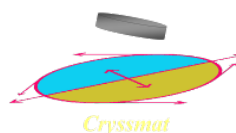


Evaluación Teórica de superficies de polimorfos de TiO_2 y titanatos de hidrógeno para uso en Celdas Solares de Sensibilización Espectral

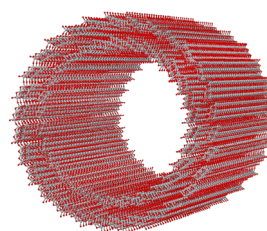
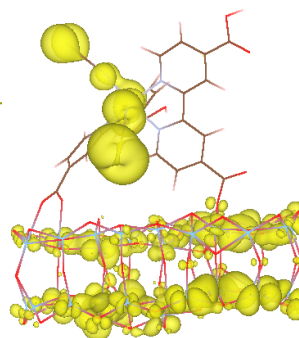


Dr. Ricardo Faccio
 Facultad de Química, Udelar



Contenido

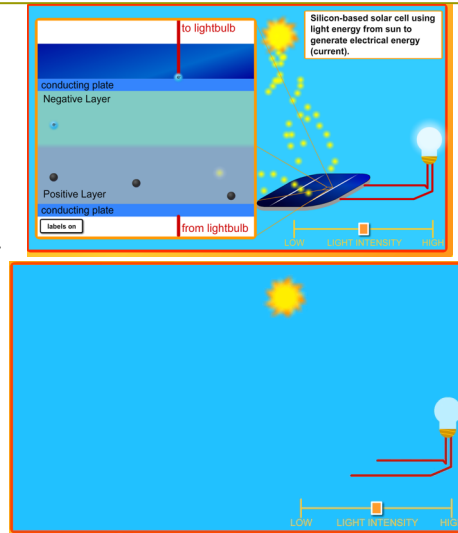
1. Relevancia del Sistema de Estudio en Celdas Solares
2. Importancia de las Nanoestructuras de TiO_2
3. Caracterización Estructural de Nanotubos de TiO_2
4. Conclusiones Parciales
5. Extensión a nuevas geometrías y superficies



1. Energía Solar: Celdas Convencionales

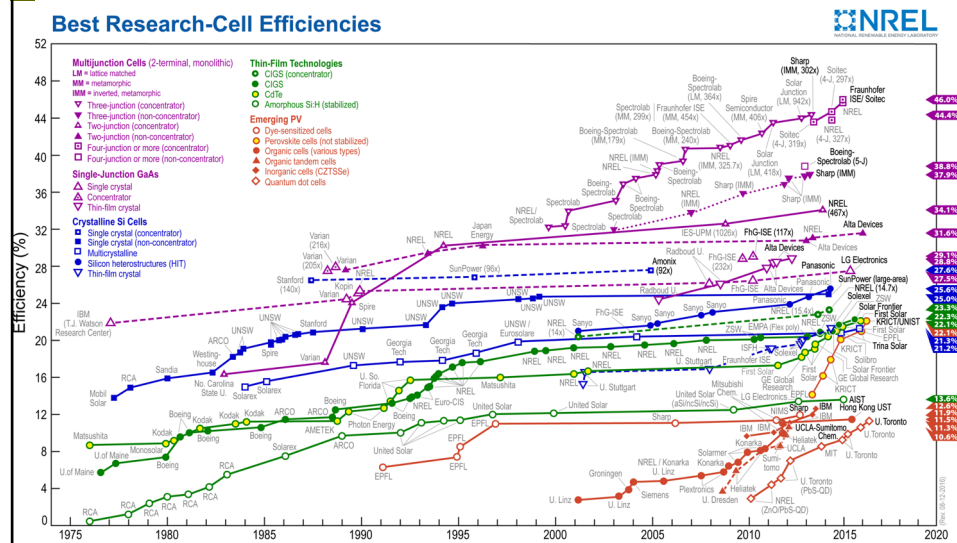
Características:

- Unión p-n de Silicio Monocristalino.
- Alta durabilidad.
- Eficiencia media a alta.
- Altos costos de fabricación.



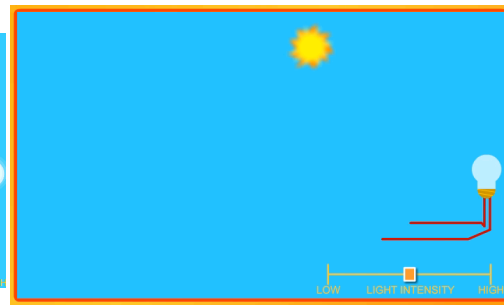
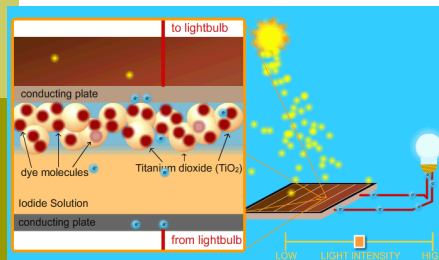
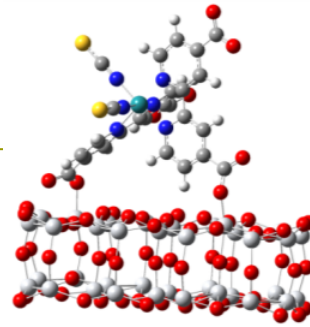
fuentes: <http://nanosense.sri.com/activities/cleanenergy/solarcellanimation.html>

1. Eficiencias para cada Tecnología



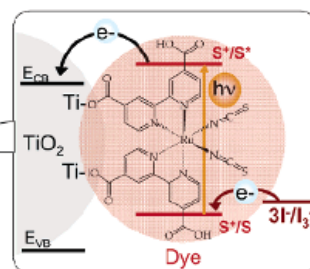
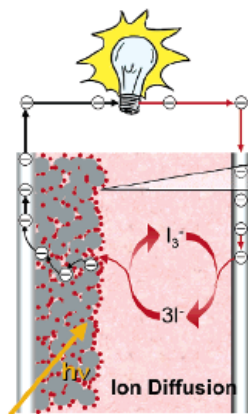
1. Celdas Solares No Convencionales

- Los fotoelectrones se promueven desde el HOMO del colorante y se inyectan a la banda de conducción del TiO_2 .
- La separación hueco-electrón determina el voltaje y corriente.



fuelle: <http://nanosense.sri.com/activities/cleanenergy/solarcellanimation.html>

2. Celdas Solares de Sensibilización Espectral (DSSC)

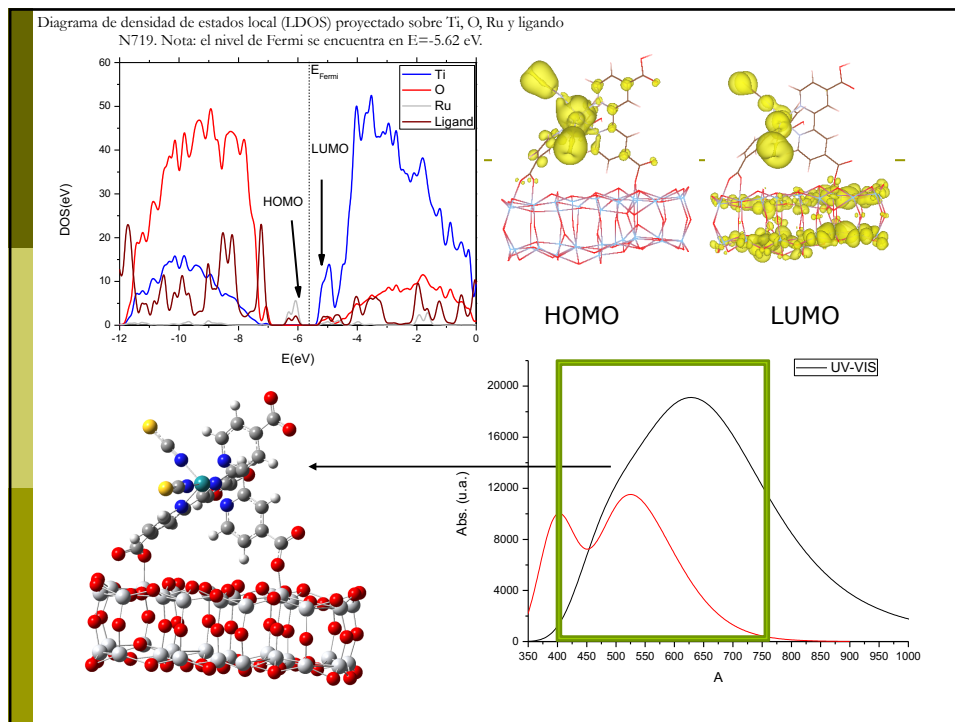


$\eta \approx 11\%$ (estándar AM 1.5)

- Foto-electrodo
 - Conductor
 - Semiconductor
- Colorante
- Contraelectrodo
 - Conductor
 - Catalizador
- Electrolito

• Grätzel M., *Inorg. Chem.* 2005, 44, 6841

• Faccio, R et al, *A. Recent Patents on Nanotechnology* 2011, 5(1), 46-61.



