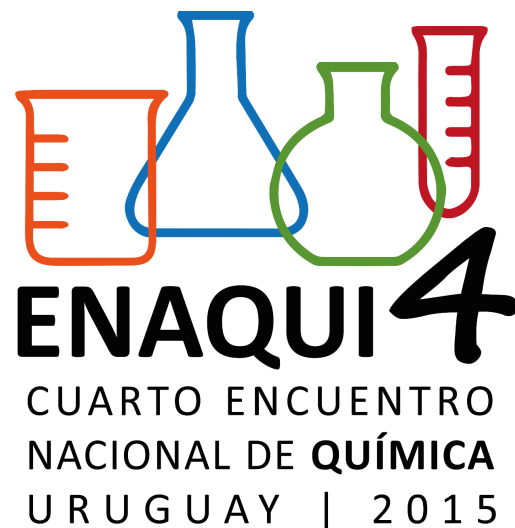
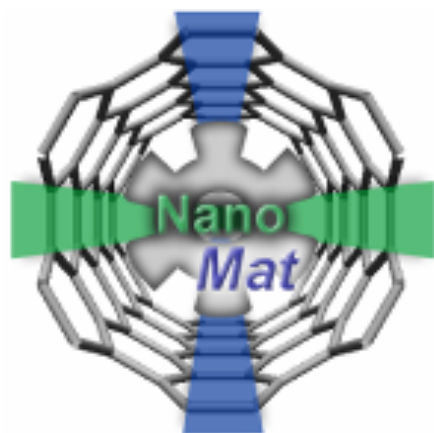
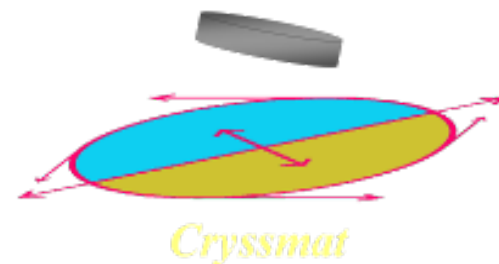




Síntesis, Caracterización y Simulación de Nanomateriales con Aplicaciones en Energía

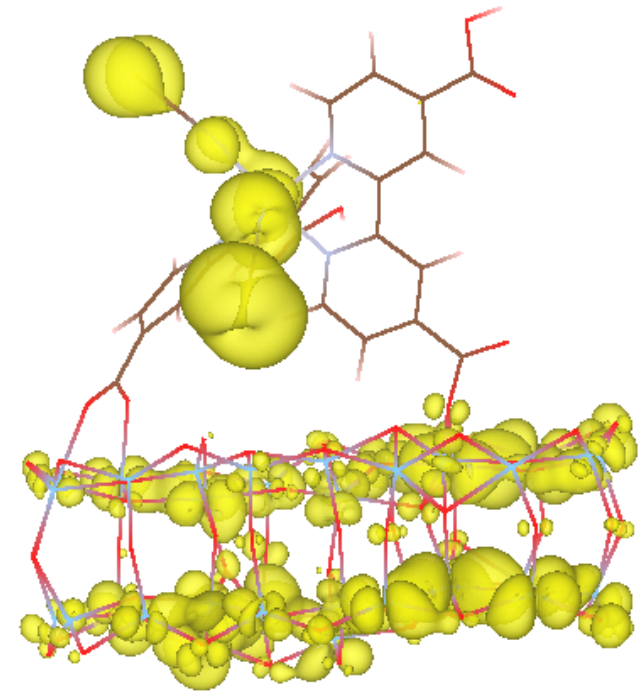


Dr. Ricardo Faccio
NanoMat-DETEMA
Facultad de Química, UdelaR



Contenido

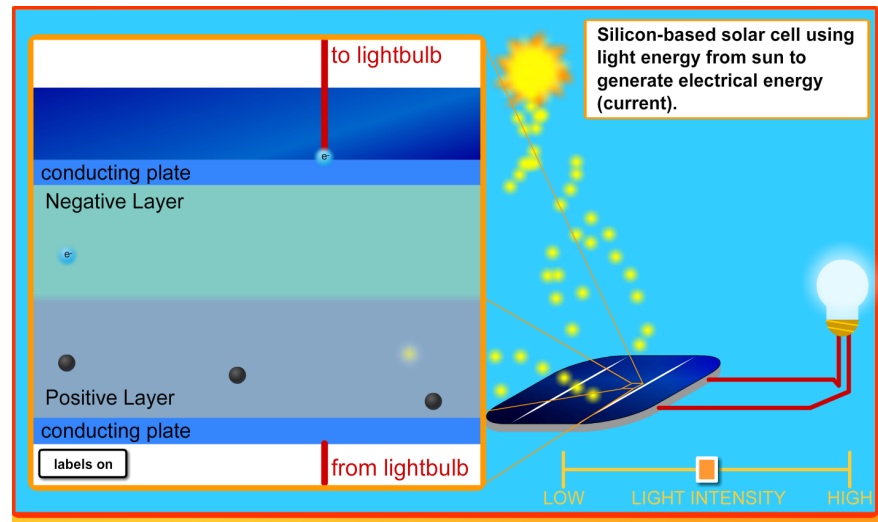
1. Materiales para Energía
2. Importancia de las Nanoestructuras de TiO_2
3. Caracterización Químico-Estructural de Nanotubos de TiO_2 .
4. Simulación y Propiedades Electrónicas de Nanohojas de TiO_2 .
5. Conclusiones



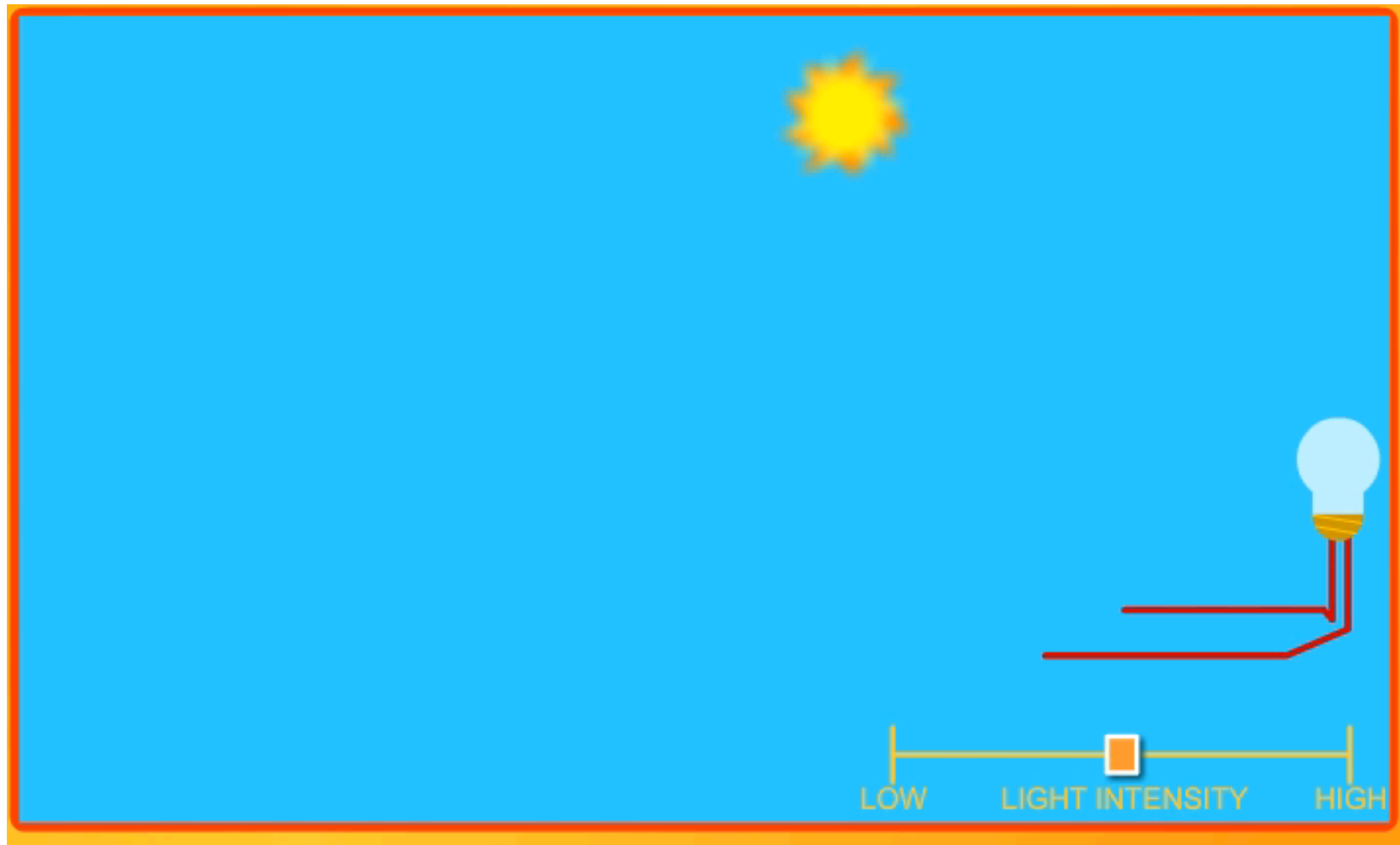
1. Celda Solar Convencional: Si

□ Características:

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

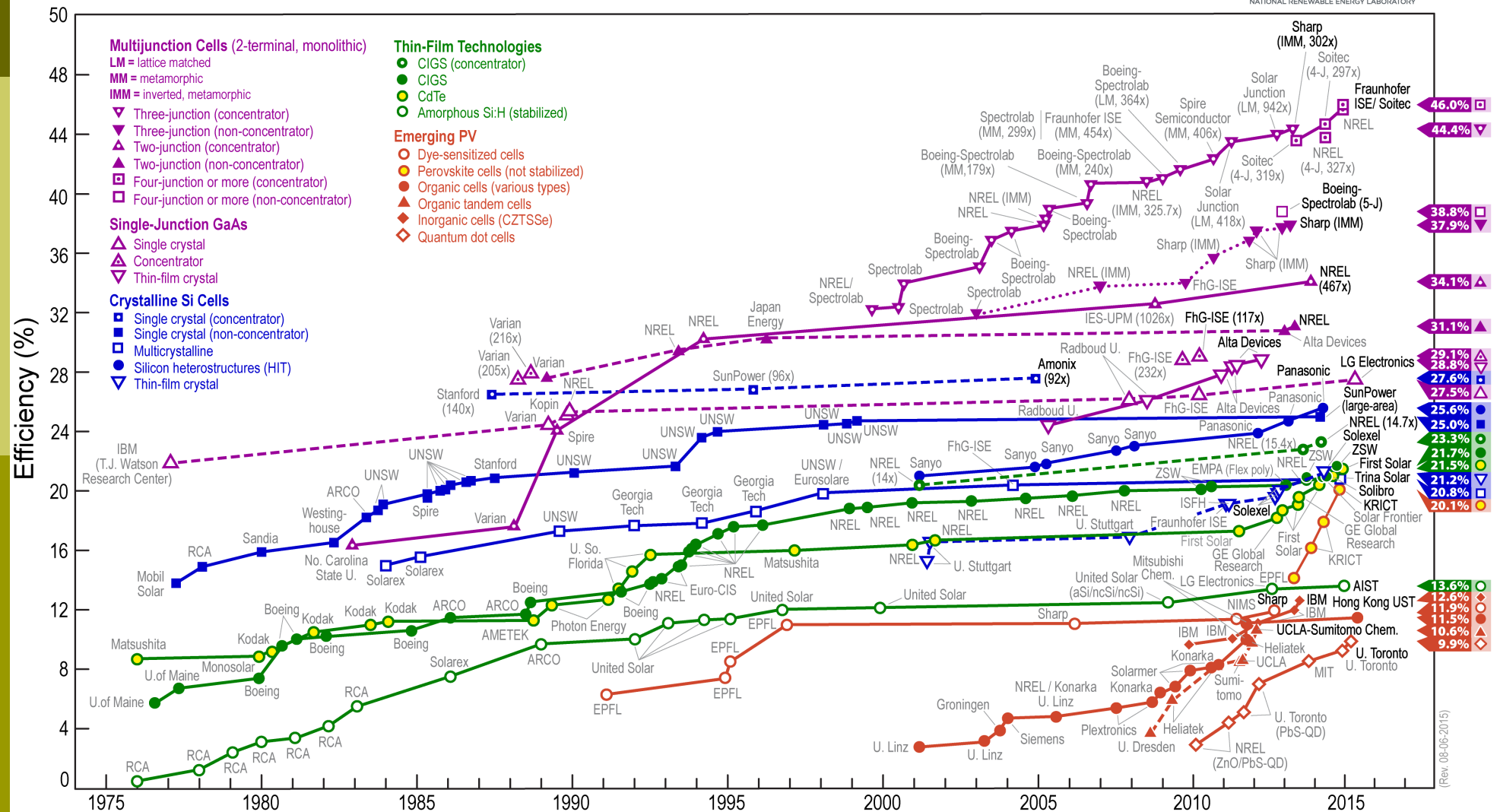


1. Celda Solar Convencional



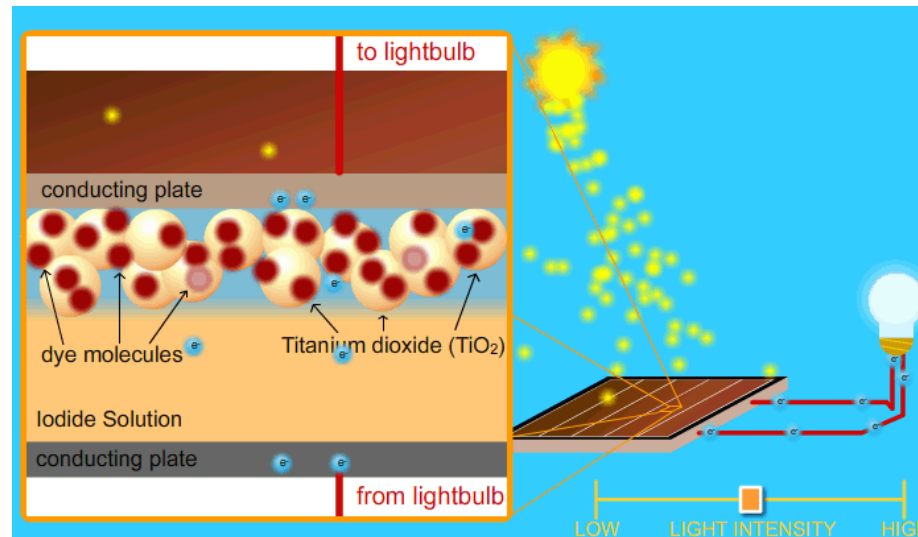
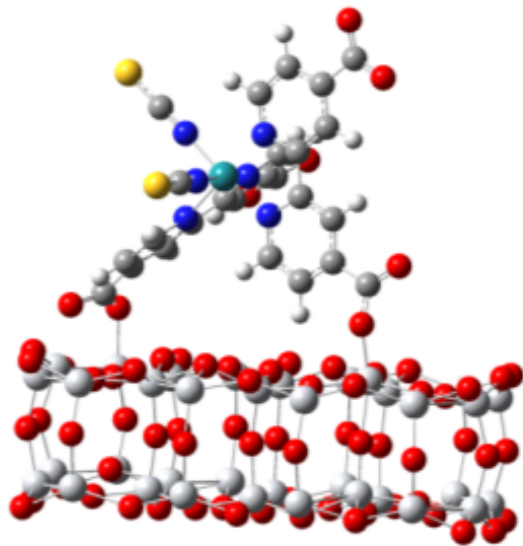
1. Eficiencias para cada Tecnología

