequada do sistema de interesse em simulações de dinâmica molecular consiste na descrição compreensiva da interação entre as partículas constituintes, que ocorrem através de ligações químicas e interações intermoleculares. Tal descrição deve se basear em cálculos de mecânica quântica, visto a dependência destas interações com a estrutura eletrônica das moléculas/sólidos; apesar disso, a dinâmica molecular tradicionalmente adota uma abordagem clássica, representando átomos como pontos de massa que interagem de acordo com a posição relativa às demais (Rapaport, 2004).

Utilizam-se para este fim funções matemáticas contendo parâmetros empíricos, chamados de campos de força ou potenciais interatômicos. Para tanto, estes potenciais devem ser parametrizados corretamente para cada tipo de sistema, e devem ser consideradas diferentes moléculas, fragmentos moleculares e/ou fases sólidas, utilizando

dados experimentais e/ou resultados obtidos em cálculos de química quântica. Caso deseje-se empregar o potencial em cálculos de interesse diferentes das condições usadas na parametrização, deve-se validar as previsões do mesmo frente a resultados experimentais ou obtidos em cálculos mais precisos. Existem dezenas de potenciais interatômicos disponíveis na literatura, e um destes é o ReaxFF, desenvolvido por Van Duin e colaboradores (Van Duin et al., 2001), empregado no trabalho em questão.

ReaxFF é um campo de forças desenvolvido para descrever sistemas reativos em dinâmica molecular, baseando-se na relação entre distância de ligação, ordem de ligação, e energia de ligação. Seu diferencial é a capacidade de permitir a formação e a quebra de ligações entre átomos durante suas trajetórias. No ReaxFF também estão presentes interações de Coulomb e Van der Waals, para fins de descrever as interações intermoleculares (Van Duin et al., 2001). Embora tenha sido idealizado inicialmente para hidrocarbonetos, os parâmetros do ReaxFF são ajustáveis de modo que possa ser estendido a sistemas contendo outras espécies de moléculas orgânicas, assim como para sólidos e nanoestruturas (Raju et al., 2013).

3 Metodologia Computacional

As simulações neste estudo foram feitas no cluster Gauss, do Centro de Supercomputação da UFRGS (CESUP), utilizando o simulador LAMMPS – Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (lammmps.sandia.gov). No LAMMPS foi utilizado o campo de forças reativo ReaxFF, parametrizado de acordo com Monti et al. (2012), para sistemas contendo dióxido de titânio em meios gasosos e aquosos.

O primeiro passo é criar as estruturas cristalinas dos sistemas a serem estudados. Serão analisadas estruturas baseadas na fase cristalina anatase, mais especificamente superfícies correspondentes a diferentes planos de simetria, e nanotubos. Partindo-se da célula unitária de anatase (como visto na Figura 2.1), descrita a partir das coordenadas x , y e z de cada átomo, uma rotina em Scilab (scilab.org) foi executada para a criação de estruturas periódicas, a partir da replicação de células unitárias. Estas estruturas foram geradas de modo a permitir o uso de condições de contorno periódicas, modelando sistemas de dimensão infinita nas direções apropriadas, e de que as mesmas estejam no formato apropriado para entrada de dados no LAMMPS.

Primeiramente, cada estrutura passa por um processo de relaxação estrutural, como demonstrado no script descrito na Figura 3.1. Neste processo, a energia da mesma é minimizada iterativamente através do ajuste da posição dos átomos no sistema, de forma a buscar a estrutura mais estável. Esta etapa da simulação é executada em 20000 passos, tendo cada passo 1 femtosegundo (10^{-15} s). Neste script definimos diversos parâmetros da simulação, como por exemplo, o estilo de átomos usados na simulação, o potencial a ser usado e a velocidade inicial do conjunto de átomos e, neste caso, o uso de um termostato e um barostato de Berendsen para redefinir a temperatura e a pressão dos átomos, sendo assim recalculada a velocidade dos mesmos a cada passo de simulação.

```

# Definições iniciais
dimension 3
boundary p p p
units          real
atom_style     charge

# Arquivo de entrada
read_data bulk_anatase_5x5x3.initial

# Potencial
pair_style      reax/c NULL safezone 1.6 mincap 100
pair_coeff      * * reaxff_TiO2.txt Ti O

# velocidade
velocity all create 1 5
timestep 1.0

# arquivo de saída
dump d1 all xyz 10 anatase_5x5x3-relax3.xyz
dump_modify d1 element Ti O
dump_modify d1 flush yes

thermo_style custom step temp press pa ke etotal lx ly lz

thermo 10
fix 4 all qeq/reax 1 0.0 10.0 1e-6 reax/c
fix f1 all box/relax iso 0.0 vmax 0.001
minimize 1.0e-6 1.0e-6 300 10000
dump_modify d1 every 100

fix 1 all nve
fix 2 all temp/berendsen 0.1 0.1 400
fix 3 all press/berendsen iso 0.0 0.0 1e6
fix 4 all qeq/reax 1 0.0 10.0 1e-6 reax/c

# Simulação
run 20000

```

Figura 3.1: Script de minimização energética.

Com a estrutura otimizada, (dados do último passo de simulação do processo de relaxação), foram adicionadas moléculas de adsorbato ao sistema (uma por vez, em diferentes orientações) utilizando outra rotina feita em Scilab para tanto. A estrutura atômica das moléculas foi gerada através do software Avogadro (www.avogadro.cc). O adsorbato é posicionado a uma distância inicial da estrutura relaxada, e é feita uma minimização energética do sistema.

Para a obtenção da energia de adsorção para cada sistema, a molécula de adsorbato foi posicionada a uma distância na qual não ocorre adsorção e foram gerados outros arquivos, com a molécula sendo gradativamente aproximada da estrutura de TiO₂ até ocorrer a adsorção. A energia de adsorção foi obtida através da comparação da energia

do sistema relaxado em que a molécula não é adsorvida, com a energia do sistema após a adsorção.

Através destes resultados, é possível avaliar para uma dada molécula em quais superfícies a adsorção é favorecida, assim como determinar como ocorre a “ancoragem” do adsorbato nas nanoestruturas de TiO_2 . As moléculas utilizadas neste primeiro estudo consistem de ácidos carboxílicos de pequena cadeia, visto a presença deste grupo funcional nos corantes tradicionalmente utilizados na funcionalização de nanopartículas de TiO_2 para uso em DSSCs.

4 Resultados

4.1 Estruturas estudadas e espécies investigadas

Neste trabalho foram avaliadas as energias de adsorção para as seguintes nanoestruturas de TiO₂:

1. Superfície no plano (1 0 0) da fase *bulk* de anatase (Figura 4.1), obtida através do corte de um cristal infinito. Nas direções ortogonais à superfície, condições periódicas são utilizadas para modelar um cristal infinito, permitindo a adsorção de moléculas somente na superfície em questão. Neste primeiro estudo, a superfície não foi passivada com nenhuma espécie (hidroxilas, por exemplo).
2. Uma fatia fina (*plano*) cortada na direção (1 1 0) da fase anatase (Figura 4.2).
3. Nanotubo formado a partir da superfície (1 1 0) de anatase (Figura 4.3).
4. Nanopartícula esférica com diâmetro de 3,5 nm (Figura 4.4).

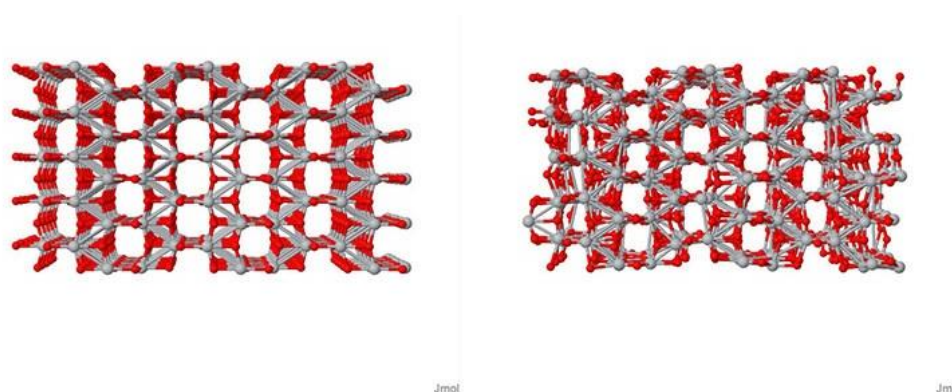


Figura 4.1: Face (1 0 0) do bulk de anatase, antes (esquerda) e após (direita) a relaxação.