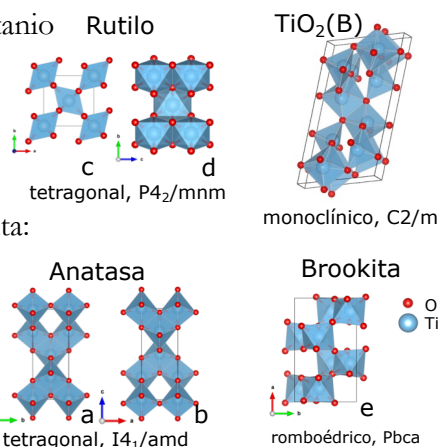
2. Énfasis en el Semiconductor

■ Nanoestructuras de óxido de titanio

- Bajo Costo
- Ampliamente Disponible
- No tóxico y Bio-compatible

■ Características a Tener en Cuenta:

- Estructura Cristalina
- Polimorfo
- Tamaño de Partícula y Cristalita
- Porosidad
- Química superficial



Rutilo es la fase más estable a altas temperaturas, pero **anatasa** y **brookita** son los polimorfos más comunes en muestras naturales y sintéticas de **tamaño nanométrico**.

2. Énfasis en el Semiconductor

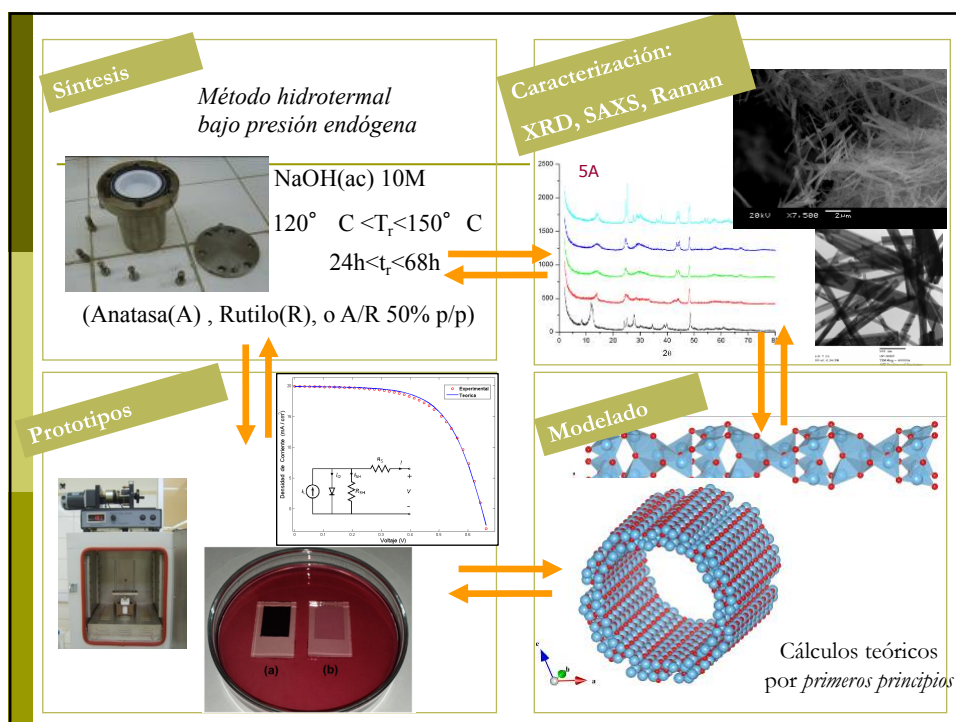
□ Diferentes Aplicaciones:

- Celdas Solares de Sensibilización Espectral
- Fotocatálisis
- “Water Splitting”, conversión de H_2O a H_2 y O_2 .

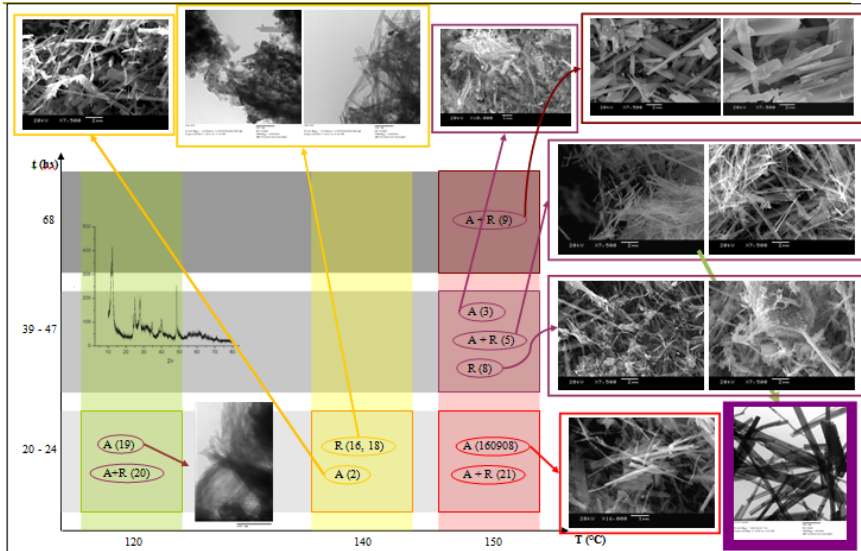
□ Centro Nanomat:

- Baterías de Ion Litio (FSE 2011, FSE 2014):
 - Electrolitos Sólidos: $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$
 - Nueva generación de ánodos: $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$.
- Celdas Solares DSSC

P. Roy et al, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 2904 – 2939



2. Síntesis Hidrotermal



2. Armado de Celdas: NT TiO_2

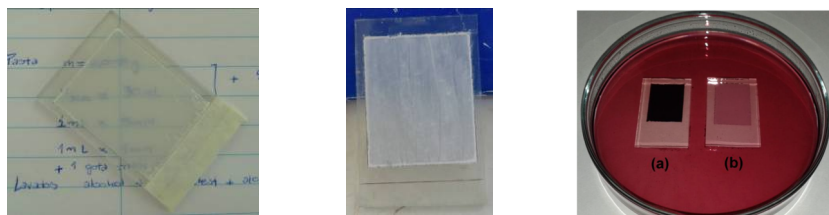


Figura 2.6-1: Fotoelectrodos basados en NTs (a) y en anatasa nanométrica (b) embebidos en solución colorante.

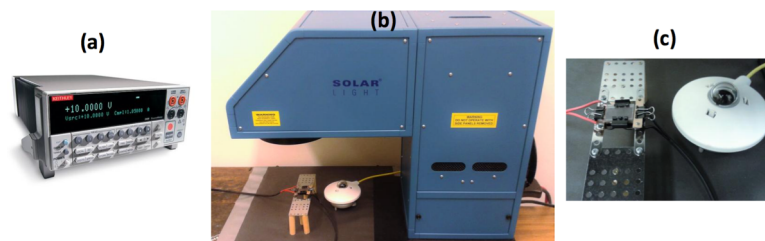
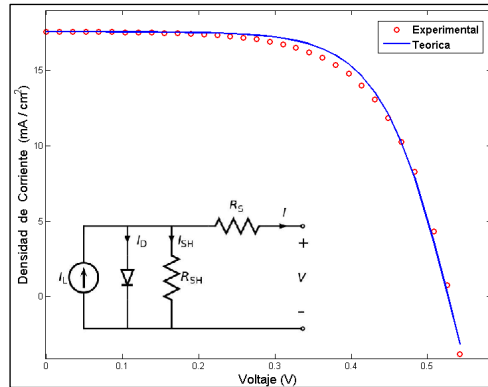
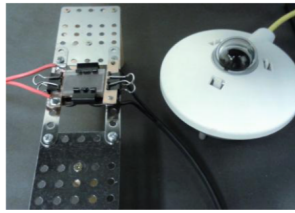


Figura 2.6-3: KEITHLEY 2400 (a), simulador solar utilizado como fuente de luz (b), prototipo DSSC con fotoelectrodo basado en NTs con electrodos conectados y piranómetro (c).