Best Research-Cell Efficiencies

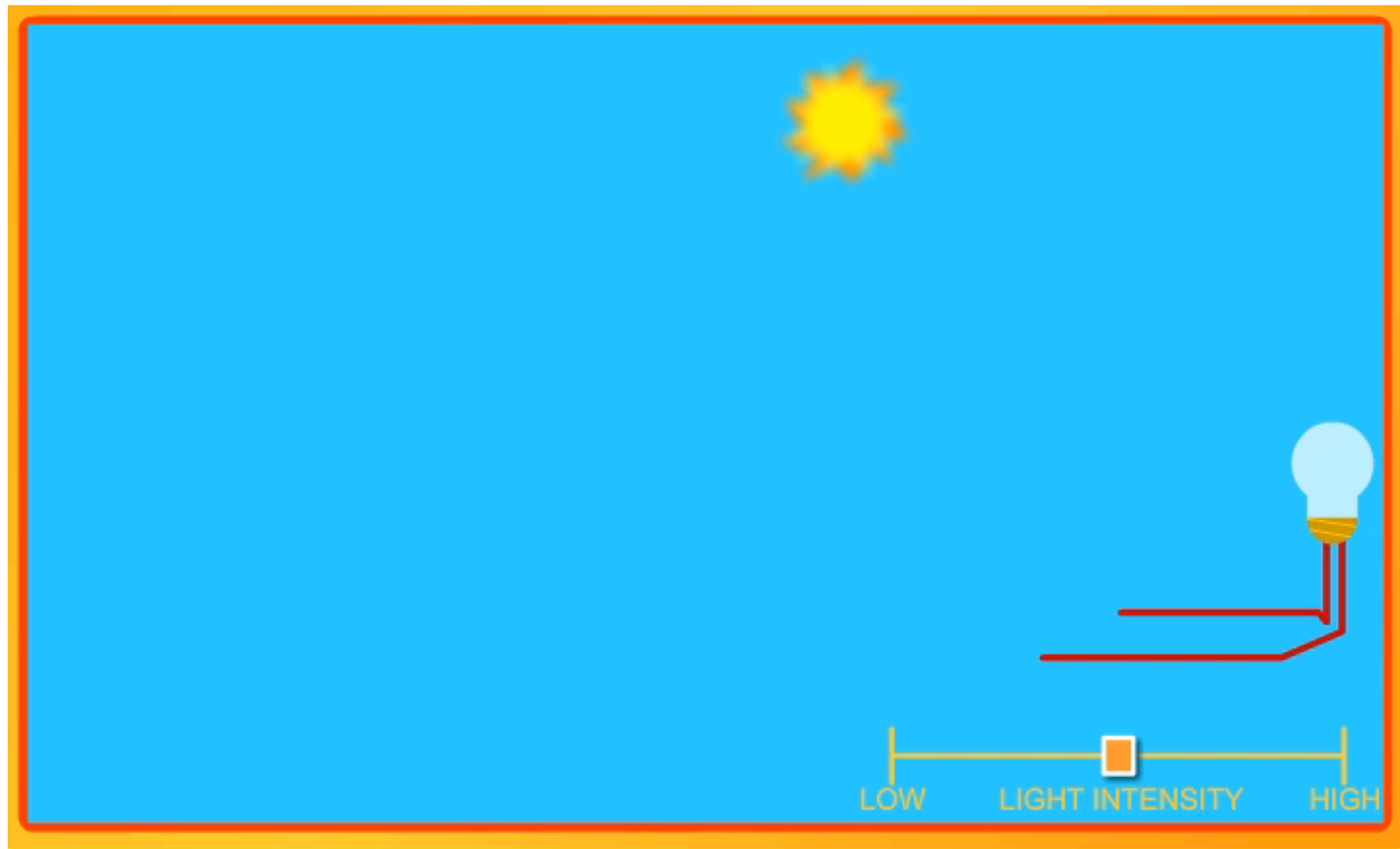


1. Celdas Solares No Convencionales

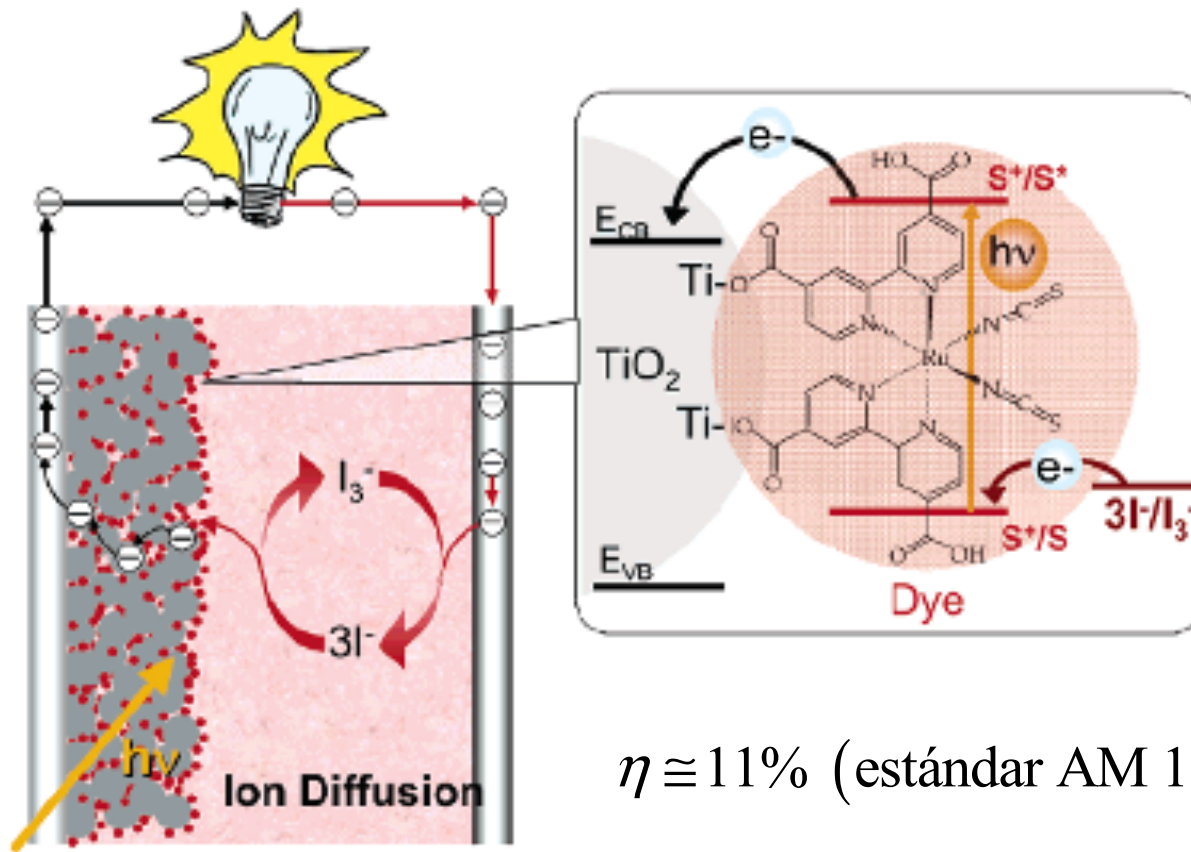
- ❑ Generación de un excitón (cuasipartícula asociada al par “hueco-electrón”).
- ❑ Los fotoelectrones se promueven desde HOMO del colorante y se inyectan a la banda de conducción del TiO_2 .
- ❑ Los “huecos” permanecen en la tinta y recombina desde el electrolito
- ❑ La separación hueco-electrón determina el voltaje y corriente.



1. Celda Solar DSSC



2. Celdas Solares de Sensibilización Espectral (DSSC)



$\eta \cong 11\%$ (estándar AM 1.5)

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

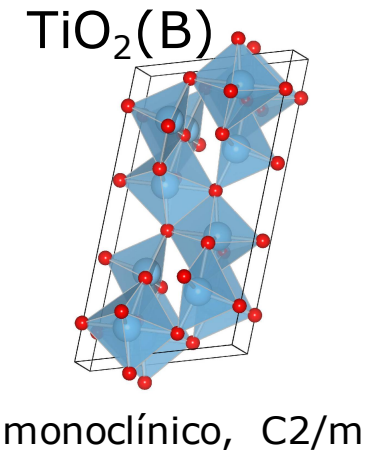
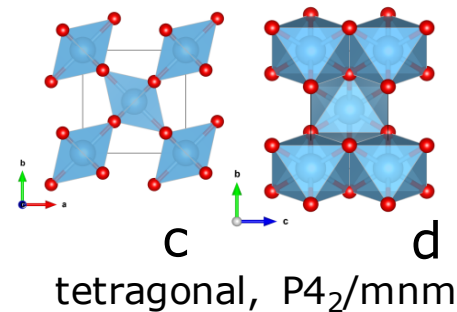
• Grätzel M., *Inorg. Chem.* 2005, 44, 6841

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

2. Énfasis en el Semiconductor

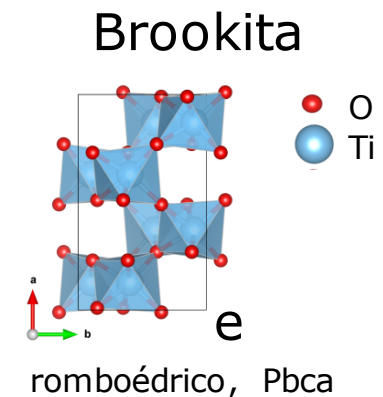
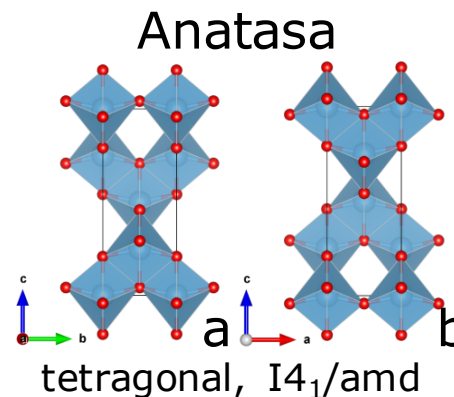
□ Nanoestructuras de óxido de titanio Rutilo

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



□ Características a Tener en Cuenta:

- Estructura Cristalina
- Polimorfo
- Tamaño de Partícula
- 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 .
- Baterías de Ion Litio:
 - Electrolitos Sólidos: $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$
 - Nueva generación de ánodos: $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$.

Síntesis

*Método hidrotermal
bajo presión endógena*



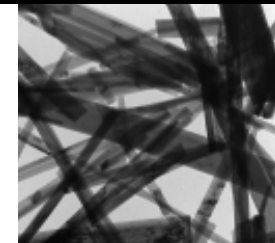
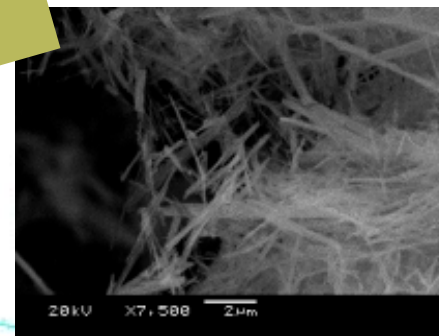
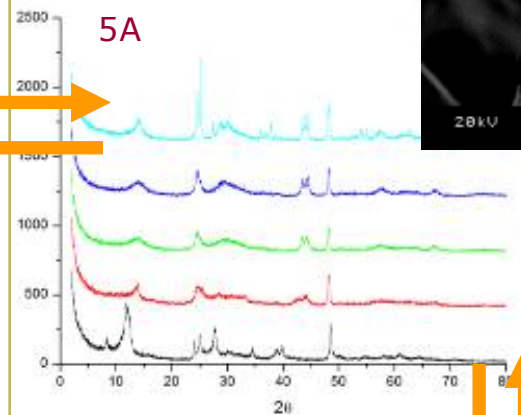
NaOH(ac) 10M

$120^{\circ} \text{C} < T_r < 150^{\circ} \text{C}$

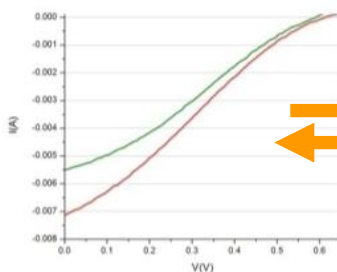
$24\text{h} < t_r < 68\text{h}$

(Anatasa(A) , Rutilo(R), o A/R 50% p/p)

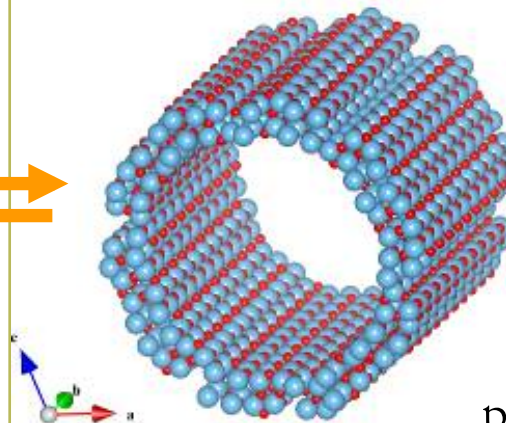
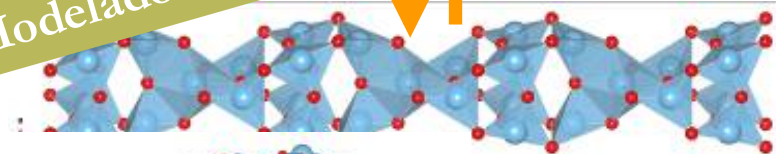
Caracterización: XRD, SAXS, Raman



