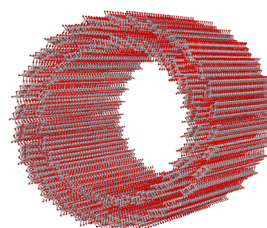
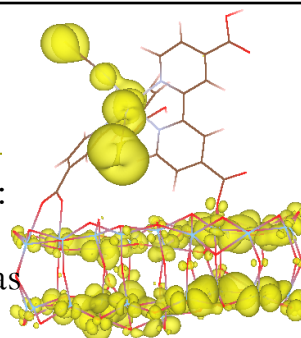


Combinando Teoría y Experimento para entender la estructura de nanomateriales basados en dióxido de titanio y titanatos

Dr. Ricardo Faccio
Facultad de Química, UdelaR

Contenido

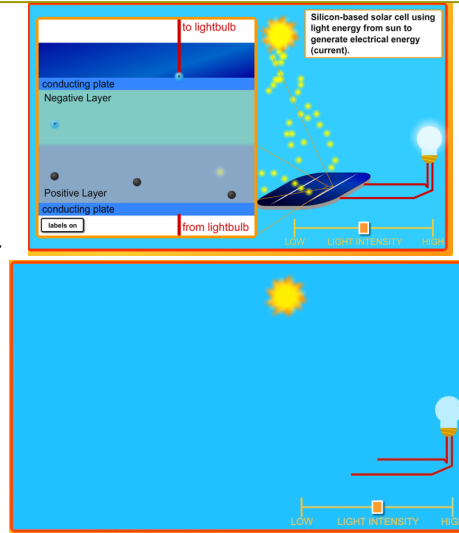
1. Relevancia del Sistema de Estudio:
Celdas Solares
2. Importancia de las Nanoestructuras
de TiO_2 y TNT
3. Caracterización Estructural de
Nanotubos de TNT
4. Eficiencia de Celdas Solares y
Estructura Electrónica
5. Incorporación de Litio
6. Conclusiones
7. Ejemplo final



1. Energía Solar: Celdas Convencionales

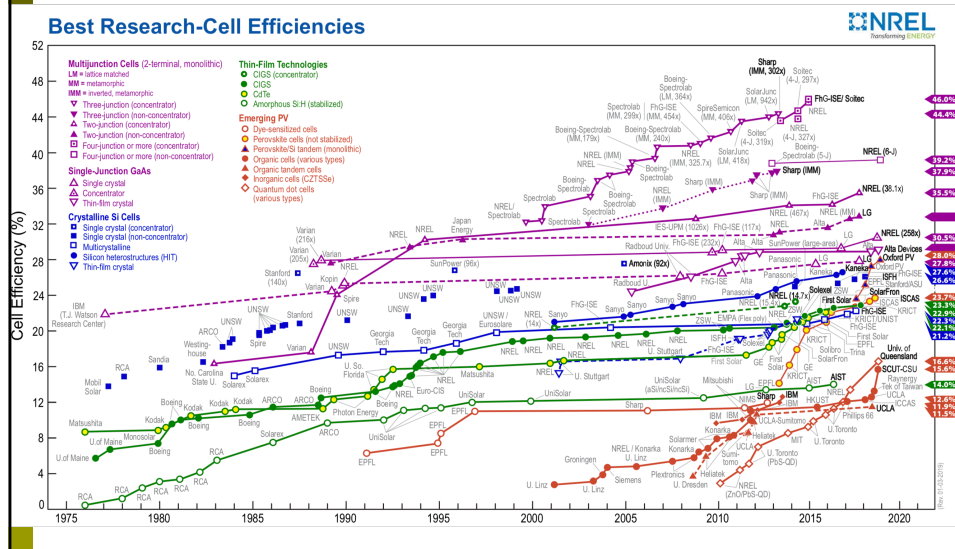
Características:

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



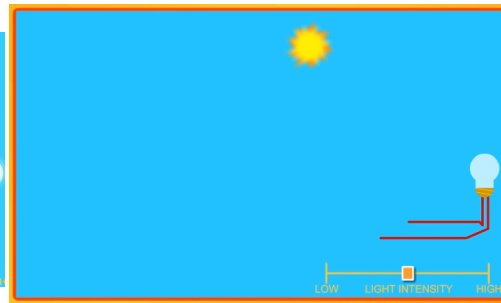
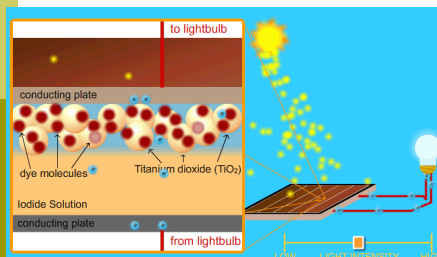
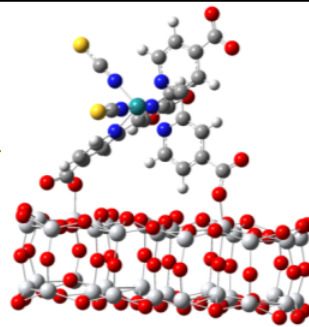
fuentes: <http://nanosense.sri.com/activities/cleanenergy/solarcellanimation.html>

1. Eficiencias para cada Tecnología



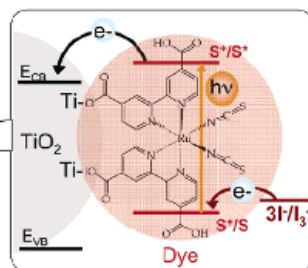
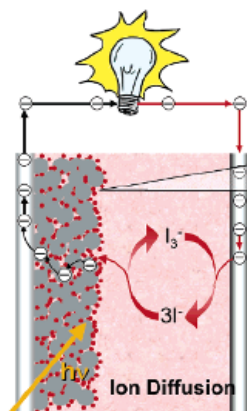
1. Celdas Solares No Convencionales

- 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.



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

2. Celdas Solares de Sensibilización Espectral (DSSC)

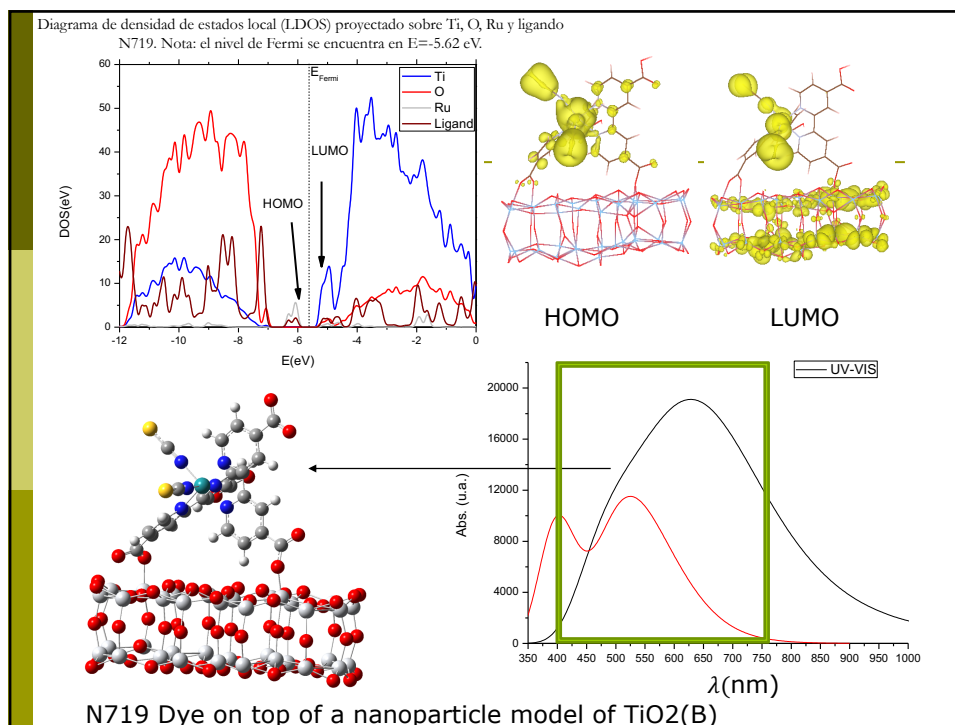


$\eta \approx 11\%$ (estándar AM 1.5)

- 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.



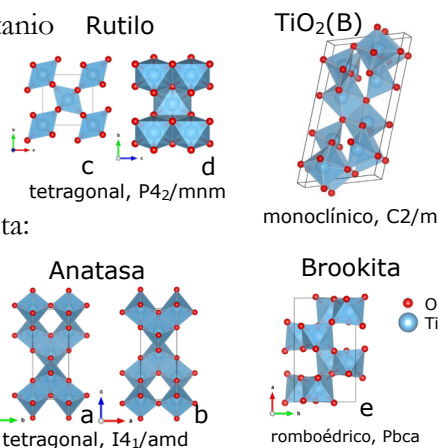
2. Énfasis en el Semiconductor

■ 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

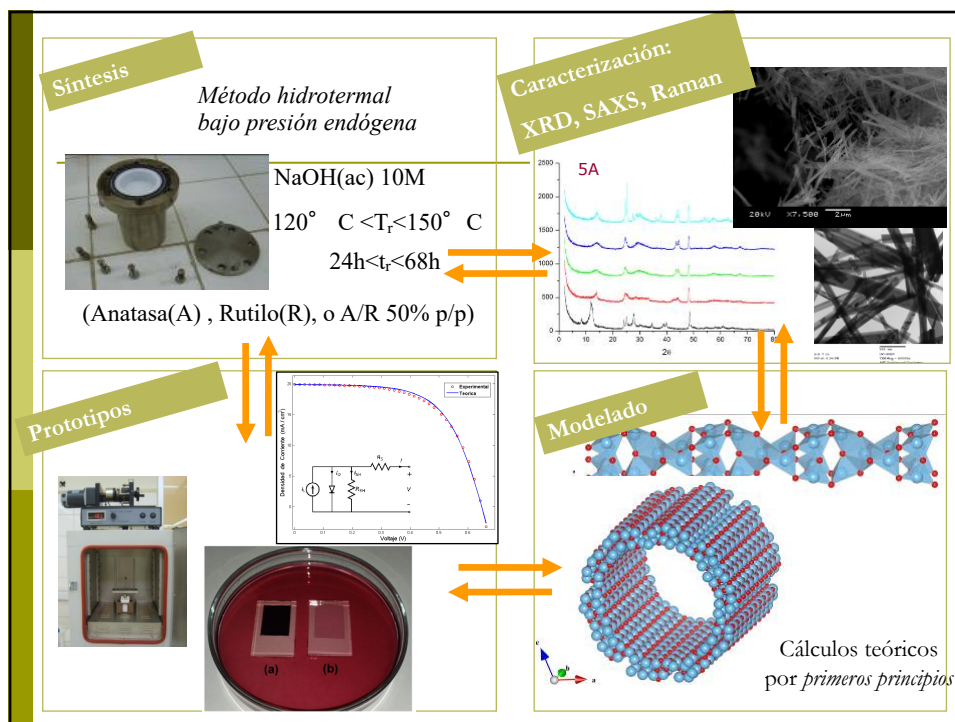
□ Diferentes Aplicaciones:

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

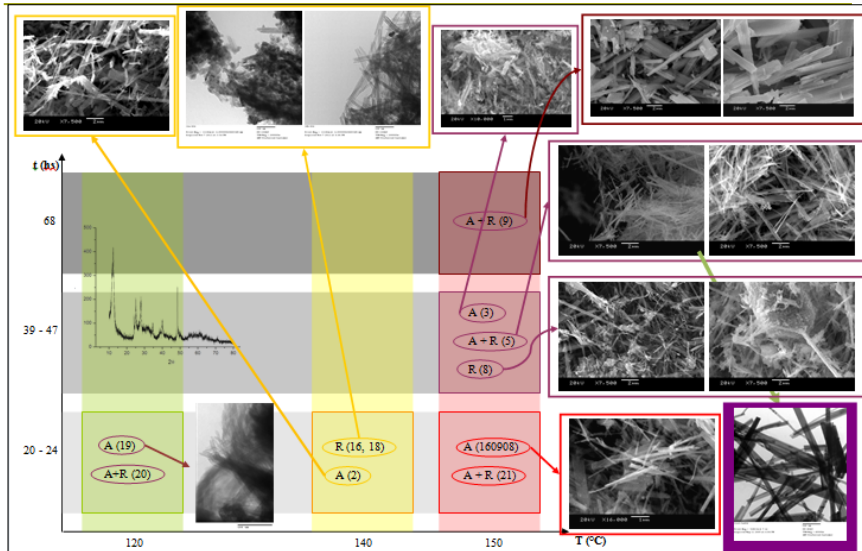
□ Centro Nanomat:

- Baterías de Ion Litio (FSE 2011, FSE 2014):
 - Electrolitos Sólidos: $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$
 - Nueva generación de ánodos: $Li_2Ti_2O_5$.
 - Compósitos cerámico-polímero
- Celdas Solares DSSC

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



2. Síntesis Hidrotermal



2. Armado de Celdas: TNT

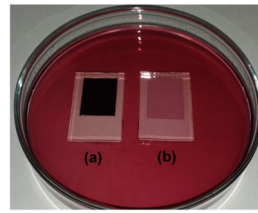
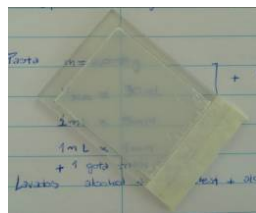


Figura 2.6-1: Fotoelectrodos basados en NTs (a) y en anatasa nanométrica (b) embebidos en solución colorante.

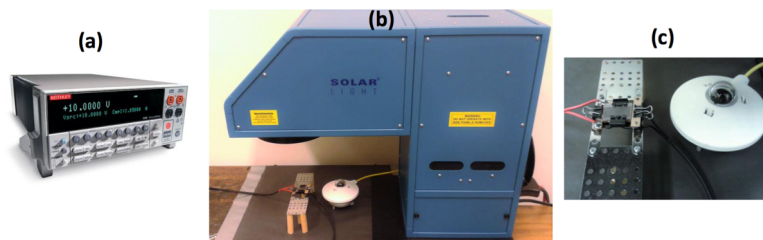
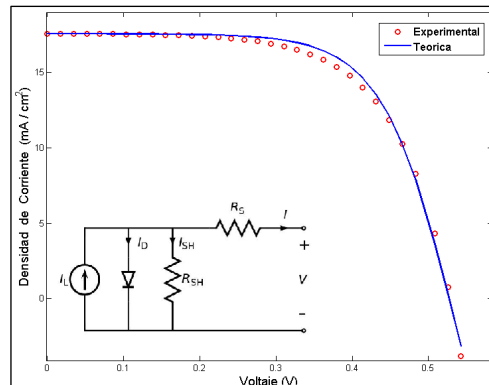
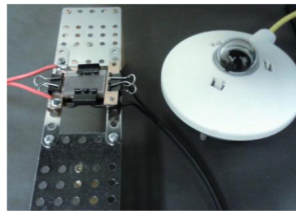


Figura 2.6-3: KEITHLEY 2400 (a), simulador solar utilizado como fuente de luz (b), prototipo DSSC con fotoelectrodo basado en NTs con electrodos conectados y piranómetro (c).

2. Eficiencias de las Celdas con NT

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

Eficiencia de conversión: 5.96(5)%



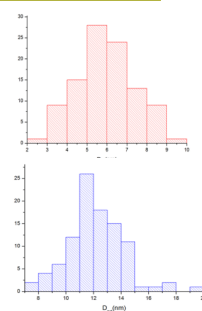
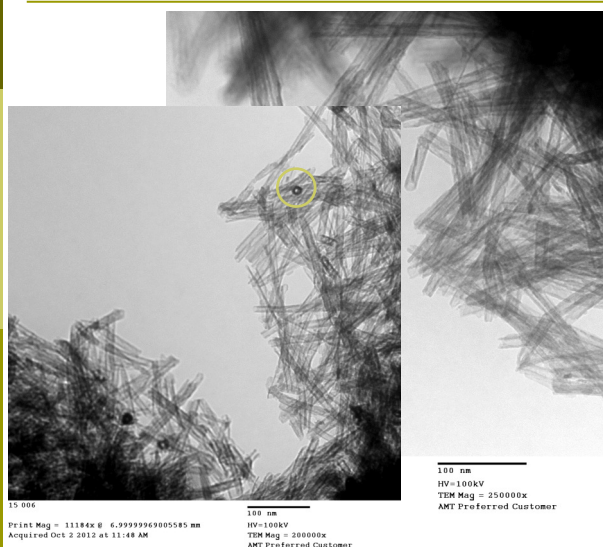
3. Caracterización Estructural: ¿Por qué Nanotubos de TiO_2 ?

- 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 (celda unidad o bloque de construcción)**
- **Insuficiente información, y controversial, referente a la estructura química de diferentes nanotubos de TiO_2 y TNT.**

3. Caracterización Estructural

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ■ Microscopia Electrónica: ■ Morfología ■ Estructura cristalina local ■ TEM ■ HRTEM | <ul style="list-style-type: none"> ■ Difracción de Rayos X: ■ Orden de Largo Alcance ■ Polimorfos de TiO_2 ■ Tamaño de dominio cristalino ■ Dispersión Debye |
| <ul style="list-style-type: none"> ■ SAXS: ■ Dispersión a bajo ángulo ■ Contraste de densidad electrónica. ■ Nanoestructura de los materiales | <ul style="list-style-type: none"> ■ Microscopia Raman: ■ Estructura local y extendida ■ Muestras cristalinas y amorfas |

3. Caracterización de NT: TEM

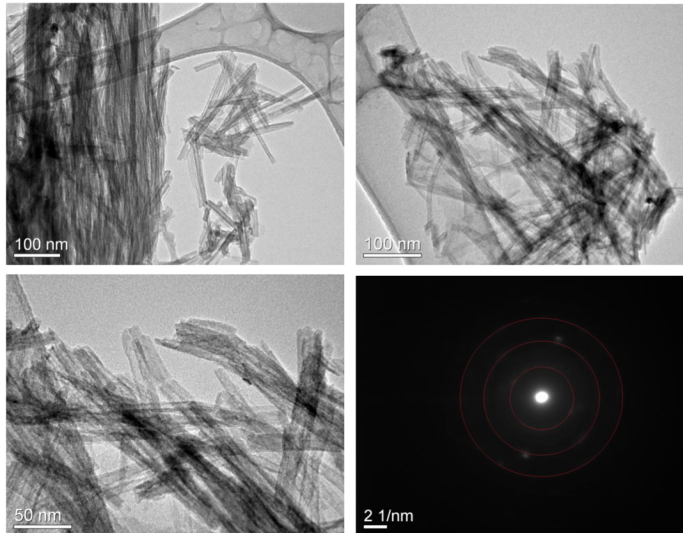


TEM
NT abiertos en
ambos extremos

$D_{int}=6(1) \text{ nm}$
 $D_{ext}=12(1) \text{ nm}$

$D_m \approx 9(1) \text{ nm}$ y $e \approx 3(1) \text{ nm}$

3. Caracterización de NT: HRTEM



SAED:

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

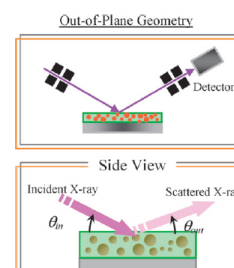
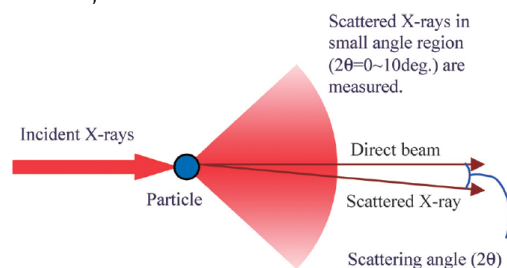
$$d_2 = 4.8 \text{ \AA}$$

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

3. Caracterización de NT: SAXS

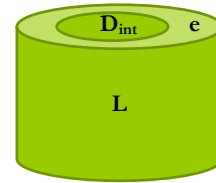
■ Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering (GI-SAXS)

- Contraste de densidad electrónica.
- Morfología.
- Distancias de correlación.
- Ajuste de Modelos



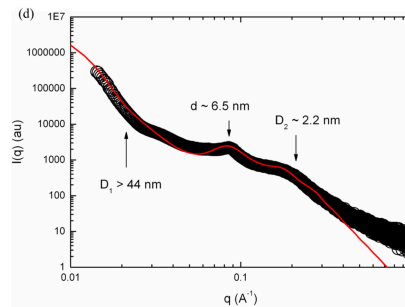
3. Caracterización de NT: SAXS

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



- Distancias de correlación mediante Beaucage fitting:

- El ajuste permita estimar dos distancias características de $e=2.2(2)$ nm y $D_{int}=6.5(2)$ nm.
- El primer valor se acerca al espesor de pared y el segundo al diámetro estimado de tubos

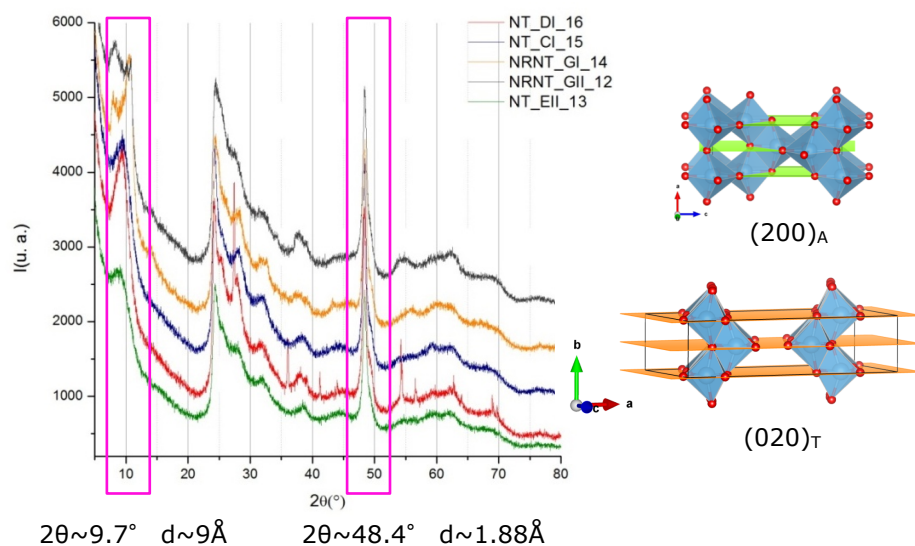


$$I(q) = \left[Ge^{-\frac{1}{3}(qR_g)^2} + \frac{A}{q^p} \text{erf}^p\left(\frac{kqR_g}{\sqrt{6}}\right) \right] \left[1 + 3\varepsilon \left(\frac{\sin(qd) - qd\cos(qd)}{(dq)^3} \right) \right]^{-1}$$

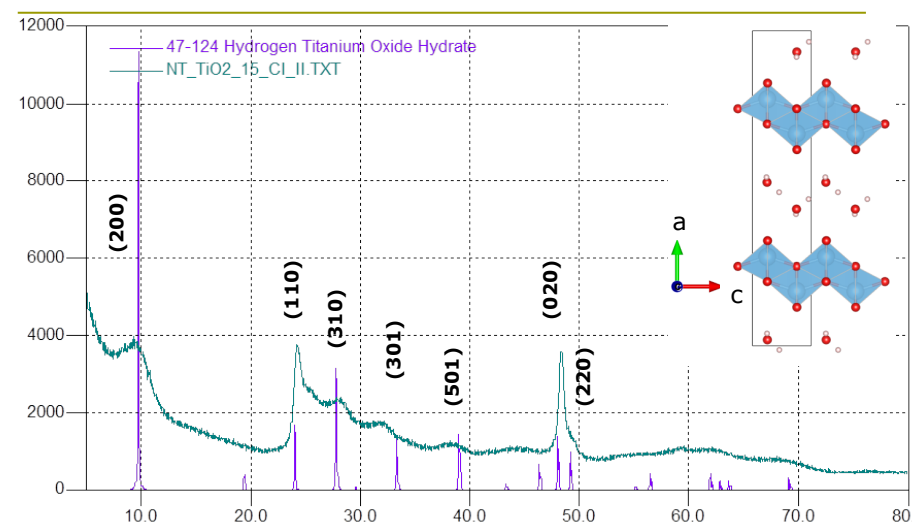
3. Caracterización de NT: Conclusiones Parciales

- Conclusión Parcial:
 - Nanotubos
 - Espesor medio de $2(1)$ 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: $\text{H}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

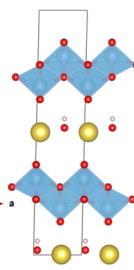


[1] Kataoka, K. et al *Inorganic Chemistry* **2013**, 52(24), 13861-13864

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

3. Caracterización de NT: Modelado de Titanatos de Sodio e Hidrógeno

	SG	a	b	c	α	β	γ
$H_2Ti_3O_7$ EXP[1]	$P2_1/m$ $C2/m$	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	
$HNaTi_2O_5$ EXP [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

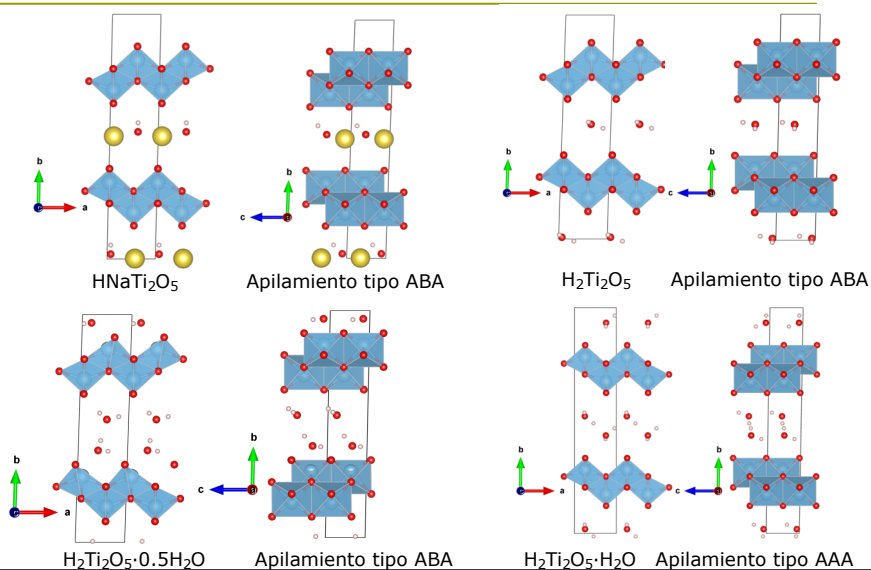


- [1] Kataoka, K. et al Inorganic Chemistry **2013**, 52(24), 13861-13864
 [2] Peng Chihwei et al, Chemistry of Materials **2008**, 20, 23 7228- 7236

Cálculos DFT: Código VASP
 Ecut=400 eV
 Ondas Planas, xc-pot GGA-PBE

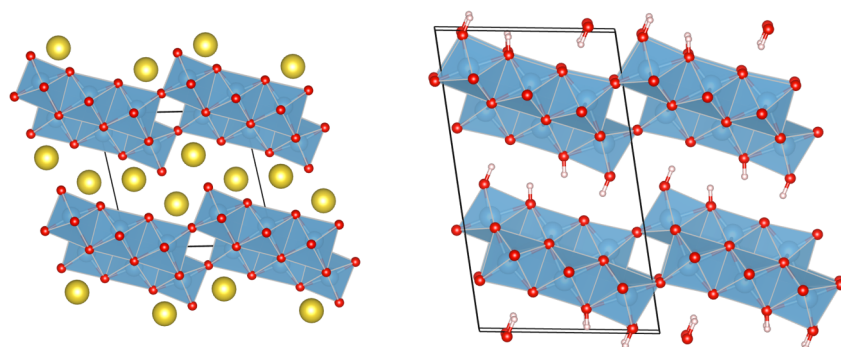
Fernández-Werner et al. J. Energy Storage 12 (2017), 66-77

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



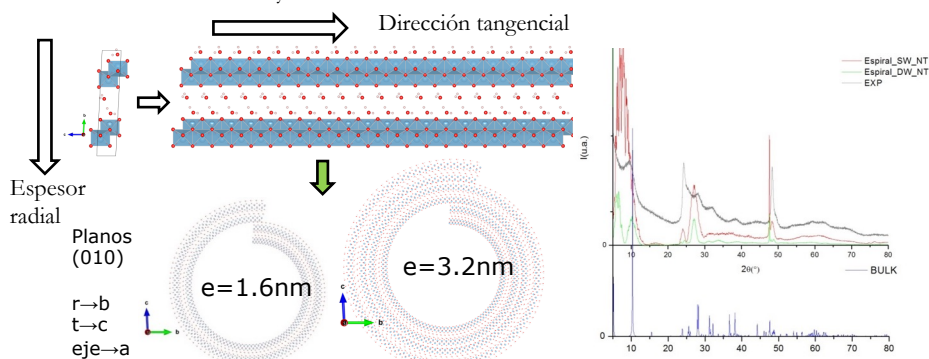
3. Caracterización de NT: Generación de Modelos en base a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

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



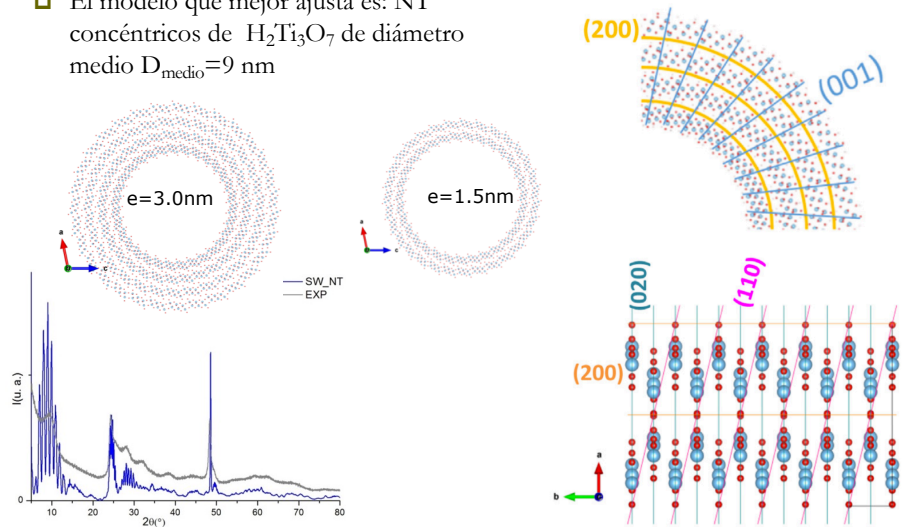
3. Caracterización de NT: Con los Modelos se determinan los XRPD