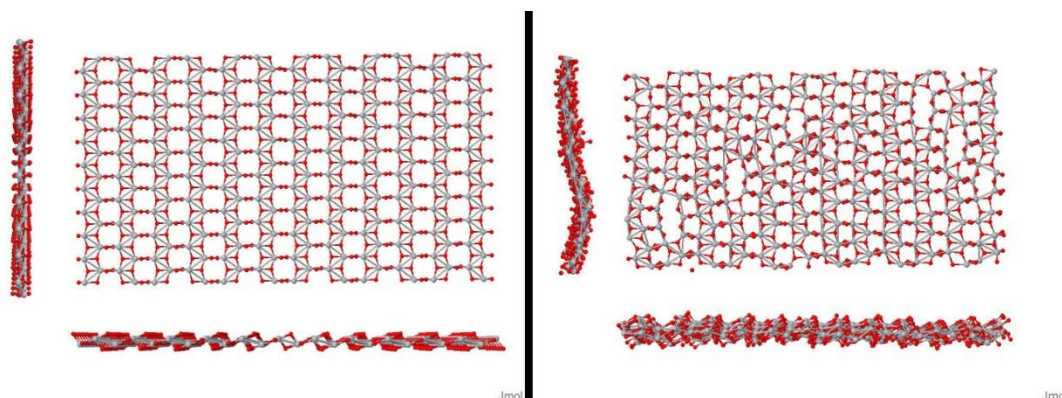


Figura 4.2: Plano (1 1 0) de anatase antes (esquerda) e depois (direita) da relaxação.

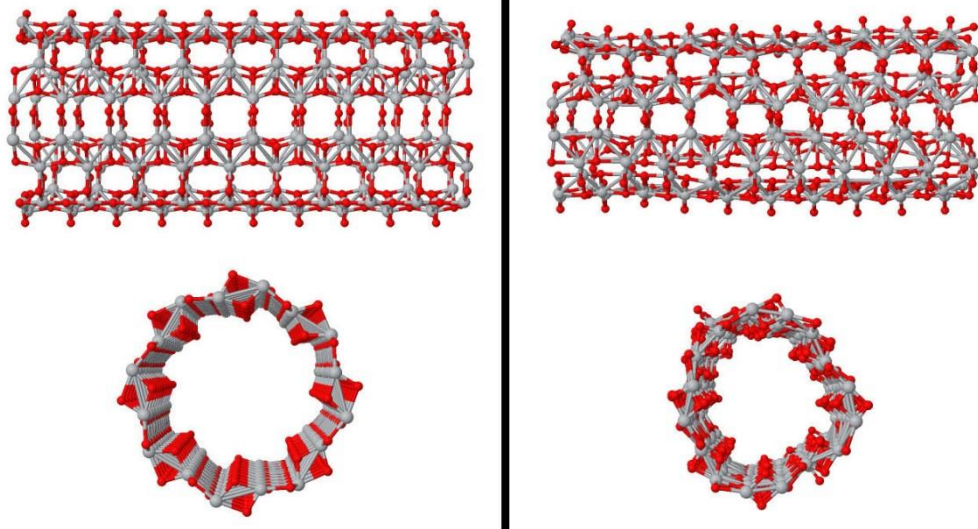


Figura 4.3: Nanotubo (0 4) feito a partir do *plano* (1 1 0) de anatase, antes (esquerda) e depois (direita) da relaxação.

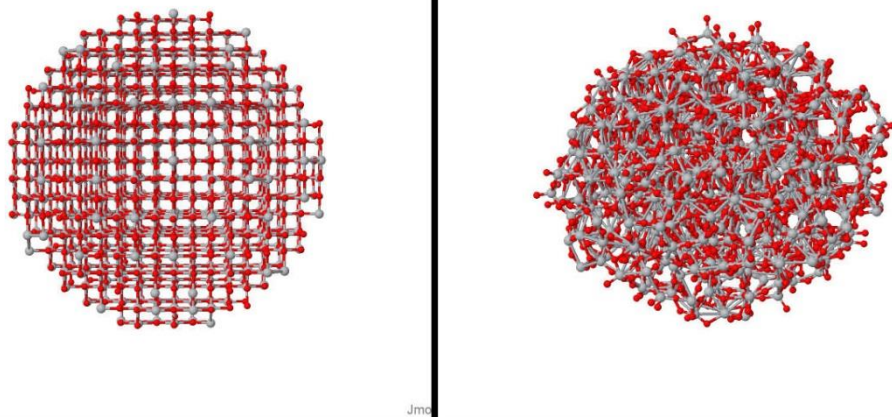


Figura 4.4: Nanopartícula esférica da fase anatase, com diâmetro de 3,5 nm, antes (esquerda) e depois (direita) da relaxação.

Desta forma, tomando os casos 1 e 2 (Figuras 4.1 e 4.2), poderá se analisar qual das faces ((100) e (110)) apresenta maior interação com as moléculas orgânicas; tomando os casos 2, 3 e 4 (Figuras 4.2, 4.3 e Figura 4.4), será verificado o efeito da curvatura da superfície na interação TiO_2 -molécula.

Como as moléculas de corante usadas em DSSC's apresentam o grupo funcional COOH, característico dos ácidos carboxílicos, foram testadas moléculas menores de ácidos carboxílicos, como o ácido benzoico (Figura 4.5) e o ácido fórmico (Figura 4.6).

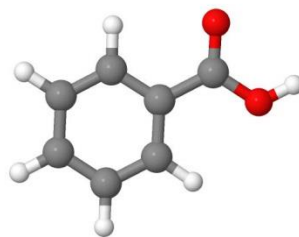


Figura 4.5: Molécula de ácido benzoico, em cinza escuro tem-se átomos de carbono, em branco átomos de hidrogênio e em vermelho oxigênio.

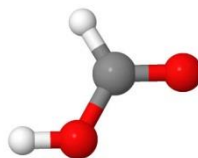


Figura 4.6: Molécula de ácido fórmico, em cinza escuro tem-se átomos de carbono, em branco átomos de hidrogênio e em vermelho oxigênio.

Cada uma destas espécies foi testada em orientações diferentes, com o intuito de identificar qual orientação é favorecida energeticamente. E também para verificar como a molécula orgânica se acopla à superfície exposta de TiO₂.

4.2 Adsorção na superfície (1 0 0) de anatase

Após a relaxação estrutural foram feitos testes onde a estrutura era tratada como um plano infinito com condições periódicas nas direções perpendiculares à superfície, para isto o tamanho de caixa é aumentado na direção (1 0 0). Deste modo, as condições de contorno geram planos paralelos distanciados de tal forma que suas superfícies não apresentem interação, assim, a molécula orgânica pode ser posicionada neste espaço. Para isto, foi usada uma rotina em Scilab onde a molécula a ser adsorvida foi posicionada com diferentes alinhamentos e distâncias iniciais em relação à superfície de contato.

4.2.1 Adsorção do ácido fórmico

Para a adsorção do ácido fórmico foram testados diferentes alinhamentos iniciais, enumerados como 1, 2 e 3, demonstrados na Figura 4.7.