2. Eficiencias de las Celdas con NT

Curva J-V para el prototipo basado en NPs de Anatasa

Eficiencia de conversión: 5.96(5)%



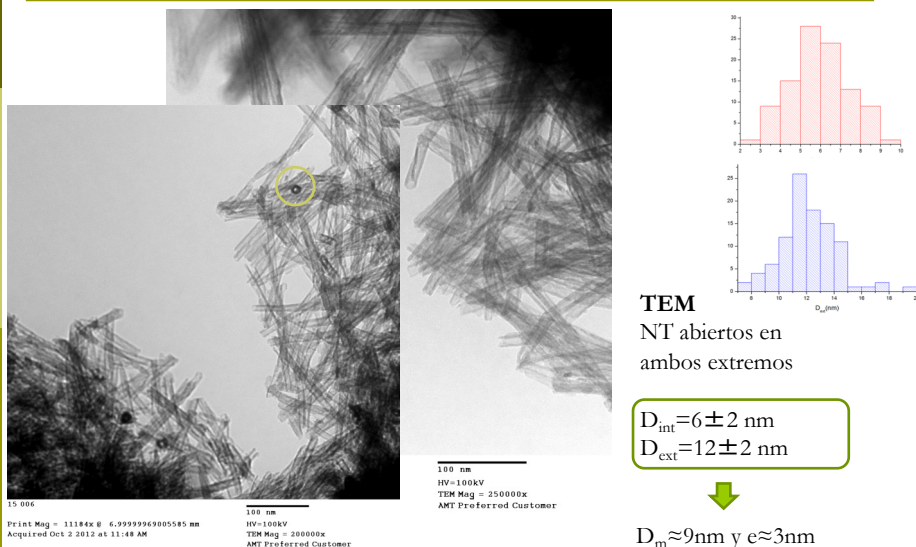
3. Caracterización Estructural: ¿Por qué Nanotubos de TiO_2 ?

- Los NT poseen una muy buena área específica y son potencialmente útiles para propósitos de DSSC.
- Dependiendo del tamaño y tipo de nanotubo se tendrá consecuencias en:
 - Propiedades ópticas.
 - Reactividad Superficial.
 - Estabilidad Química y Térmica.
- Es importante conocer la morfología y estructura de los nanotubos (bloque de construcción)
- Poca información y controversial referente a la estructura química de diferentes nanotubos de TiO_2 .

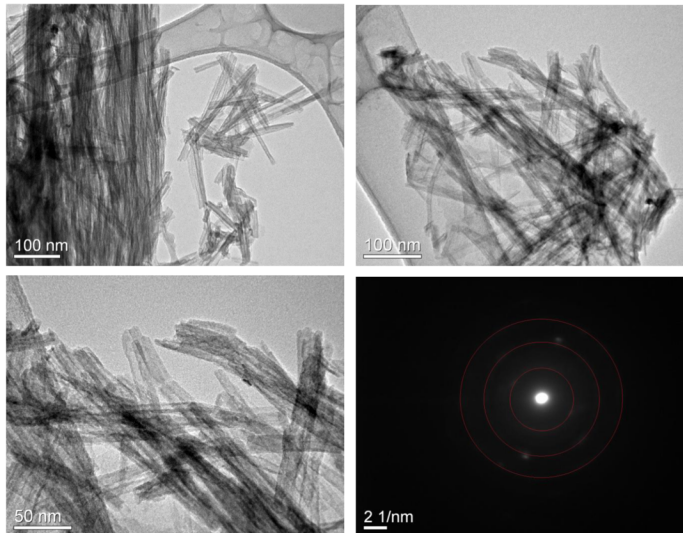
3. Caracterización Estructural

- Microscopia Electrónica:
 - Morfología
 - Estructura cristalina local
 - TEM
 - HRTEM
- Difracción de Rayos X:
 - Orden de Largo Alcance
 - Polimorfos de TiO_2
 - Tamaño de dominio cristalino
 - Dispersión Debye
- SAXS:
 - Dispersión a bajo ángulo
 - Contraste de densidad electrónica.
 - Nanoestructura de los materiales
- Microscopia Raman:
 - Estructura local y extendida
 - Muestras cristalinas y amorfas

3. Caracterización de NT: TEM



3. Caracterización de NT: HRTEM (II)



SAED:

$$d_1 = 3.7 \text{ \AA}$$

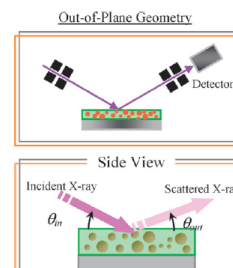
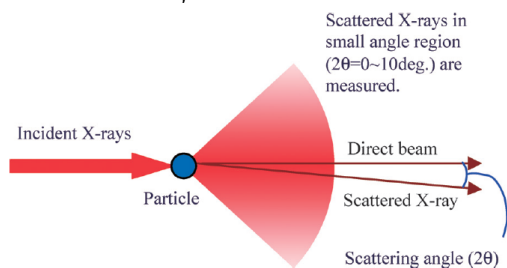
$$d_2 = 4.8 \text{ \AA}$$

$$d_3 = 5.1 \text{ \AA}$$

3. Caracterización de NT: SAXS

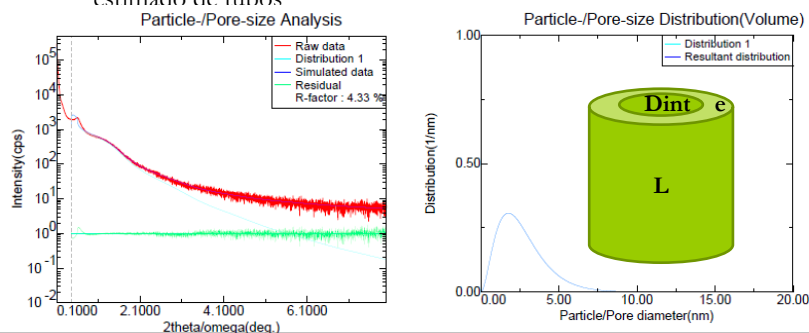
■ Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering (GI-SAXS)

- Contraste de densidad electrónica.
- Efecto de la Morfología.
- Distancias características.
- Pueden ajustarse Modelos



3. Caracterización de NT: SAXS

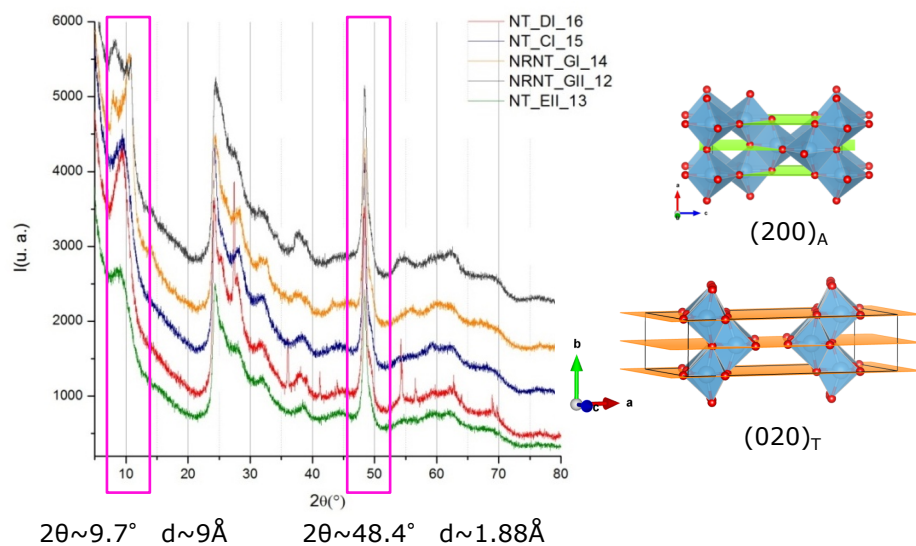
- ❑ Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering (GI-SAXS)
- ❑ Morfología y distancias características.
 - El ajuste permita estimar dos distancias características de $e=2.6(2)$ nm y $D_{int}=5.8(2)$ nm.
 - El primer valor se acerca al espesor de pared y el segundo al diámetro estimado de tubos



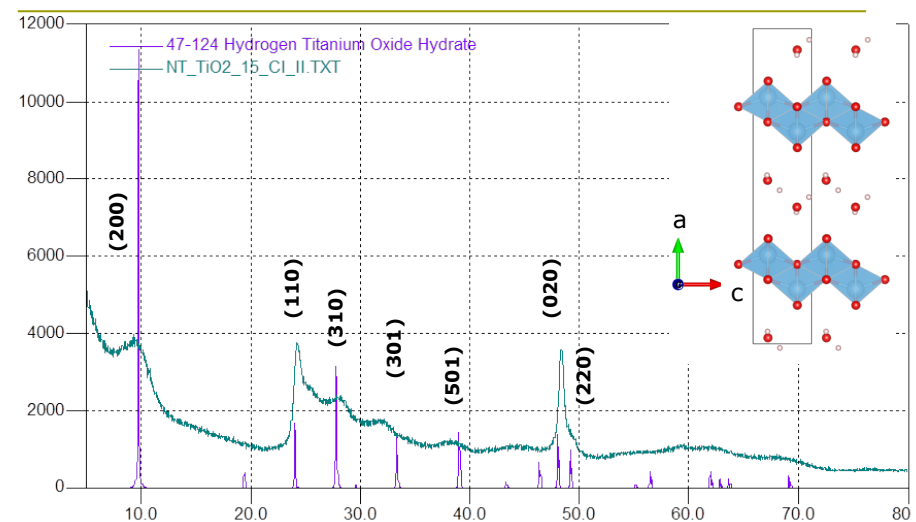
3. Caracterización de NT: Conclusiones Parciales