- Construcción de modelos de nanotubos de tamaño real usando por ejemplo: $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
- Se parte del bulk y se identifican direcciones: Radial, Tangencial y Periódica
 - Se multiplican las celdas
 - Se enrrolla el tubo y se genera una supercelda
 - 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 $D_{\text{medio}}=9$ nm



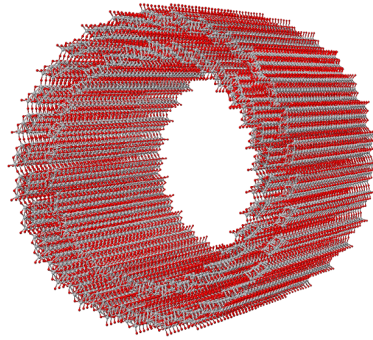
3. Caracterización de NT: Difracción de Rayos X

- 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 modelo atómico discreto
- Determinar el Patrón de Dispersión de Rayos X correspondiente mediante Dispersión de Debye

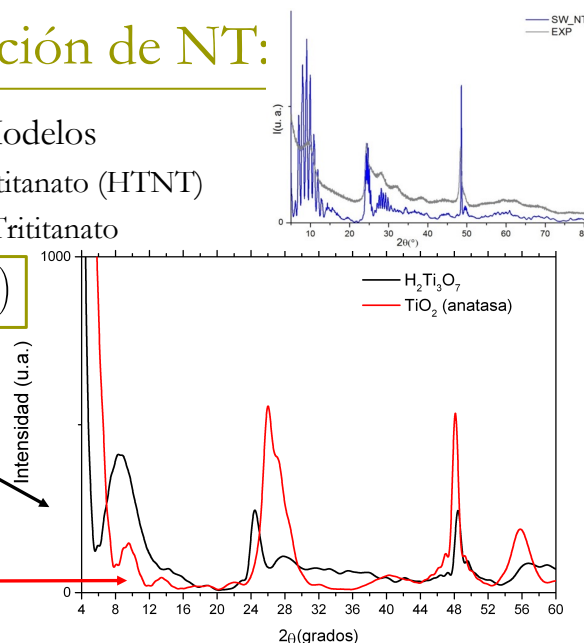
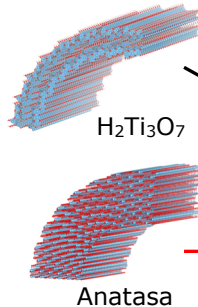


3. Caracterización de NT:

□ Comparación de Modelos

- Anatasa versus Trititanato (HTNT)
- Mejor ajuste para Trititanato

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



3. Caracterización de NT:

Ajuste Global del Patrón de Dispersión de Rayos X:

Variables estructurales

- Largo de Tubo (L)
- Diámetro Medio (D_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

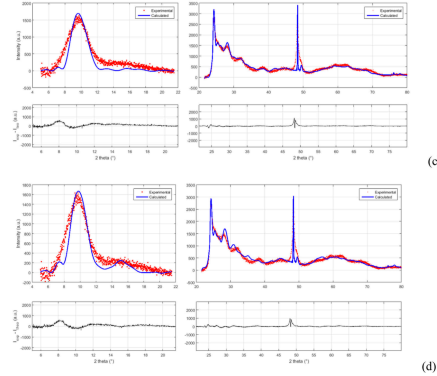
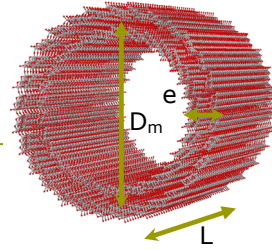
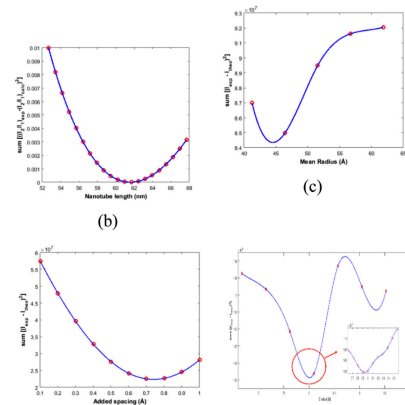
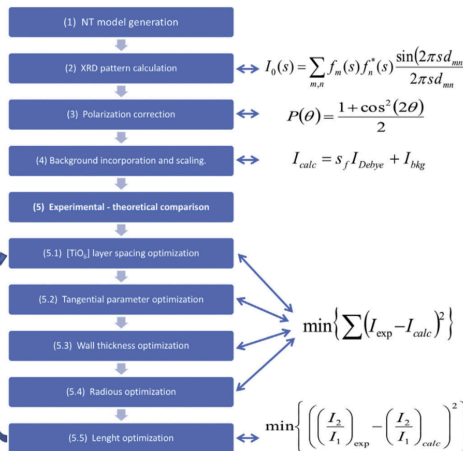


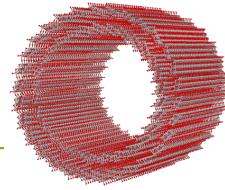
Fig. 2. Full pattern profile fitting for different NTs: (a) $Hf_{0.9}Ti_{0.1}O_2$, (b) $Hf_{0.5}Ti_{0.5}O_2$, (c) $Hf_{0.3}Ti_{0.7}O_2$, (d) $Hf_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ for double-walled $Hf_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ nanotube and (e) for double-walled $Hf_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ nanotubes with 62 nm in length, 4.6 nm of mean radius and 3.2 nm of wall thickness.

3. Caracterización de NT:

Rutina de minimización



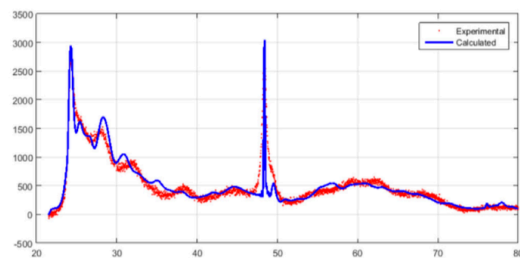
2. Conclusión parcial de la sección:



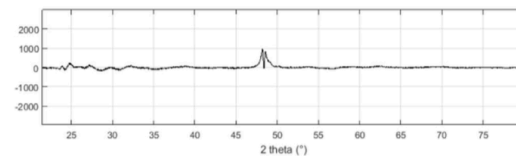
□ NT de $\text{H}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$:

Raman y XRD

- $D_{\text{interno}} = 5.2 \text{ nm}$
- $D_{\text{externo}} = 13.6 \text{ nm}$
- $D_{\text{medio}} = 10.4 \text{ nm}$
- Largo = 33.8 nm



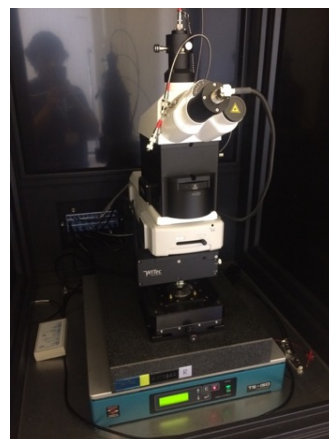
□ Resultados compatibles con HRTEM, SAXS !



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

3. Caracterización por Microscopia Raman Confocal

- Conjugación Microscopia Confocal con Espectroscopia Raman
- Caracterización estructural mediante análisis vibracional
- Imagenología acoplada permite para evaluar uniformidad de fotoelectrodos, principalmente luego del tratamiento térmico
- Información 3D
- WITec Alpha 300-RA.

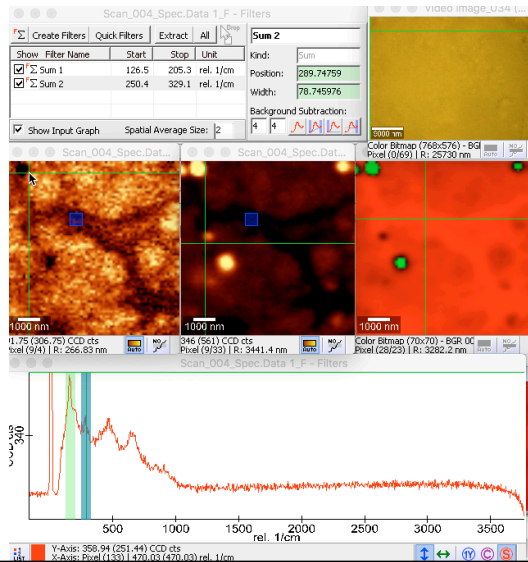


3. Caracterización de NT: Microscopia Raman

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

Funcionamiento:

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



3. Caracterización de NT: Microscopia Raman

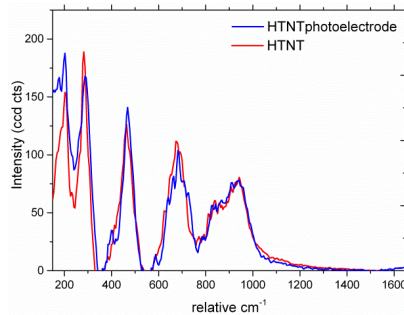
- Muestra de NT calentados hasta $T=200^{\circ}\text{C}$.
- Crecimiento de Nanopartículas de Anatasa en muestra de TNT.

Funcionamiento:

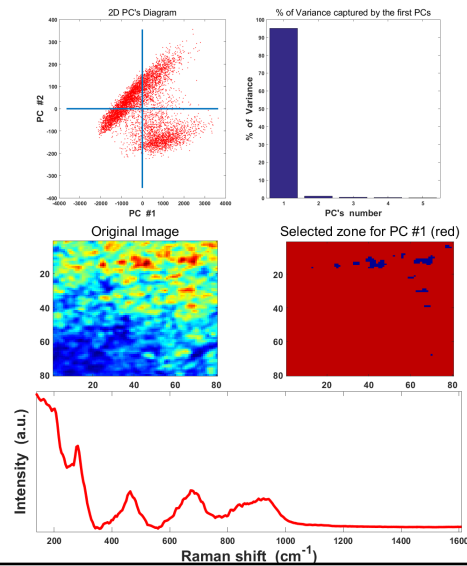
- Cada pixel de la imagen contiene un espectro Raman, constituyendo una técnica hyper-espectral.
- Con esta información es posible reconstruir todo tipo de imágenes, por ejemplo siguiendo la intensidad de una determinada banda Raman

3. Caracterización de NT: Microscopia Raman

- Espectros de HTNT antes y después de la preparación del fotoelectrodo.