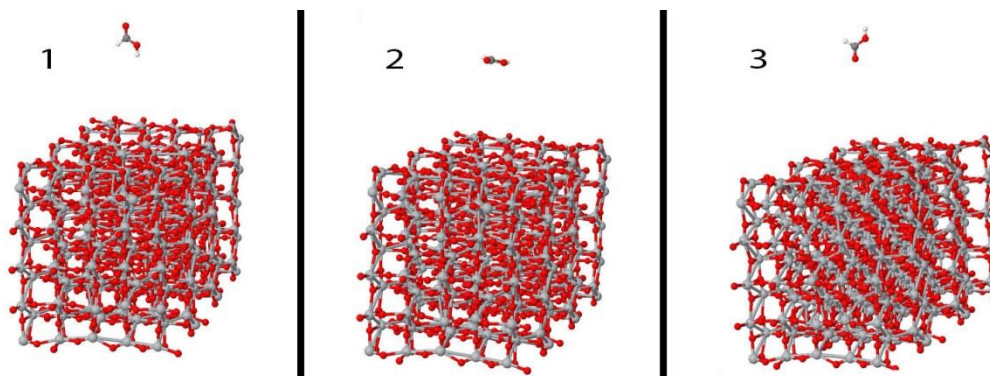


Figura 4.7: Alinhamentos iniciais do ácido fórmico, em cinza escuro tem-se átomos de carbono, em cinza claro átomos de titânio, em branco átomos de hidrogênio e em vermelho átomos de oxigênio.

No alinhamento 1, foram testadas as distâncias iniciais de 12 a 4 Å, sendo encontrado o perfil de energias demonstrado na Figura 4.8. Onde, com distâncias iniciais de 12 a 10 Å não ocorre adsorção, o que acontece a partir da distancia inicial de 9 Å. Pode-se notar que após a adsorção o sistema atinge um patamar mais estável energeticamente e sua energia permanece aproximadamente constante. Assim, pode-se determinar a energia de adsorção, cujo valor é de -22,44 kcal/mol.

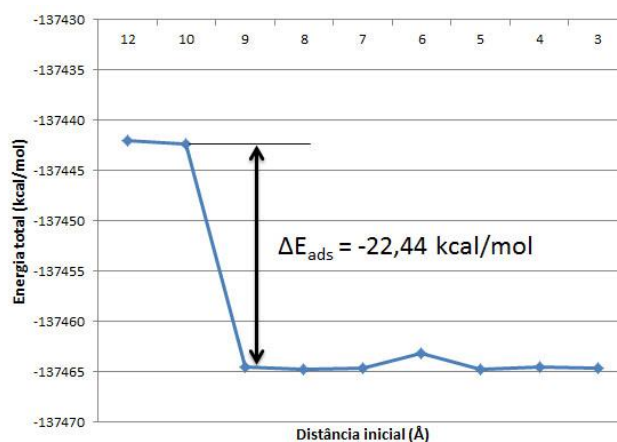


Figura 4.8: Energia de adsorção obtida com o alinhamento 1.

A Figura 4.9 demonstra como ocorre a “ancoragem” da molécula de ácido fórmico. Percebe-se que os átomos de hidrogênio do ácido (na cor branca) interagem com os átomos de oxigênio (em vermelho) da superfície de TiO_2 .

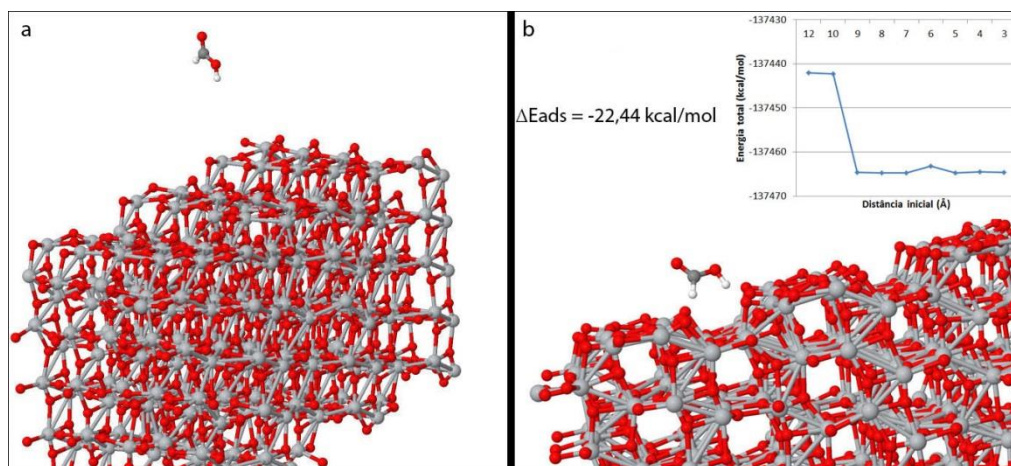


Figura 4.9: Ácido fórmico e superfície de TiO₂ antes (a) e depois (b) da adsorção, no primeiro alinhamento testado.

No alinhamento inicial 2, conforme demonstrado na Figura 4.10, pode-se observar a formação de uma conformação diferente (Figura 4.10c) na adsorção do ácido fórmico para as distâncias iniciais de 8 e 9 Å, esta conformação intermediária pode ser observada no gráfico da energia do sistema. Embora seja menos estável que a conformação final, ainda é mais estável que a inicial, tendo uma variação energética de -14,02 kcal/mol.

Com a redução da distância inicial, o sistema apresenta o mesmo comportamento do primeiro alinhamento, observado na Figura 4.10b, tendo por sua vez uma energia de adsorção de -22,55 kcal/mol.

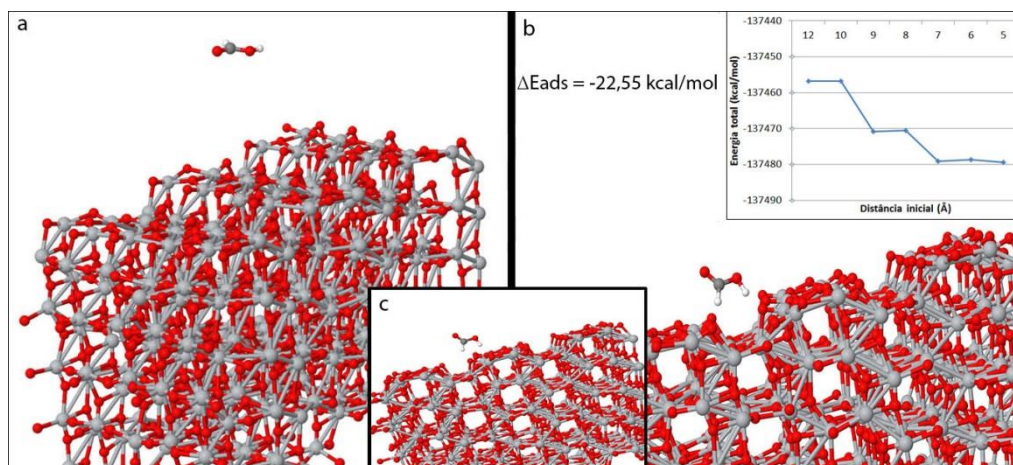


Figura 4.10: Ácido fórmico e superfície de TiO₂ antes (a) e depois (b, c) da adsorção, no segundo alinhamento testado.

No alinhamento inicial 3, a molécula de ácido fórmico precisou ser colocada mais próxima à superfície para que ocorresse a adsorção, no entanto, assim que a distância inicial era pequena o suficiente (6 Å), o sistema teve comportamento similar ao

apresentado pelo primeiro caso estudado. Não foi verificada a ocorrência de uma adsorção intermediária como a apresentada pelo alinhamento 2.

A energia de adsorção nesta conformação foi de -23,13 kcal/mol, logo a adsorção é favorável energeticamente. O gráfico das energias, assim como a molécula distante e adsorvida são ilustrados na Figura 4.11.