- ❑ Conclusión Parcial:
 - Nanotubos
 - Espesor medio de 2 a 3 nm
 - Diámetro medio de 9(1) nm
- ❑ ¿Cuál es la estructura de los NT?
 - Difracción de Rayos X
 - Microscopia Raman

3. Caracterización NT: XRD



3. Caracterización NT: $\text{H}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

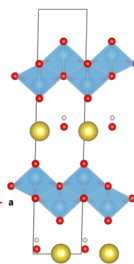


[1] Kataoka, K. et al *Inorganic Chemistry* **2013**, 52(24), 13861-13864

[2] Peng Chihwei et al, *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 23 7228- 7236

3. Caracterización de NT: Titanatos de Sodio e Hidrógeno

	SG	a	b	c	α	β	γ
$H_2Ti_3O_7$ <i>EXP</i> [1]	P2₁/m C 2/m	16.1160 16.0380(8)	3.7625 3.7533(1)	9.5245 9.1982(3)		99.10 101.414(3)	
$Na_2Ti_3O_7$	P2 ₁ /m	8.6619	3.8158	9.2179		101.77	
$H_{1/2}Na_{3/2}Ti_3O_7$	P2 ₁ /m	9.0787	3.8223	9.1391		103.96	
$HNaTi_2O_5$ <i>EXP</i> [1]	P 1 P 1	3.6363 3.6414(3)	17.3026 17.286(6)	3.0336 3.025(2)	91.60 91.20	89.89 89.90	85.79 88.20
$H_2Ti_2O_5$	P 1	3.7453	17.5198	3.0251	90.18	90.06	89.14
$H_2Ti_2O_5 \cdot 1/2 H_2O$	P 1	3.7539	18.7422	3.0400	90.24	90.58	84.29
$H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$	P 1	3.7565	19.5686	3.0487	91.38	89.13	89.14



[1] Kataoka, K. et al *Inorganic Chemistry* **2013**, 52(24), 13861-13864

[2] Peng Chihwei et al, *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 23 7228- 7236

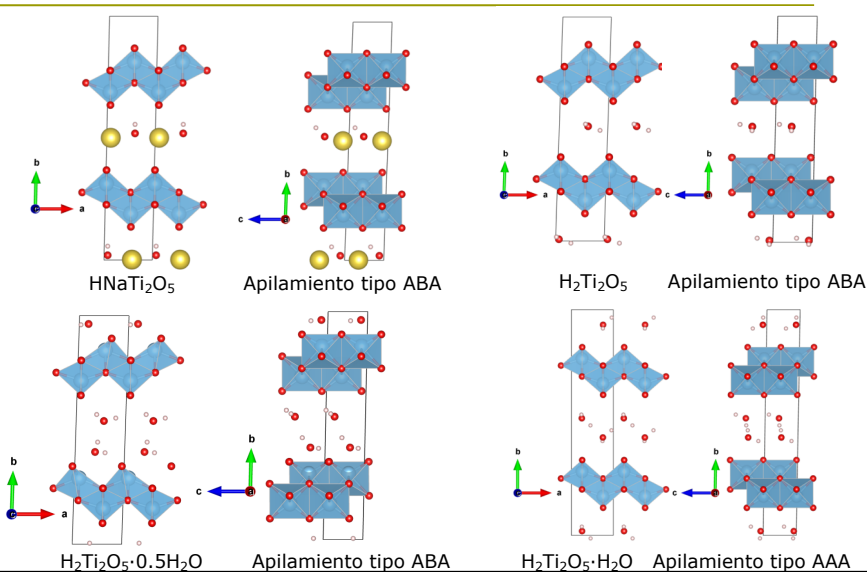
Cálculos DFT: Código VASP

Ecut=400 eV

Ondas Planas, xc-pot GGA-PBE

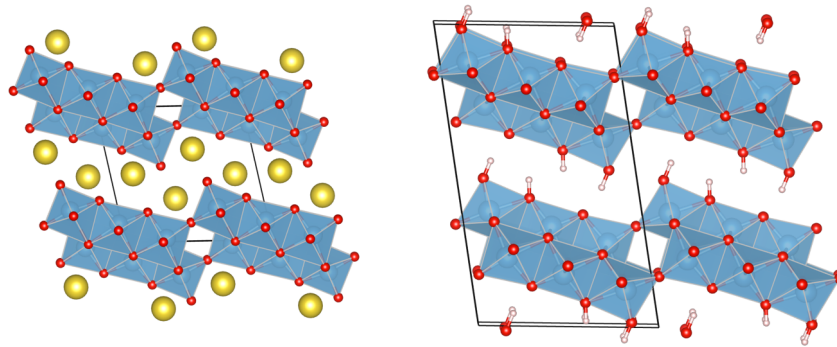
Fernández-Werner et al. *J. Energy Storage* 12 (2017), 66-77

3. Caracterización de NT: Generación de Modelos en base a $H_{2-x}Na_xTi_2O_5 \cdot yH_2O$



3. Caracterización de NT: Generación de Modelos en base a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

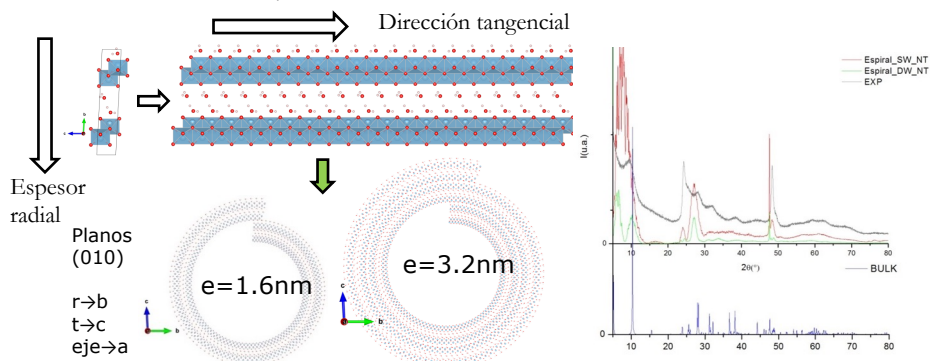
■ Obtención del modelo de trititanato $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$



3. Caracterización de NT: Con los Modelos se determinan los XRPD

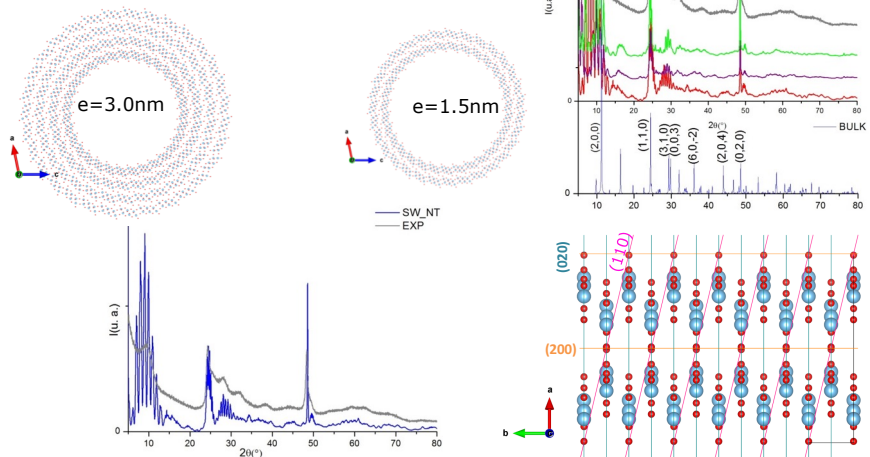
■ Construcción de modelos de nanotubos de tamaño real usando $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

1. Se parte del bulk y se identifican direcciones: Radial, Tangencial y Periódica
2. Se multiplican las celdas
3. Se enrolla el tubo y se genera una supercelda
4. Patrón de Difracción de Rayos X Simulado.