- Análisis por PCA: calidad del fotoelectrodo



3. AFM

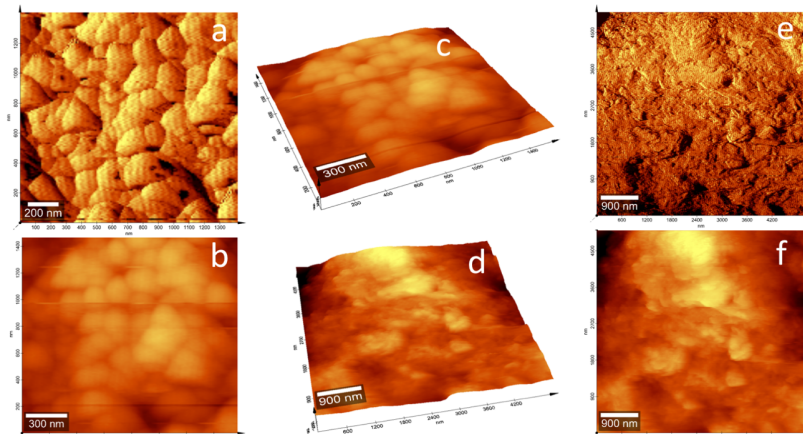
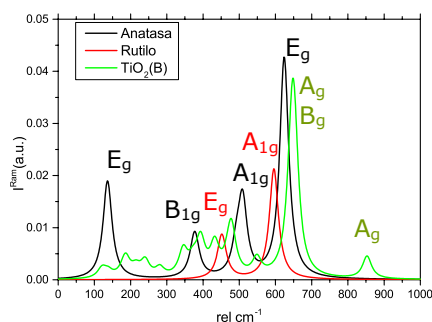


Figure 3.- AFM images for the anatase photoelectrode: (a) contrast phase, (b) topography and (c) 3D-topography images. Idem for HTNT photoelectrode: (d) 3D-topography (e) phase contrast and (f) topography images.

3. Modelado: Espectros Raman de polimorfos de TiO_2 (información?)

Espectros Raman Simulados por DFT



Pobre información referente a estructuras de NTs de TiO_2

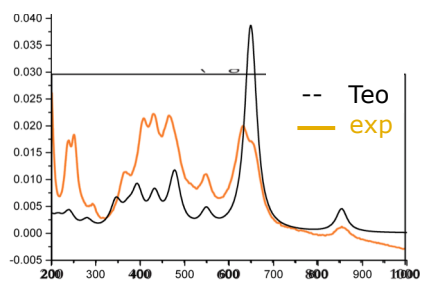
Cálculos DFT: Código VASP

Ecut=400 eV

Ondas Planas

DFPT 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 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ teórico

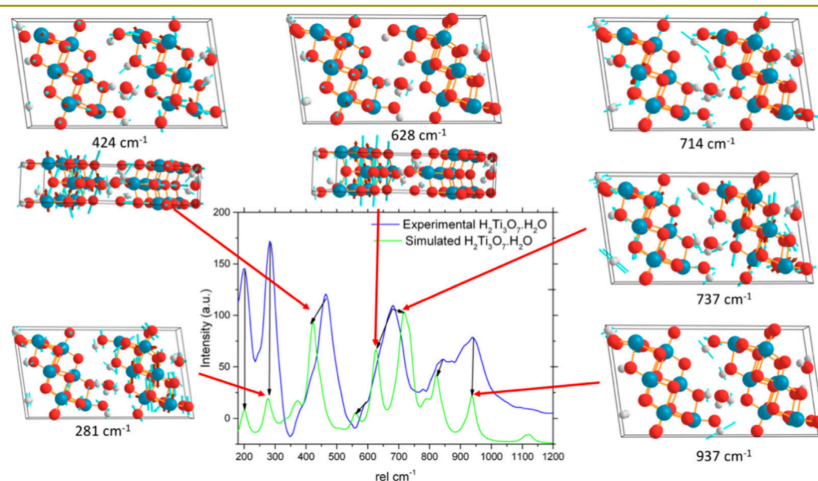
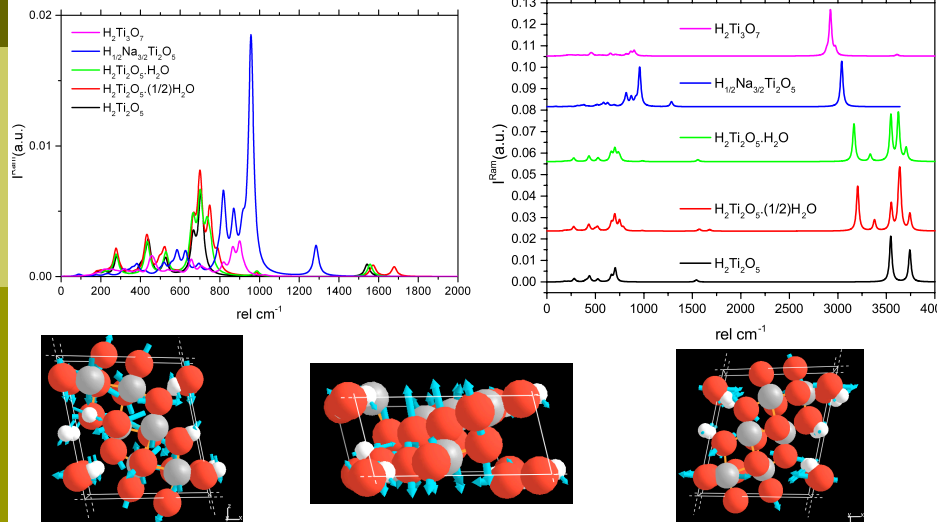


Fig. 8. (a) Atom decomposed phonon density of states for $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$. (b) Experimental and simulated Raman spectra for $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$. The black arrows show the correspondence between experiment and simulation. 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



3. Conclusión Parcial

- ▣ Se pudo caracterizar los NT de TiO_2
- ▣ Son nanotubos trititanato de Hidrógeno (H-TNT)
- ▣ Caracterización morfológica Multi-Técnica
- ▣ Caracterización estructural (XRD-Raman) apoyado por modelos atomísticos
- ▣ ...desempeño?....

4. Eficiencias de las Celdas: Anatasa versus NT de TiO_2

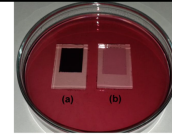
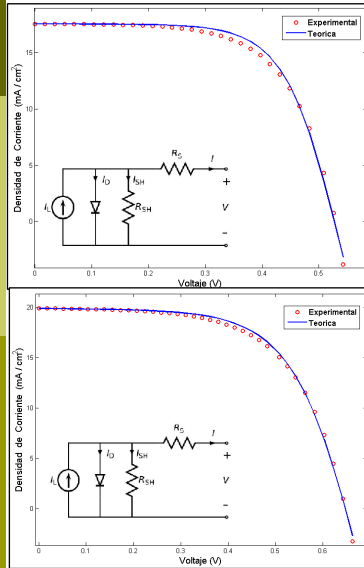
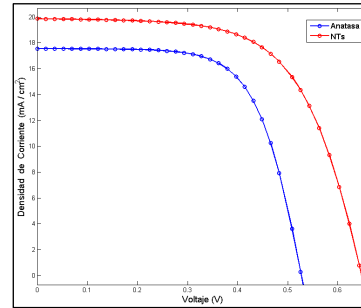


Figura 2.6-1: Fotoelectrodos basados en NTs (a) y en anatasa nanocristalina (b) sumergidos en solución colorante.



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

Eficiencia de conv: 5,96% (Anatasa)

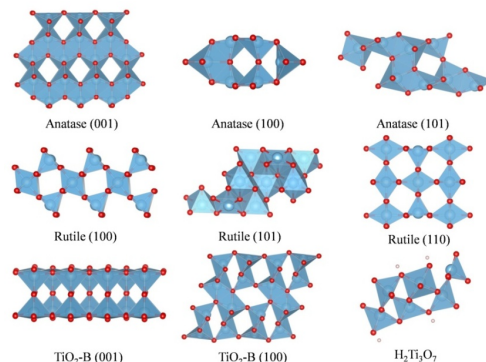
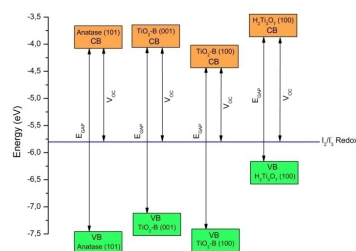


Curva J-V para el prototipo basado en NTs de titanatos

Eficiencia de conv: 7,71% (TNT)

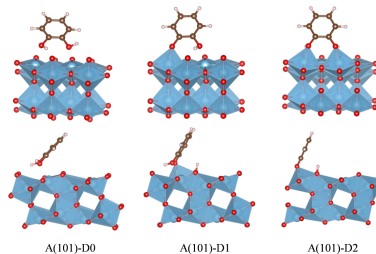
4. Modelado: Estructura electrónica de superficies de Polimorfos de TiO_2 y TNT

- Determinación de Energías de Superficie Equivalente.
- Densidad de Estados Electrónicos DOS
- Estudios de adsorción de colorantes modelo
- Propiedades ópticas.



4. Modelado: Estructura electrónica de superficies de Polimorfos de TiO_2 y 'TNT'

- Ajuste de metodología DFT+U para reproducción de gaps experimentales
- Determinación de propiedades vibracionales y térmicas
- Determinación de superficies y estudio de sus propiedades electrónicas para polimorfos de TiO_2 y titanatos.
- Adsorción de catechol, energías de fisisorción y quimisorción, propiedades ópticas (orbitales frontera).

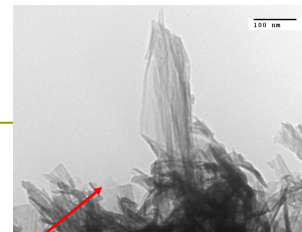


E. Germán, R. Faccio & A. W. Mombrú. *App. Surf. Sci.* 426 (2017), 1182-1189.
 E. Germán, R. Faccio & A. W. Mombrú. *J. Phys. Comm.* (2018),
 E. Germán, R. Faccio & A. W. Mombrú. *App. Surf. Sci.* 428 (2018), 118-123.

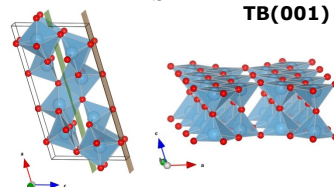
4. Otros Modelos de Sup.