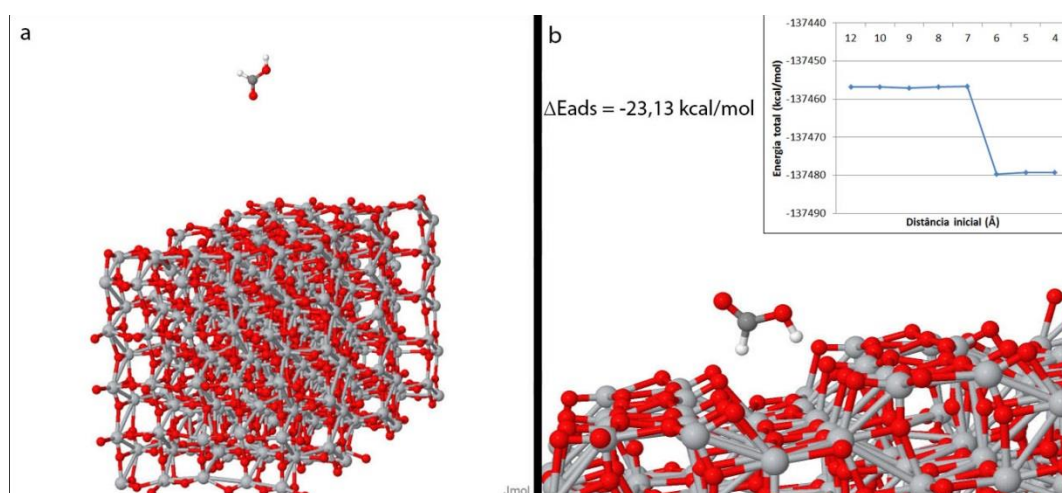


Figura 4.11: Ácido fórmico e superfície de TiO_2 antes (a) e depois (b) da adsorção, no terceiro alinhamento testado.

Pode-se notar que os valores de energias obtidos nos três alinhamentos são da mesma ordem de grandeza e o posicionamento final da molécula de adsorbato é igual para os três casos (exceto na conformação intermediária mostrada na Figura 4.10c). Sendo assim, é possível que a diferença na energia de adsorção (na casa de 1 kcal/mol) ocorra devido a pequenas distorções locais na superfície.

4.2.2 Adsorção do Ácido Benzoico

Assim como na seção 4.2.1, foram testados 3 alinhamentos iniciais da molécula de ácido benzoico em relação à face (1 0 0) da fase cristalina anatase, demonstrados na Figura 4.12.

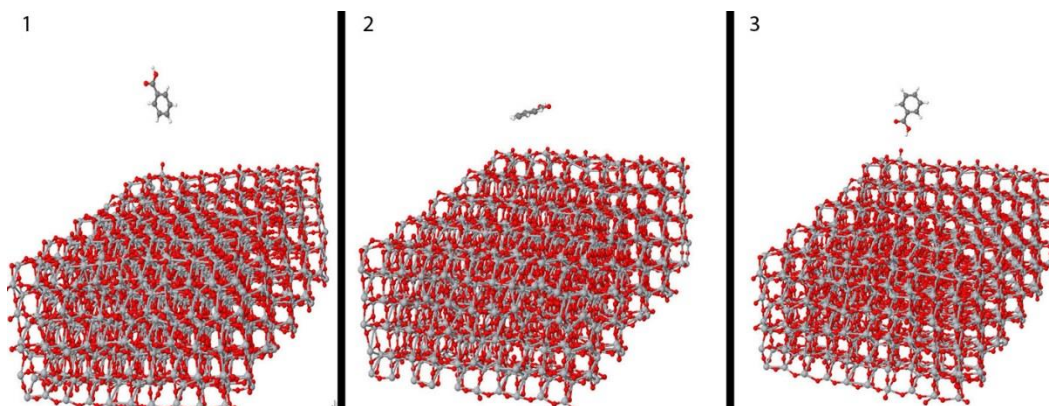


Figura 4.12: Alinhamentos iniciais testados.

De maneira semelhante ao ácido fórmico, a adsorção do ácido benzoico aconteceu pela aproximação dos átomos de hidrogênio do ácido (em branco) aos átomos de oxigênio da superfície (em vermelho) e a sua energia de adsorção é calculada de maneira análoga à utilizada na seção 4.2.1.

No alinhamento 1 a molécula de ácido benzoico se posiciona como demonstrado na Figura 4.13, a energia de adsorção encontrada foi de -29,87 kcal/mol. Sendo assim, a adsorção é favorável energeticamente.

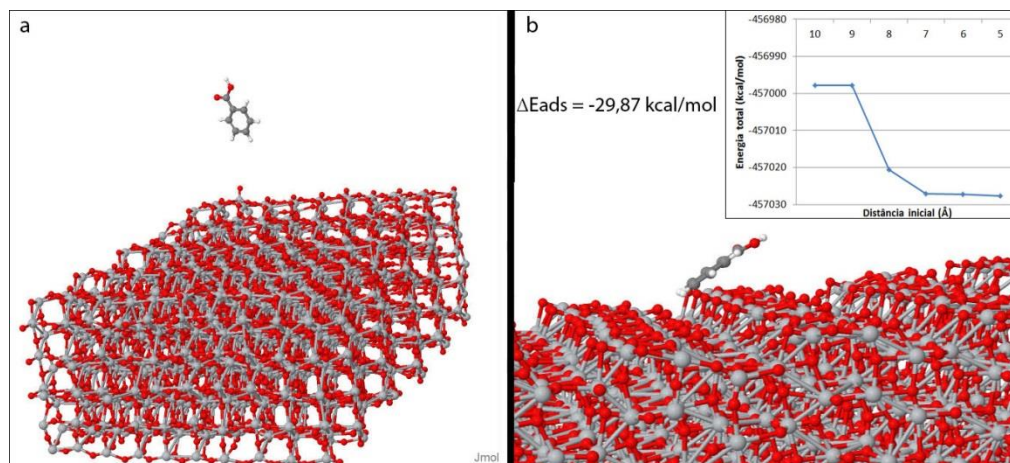


Figura 4.13: Ácido benzoico e superfície de TiO₂ antes (a) e depois (b) da adsorção, no primeiro alinhamento testado.

No alinhamento 2, a simulação ocorre de maneira semelhante, sendo encontrada uma energia de adsorção de -31,65 kcal/mol. Como é demonstrado na Figura 4.14.

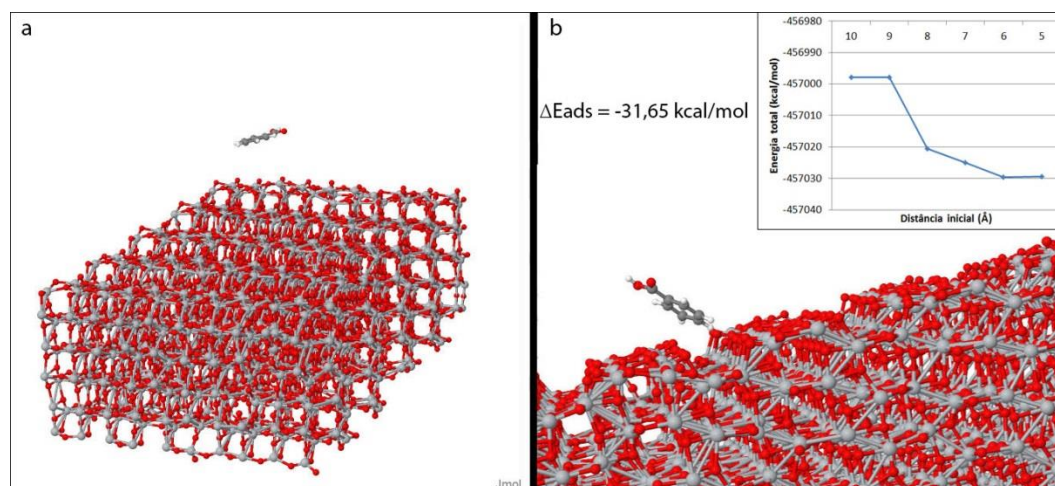


Figura 4.14: Ácido benzoico e superfície de TiO_2 antes (a) e depois (b) da adsorção, no segundo alinhamento testado.

No alinhamento 3 não houve adsorção, além disso, pôde-se observar que os átomos de hidrogênio do ácido que se estabilizam junto aos átomos de oxigênio da estrutura de TiO_2 são os presentes no anel aromático. Isto pode explicar o porquê de não haver adsorção no alinhamento 3, uma vez que neste alinhamento o anel aromático se encontra mais afastado da superfície.

4.3 Adsorção no *plano* (1 1 0) de anatase

Assim como foi feito com a face (1 0 0) da anatase, no *plano* foi usada uma rotina em Scilab onde a molécula a ser adsorvida foi posicionada com diferentes alinhamentos e distâncias iniciais, mostrados na Figura 4.15.