3. Caracterización de NT: Modelo de Nanotubos de tamaño real $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

El modelo que mejor ajusta es: NT concéntricos de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ de diámetro medio $D_{\text{medio}} = 9 \text{ nm}$



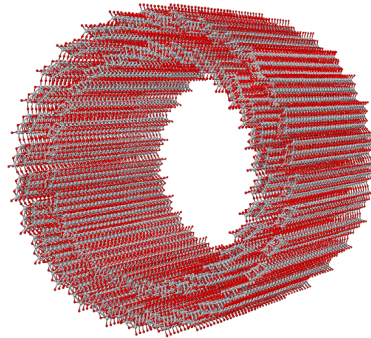
3. Caracterización de NT: Difracción de Rayos X

- ❑ Ajuste mediante modelo periódico, usando supercelda, fue satisfactorio.
- ❑ Existe razonable correspondencia en la posición de picos, pero pobre en las intensidades.
- ❑ **Necesidad de plantear una mejor descripción del patrón de difracción.**
- ❑ Se propone la elaboración de un modelo finito: cluster.
- ❑ **Patrón de Difracción por Dispersión de Debye es una alternativa interesante.**

Metodología: Modelo de NT de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

□ Generación del Modelo:

- Celda unidad
- Definir direcciones radiales y axiales
- Generar cluster
- Determinar el Patrón de Dispersión de Rayos X correspondiente

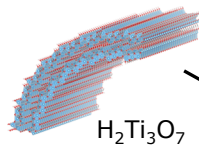


2. Caracterización de NT:

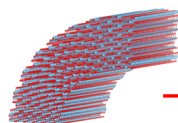
□ Comparación de Modelos

- Anatasa versus Trititanato
- Mejor ajuste para Trititanato

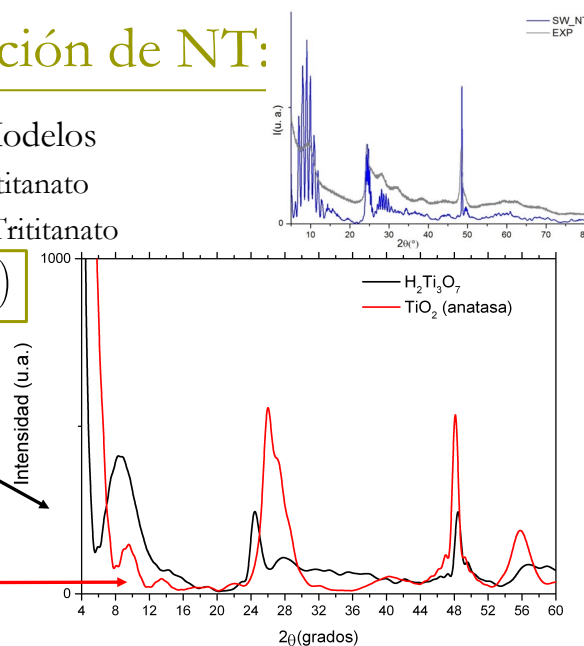
$$I(q) = \frac{NA(q)P(q)}{R^2} \sum_i \sum_j \left(f_i f_j \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \right)$$



$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$



Anatasa



2. Caracterización de NT:

Ajuste Global del Patrón de Dispersión de Rayos X:

▣ Variables estructurales

- Largo de Tubo (L)
- Radio Medio (R_m)
- Espesor (e)

▣ Variables secundarias

- Línea de Base
- Factor de Escala

▣ Pendiente:

- Distribución de Tamaños
- Efectos de Tensión (parcial)

▣ Implementado en MatLab

F. Pignanelli y L. Fernández

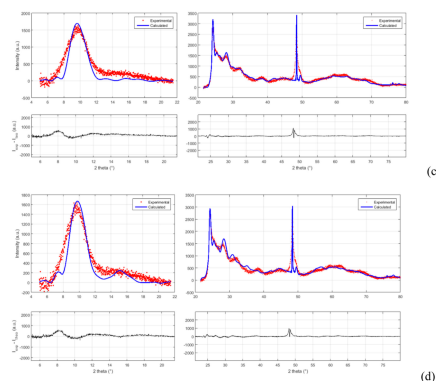
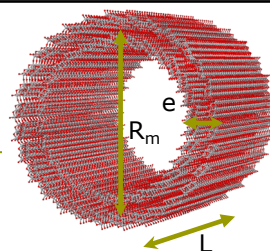


Fig. 7. Full pattern profile fitting for different NTs: (a) $H_3Ti_2O_7$, (b) $H_3Ti_2O_7$, (c) for double-walled $H_3Ti_2O_7$ nanotube and (d) for double-walled $H_3Ti_2O_7$ nanotubes with 62 nm in length, 45 nm of mean radius and 3.2 nm of wall thickness.

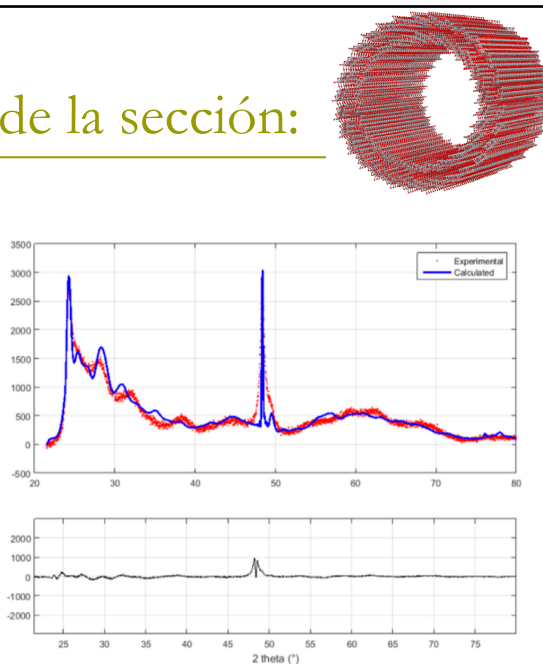
2. Conclusión de la sección:

▣ NT de $H_3Ti_2O_7$:

Raman y XRD

- $R_{\text{interno}} = 3.6 \text{ nm}$
- $R_{\text{externo}} = 6.8 \text{ nm}$
- $R_{\text{medio}} = 5.2 \text{ nm}$
- Largo = 33.8 nm

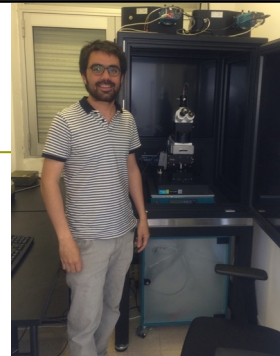
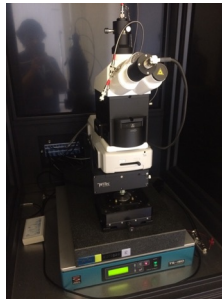
▣ Resultados compatibles con HRTEM, SAXS !



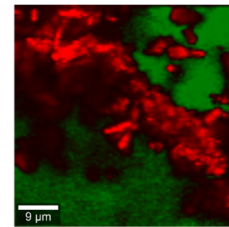
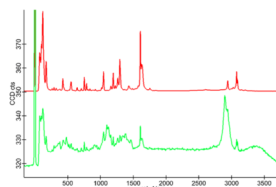
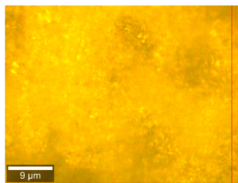
Fernández-Werner et al. J. Energy Storage 12 (2017), 66-77

3. Caracterización por Microscopia Raman

- ❑ Conjuga Microscopia Confocal con Espectroscopia Raman
- ❑ Un espectro Raman por cada pixel de la imagen
- ❑ Información 3D
- ❑ Ejemplo:



Formulaciones Farmacéuticas:

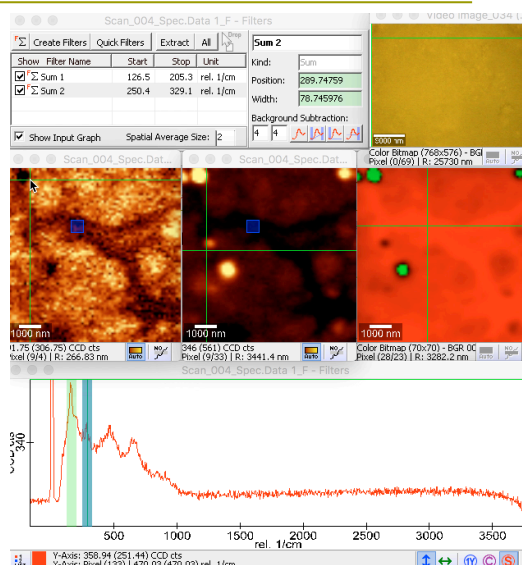


3. Caracterización de NT: Microscopia Raman

- Muestra de NT calentados a $T=200^{\circ}\text{C}$.
- Presencia de Nanopartículas de Anatasa en muestra de NT.