Prototipos

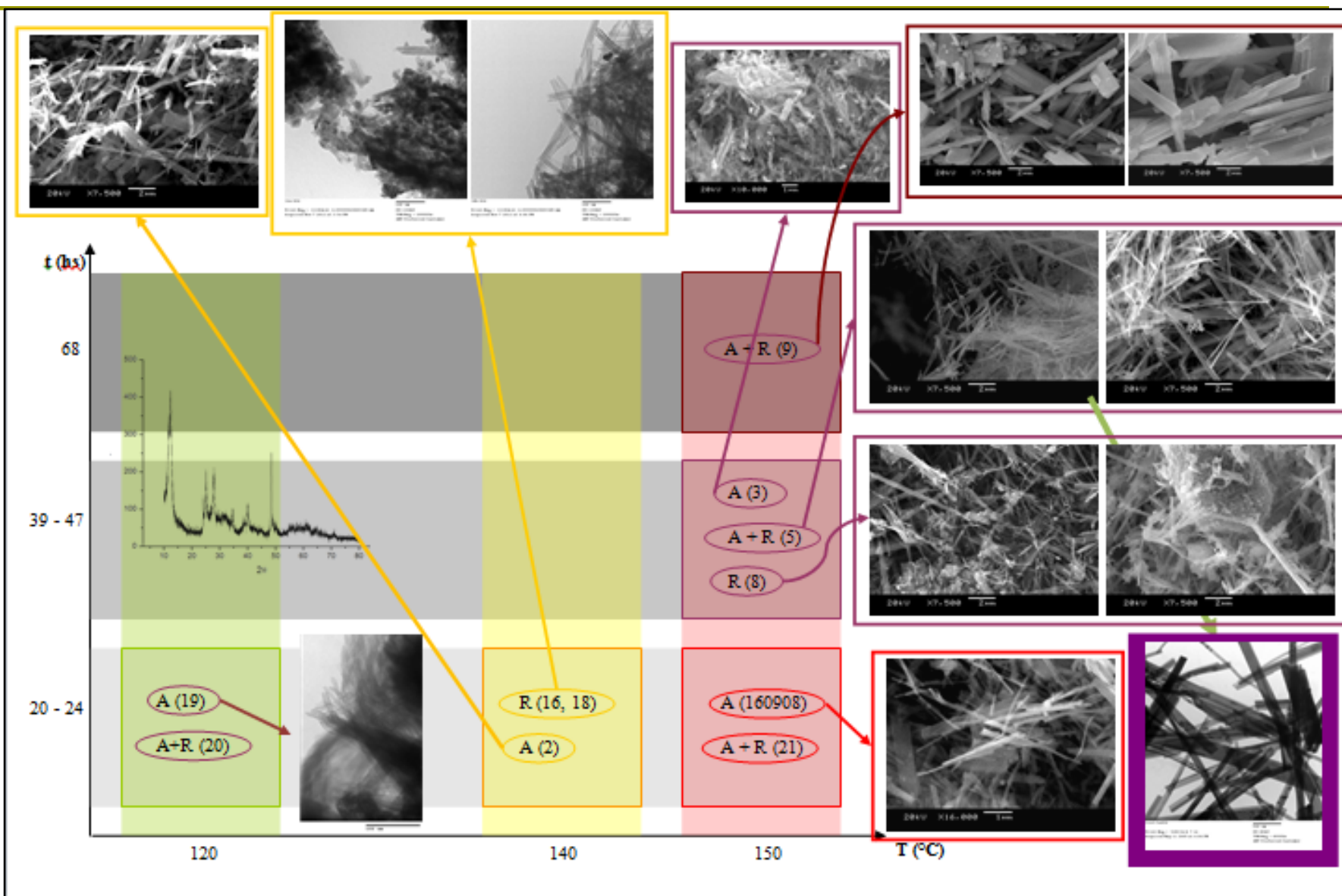


Modelado



Cálculos teóricos
por *primeros principios*

3. Síntesis Hidrotermal



3. Caracterización Estructural

- ❑ Los nanotubos poseen la mayor área específica.
- ❑ 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

□ SAXS:

- Dispersión a bajo ángulo
- Contraste de densidad electrónica.
- Nanoestructura de los materiales

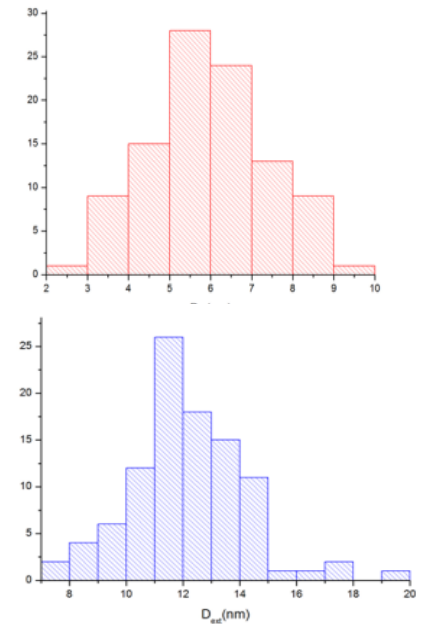
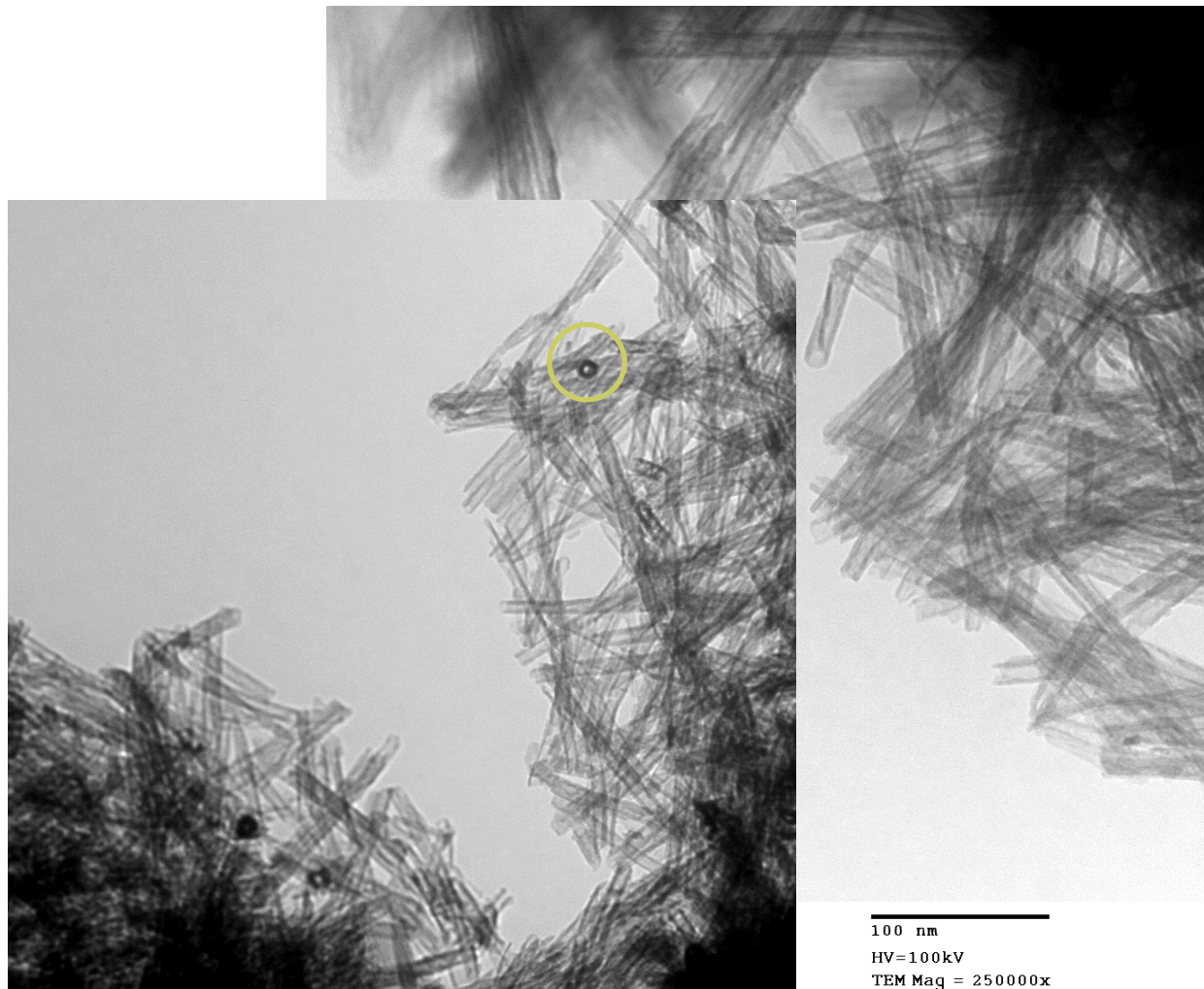
□ Difracción de Rayos X:

- Orden de Largo Alcance
- Polimorfos de TiO_2
- Tamaño de dominio cristalino

□ Microscopia Raman:

- Estructura local y extendida
- Muestras cristalinas y amorfas

3. Caracterización de NT: TEM



TEM

NT abiertos en
ambos extremos

$$D_{int} = 6 \pm 2 \text{ nm}$$

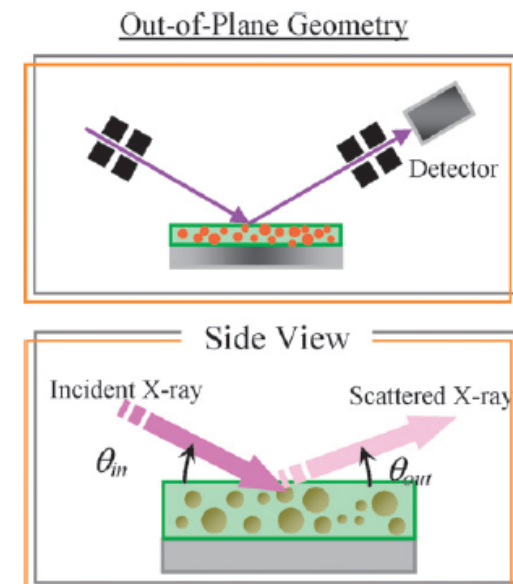
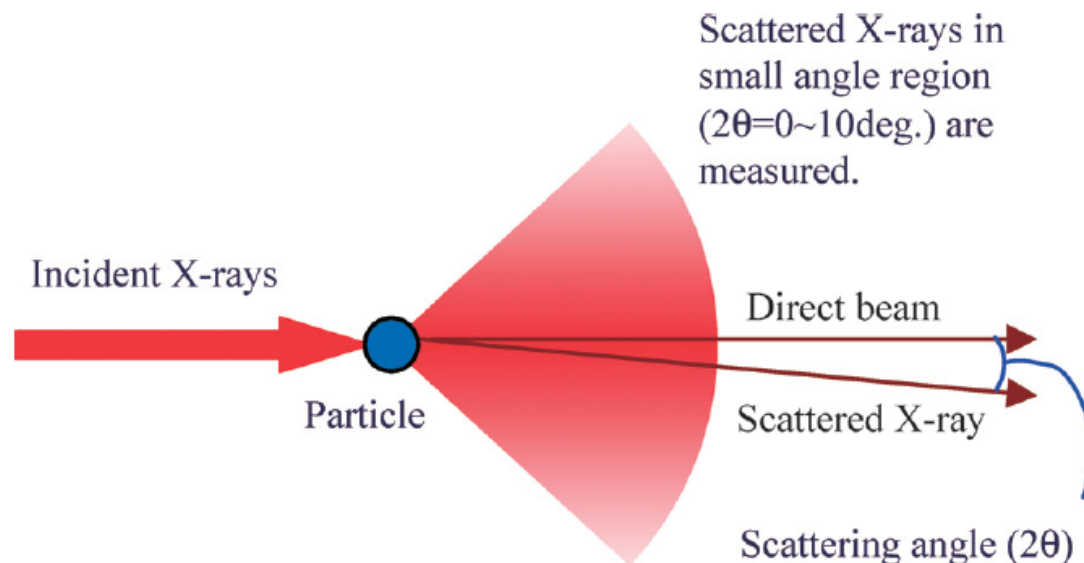
$$D_{ext} = 12 \pm 2 \text{ nm}$$



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

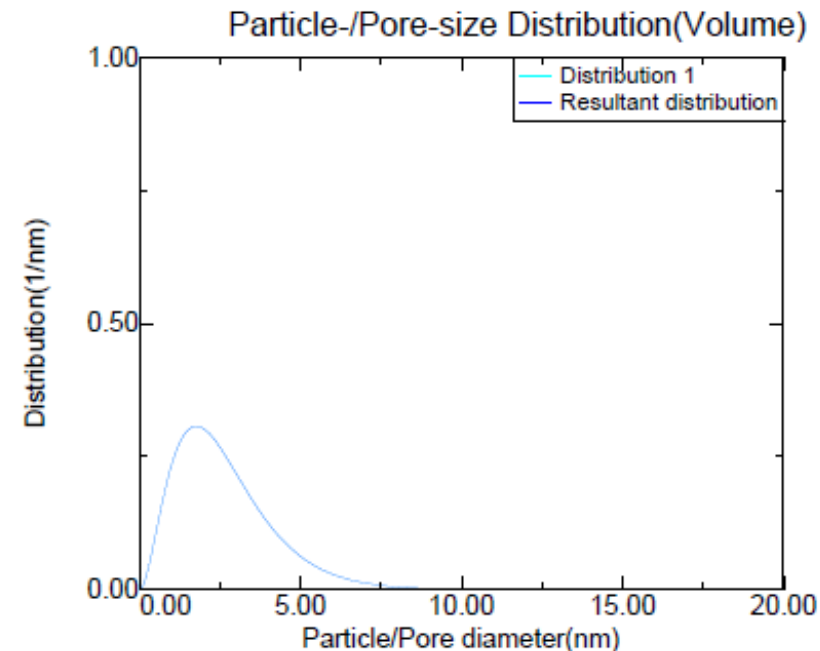
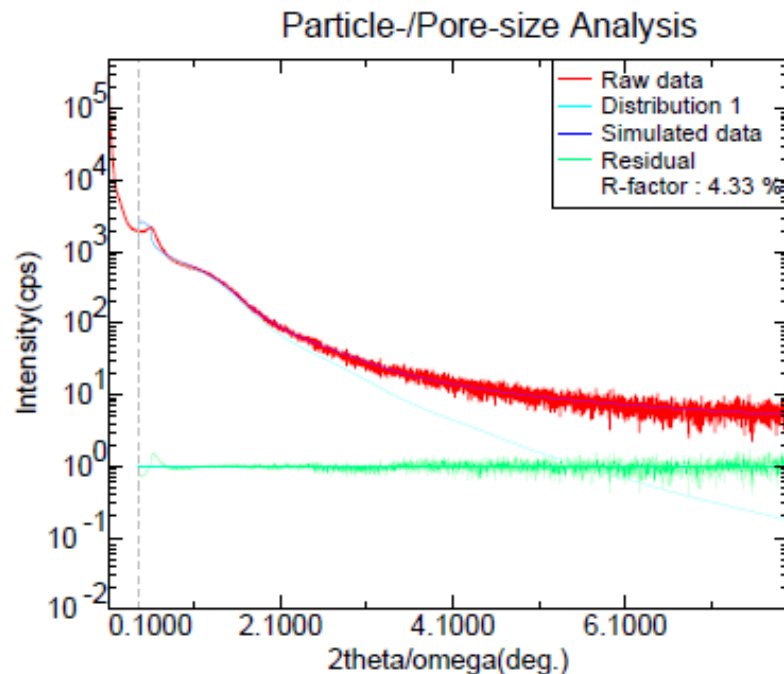
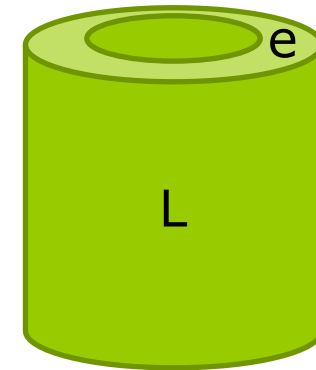
3. Caracterización de NT: SAXS

- ❑ Dispersión de Rayos X a Bajo Ángulo (SAXS)
 - Contraste de densidad electrónica.
 - Efecto de la Morfología.
 - Distancias características.
 - Mayor estadística.
 - A veces se requiere de modelos



3. Caracterización de NT: SAXS

- Morfología y distancias características.
 - El ajuste permita estimar dos distancias características de $d=2.6(2)$ nm y $d=5.8(2)$ nm.
 - El primer valor se acerca al espesor de pared y el segundo al diámetro estimado de tubos.
 - El largo obtenido corresponde a $L=15(3)$ nm