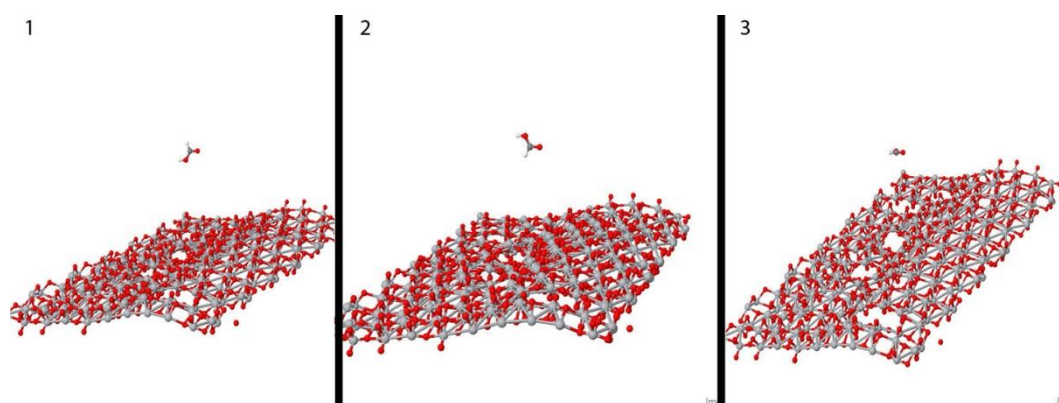


Figura 4.15: Alinhamentos iniciais testados no plano (110) de anatase, onde se tem, em vermelho átomos de oxigênio, em cinza claro átomos de titânio, em cinza escuro átomos de carbono e em branco átomos de hidrogênio

Assim como visto na seção anterior, a adsorção ocorre com a interação dos átomos de hidrogênio da molécula orgânica com os átomos de oxigênio da nanoestrutura de TiO_2 .

No alinhamento 1, como se pode observar na Figura 4.16, a energia de adsorção é de -30,73 kcal/mol, e a adsorção ocorre quando a distância inicial é menor ou igual a 6 Å.

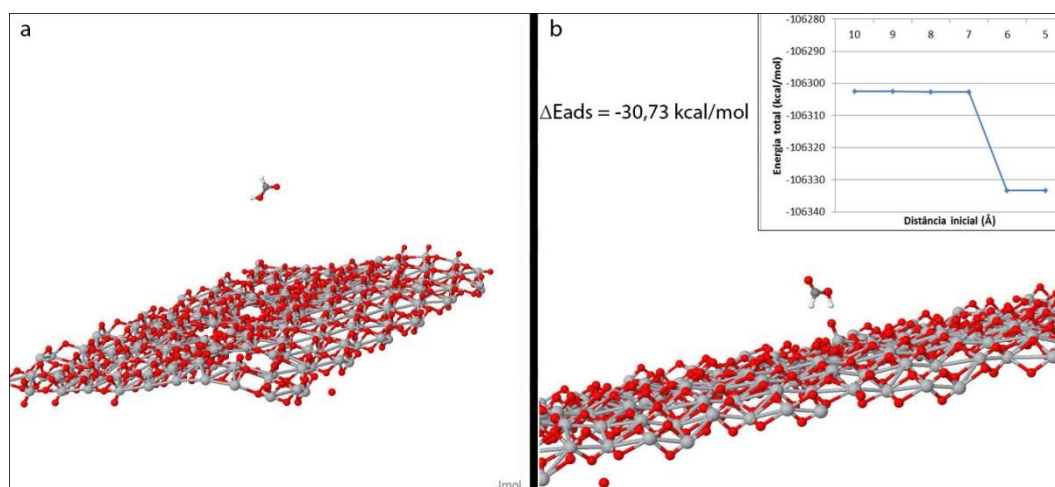


Figura 4.16: Ácido fórmico e superfície de TiO₂ antes (a) e depois (b) da adsorção, no primeiro alinhamento testado.

Assim como ocorreu na face (1 0 0) de anatase, no alinhamento inicial 2, demonstrado na Figura 4.17, pode-se observar a formação de uma conformação diferente (Figura 4.17c) na adsorção do ácido fórmico para as distâncias iniciais de 7 e 8 Å, esta conformação intermediária pode ser observada no gráfico da energia do sistema. Embora seja menos estável que a conformação final, ainda é mais estável que a inicial, tendo uma variação energética de -14,71 kcal/mol.

Novamente, quando a distância inicial é diminuída, o sistema apresenta comportamento semelhante ao do alinhamento 1, e apresenta energia de adsorção de -30,72 kcal/mol.

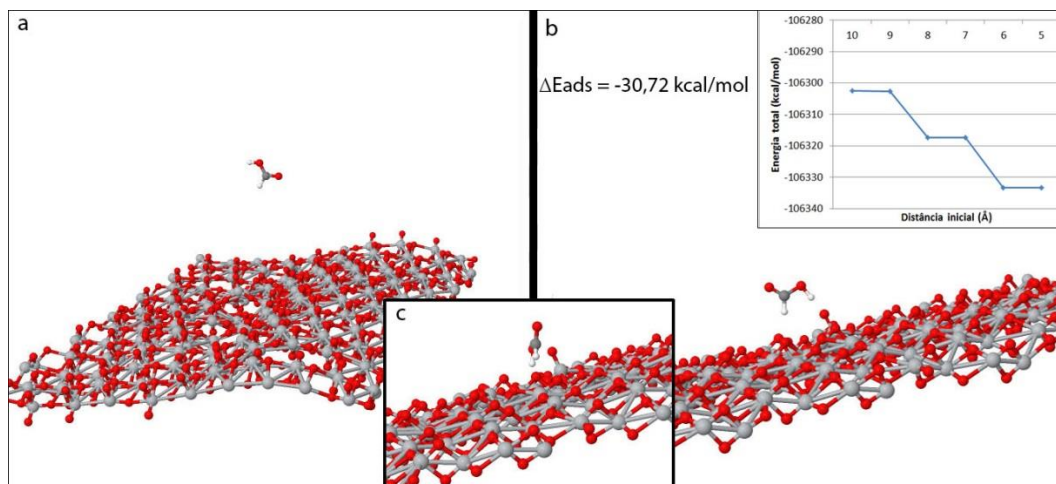


Figura 4.17: Ácido fórmico e superfície de TiO_2 antes (a) e depois (b, c) da adsorção, no segundo alinhamento testado.

O alinhamento 3 teve comportamento semelhante ao primeiro, tendo ocorrido adsorção para distâncias iniciais menores ou iguais a 7 Å. Esse pequeno aumento na distância inicial pode ser explicado pelo fato de no alinhamento 3 a molécula de ácido fórmico já estar orientada de maneira que é facilitada sua chegada à sua orientação quando adsorvida, quando comparado com o alinhamento 1. Como observado na figura abaixo, a energia de adsorção foi de -30,55 kcal/mol.

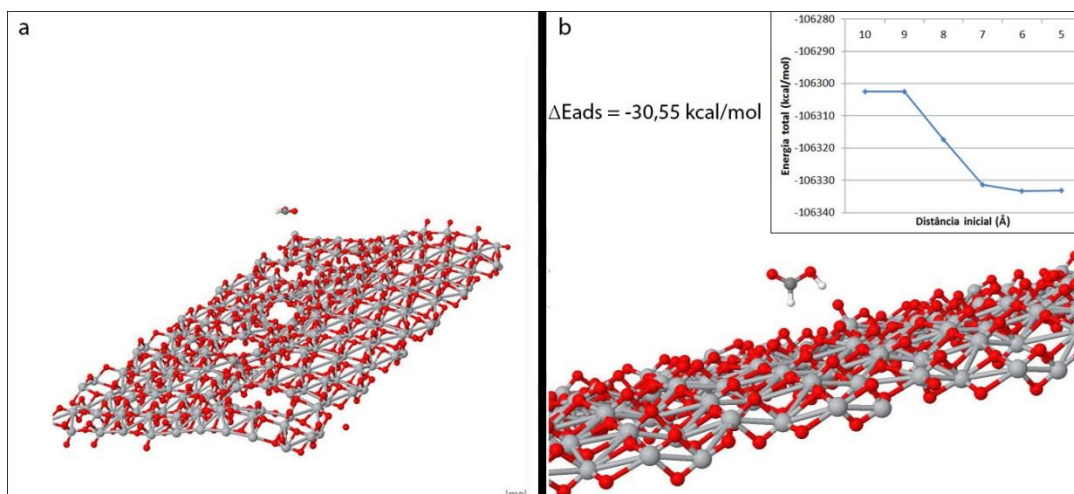


Figura 4.18: Ácido fórmico e superfície de TiO_2 antes (a) e depois (b) da adsorção, no terceiro alinhamento testado.