Estudio de Estabilidad de Superficies Ultrafinas de $\text{TiO}_2(\text{B})$ (001)

- Aproximación a paredes de nanotubos ($\sim 2\text{-}3\text{nm}$)
- Evidencia experimental de mecanismo de enrollamiento
- Sintetizadas para varios polimorfos ($\sim 6\text{-}12\text{\AA}$)



$$E_s = \frac{E_{slab} - N_{Ti} E_{TiO_2-bulk}}{2S}$$

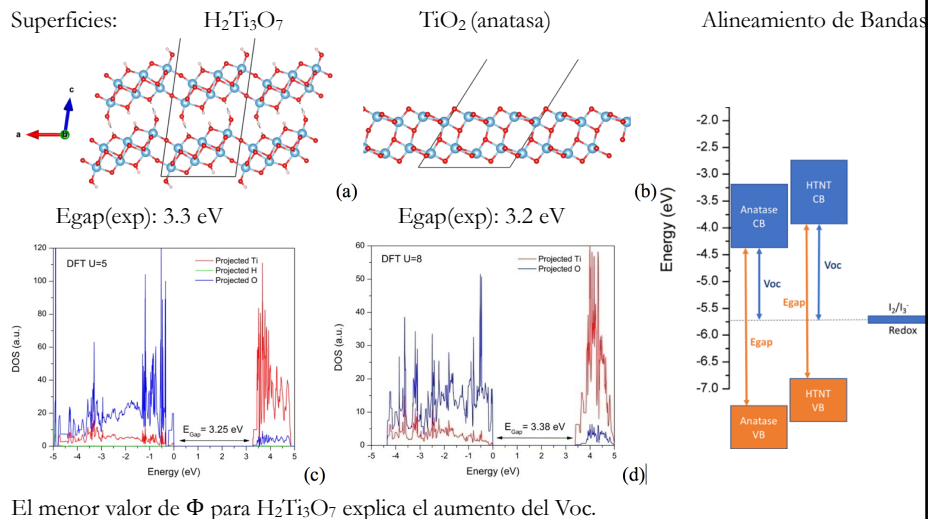


Slabs	# átomos Ti	# capas TiO_2	SE (J/m^2)
A(101)	8	2	0.40
A(100)	12	2	0.64
A(001)	5	4	0.90
R(110)	6	3	0.77
R(101)	6	3	1.14
R(100)	27	3	0.77
TB(001)	24	2	0.33
TB(100)	8	4	0.69

Energía de superficie (SE) para los slabs simulados.
 Los modelos resaltados (A(101) y TB(001)) son los que muestran menor energía de superficie.

L. Fernández-Werner et al. *App. Surf. Science* 290 (2014) 180-187

4. Eficiencias de las Celdas: Modelado y Estructura Electrónica



Pignanelli et al. (2017), enviado

5. Incorporación de Litio

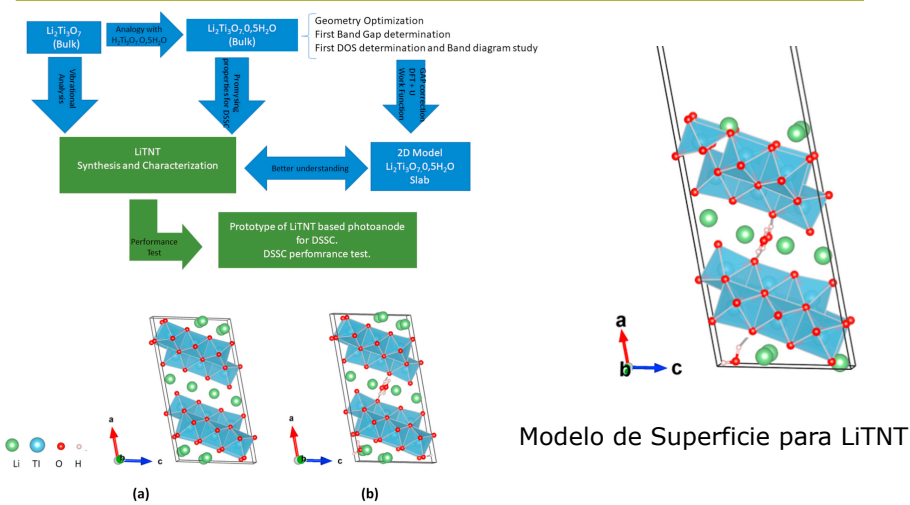
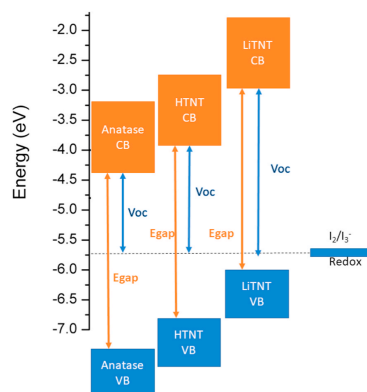
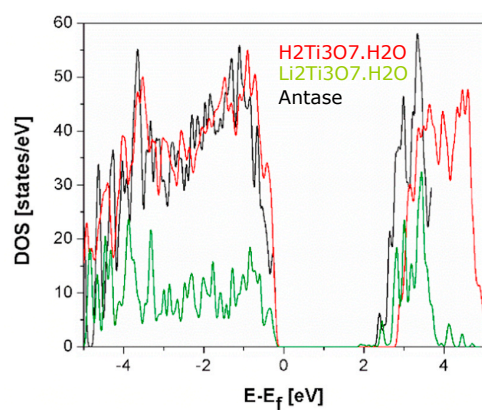


Fig. 2. Optimized bulk crystal structures of (a) $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and (b) $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

M. Esteves, et al, *Ceramics International* 45 (2019) 708–717

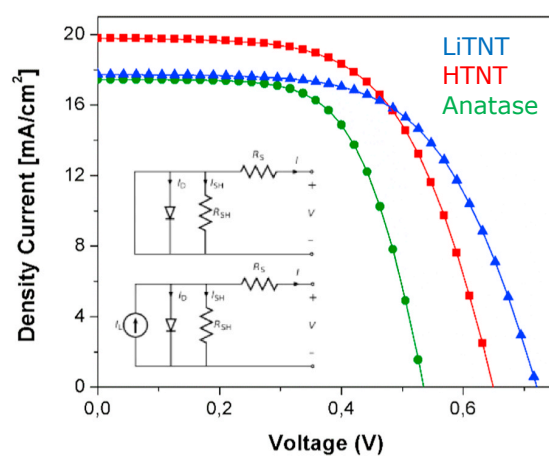
5. Propiedades electrónicas



DOS y alineamiento de Bandas

M. Esteves, et al, Ceramics International 45 (2019) 708–717

5. Propiedades Ópticas y eficiencia



Incremento del VOC
Por tener menor Φ

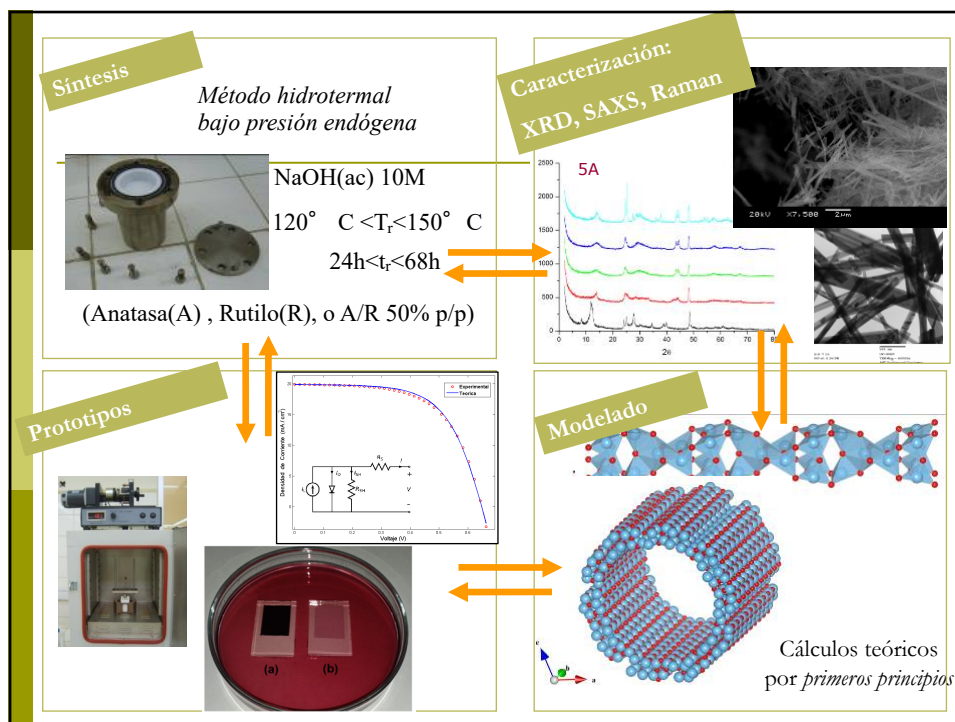
Decremento de la Jsc

M. Esteves, et al, Ceramics International 45 (2019) 708–717

6. Conclusiones:

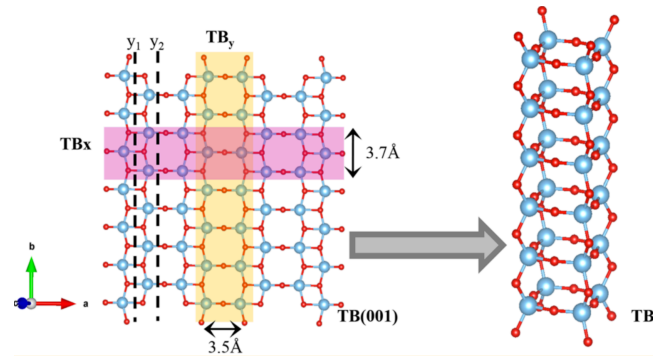
- Importancia de la complementariedad de Técnicas de Caracterización Estructural.
- Interacción Teórico-Experimental para generar modelos estructurales completos, compatibles con XRD y Raman
- Entender y predecir resultados experimentales de forma integral.
- **HTNT's:**
 - Caracterización de NT de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$
 - Muy buena eficiencia de conversión $\sim 8\%$
 - Resultados coherentes con Simulación Computacional
- Es posible extender la metodología a nuevas superficies, actualmente se trabaja con Li-TNT y Na-TNT

L. Fernández-Werner, R. Faccio et al. App. Surf. Sci. 290 (2014) 180–187
 L. Fernández-Werner, R. Faccio et al. J. Energy Storage 12 (2017), 66–77
 E. Germán, R. Faccio & A. W. Mombrú. App. Surf. Sci. 426 (2017), 1182–1189.
 E. Germán, R. Faccio & A. W. Mombrú. J. Phys. Comm. 1 (2017), 055006
 E. Germán, R. Faccio & A. W. Mombrú. App. Surf. Sci. 428 (2018), 118–123.
 F. Pignatelli et al, Mater. Res. Bull., 106 (2018) 40–48.
 M. Esteves, et al. Ceram. Int., 45(1) (2019), 708–717.