3. Caracterización de NT:

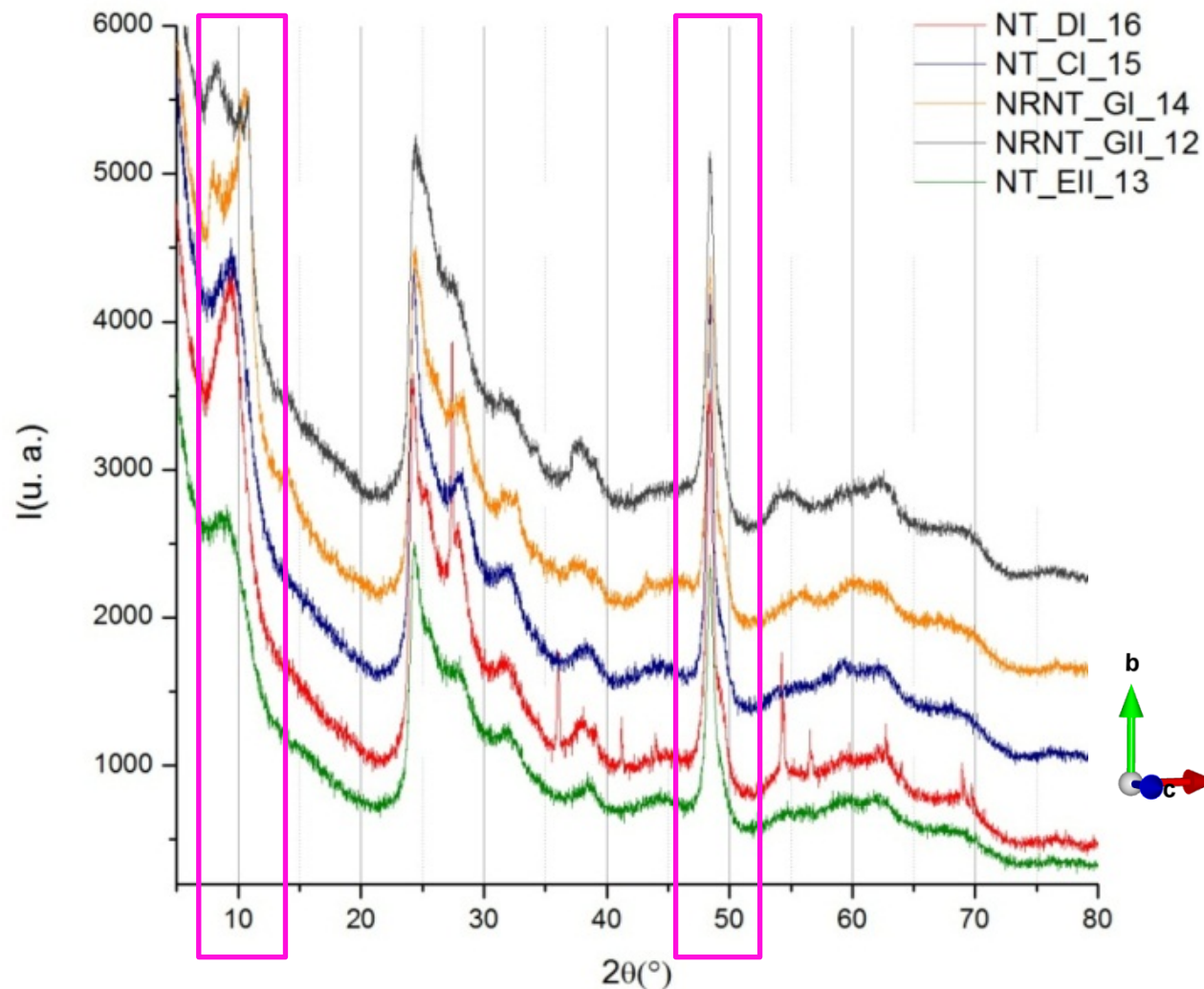
- Conclusión Parcial:

- Nanotubos
- Espesor medio de 2 a 3 nm
- Diámetro medio de 9 nm
- Largo de 10 a 15 nm

- ¿Cuál es la estructura de los NT?

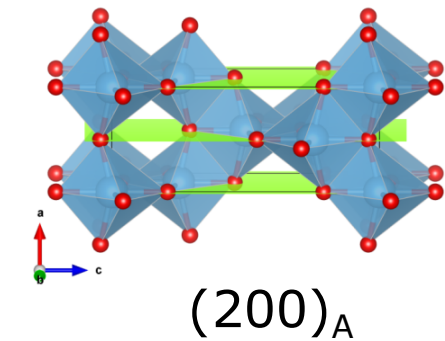
- Difracción de Rayos X
- Microscopia Raman Confocal

3. Caracterización NT: Estructura

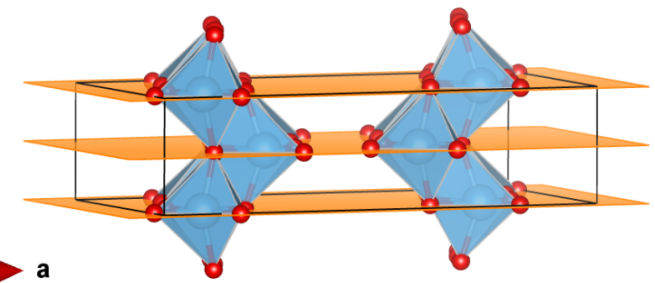


$2\theta \sim 9.7^{\circ}$ $d \sim 9\text{\AA}$

$2\theta \sim 48.4^{\circ}$ $d \sim 1.88\text{\AA}$

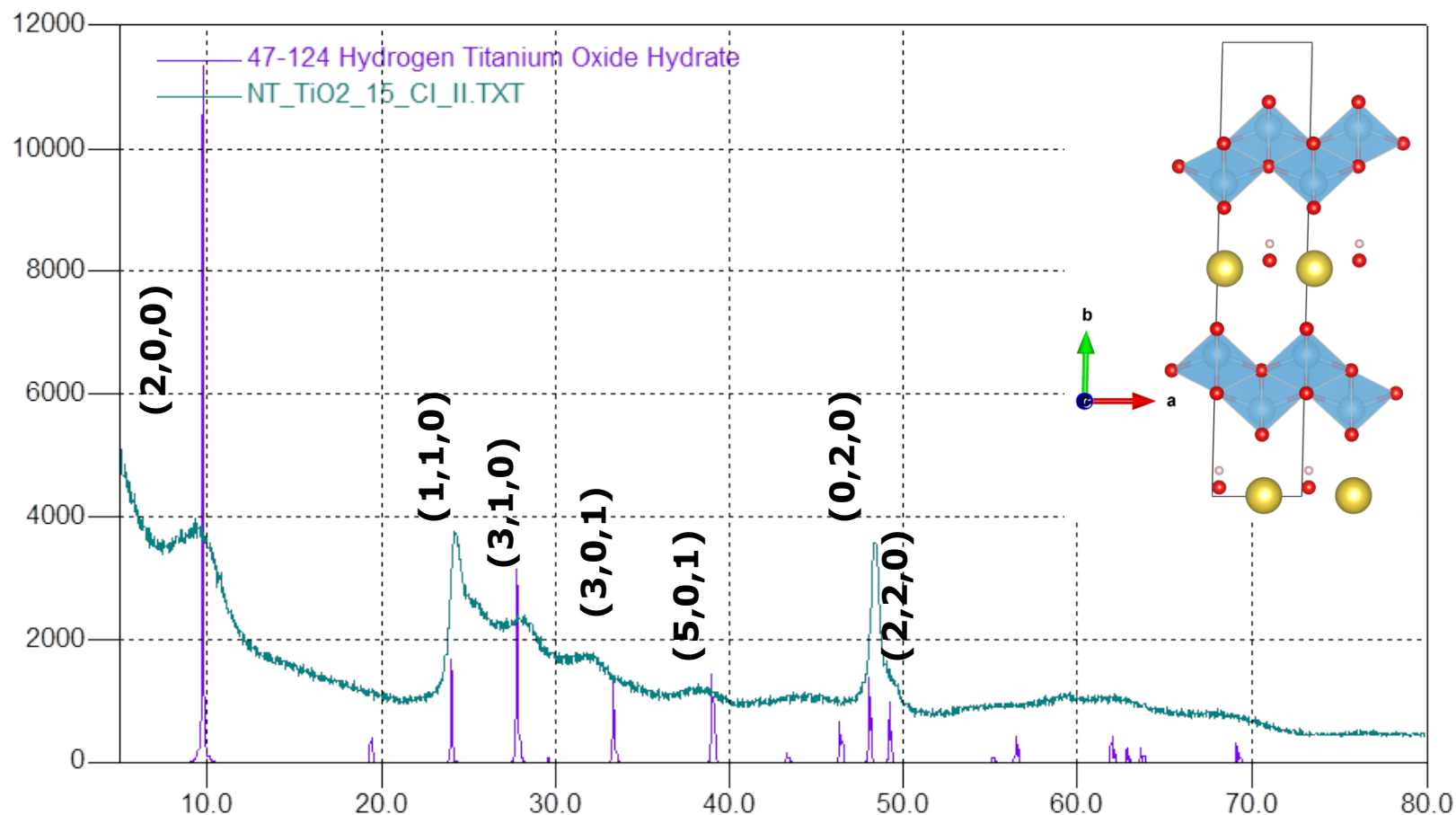


$(200)_A$



$(020)_T$

3. Caracterización de NT:

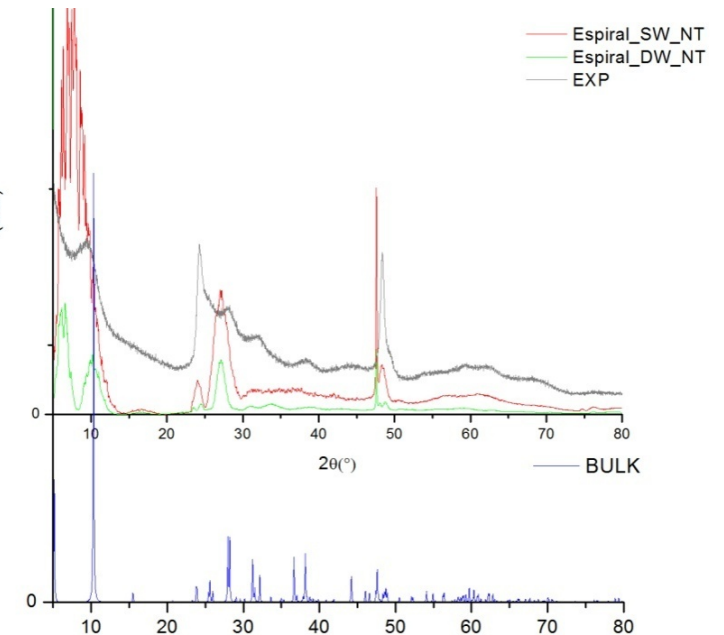
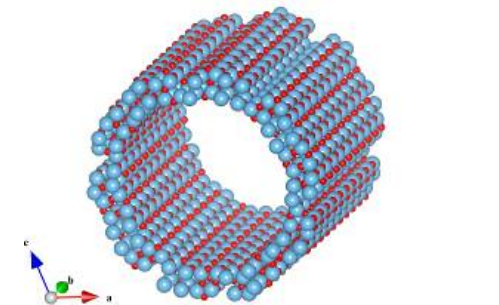
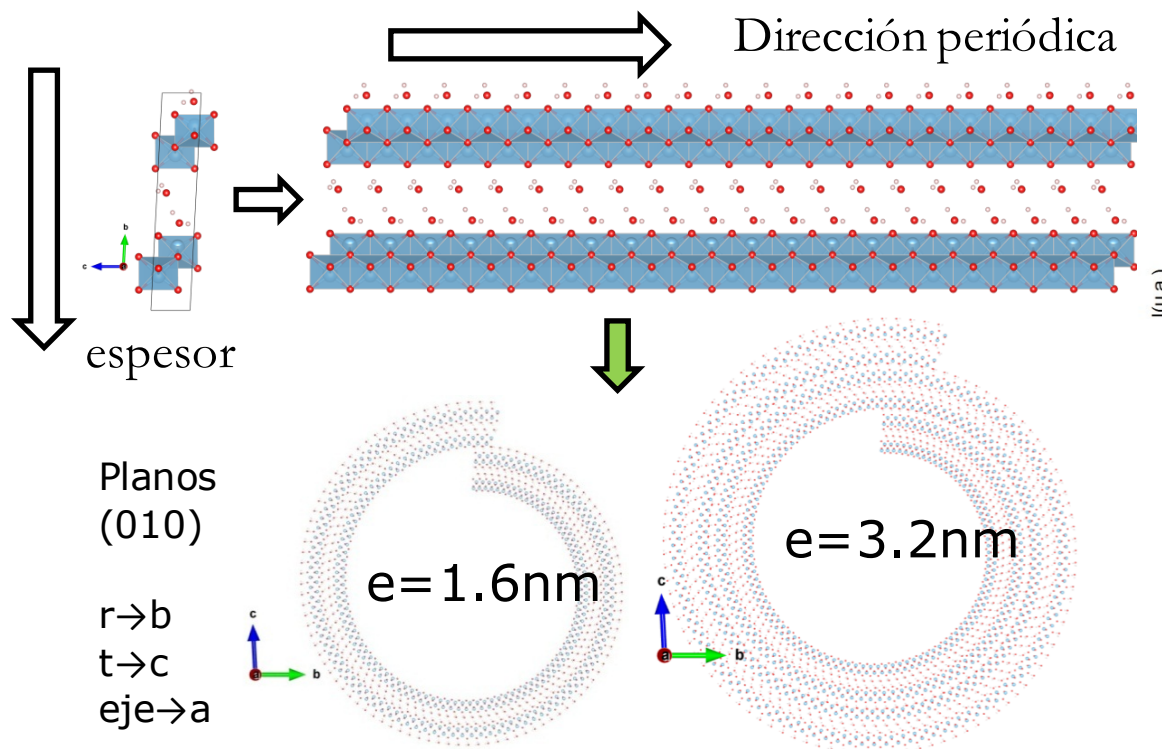


[1] Kataoka, K. et al *Inorganic Chemistry* **2013**, 52(24), 13861-13864

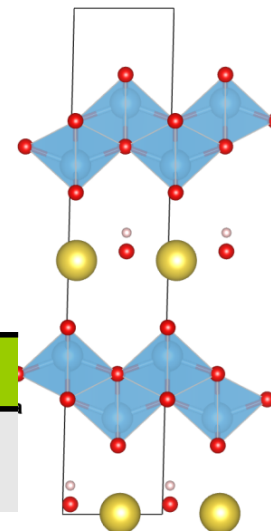
[2] Peng Chihwei et al, *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 23 7228- 7236

4. Caracterización de NT: Modelos

- Construcción de modelos de nanotubos de tamaño real en la dirección radial:
 - Se prueba con $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
 - Dirección axial: periódica (parámetro de red correspondiente)
 - Patrón de Difracción Simulado del estilo Rietveld Modificado



3. Caracterización de NT:



	SG	a	b	c	α	β	γ
$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ <i>EXP</i> [1]	$\text{P2}_1/\text{m}$ $\text{C } 2/\text{m}$	16.1160 16.0380(8)	3.7625 3.7533(1)	9.5245 9.1982(3)		99.10 101.414(3)	
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	$\text{P2}_1/\text{m}$	8.6619	3.8158	9.2179		101.77	
$\text{H}_{1/2}\text{Na}_{3/2}\text{Ti}_3\text{O}_7$	$\text{P2}_1/\text{m}$	9.0787	3.8223	9.1391		103.96	
HNaTi_2O_5 <i>EXP</i> [1]	$\text{P } 1$ $\text{P } 1$	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
$\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$	$\text{P } 1$	3.7453	17.5198	3.0251	90.18	90.06	89.14
$\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{P } 1$	3.7539	18.7422	3.0400	90.24	90.58	84.29
$\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{P } 1$	3.7565	19.5686	3.0487	91.38	89.13	89.14

