

## RESUMEN

En el presente trabajo se estudian nanoestructuras de alta relación de aspecto obtenidas mediante métodos hidrotermales alcalinos utilizando como precursor dióxido de titanio en sus polimorfos anatasa y rutilo. Se realiza en forma paralela el modelado por primeros principios de estructuras de dióxido de titanio a escala nanométrica y sub-nanométrica evaluando su estabilidad y reactividad. Las estructuras sintetizadas pueden subdividirse según su morfología en nanotubos del orden de 10-15nm de diámetro externo y 100-200nm de longitud y nanorods del orden de 100-500nm de diámetro y 2-10 $\mu$ m de longitud. En lo que respecta a la estructura cristalográfica, se trata de titanatos de sodio e hidrógeno, siendo el contenido de sodio dependiente del método de lavado posterior al tratamiento hidrotermal. Se caracterizan los nanotubos mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (BET), difracción de rayos X (DRX), dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS), espectroscopía infrarroja (FTIR), espectroscopía Raman y análisis elemental. Los nanotubos obtenidos mediante la optimización de la ruta de síntesis presentan diámetro interno del orden de 6nm y externo 12nm, superficie específica de 286m<sup>2</sup>/g y un contenido de hidrógeno de 1.98% m/m, no se detecta por EDS presencia de Na en la muestra. La construcción de modelos y la simulación de los patrones de DRX permitió la discriminación entre fases propuestas, obteniéndose la mejor descripción en el caso de NT concéntricos de H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> obtenidos a partir del enrollamiento de planos (100) alrededor del [010] siendo la dirección tangencial *c*. En lo que respecta a la estabilidad térmica, se verifica la existencia de morfología tubular hasta temperaturas de 400°C y la misma es perdida por completo a 500°C. Por otro lado, el análisis termo gravimétrico (TGA) muestra una pérdida de masa continua hasta alcanzar una temperatura entre 350°C y 400°C asociado a la deshidratación de la muestra. En el caso de los nanorods se obtienen muestras de carácter multifásico de titanatos de sodio e hidrógeno. Durante las calcinaciones se observa como fase intermediaria el polimorfo TiO<sub>2</sub>(B) (en el rango de temperaturas 250-600°C) evolucionando a una mezcla de fases anatasa/Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>. Se ensamblaron prototipos de DSSC a partir de las estructuras sintetizadas obteniéndose eficiencias muy bajas, inferiores al 1%. Se presentan las dificultades encontradas en el ensamblaje.

De los modelos teóricos realizados se enfatizan la baja energía de formación de la bicapa periódica TB(001), la cual es comparable con A(101). Esto es un indicio de la estabilidad relativa de estos polimorfos a escala nanométrica y motivó la investigación de esta estructura como bloque constructor de otras estructuras nanométricas. Se evaluó su reactividad mediante el estudio de la adsorción de HCOOH sobre nano hojas ultra delgadas secas de TiO<sub>2</sub>(B). Por otro lado, se estudió la absorción del colorante N719 sobre un clúster basado en esta superficie, obteniéndose resultados alentadores en lo que respecta a las energías de gap y alineación de niveles energéticos. Se lograron converger estructuras estables de hilos atómicos de anatasa y TiO<sub>2</sub>(B) y fueron caracterizados desde el punto de vista estructural y electrónico. Se dilucidó una estructura comparativamente más estable: *TBy*. Se describen las propiedades vibracionales extrayendo sus propiedades termodinámicas.

Con respecto a los modelos de NTs generados mediante el enrollamiento de hojas ultradelgadas TB(001), se observó que durante la optimización las estructuras iniciales propuestas sufren importante reconstrucción estructural que da lugar a fragmentación de los tubos. Lo que refleja grandes tensiones iniciales.