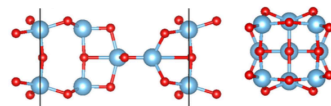
7. Ejemplo: Hilos de TiO_2

- Estudio electrónico y vibracional de nanohilos derivados de anatasa y $\text{TiO}_2(\text{B})$

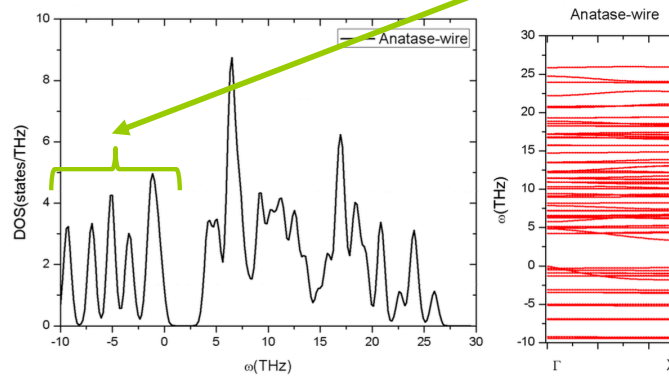


53

7. Ejemplo: Nanohilos de Anatasa



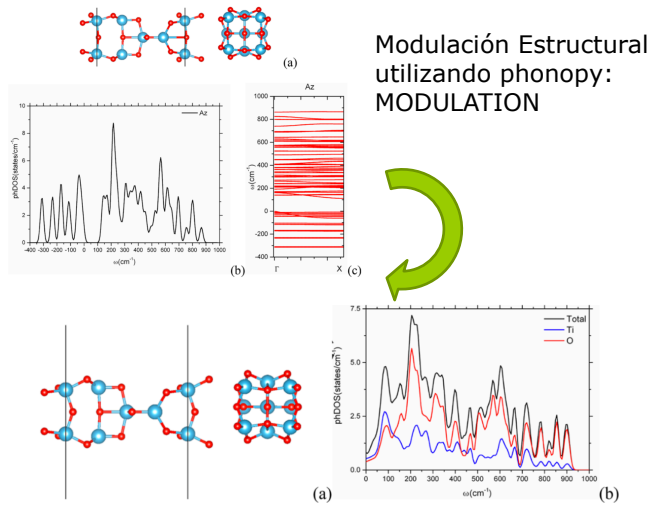
Presencia de modos de frecuencia imaginaria



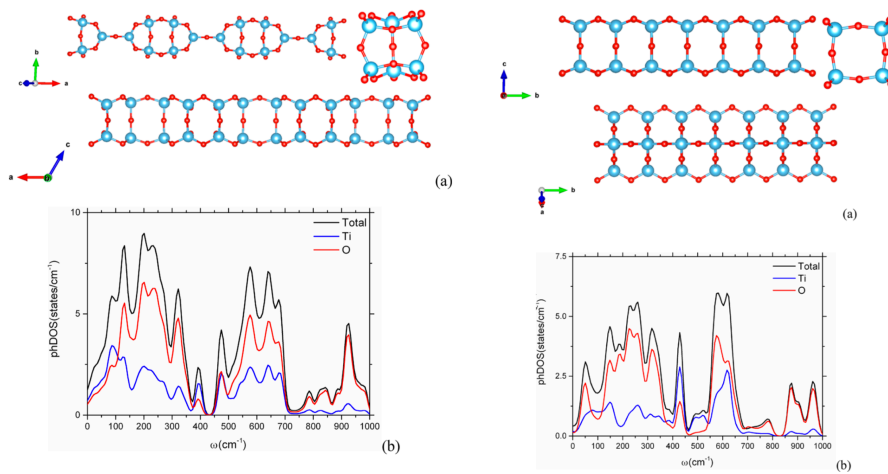
Junio de 2019

54

7. Ejemplo: Nanohilos de Anatasa



7. Nanohilos: TBx y TBy



7. Ejemplo: Propiedades Térmicas

$$\square G(V, T) \cong E_{wire}(V) + F_{vib}(V, T)$$

Table 1. Formation Energies per Unit of TiO_2 and Energy Gaps Calculated with GGA-PBE and HSE06

system	N_{Twire}	chemical formula	E_{form} (eV)	E_{gap} PBE (eV)	E_{gap} HSE06 (eV)	E_{gap} bulk PBE (eV)	E_{gap} bulk HSE06 (eV)
TB _x	36	Ti ₁₂ O ₂₄	1.05	3.19	4.30	2.73	4.33
TB _y	12	Ti ₄ O ₈	0.33	3.62	4.25	2.73	4.33
A _z	27	Ti ₉ O ₁₈	0.88	2.71	4.21	2.23	3.70

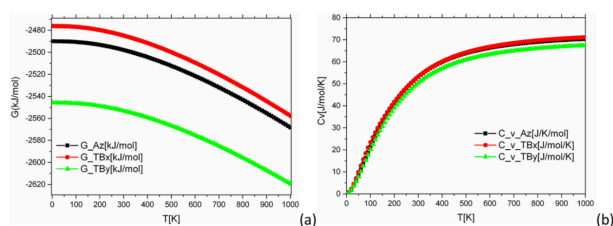


Figure 10. (a) Gibbs free energy and (b) C_v for: Az, TB_x, and TB_y.

Junio de 2019

57

7. Ejemplo: Conclusiones

- Se encuentra factible la obtención de nanohilos de TBx y TBy, particularmente este último.
- Presentan propiedades electrónicas similares (confinamiento cuántico).
- Termodinámicamente TBy es la fase más favorable en el rango de T estudiado

Junio de 2019

58

7. Ejemplo: Conclusiones

TiO₂(B) and Anatase Angstrom-Scale Wires: A Theoretical Study

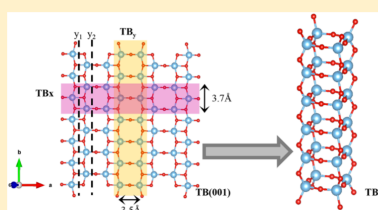
Luciana Fernández-Werner,^{*,†} Estela A. González,^{*} Ricardo Faccio,^{*,†} and Álvaro W. Mombrú[†]

[†]Centro NanoMat/CryssMat-Lab, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

^{*}Instituto de Física del Sur (IFISUR), Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET, Av. L. N. Alem 1253, B8000CPB - Bahía Blanca, Argentina

Supporting Information

ABSTRACT: In this work, we model TiO₂(B) angstrom-scale wires derived from TiO₂(B) (001) ultrathin sheets. By means of density functional theory (DFT) calculations, we study their structural, electronic and thermodynamic properties, comparing with anatase angstrom scale wire with *z* as growing direction, of which there is experimental evidence. We found locally stable structures. TiO₂(B) atomic wire oriented along *y* direction exhibits significantly lower formation energy (0.33 eV) than the other studied systems (1.05 eV for TiO₂(B) wire oriented along *x*- and 0.88 eV for anatase wire oriented along *z*-direction). Additionally, we present the simulated X-ray powder diffraction diagrams in order to help the experimental identification of this potential titanium dioxide polymorph's nanostructures. These results could be interesting for their potential applications, such as energy storage and photovoltaic applications, and for fundamental studies as well.



59

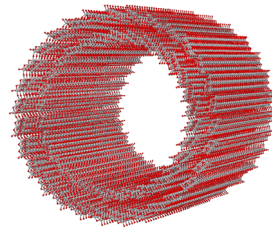
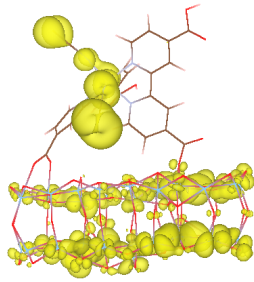
Agradecimientos

□ 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
- Lic. Martín Esteves



AGENCIA NACIONAL
DE INVESTIGACIÓN
E INNOVACIÓN



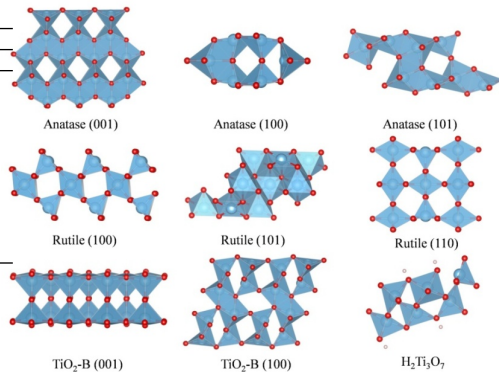
¡Muchas Gracias!

¿Preguntas?