Cálculos DFT: Código VASP

Ecut=400 eV

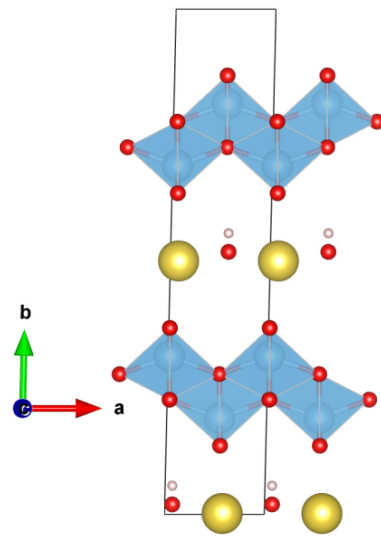
Ondas Planas

xc-pot GGA-PBE

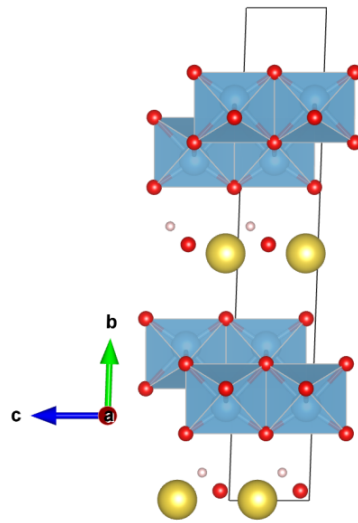
[1] Kataoka, K. et al Inorganic Chemistry **2013**, 52(24), 13861-13864

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

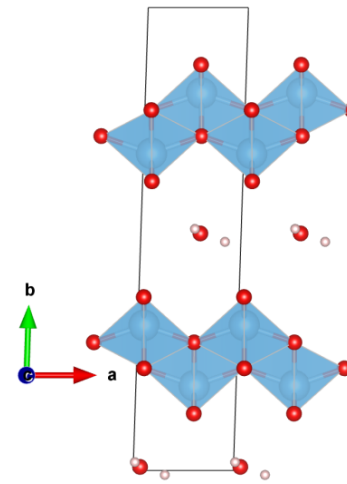
3. Caracterización de NT: Generación de Modelos en base a $H_{2-x}Na_xTi_2O_5 \cdot yH_2O$



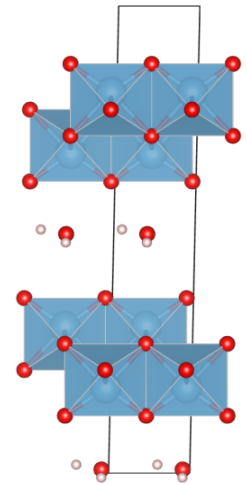
$HNaTi_2O_5$



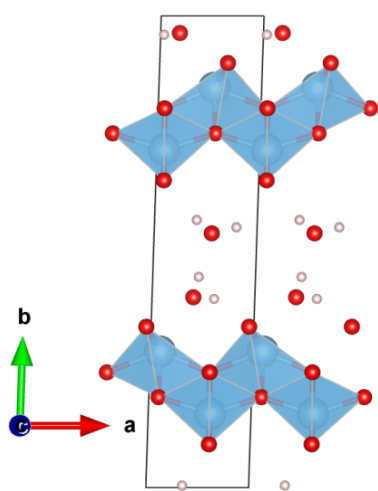
Apilamiento tipo ABA



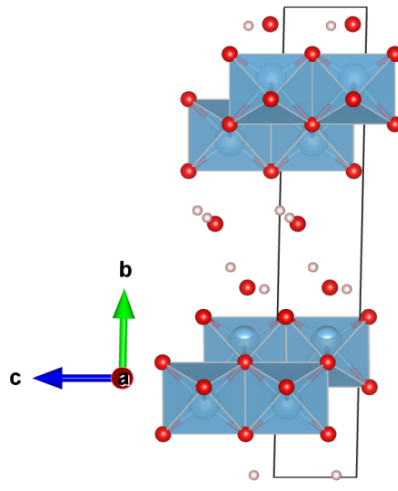
$H_2Ti_2O_5$



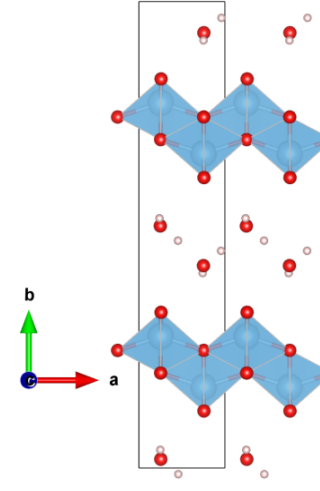
Apilamiento tipo ABA



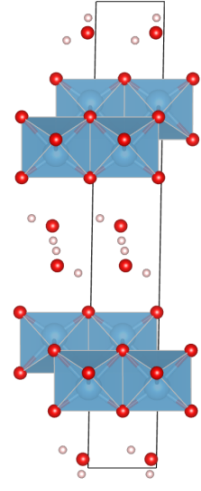
$H_2Ti_2O_5 \cdot 0.5H_2O$



Apilamiento tipo ABA



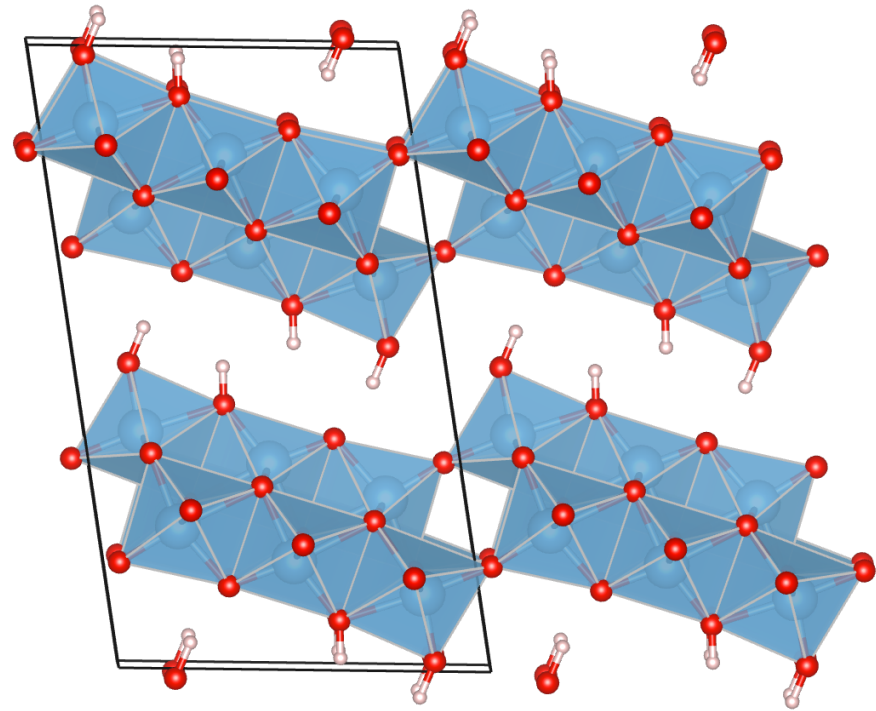
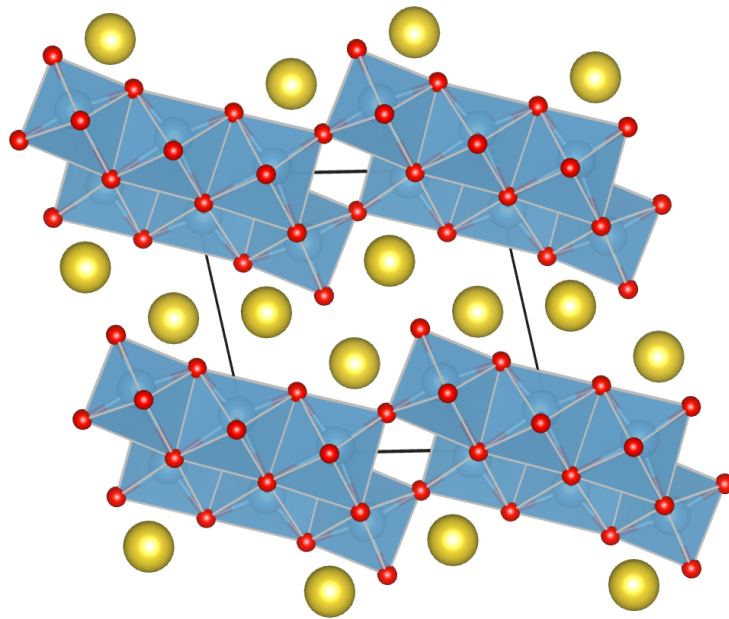
$H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$



Apilamiento tipo AAA

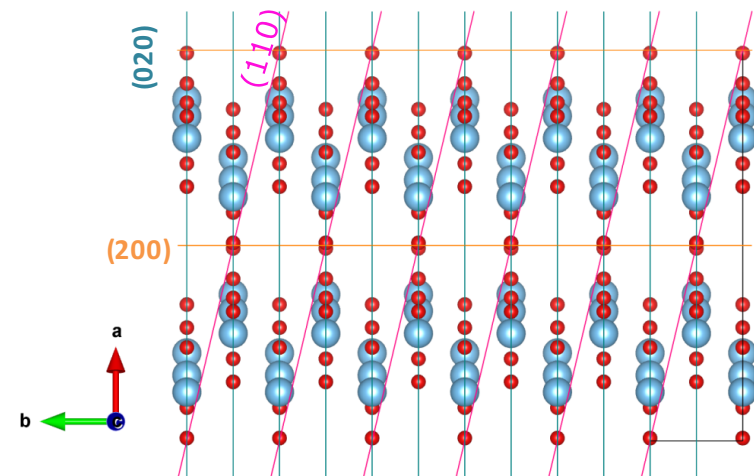
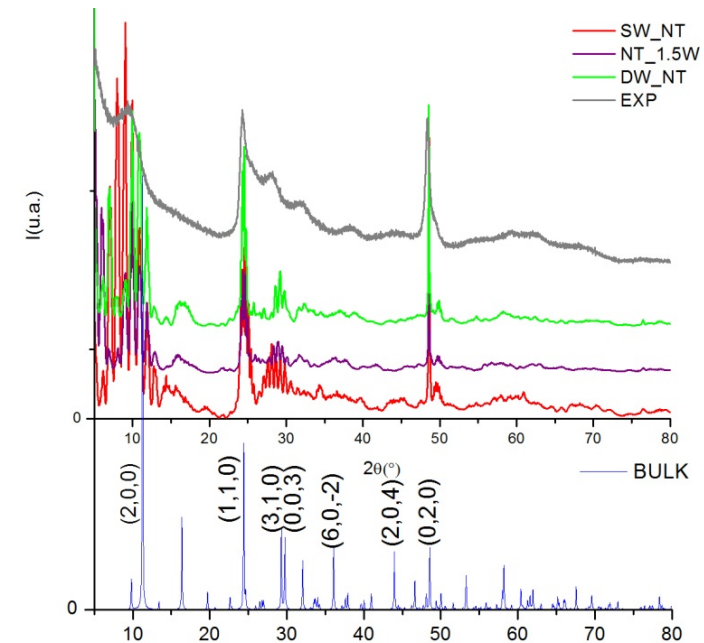
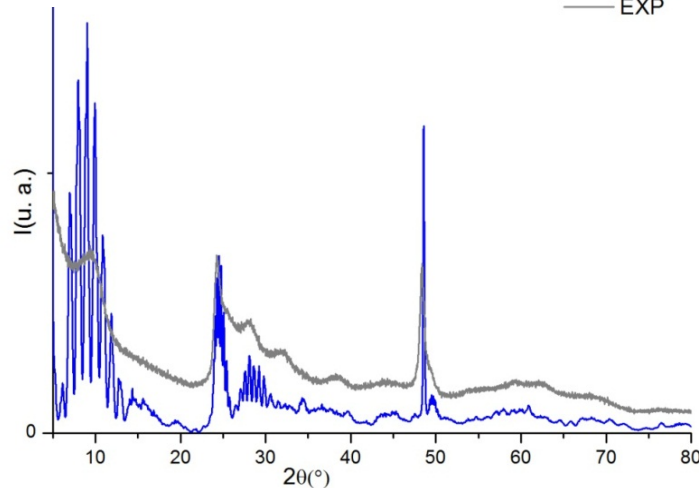
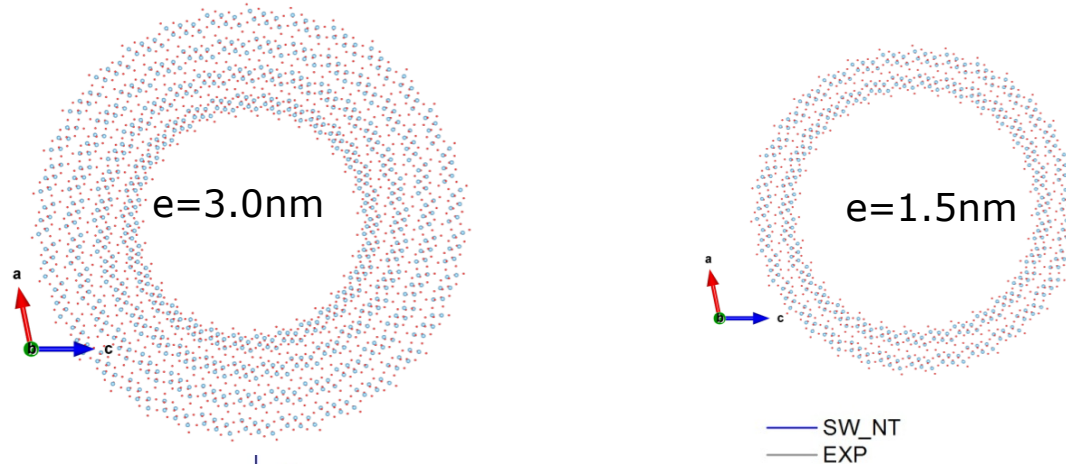
3. Caracterización de NT: Generación de Modelos en base a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