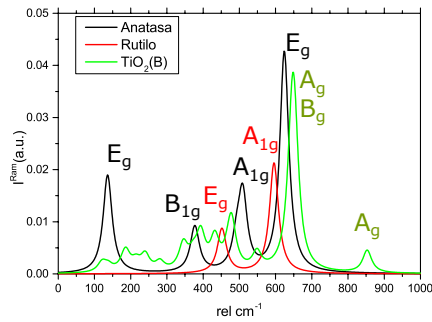
Funcionamiento:

- Cada pixel de la imagen contiene un espectro Raman, constituyendo así una técnica hiperespectral.
- Con esta información es posible reconstruir todo tipo de imágenes, por ejemplo siguiendo la intensidad de una determinada banda Raman



3. Modelado: Espectros Raman de polimorfos de TiO_2

Espectros Raman Calculados



Pobre información referente a estructuras de NTs de TiO_2

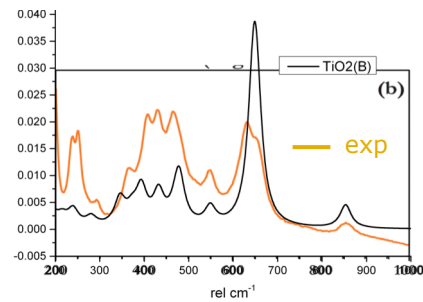
Cálculos DFT: Código VASP

Ecut=400 eV

Ondas Planas

DFT fonones

Primera derivada de la Polarización



Espectros Raman Calculados y Experimental:
Dylla et al, J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 2015 2019

3. Modelado: Espectro Raman $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ teórico

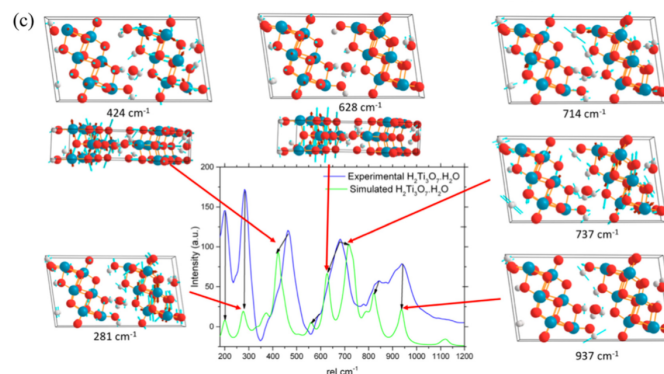
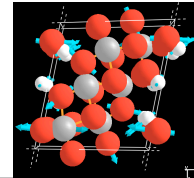
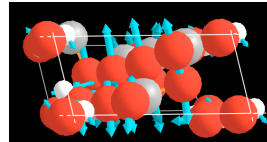
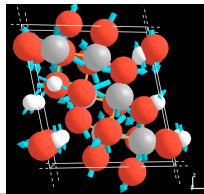
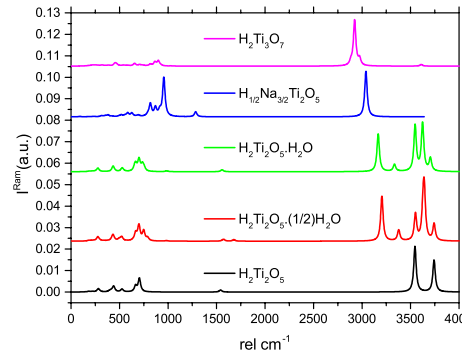
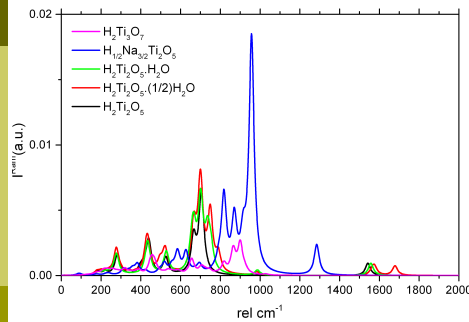


Fig. 8. (a) Atom decomposed phonon density of states for $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$. (b) Experimental and simulated Raman spectra for $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$. The black arrows show the correspondence between experiment and simulation. Note: The intensity was normalized for an easy comparison. (c) Phonon eigenvectors obtained from DFT calculations, associated to the most relevant Raman peaks.

Fernández-Werner et al. J. Energy Storage 12 (2017), 66-77

3. Modelado: Espectros Raman de Titanatos de H y Na (Teóricos)

Titanatos de Hidrógeno y de Sodio



4. Eficiencias de las Celdas: Anatasa versus NT de TiO₂

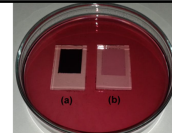
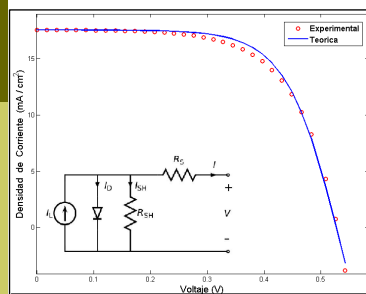
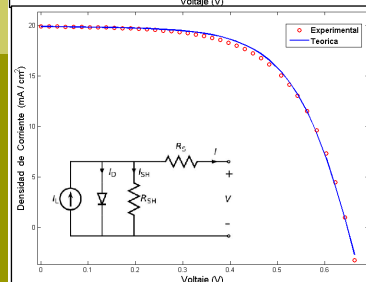


Figura 2.6-3: Fotoelectrodos basados en NTs (a) y en anatasa nanométrica (b) obtenidos en solución colorante.



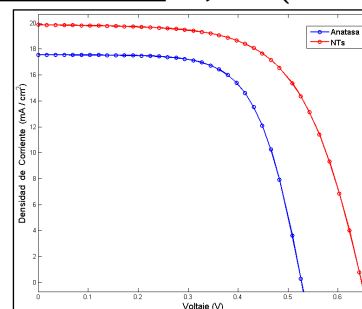
Curva J-V para el prototipo basado en NPs de anatasa

Eficiencia de conv: 5,96% (Anatasa)



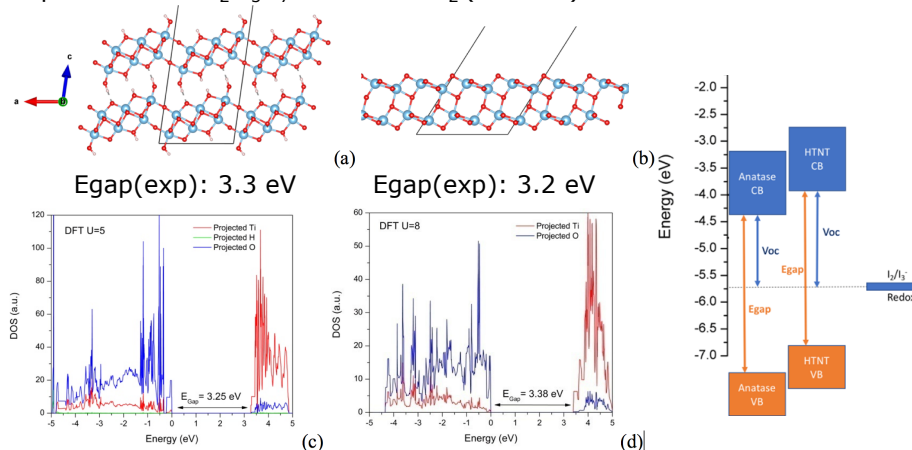
Curva J-V para el prototipo basado en NTs de titanatos

Eficiencia de conv: 7,71% (NT)



4. Eficiencias de las Celdas: Modelado y Estructura Electrónica

Superficies: $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ TiO_2 (anatasa) Alineamiento de Bandas



El menor valor de Φ para $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ explica el aumento del Voc.