4.4 Adsorção no nanotubo formado a partir do *plano* (1 1 0)

Assim como nas estruturas analisadas anteriormente, foi utilizada uma rotina de Scilab para posicionar a molécula de ácido fórmico. Novamente foram testadas três orientações iniciais diferentes, utilizando distâncias iniciais grandes o suficiente para que

não ocorresse adsorção e reduzindo as mesmas até que o sistema apresentasse um novo patamar energético. Os alinhamentos iniciais podem ser observados na figura abaixo.

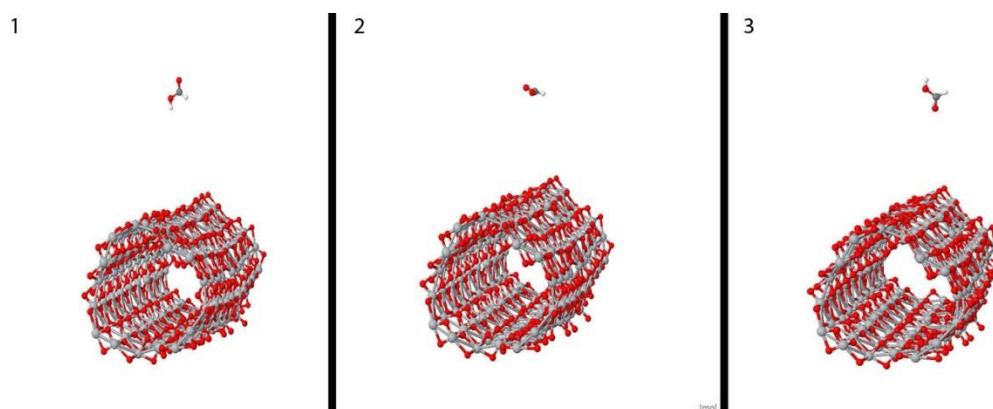


Figura 4.19: Alinhamentos iniciais do ácido fórmico, em cinza escuro tem-se átomos de carbono, em cinza claro átomos de titânio, em branco átomos de hidrogênio e em vermelho átomos de oxigênio.

Assim como nas estruturas testadas anteriormente, o ácido fórmico se adsorve à superfície tendo seus átomos de hidrogênio interagindo com os átomos de oxigênio do dióxido de titânio.

Na Figura 4.20 pode-se observar o alinhamento 1, que apresenta uma energia de adsorção de -16,72 kcal/mol.

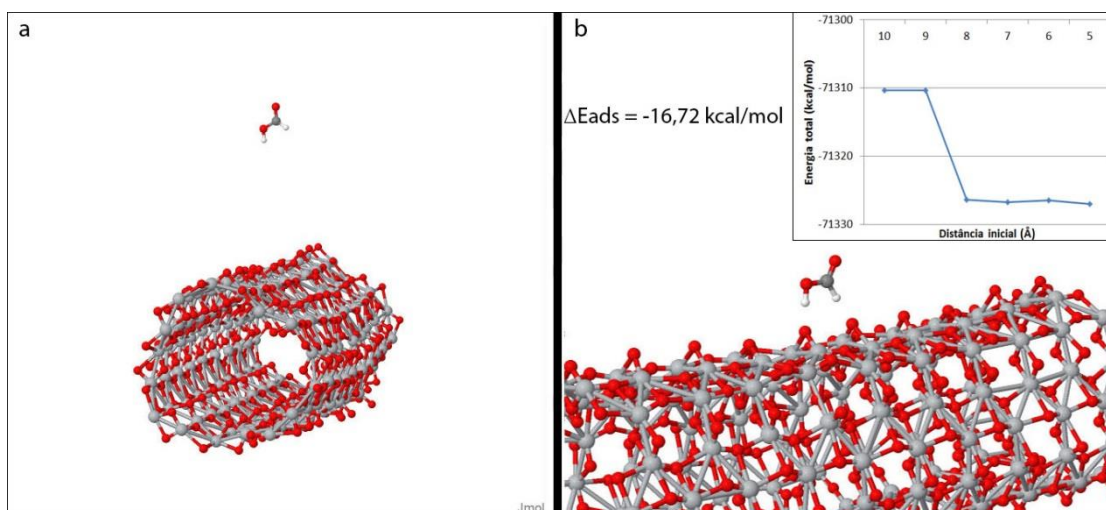


Figura 4.20: Ácido fórmico e superfície de TiO₂ antes (a) e depois (b) da adsorção, no primeiro alinhamento testado.

O alinhamento 2 apresenta comportamento semelhante ao alinhamento 1, como pode ser visto na figura abaixo, e teve energia de adsorção de -16,92 kcal/mol.

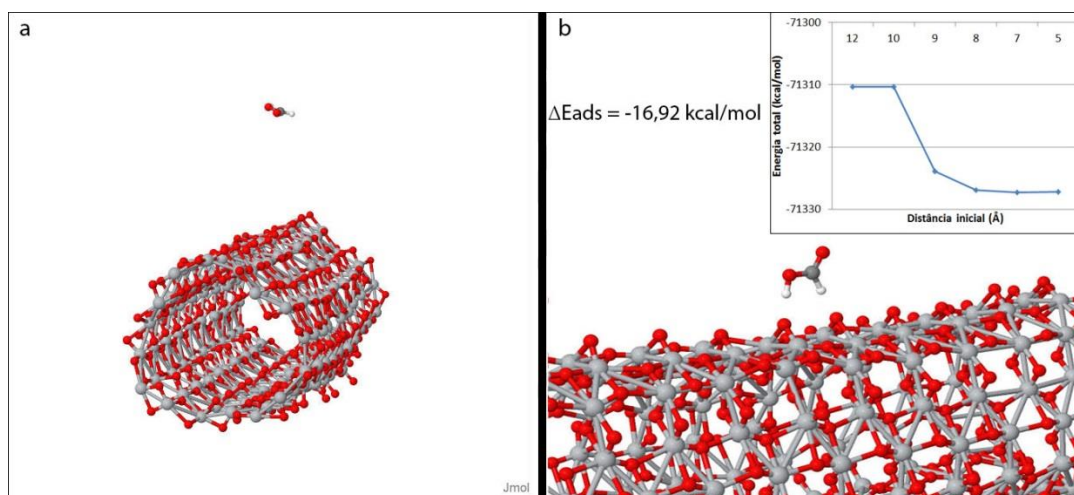


Figura 4.21: Ácido fórmico e superfície de TiO_2 antes (a) e depois (b) da adsorção, no segundo alinhamento testado.

No alinhamento 3, a adsorção foi dificultada pela orientação inicial da molécula orgânica, mas, quando próxima o suficiente, ocorreu da mesma maneira que nos alinhamentos 1 e 2, como pode ser observado na Figura 4.22, e apresentou energia de adsorção de -16,70 kcal/mol.