7. 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

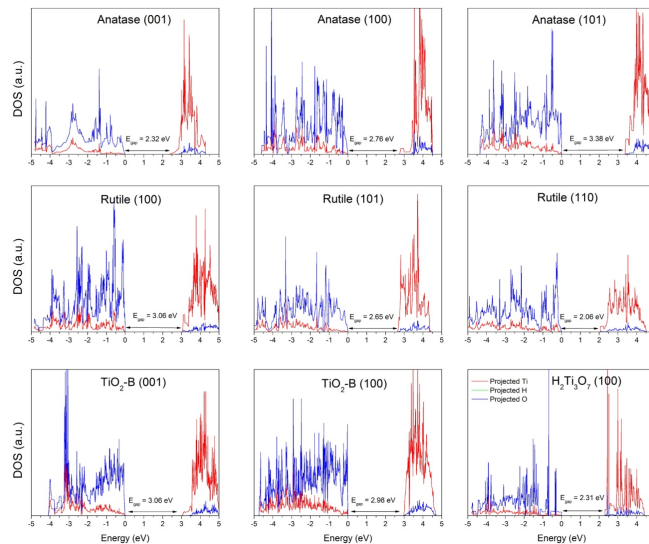


$$E_{\text{sup}} = (E_{\text{slab}} - N_{\text{Ti}} E_{\text{TiO}_2\text{-bulk}}) / 2S$$

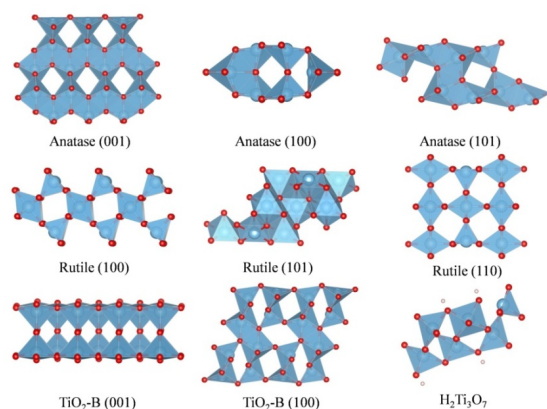
7. Superficies de Polimorfos y Titanatos de Hidrógeno

Propiedades Electrónicas

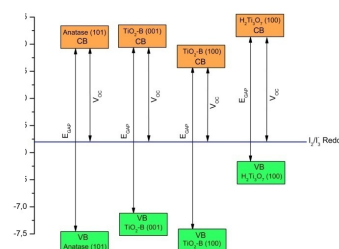
EGAP bulk experimental
 Anatasa 3.20 eV
 Rutilo 3.00 eV
 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 3.22 eV
 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 3.27 eV



7. Superficies de Polimorfos y Titanatos de Hidrógeno



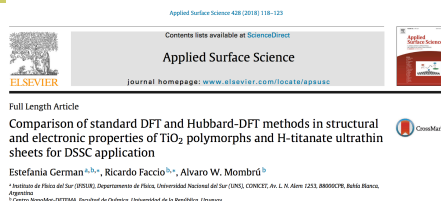
Surfaces	Work Function (eV)	
	DFT	DFT+U
Anatase (001)	6.948	6.390
Anatase (100)	6.857	6.569
Anatase (101)	7.542	7.459
Rutile (100)	7.821	7.974
Rutile (101)	6.482	6.440
Rutile (110)	7.458	7.293
$\text{TiO}_2\text{-B}$ (001)	7.096	7.112
$\text{TiO}_2\text{-B}$ (100)	7.550	7.411
$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	6.183	6.167



7. 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



PAPER

A DFT + U study on structural, electronic, vibrational and thermodynamic properties of TiO₂ polymorphs and hydrogen titanate: tuning the Hubbard ‘U-term’

Estefanía German^{1,2,*}, Ricardo Faccio^{2,3} and Alvaro W. Mombro²

¹ Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur & IFSUR (UNS-CONICET), Av. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Argentina

² Centro NanoMat-DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay

³ Authors to whom any correspondence should be addressed.

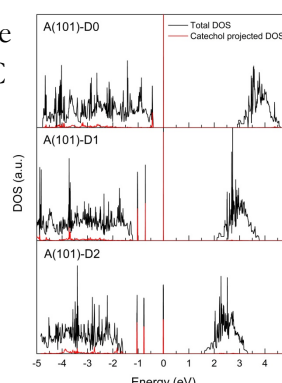
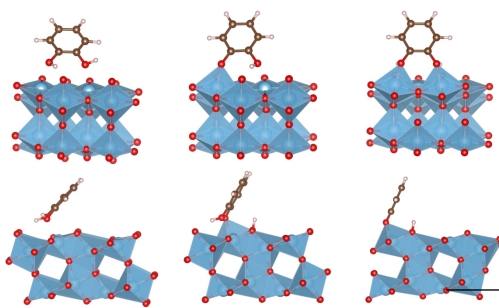
E-mail: egerman@uns.edu.ar and rfaccio@fq.edu.uy

E. Germán et al. App. Surf. Sci. 428 (2018), 118-123.

E. Germán et al. J. Phys. Comm. (2018), in press

7. Adsorción de Colorantes Modelo: Anatasa(101)

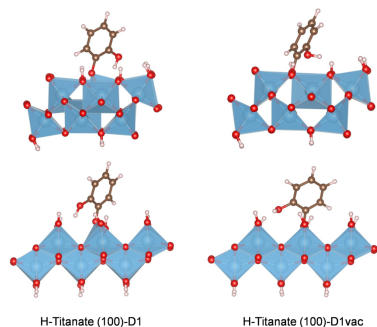
Adsorción de molécula colorante modelo - Catechol- sobre superficies de titanato de hidrógeno y TiO₂-B para aplicaciones en DSSC



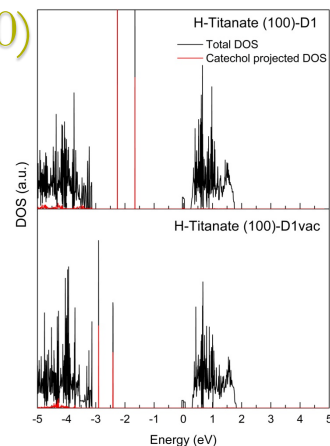
$$E_{\text{ads}} = - (E_{\text{catechol/surface}} - E_{\text{catechol}} - E_{\text{surface}})$$

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

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



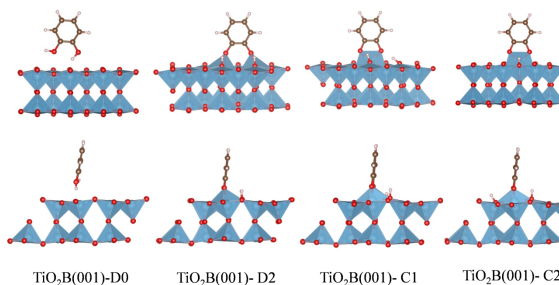
	Ti-O (Å)	O-H (Å)	E _{ads} (eV)	VB-CB (eV)
D0	3.46		0.260	2.536
	3.46			
D2	2.13	0.977	-1.615	
	2.02	0.974		
C	1.96	0.973	-0.820	1.552
	2.12	0.993		



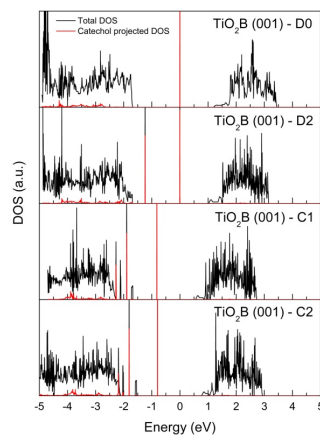
	Ti-O (Å)	O-H (Å)	E _{ads} (eV)	VB-CB (eV)
D1	1.95	0.974	1.096	1.624
D1-vac	2.06	0.972	1.750	2.354
	2.11			

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

7. Adsorción de Colorantes Modelo: TiO₂-B (001)

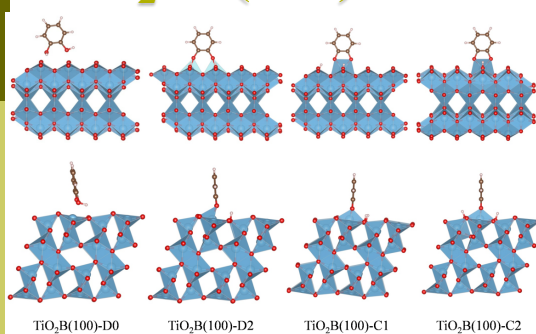


	Ti-O (Å)	O-H (Å)	E _{ads} (eV)	VB-CB (eV)
D0	2.73		-0.111	1.197
	2.89			
D2	1.92	0.976	-0.489	0.919
	1.92	0.976		
C1	2.01	0.978	-1.488	1.384
	2.08	0.989		
C2	2.02	0.980	-1.693	1.571
	2.02	0.979		

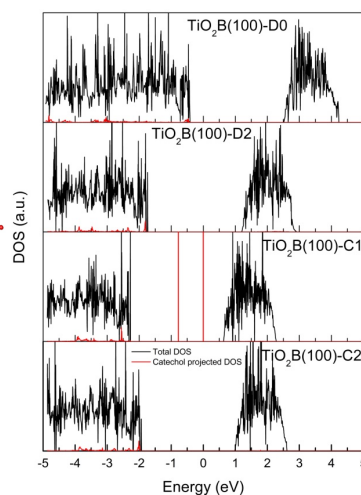


Catechol/A(101) E_{ads} = 0.903 eV, VB-CB = 1.604 eV

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

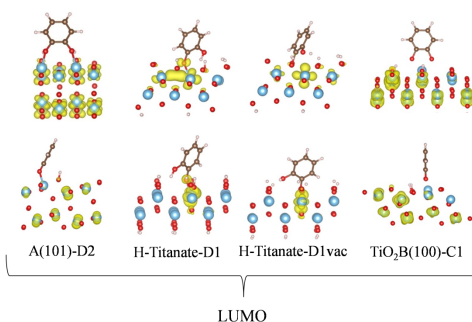
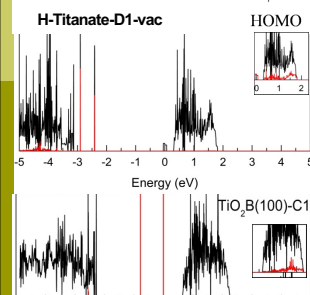
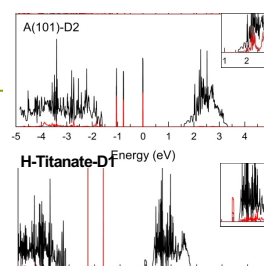
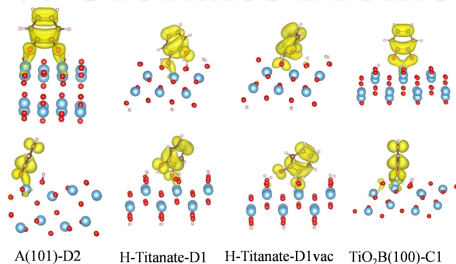


	Ti-O (Å)	O-H (Å)	E_{ads} (eV)	VB-CB (eV)
D0	2.464 2.226		0.395	2.931
D2	1.879 1.879	0.980 0.980	1.068	2.938
C1	1.942 1.972	0.978 0.979	0.285	0.637
C2	1.961 1.956	0.978 0.972	0.804	2.918



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

7. Orbitales Frontera



LUMO