Pignanelli et al. (2017), enviado

4. Conclusiones parciales:

- Importancia de la complementariedad de Técnicas de Caracterización Estructural.
- Interacción Teórico-Experimental para generar modelos estructurales relevantes para XRD y Raman
- Entender y predecir resultados experimentales.
- El uso de la **Dispersión de Debye** mejoró considerablemente la descripción de la dispersión de Rayos X por parte del modelo NT's.
- NT's:
 - Caracterización de NT de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$
 - Muy buena eficiencia de conversión $\sim 8\%$

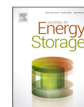
Journal of Energy Storage 12 (2017) 66–77



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Energy Storage

journal homepage: www.elsevier.com/locate/est



Characterization of titanate nanotubes for energy applications

Luciana Fernández-Werner, Fernando Pignanelli, Benjamín Montenegro, Mariano Romero, Helena Pardo, Ricardo Faccio*, Álvaro W. Mombrú

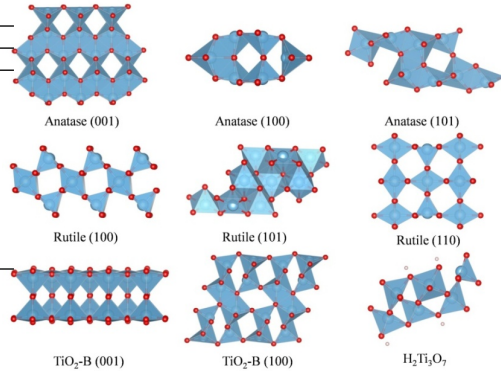
Centro NanoMat/CryssMat-Lab, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay



5. Superficies de Polimorfos y Titanatos de Hidrógeno

Determinación de Energías de Superficie equivalentes y Densidad de Estados Electrónico DOS.

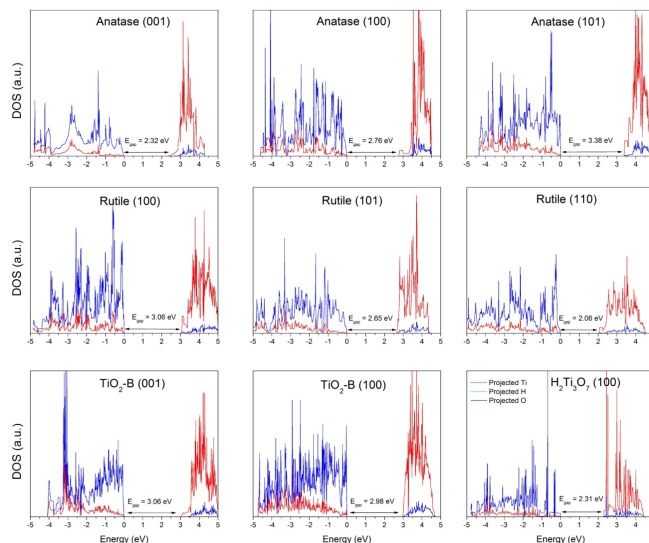
Surfaces	Surface Energy (J/m ²)		Energy Gap (eV)	
	DFT	DFT+U	DFT	DFT+U
Anatase (001)	0.75	0.42	2.09	2.32
Anatase (100)	0.55	0.61	2.23	2.76
Anatase (101)	0.29	0.28	2.83	3.38
Rutile (100)	0.61	0.60	2.03	3.06
Rutile (101)	1.01	0.90	1.89	2.65
Rutile (110)	0.58	0.27	1.29	2.06
TiO ₂ -B (001)	0.20	0.18	2.59	3.06
TiO ₂ -B (100)	0.52	0.36	2.85	2.98
H ₂ Ti ₃ O ₇	0.20	0.15	1.82	2.31



$$E_{\text{sup}} = (E_{\text{slab}} - N_{\text{Ti}} E_{\text{TiO}_2\text{-bulk}}) / 2S$$

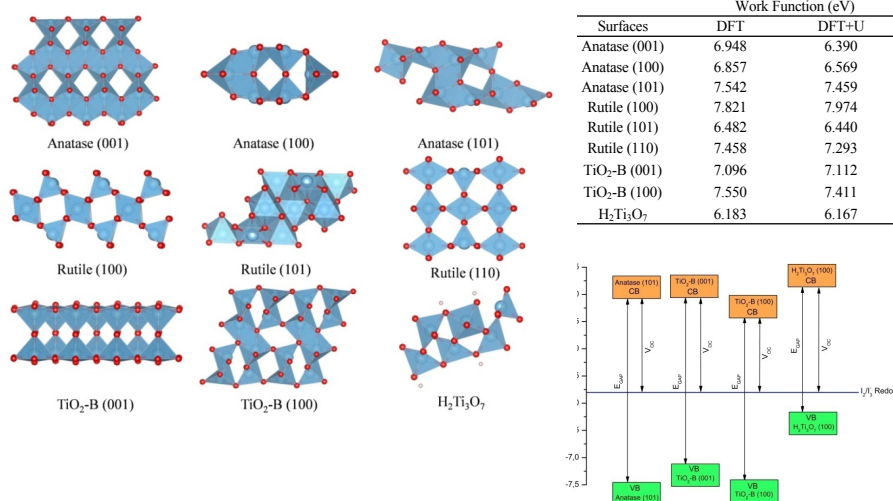
5. Superficies de Polimorfos y Titanatos de Hidrógeno

Propiedades Electrónicas



E_{GAP} bulk experimental
 Anatasa 3.20 eV
 Rutilo 3.00 eV
 TiO₂-B 3.22 eV
 H₂Ti₃O₇ 3.27 eV

5. Superficies de Polimorfofos y Titanatos de Hidrógeno



5. Conclusiones Parciales (I)

- Se hallaron mejores aproximaciones a los resultados experimentales de energías de band gap a expensas de pequeñas desviaciones en la geometría optimizada y la energía superficial.
- La función trabajo prácticamente no se ve afectada por la inclusión del término repulsivo de Hubbard “U”
- Las propiedades termodinámicas varían en menos del 5% al introducir “U”

Journal of Physics Communications



Full Length Article
Comparison of standard DFT and Hubbard-DFT methods in structural and electronic properties of TiO_2 polymorphs and H-titanate ultrathin sheets for DSSC application

Estefania German^{a,b,*}, Ricardo Faccio^{b,c}, Alvaro W. Mombrú^b
^a Instituto de Física del Sur (IFISUR), Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET, Av. L. N. Alem 1253, 8000CTE, Bahía Blanca, Argentina
^b Centro NanoMat-DETOMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay
^c Centro NanoMat-DITMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay

PAPER

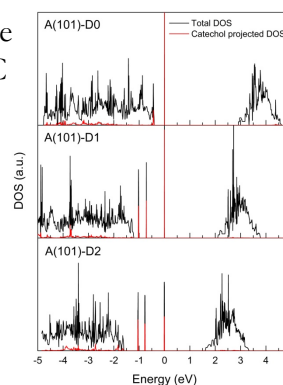
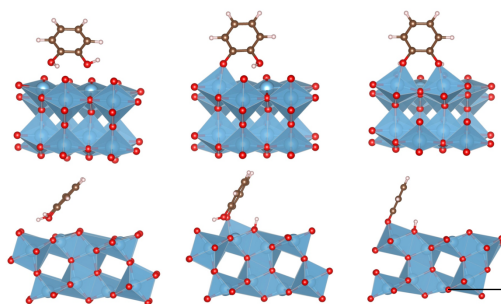
A DFT + U study on structural, electronic, vibrational and thermodynamic properties of TiO_2 polymorphs and hydrogen titanate: tuning the Hubbard ‘U-term’

Estefania German^{a,b,*}, Ricardo Faccio^{b,c} and Alvaro W. Mombrú^b
¹ Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur & IFISUR (UNS-CONICET), Av. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Argentina
² Centro NanoMat-DETOMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay
³ Authors to whom any correspondence should be addressed.
E-mail: egerman@uns.edu.ar and rfaccio@fq.edu.uy

E. Germán et al. App. Surf. Sci. 428 (2018), 118-123.
E. Germán et al. J. Phys. Comm. (2018), in press

5. Adsorción de Colorantes Modelo: Anatasa(101)

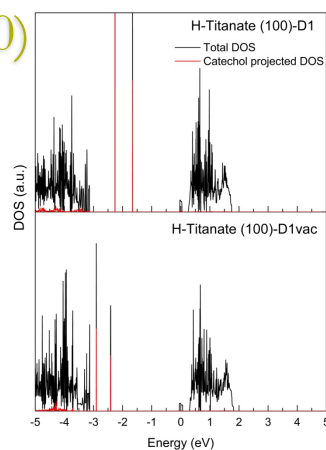
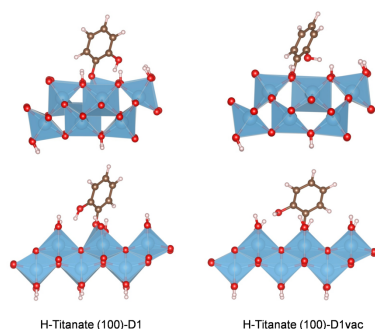
Adsorción de molécula colorante modelo - Catechol- sobre superficies de titanato de hidrógeno y TiO_2 -B para aplicaciones en DSSC



	Ti-O (Å)	O-H (Å)	E _{ads} (eV)	VB-CB (eV)
D0	2.51 2.35		0.431	2.911
D1	1.94 2.33	0.972	0.810	2.101
D2	1.91 1.91	0.972 0.974	0.903	1.604

$$E_{\text{ads}} = - (E_{\text{catechol/surface}} - E_{\text{catechol}} - E_{\text{surface}})$$