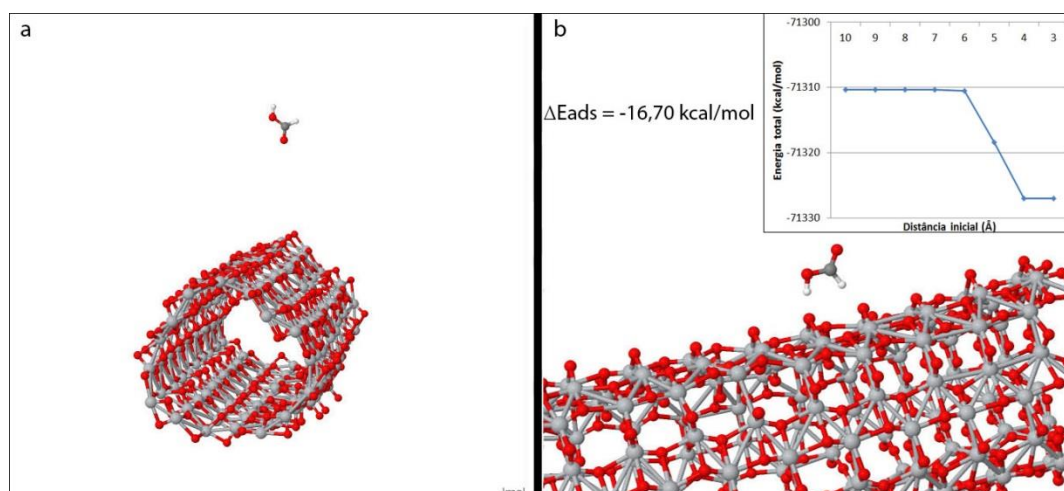


Figura 4.22: Ácido fórmico e superfície de TiO_2 antes (a) e depois (b) da adsorção, no terceiro alinhamento testado.

4.5 Adsorção na nanopartícula esférica

O mesmo procedimento utilizado anteriormente foi adotado para a nanopartícula esférica sendo utilizada uma rotina de Scilab para posicionar a molécula de ácido fórmico. Novamente foram testadas três orientações iniciais diferentes, utilizando distâncias iniciais grandes o suficiente para que não ocorresse adsorção e reduzindo as mesmas até que o sistema apresentasse um novo patamar energético. Os alinhamentos iniciais podem ser observados na Figura 4.23.

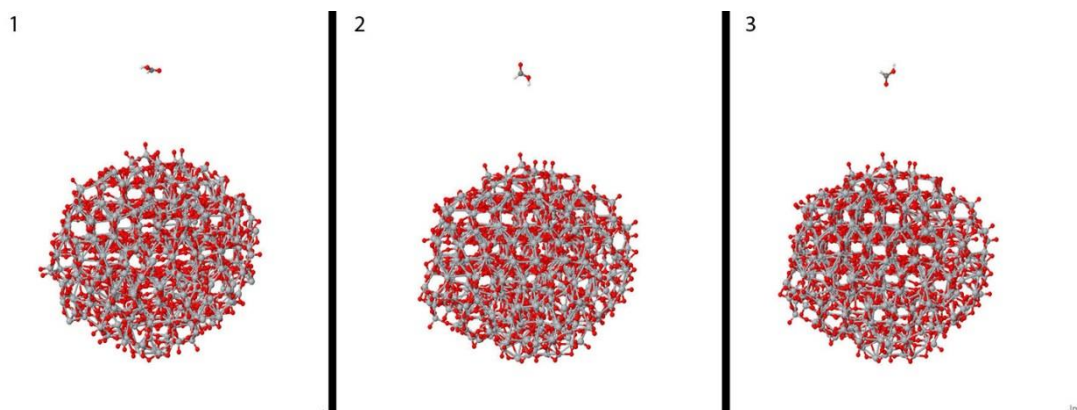


Figura 4.23: Alinhamentos iniciais do ácido fórmico, em cinza escuro tem-se átomos de carbono, em cinza claro átomos de titânio, em branco átomos de hidrogênio e em vermelho átomos de oxigênio.

Na Figura 4.24 pode-se observar o resultado referente ao alinhamento 1, que teve energia de adsorção de -27,17 kcal/mol.

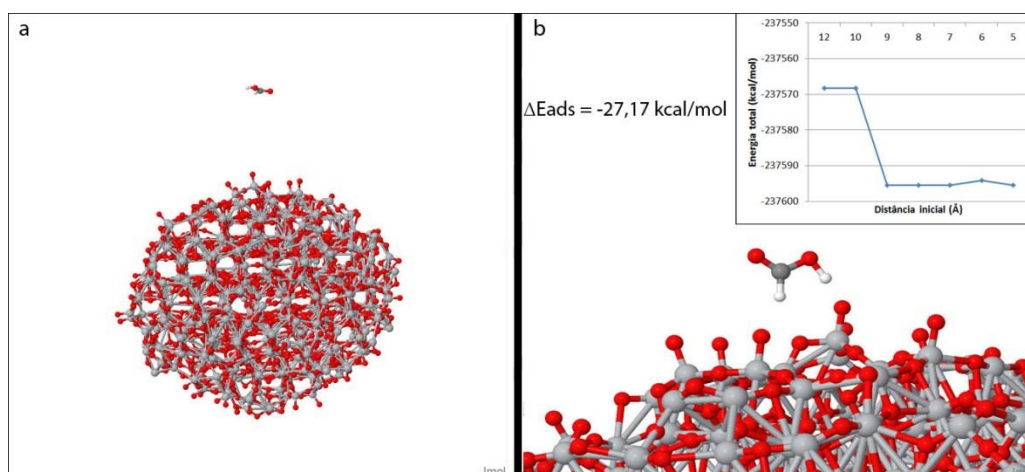


Figura 4.24: Ácido fórmico e nanopartícula esférica de TiO₂ antes (a) e depois (b) da adsorção, no primeiro alinhamento testado.

No alinhamento 2, a molécula de ácido fórmico se adsorveu de maneira semelhante à apresentada no alinhamento 1, tendo energia de adsorção de -28,00 kcal/mol, como pode ser observado na Figura 4.25.

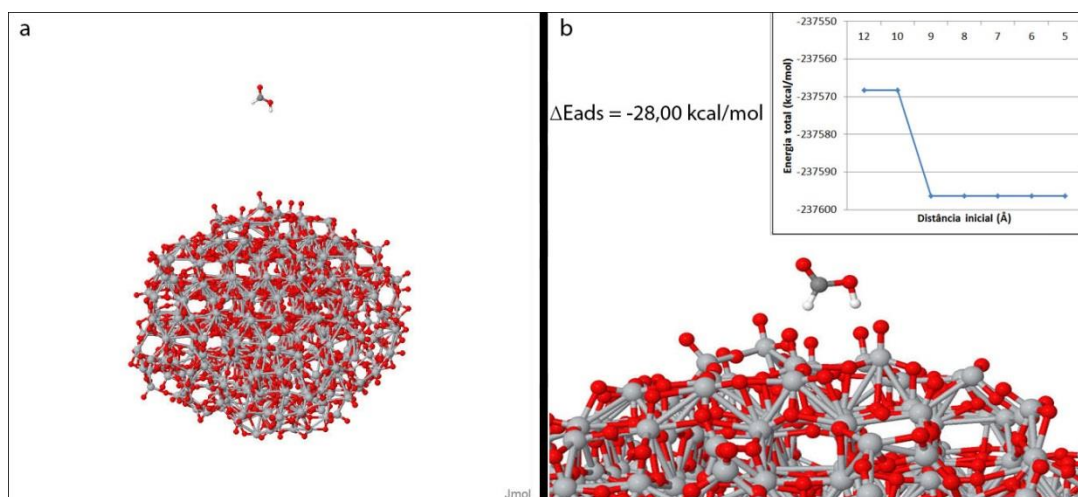


Figura 4.25: Ácido fórmico e nanopartícula esférica de TiO_2 antes (a) e depois (b) da adsorção, no segundo alinhamento testado.

No alinhamento 3, demonstrado na Figura 4.26, pelo fato de os átomos de hidrogênio estarem posicionados de maneira contrária à superfície da nanopartícula, a adsorção só ocorreu quando a molécula de adsorbato foi posicionada a 4 Å. Mas, após isto, apresentou energia de adsorção de $-27,57$ kcal/mol, valor semelhante ao encontrado nos alinhamentos 1 e 2.