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

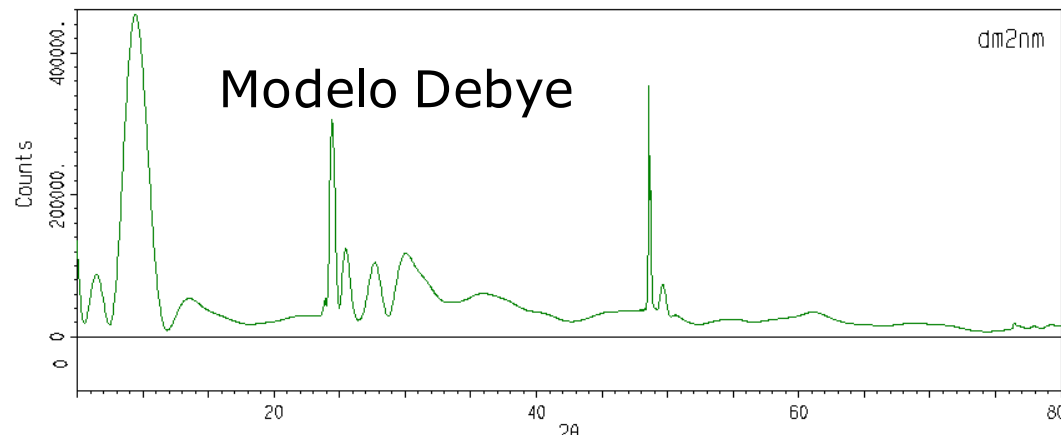


3. Caracterización de NT: Modelo de Nanotubos de tamaño real $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

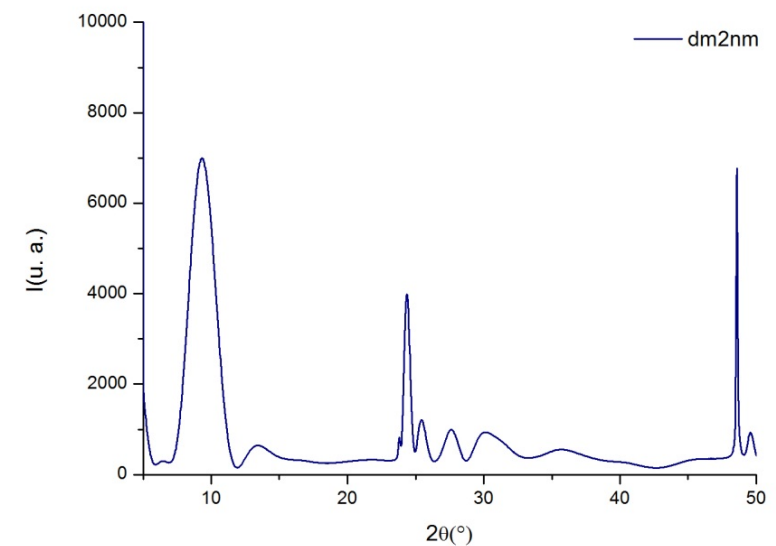
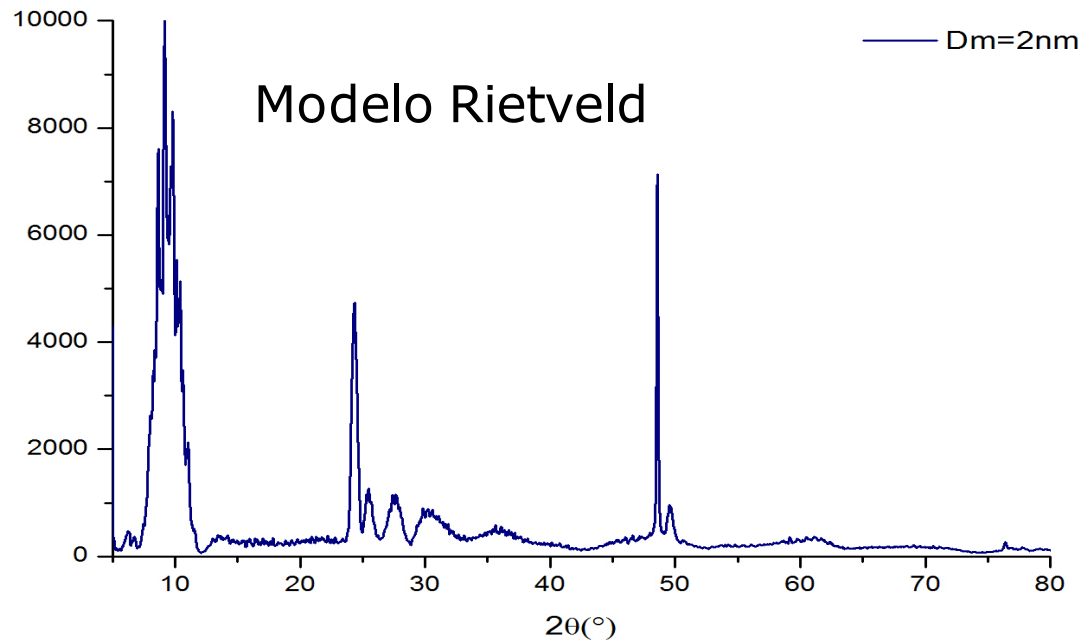
El modelo que mejor ajusta es: NT concéntricos de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ de diámetro medio $d_m=9$ nm y espesor de pared $e=1.6$ nm



3. Caracterización de NT: Comparación de Ajustes Debye vs Rietveld-M

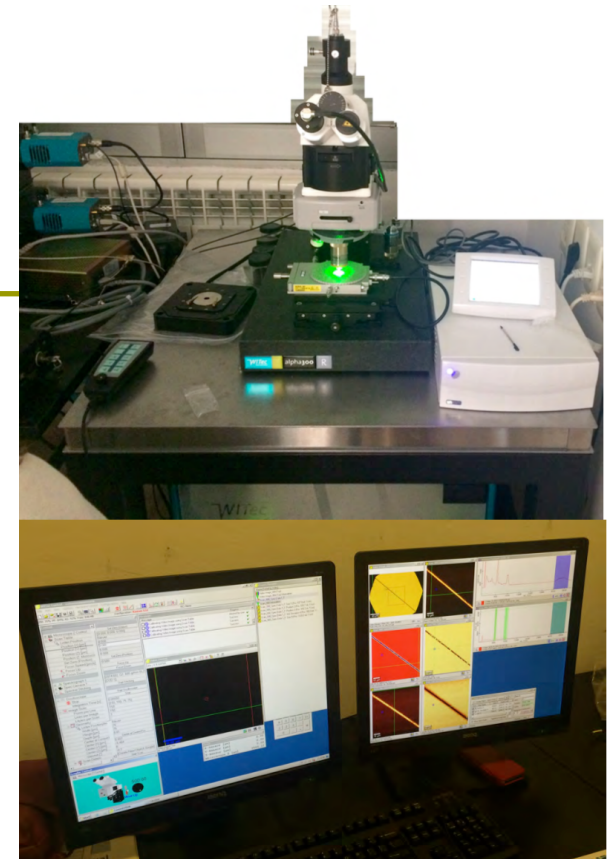


Se observó convergencia de los métodos para el caso de $d_m=2\text{nm}$ empleando $100\text{\AA}$ de vacío.

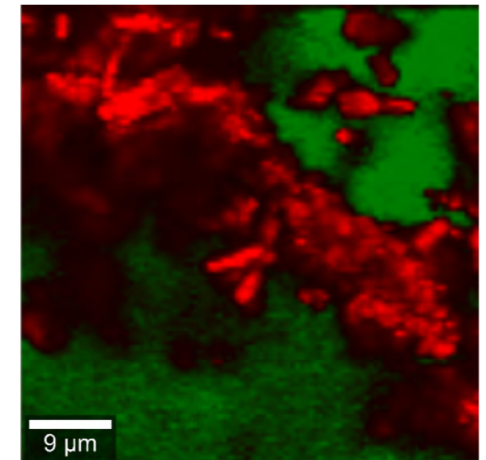
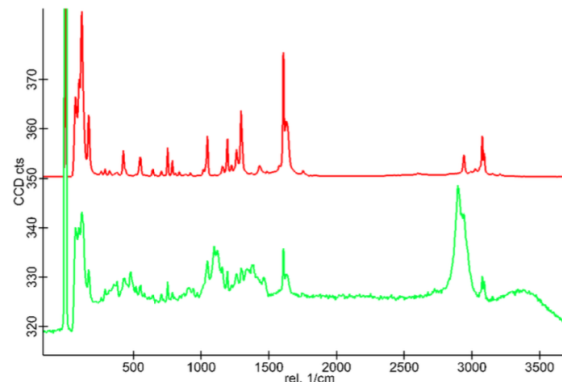
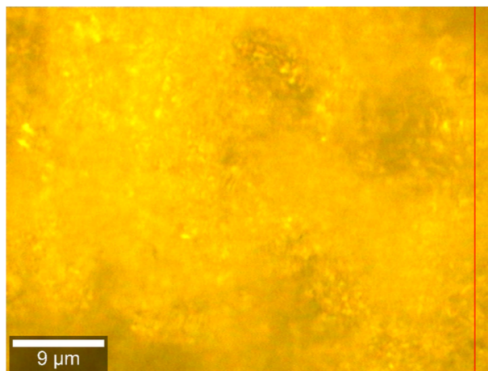


3. Caracterización por Microscopia Raman

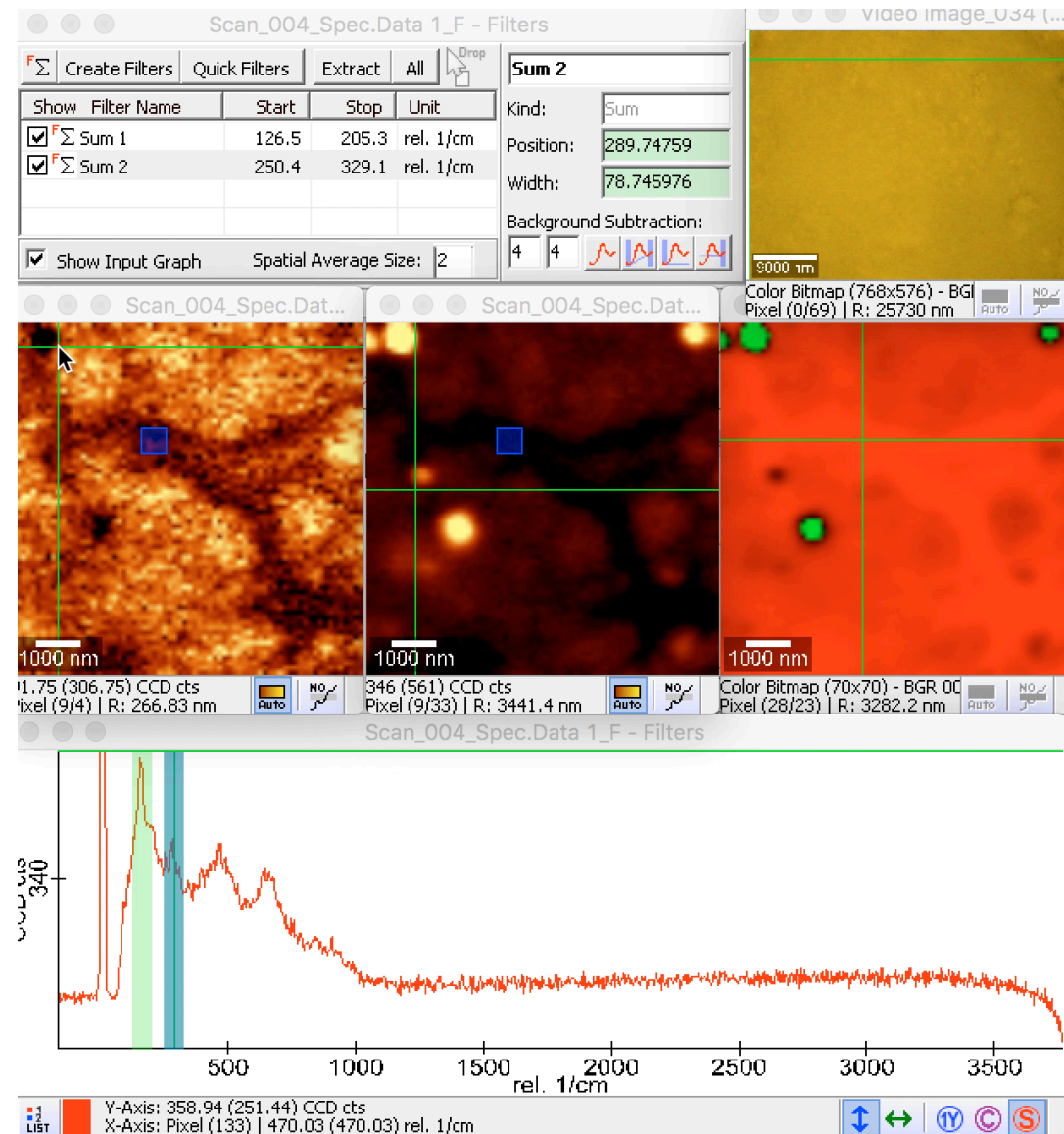
- ❑ Conjuga Microscopia Confocal con Espectroscopia Raman
- ❑ Un espectro Raman por cada pixel de la imagen
- ❑ Información 3D



Formulaciones Farmacéuticas:

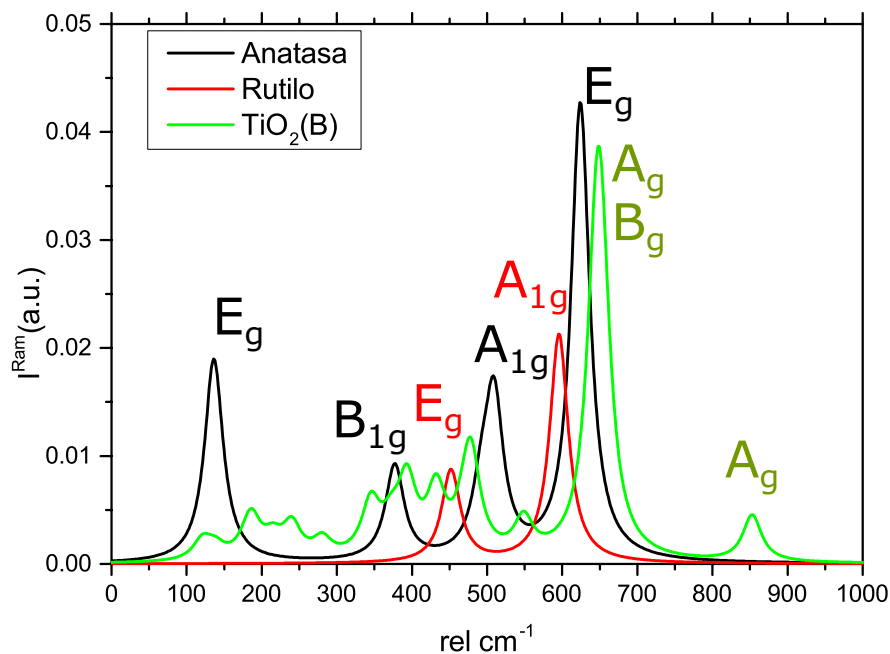


3. Caracterización de NT: Microscopia Raman



3. Modelado: Espectros Raman de polimorfos de TiO_2

Espectros Raman Calculados

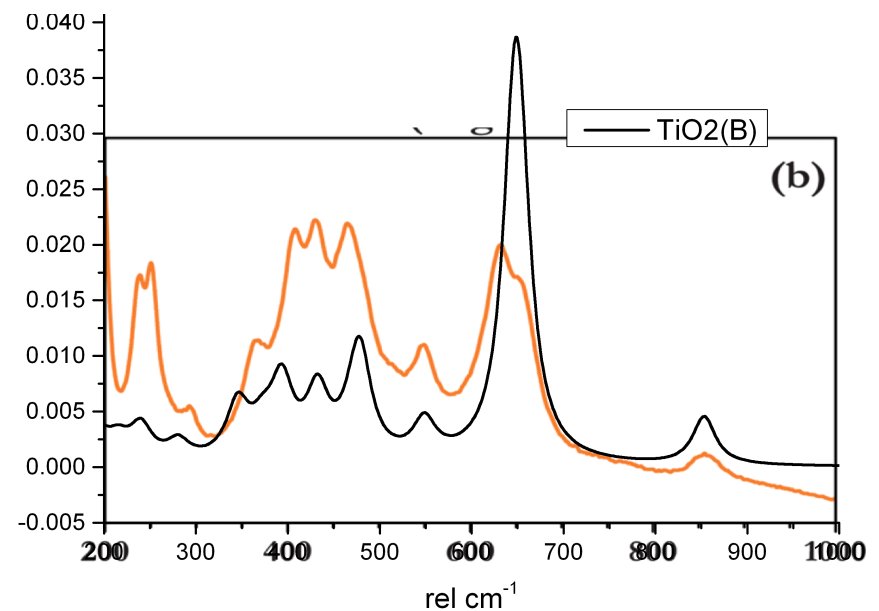


Cálculos DFT: Código VASP

$E_{\text{cut}}=400$ eV

Ondas Planas

DFPT fonones

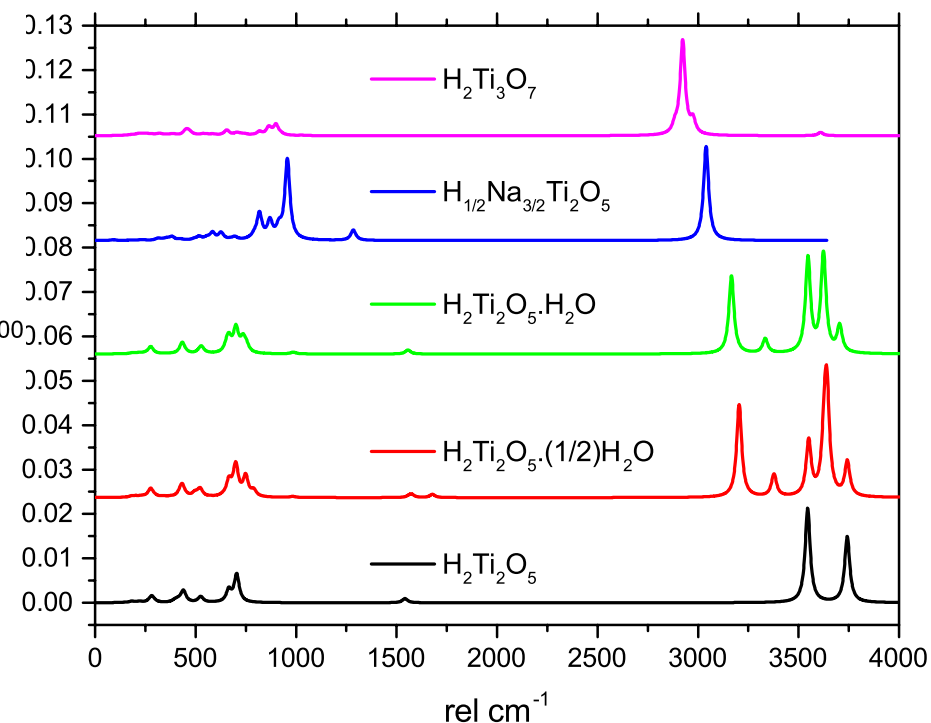
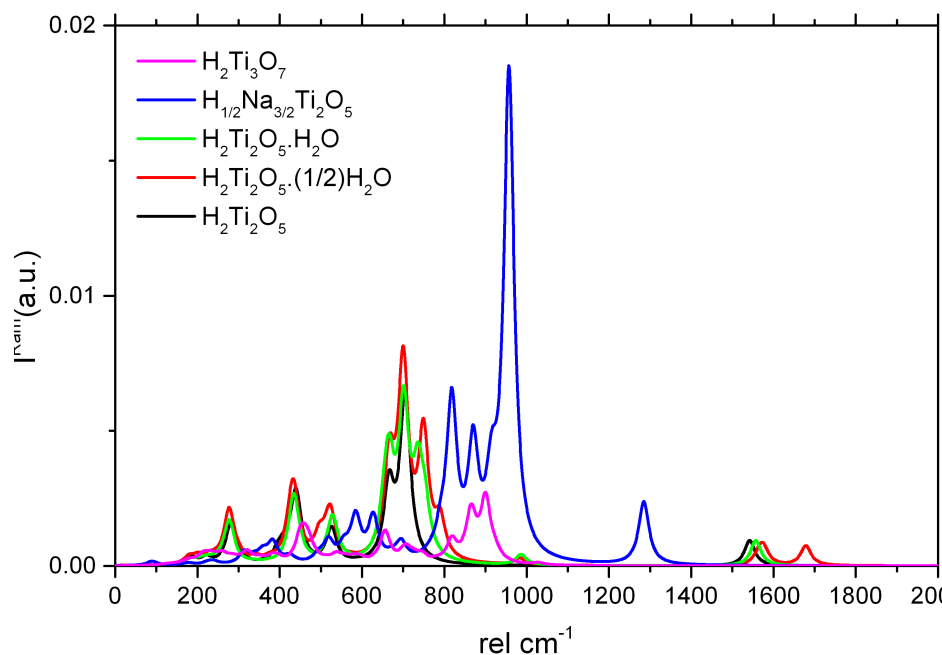


Espectros Raman Calculados y Experimental:

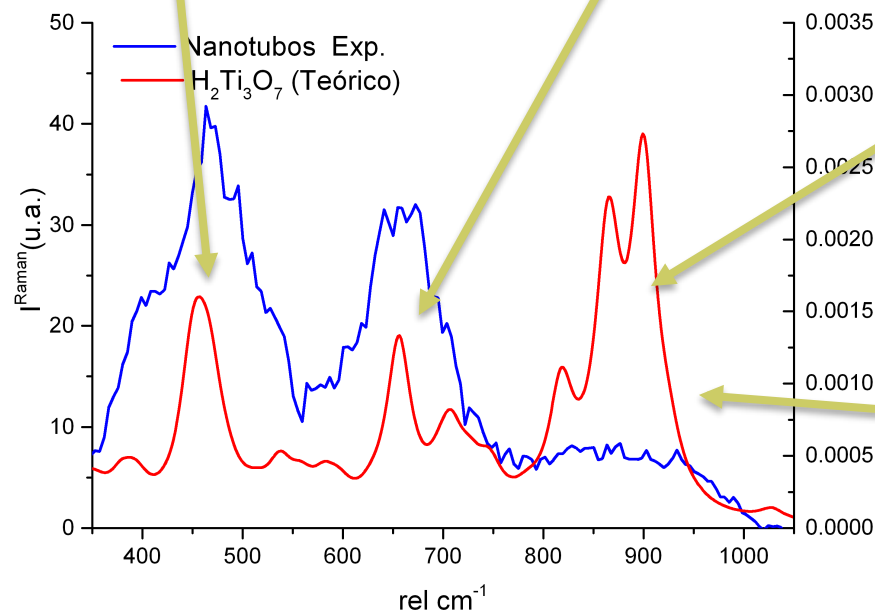
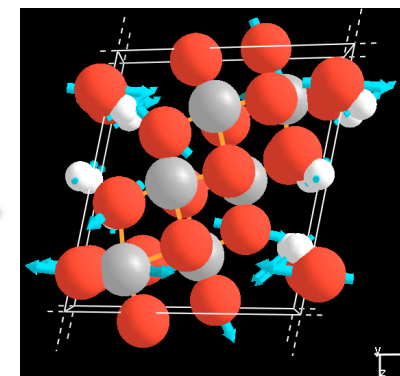
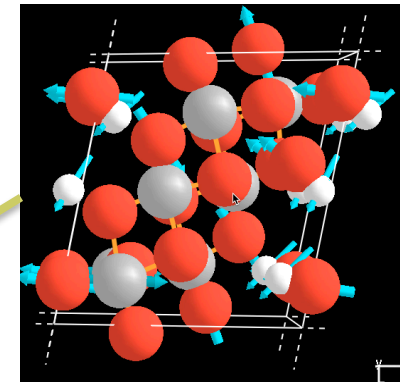
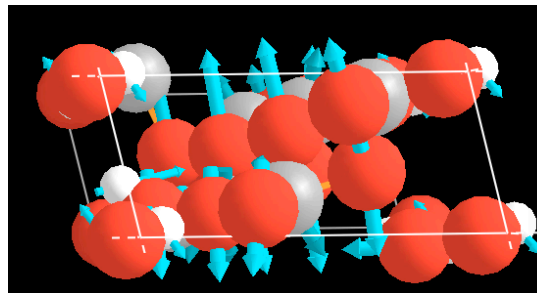
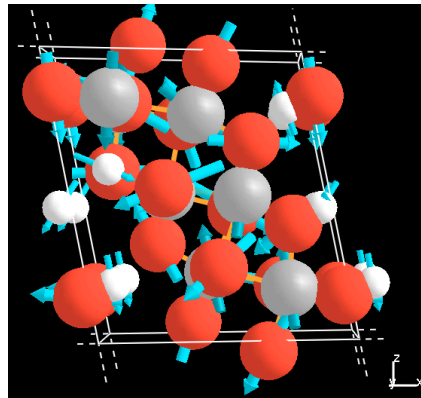
Dylla et al, J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 2015 2019

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

Titanatos de Hidrógeno y de Sodio



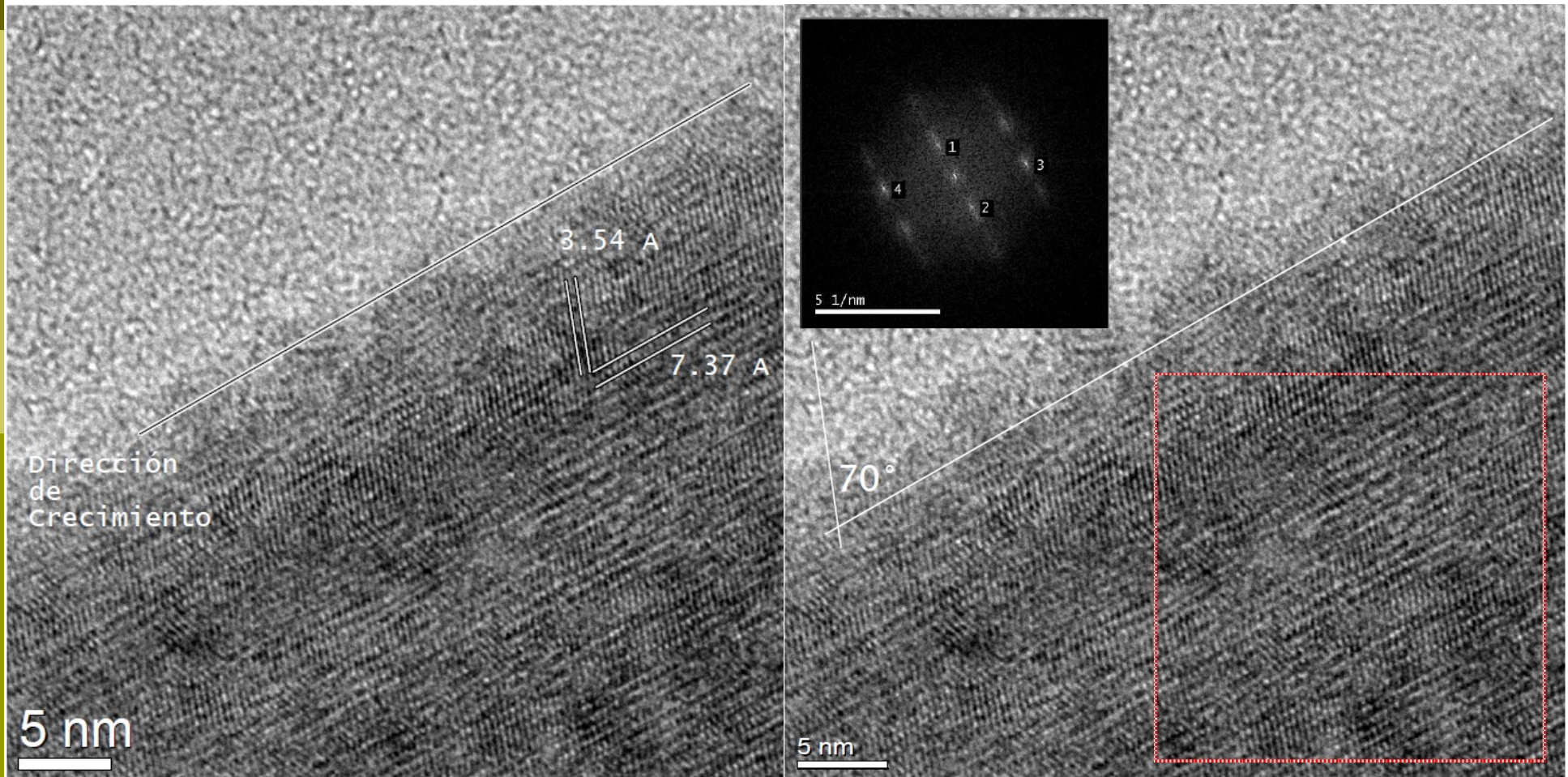
3. Modelado: Espectros Raman de Titanatos de H y Na (Teóricos)



3. Conclusión de la sección:

- ▣ NT de $\text{H}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$: Raman y XRD
- ▣ Espesor de 2 a 3 nm
- ▣ Diámetro medio de 9 nm
- ▣ Largo de 15 nm
- ▣ Biblioteca de Espectros Raman de Titanatos de Hidrógeno y Sodio.

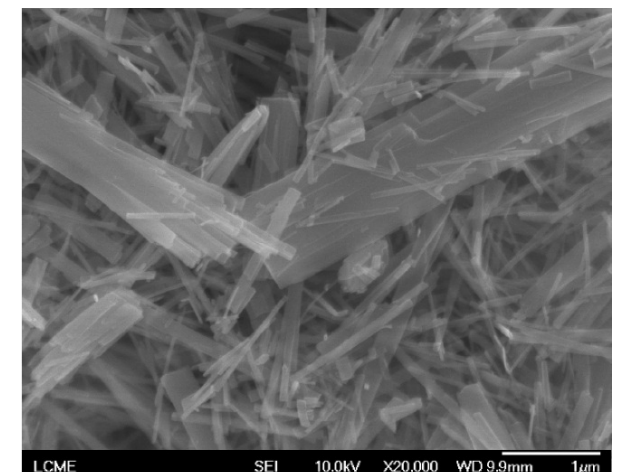
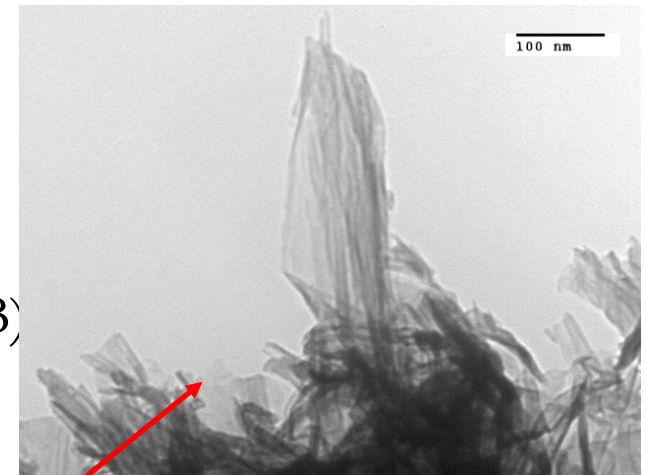
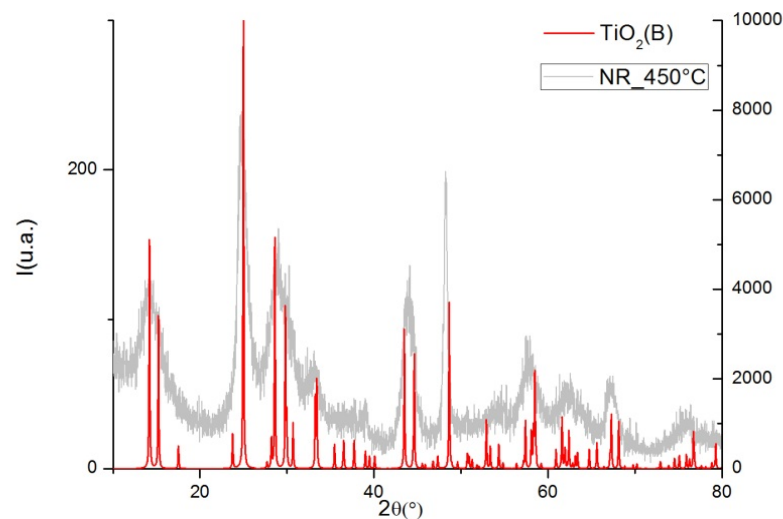
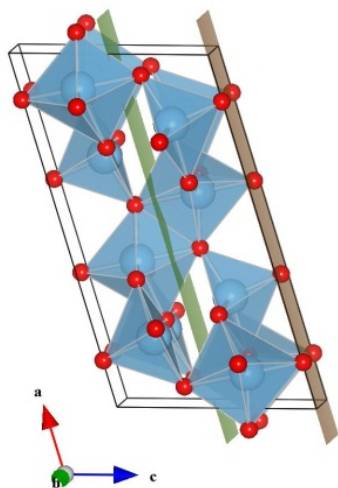
4. Caracterización de Nanohojas de TiO_2 : HR-TEM



4. Modelado de Nanoestructuras

Énfasis en el polimorfo $\text{TiO}_2(\text{B})$

- En el proceso de calentamiento para el sinterizado:
- Se fragmentan los NT
- Aparecen Nanohojas
- XRD de las nanohojas muestra similitudes con $\text{TiO}_2(\text{B})$

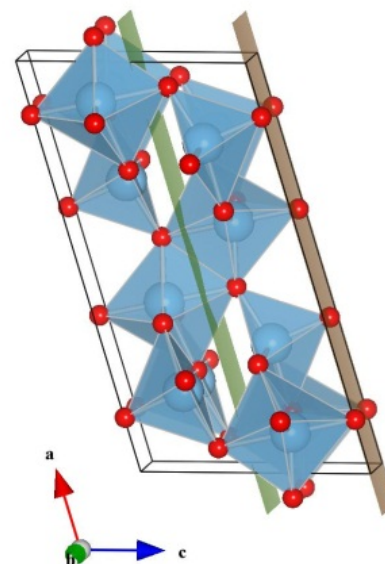


La conversión a anatasa en el caso de NTs se ve acompañada de la pérdida de morfología (y por lo tanto área específica y porosidad).