5. Adsorción de Colorantes Modelo: Titanato de hidrógeno (100)

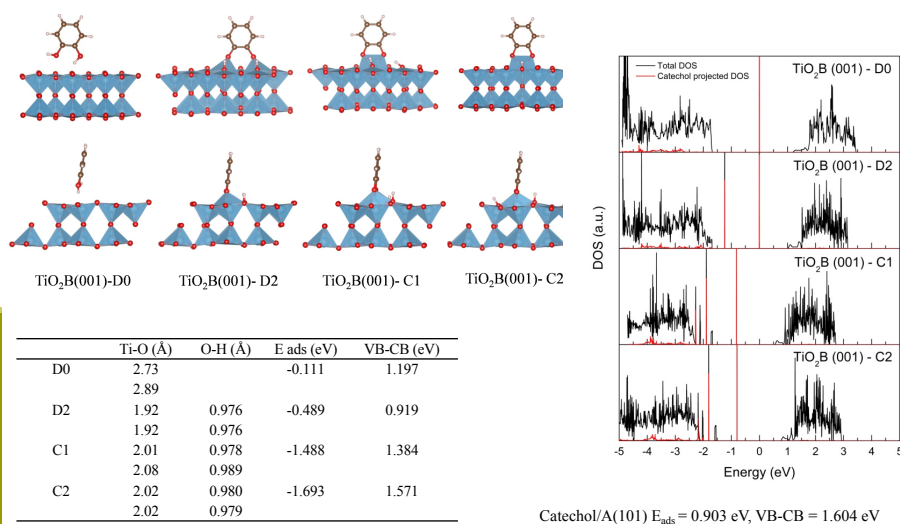


	Ti-O (Å)	O-H (Å)	E _{ads} (eV)	VB-CB (eV)
D0	3.46 3.46		0.260	2.536
D2	2.13 2.02	0.977 0.974	-1.615	
C	1.96 2.12	0.973 0.993	-0.820	1.552

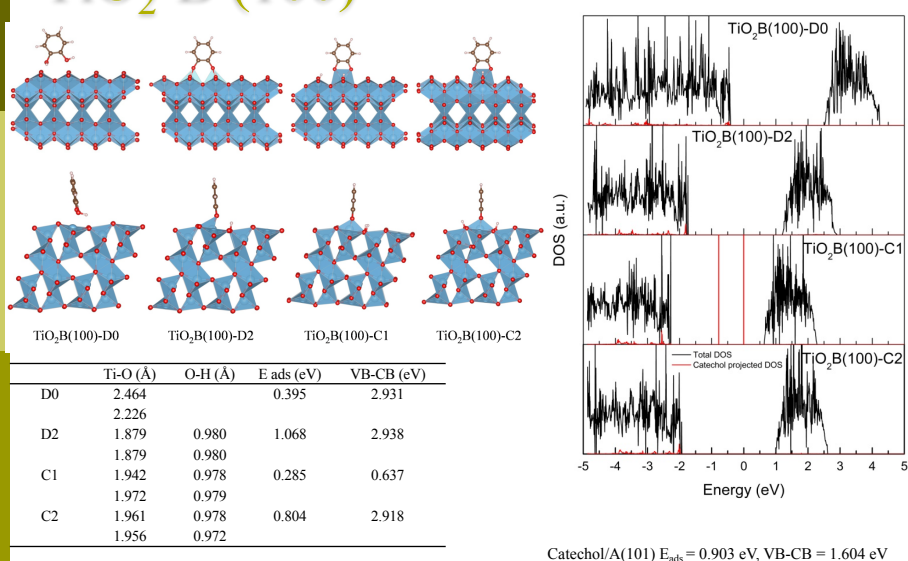
	Ti-O (Å)	O-H (Å)	E _{ads} (eV)	VB-CB (eV)
D1	1.95	0.974	1.096	1.624
D1-vac	2.06 2.11	0.972	1.750	2.354

Catechol/A(101) E_{ads} = 0.903 eV, VB-CB = 1.604 eV

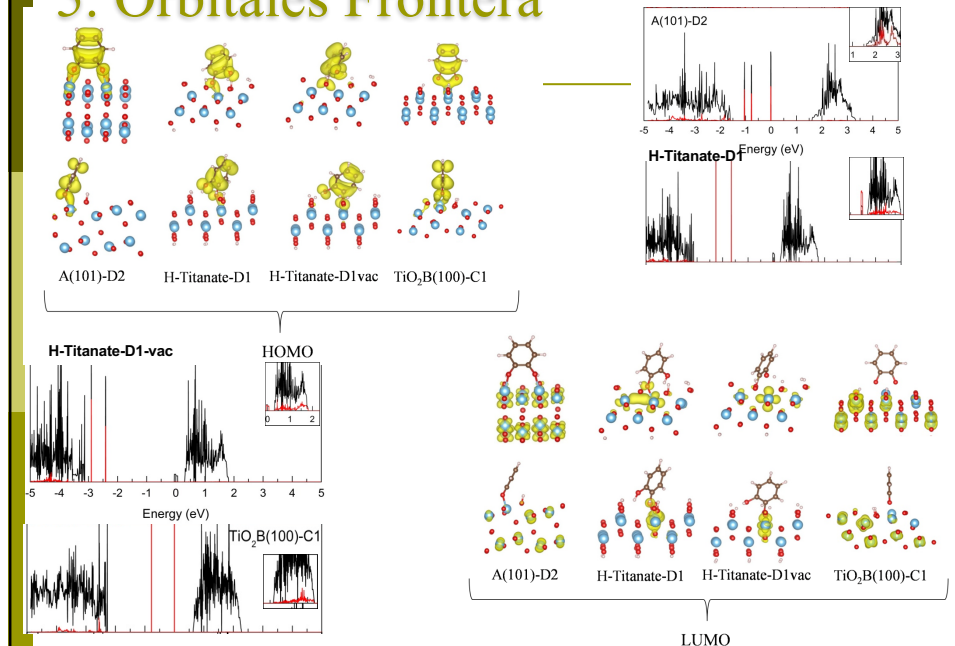
5. Adsorción de Colorantes Modelo: $\text{TiO}_2\text{-B}$ (001)



5. Adsorción de Colorantes Modelo: $\text{TiO}_2\text{-B}$ (100)



5. Orbitales Frontera



5. Conclusiones Parciales (II)

- ❑ No todas las superficies semiconductoras estudiadas promueven la adsorción de catechol y la transferencia electrónica desde el colorante a la superficie.
- ❑ La adsorción sobre $\text{TiO}_2\text{-B (001)}$ no es energéticamente probable debido a su baja energía superficial, aunque el gap entre VB y CB es el apropiado para la transferencia electrónica.
- ❑ La adsorción sobre $\text{TiO}_2\text{-B (100)-C1}$ es energéticamente probable e involucra un pequeño gap para la transferencia electrónica.
- ❑ La superficie titanato de hidrógeno conteniendo una vacancia de oxígeno es la más apropiada para aplicaciones DSSC debido a su óptima energía de adsorción y pequeño gap entre VB y CB.
- ❑ Los gráficos de los orbitales frontera avalan esta conclusión mostrando el solapamiento orbital colorante/superficie en HOMO, permitiendo la fácil transferencia electrónica.



Full Length Article

Theoretical study of new potential semiconductor surfaces performance for dye sensitized solar cell usage: $\text{TiO}_2\text{-B (001)}$, (100) and $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (100)

Estefania German^{a,b,*}, Ricardo Faccio^{b,c}, Álvaro W. Mombri^b

^a Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS-CONICET), Av. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Argentina

^b Centro Nacional CITEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay



6. Conclusiones:

- ❑ Importancia de la complementariedad de Técnicas de Caracterización Estructural.
- ❑ Interacción Teórico-Experimental para generar modelos estructurales relevantes para XRD y Raman
- ❑ Entender y predecir resultados experimentales.
- ❑ **HTNT's:**
 - Caracterización de NT de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$
 - Muy buena eficiencia de conversión $\sim 8\%$
- ❑ Es posible extender la metodología a nuevas superficies

Agradecimientos

❑ Centro-NanoMat:

- Dr. Álvaro W. Mombrú
- Dra. Helena Pardo
- Dra. Luciana Fernández-Werner
- Dr. Mariano Romero
- Lic. Benjamín Montenegro
- Lic. Dominique Mombrú
- Lic. Fernando Pignanelli
- BSc. Martín Esteves



AGENCIA NACIONAL
DE INVESTIGACIÓN
E INNOVACIÓN



COMPUMAT 2017

¡Muchas Gracias!

¿Preguntas?