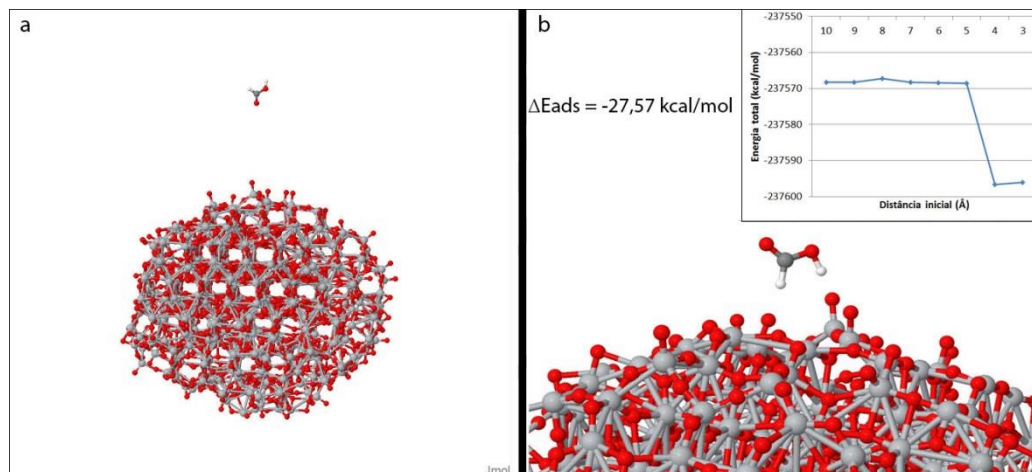


Figura 4.26: Ácido fórmico e nanopartícula esférica de TiO_2 antes (a) e depois (b) da adsorção, no terceiro alinhamento testado.

4.6 Comparação entre os resultados

Considerando as energias de adsorção encontradas nas superfícies simuladas tem-se a Tabela 1.

Tabela 1 – Comparação entre as energias de adsorção.

Adsorção do Ácido fórmico		
Estrutura	Alinhamento	ΔE_{ads} (kcal/mol)
Anatase (1 0 0)	1	-22,44
	2	-22,55
	3	-23,13
Slab (1 1 0)	1	-30,73
	2	-30,55
	3	-30,72
Nanotubo	1	-16,72
	2	-16,92
	3	-16,70
Nanopartícula esférica	1	-27,17
	2	-28,00
	3	-27,57

Na Tabela 1 pode-se perceber que a diferença entre a energia de adsorção para cada alinhamento fica entre 0,02 e 0,6 kcal/mol, logo, para uma mesma estrutura, as energias de adsorção tem a mesma ordem de grandeza. Estas diferenças provavelmente se devem a pequenas distorções locais na superfície induzidas pelo procedimento de relaxação estrutural.

Pelos valores de energia encontrados pode-se perceber que a superfície (1 1 0) é mais favorável quando comparada com a superfície (1 0 0), uma possível explicação para ocorrência disto é que na superfície (1 1 0) os átomos de oxigênio estão posicionados de maneira que a interação dos átomos de hidrogênio do adsorbato é facilitada, o que não ocorre na superfície (1 0 0). No entanto, nestas duas superfícies foi verificada a formação de uma conformação intermediária de adsorção, quando o adsorbato se encontra inicialmente paralelo ao plano da superfície.

Quando comparamos as energias de adsorção obtidas no *plano* e no nanotubo, percebemos que o primeiro é mais favorável. Isto pode ser explicado pela maior quantidade de átomos de oxigênio ao redor do sítio de adsorção no *plano*, uma vez que

no nanotubo eles se encontram mais distantes. Já quando comparamos a nanopartícula esférica com o *plano* e com o nanotubo, podemos notar que a mesma apresenta energia de adsorção próxima à encontrada para o *plano* e, conseqüentemente é mais favorável que o nanotubo, possivelmente pelo mesmo motivo apresentado pelo *plano*.

Para a anatase (1 0 0) ainda foi testada a adsorção do ácido benzoico, tendo seus resultados comparados ao da adsorção do ácido fórmico na mesma estrutura na Tabela 2.

Tabela 2 - Comparação da adsorção do ácido fórmico com a adsorção de ácido benzoico em anatase (1 0 0).

Adsorção na Anatase (1 0 0)		
Adsorbato	Alinhamento	ΔE_{ads} (kcal/mol)
Ácido fórmico	1	-22,44
	2	-22,55
	3	-23,13
Ácido benzoico	1	-29,87
	2	-31,65
	3	Não ocorre

Na tabela acima é possível observar que tanto para o ácido fórmico quanto para o ácido benzoico, o alinhamento 2 se mostra mais favorável que o alinhamento 1, isto pode ocorrer pelo fato da molécula de adsorbato estar paralela à face em que irá adsorver. No caso do ácido benzoico também se deve ao fato de que no alinhamento 2 todos os átomos de hidrogênio do anel aromático estão à mesma distância da estrutura de dióxido de titânio.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Com os experimentos realizados, pode-se concluir que a adsorção em nanoestruturas de dióxido de titânio de espécies que apresentem grupos funcionais semelhantes às testadas é favorável. Não ocorrendo apenas no caso do alinhamento 3 do ácido benzoico, devido ao fato de que os átomos que formam a interação entre a molécula do ácido e a nanoestrutura de TiO₂ observada nos alinhamentos 1 e 2 estão muito distantes.

Foi verificado também que a adsorção ocorre unicamente por adsorção física, ou seja, sem a formação de ligações químicas, apenas interações intermoleculares. Foi feita a tentativa de aproximar ainda mais a molécula orgânica da nanoestrutura, mas a mesma sempre tendia ao estado dessorvido. Estudos futuros terão como objetivo identificar de forma minuciosa nas superfícies, possíveis sítios que favoreçam a adsorção química dos corantes, que viriam a formar ligações mais estáveis entre os corantes e as superfícies de dióxido de titânio. Outro aspecto a ser estudado é a passivação dos oxigênios da superfície da nanoestrutura com hidrogênio, gerando grupos hidroxila, que levariam a diferentes interações com o grupo ácido carboxílicos dos corantes.

Em trabalhos futuros seria interessante a utilização de moléculas maiores, mais próximas dos corantes utilizados comercialmente. Estes estudos servirão como base para a simulação da dinâmica de funcionalização da nanoestrutura, de modo a verificar as condições de síntese mais apropriadas para obtenção de nanopartículas com maior ou melhor distribuição de moléculas de corante na superfície, maximizando o desempenho do material no desenvolvimento de DSSCs eficientes.

6 Referências

- Bazzan, G. et al., 2011. Nanoparticle/dye interface optimization in dye-sensitized solar cells. *Advanced Functional Materials*, 21(17), pp.3268–3274.
- Bella, F. et al., 2015. Aqueous dye-sensitized solar cells. *Chem. Soc. Rev.*
- Diebold, U., 2003. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48(5-8), pp.53–229.
- Van Duin, a. C.T. et al., 2001. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(41), pp.9396–9409.
- González, L.F., Sarria, V. & Sánchez, O.F., 2010. Degradation of chlorophenols by sequential biological-advanced oxidative process using *Trametes pubescens* and TiO₂/UV. *Bioresource Technology*, 101(10), pp.3493–3499.
- Grätzel, M., 2001. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414(6861), pp.338–344.
- Hagberg, D.P. et al., 2008. Molecular engineering of organic sensitizers for dye-sensitized solar cell applications. *Journal of the American Chemical Society*, 130(19), pp.6259–6266.
- Luttrell, T. et al., 2014. Why is anatase a better photocatalyst than rutile?--Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific reports*, 4, p.4043.
- Mathew, S. et al., 2014. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature chemistry*, 6(3), pp.242–7.
- Monti, S. et al., 2012. Exploration of the conformational and reactive dynamics of glycine and diglycine on TiO₂: Computational investigations in the gas phase and in solution. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(8), pp.5141–5150.
- Nishimura, A. et al., 2010. Using TiO₂ photocatalyst with adsorbent to oxidize carbon monoxide in rich hydrogen. *Catalysis Today*, 158(3-4), pp.296–304.
- Nunzi, F. & Angelis, F. De, 2011. DFT Investigations of Formic Acid Adsorption on Single-Wall TiO₂ Nanotubes : Effect of the Surface Curvature. *Journal of Physical Chemistry*, pp.2179–2186.
- Raju, M. et al., 2013. ReaxFF reactive force field study of the dissociation of water on titania surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(20), pp.10558–10572.
- Rapaport, D.C.C., 2004. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*.