Estructura laminar

4. Polimorfo $\text{TiO}_2(\text{B})$

		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Anatasa	Teórico	3.818	3.818	9.617	-
	Exp [1]	3.784	3.784	9.515	
Rutilo	Teórico	4.594	4.594	2.959	-
	Exp [1]	4.593	4.593	2.959	-
$\text{TiO}_2(\text{B})$	Teórico	12.302	3.763	6.632	106.97
	Exp [2][3]	12.179	3.741	6.525	107.10



Modelos considerados

- Modelos bidimensionales (estabilidad, reactividad)
- Modelos unidimensionales (nanotubos e hilos atómicos)
- Clúster

[1] Chen X. et al *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2891-2959.

[2] Feist T. P. et al *Journal of Solid State Chemistry* **1992**, 101, 275-295

[3] Procházka J. et al *Chem Mater* **2009**, 21, 1457–1464

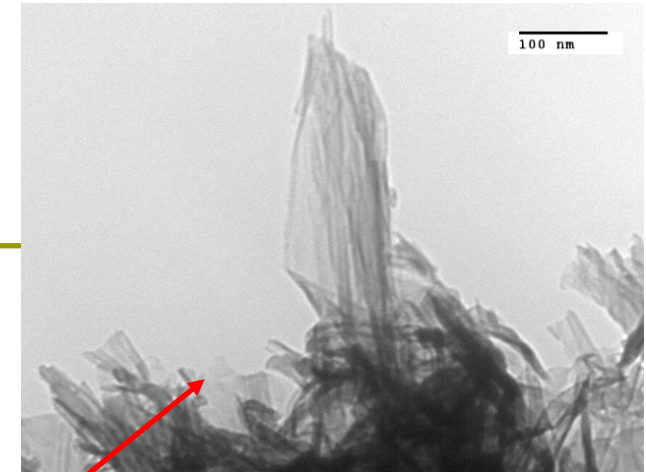
Energías de GAP

	GGA(eV)	mBJ (eV)	Exp. (eV)
R	2.1	2.7	3.0[1]
A	2.3	3.0	3.2 [1]
TB	3.1	3.4	3.22[3][2]

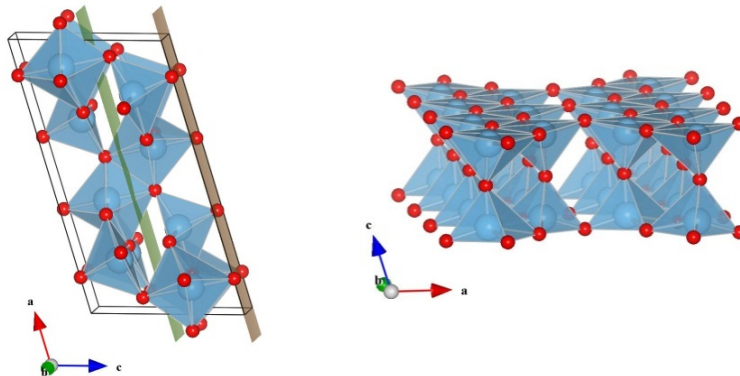
4. Modelos de Superficies

Estudio de Estabilidad de Superficies Ultrafinas

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



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



TB(001)

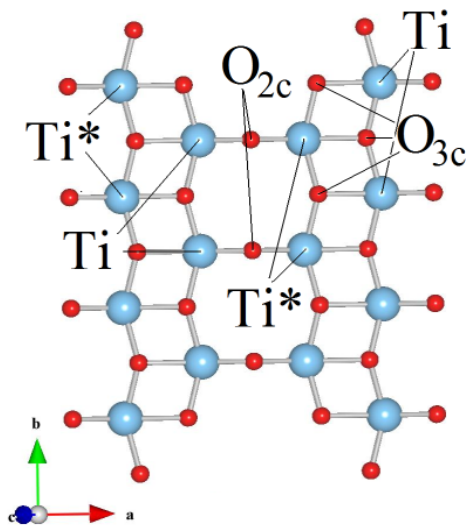
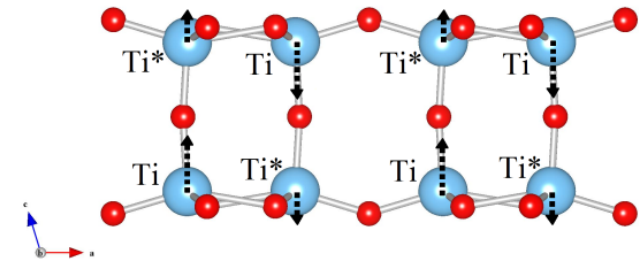
Slabs	# átomos Ti	# capas TiO ₂	SE (J/m ²)
A(101)	8	2	0.40
A(100)	12	2	0.64
A(001)	5	4	0.90
R(110)	6	3	0.77
R(101)	6	3	1.14
R(100)	27	3	0.77
TB(001)	24	2	0.33
TB(100)	8	4	0.69

Energía de superficie (SE) para los slabs simulados.

Los modelos resaltados (A(101) y TB(001)) son los que muestran menor energía de superficie.

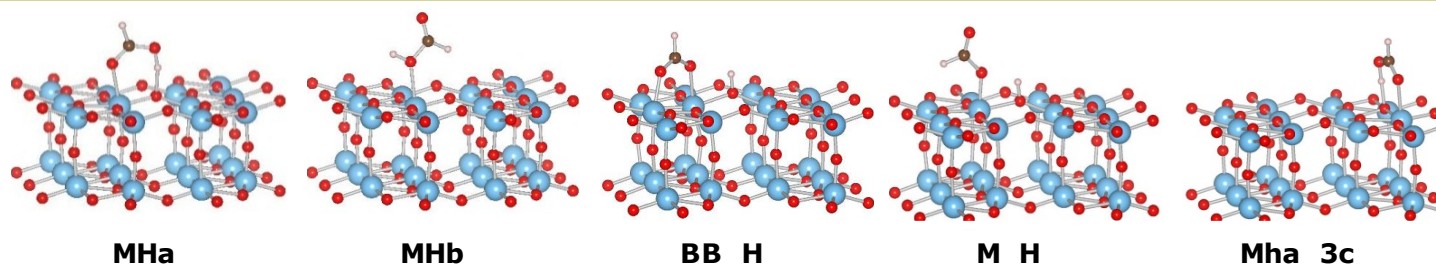
4. Nanohojas ultrafinas de TB(001)

- Reordenamiento tal que se alcanza una configuración muy simétrica
- Coordinación del tipo pirámide de base cuadrada
- Similitudes con «penta-coordinated-nanosheet» derivada de A(101)
- Todos los átomos superficiales se encuentran insaturados permitiendo la unión con especies donoras de electrones



- Se estudia la reactividad ante: HCOOH
- Anclaje e interacción con N719
- Se emplea como bloque constructor de nanotubos.

4. Nanohojas TB(001): Reactividad



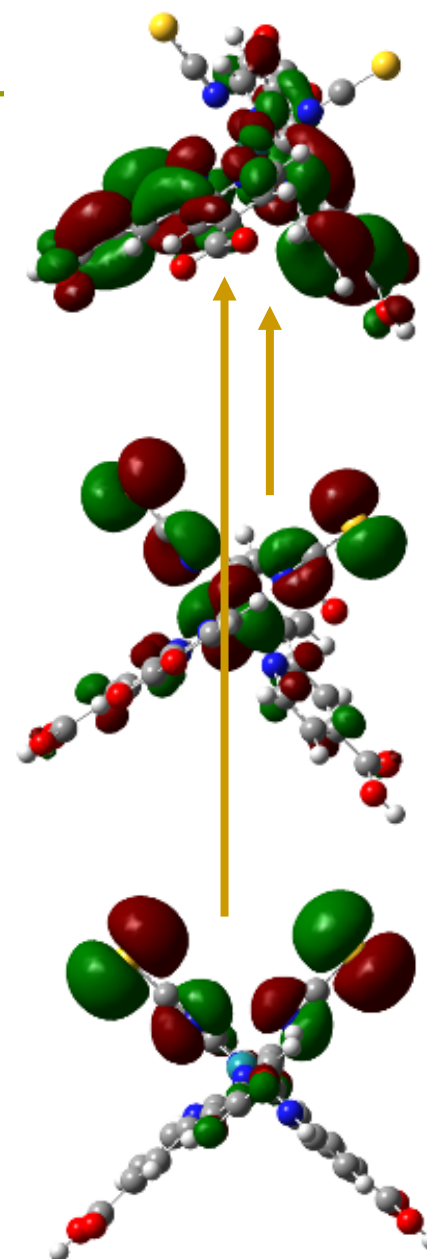
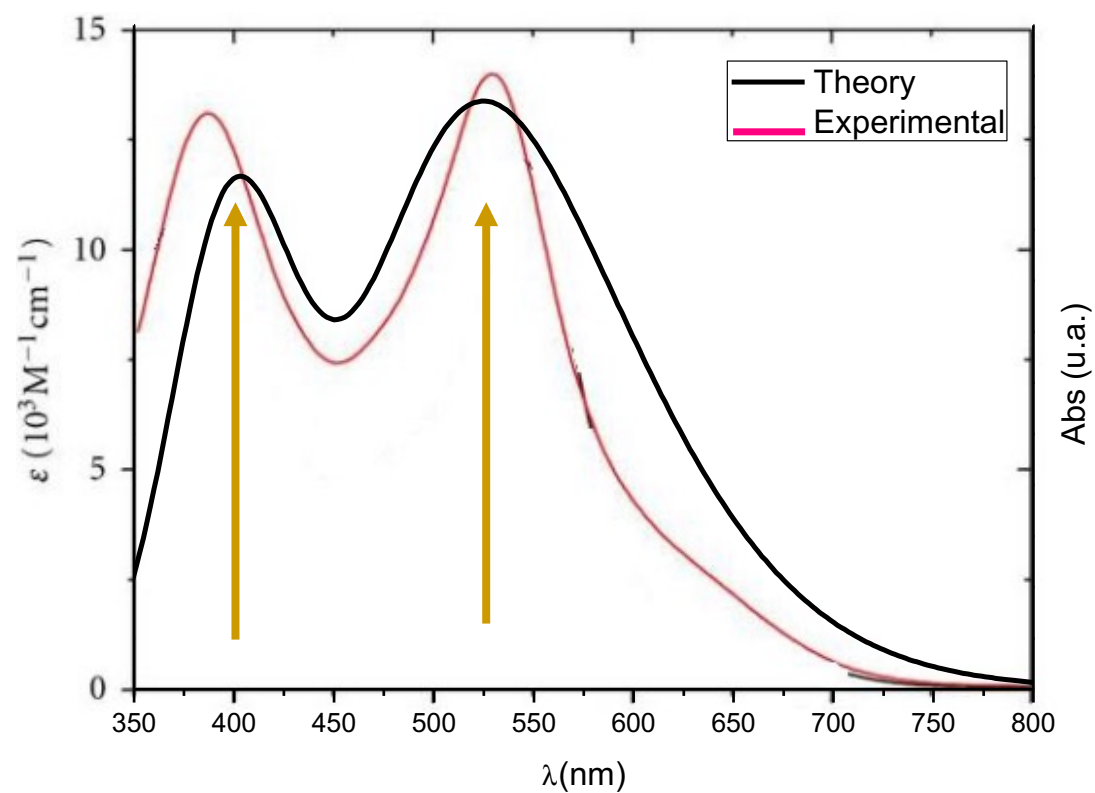
Energías de adsorción, distancias de enlace y ángulos de enlace para las diferentes configuraciones de adsorción sobre TB(001).

Config.	E _{ads} (eV)	C-O1 (Å)	C-O2 (Å)	θ (°)	O1-Ti(5c) (Å)	O2-Ti(5c) (Å)	H-O(2c) (Å)
MHa	0.51	1.31	1.24	125.3	---	2.35	1.57
MHb	0.09	1.37	1.21	124.0	2.64	---	2.65*
MHa_3c	0.35	1.32	1.24	125.2	---	2.35	1.63
M_H_2	-0.28	1.33	1.22	124.8	2.00	---	0.99
BB_H_1	0.38	1.27	1.27	127.2	2.17	2.14	0.98

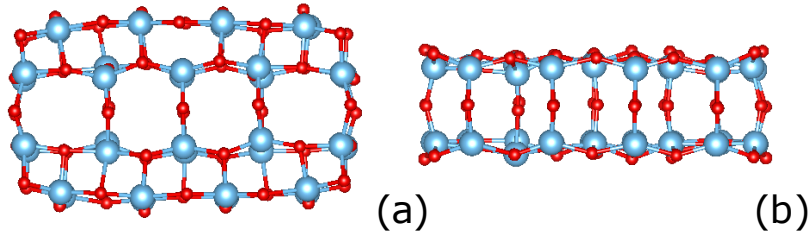
$$E_{form} = -(E_T - E_{ni})$$

Energías de Adsorción muy similares a las obtenidas para HCOOH sobre anatasa.
Buenas perspectivas de uso de superficies de TiO₂(B) para sensibilización con colorantes

4. Prop. Ópticas N719



4. Interacción TiO_2 -N719



Clúster de $\text{Ti}_{36}\text{O}_{64}$ optimizado basado en la superficie TB(001)
(proyección superior (a) y lateral (b))

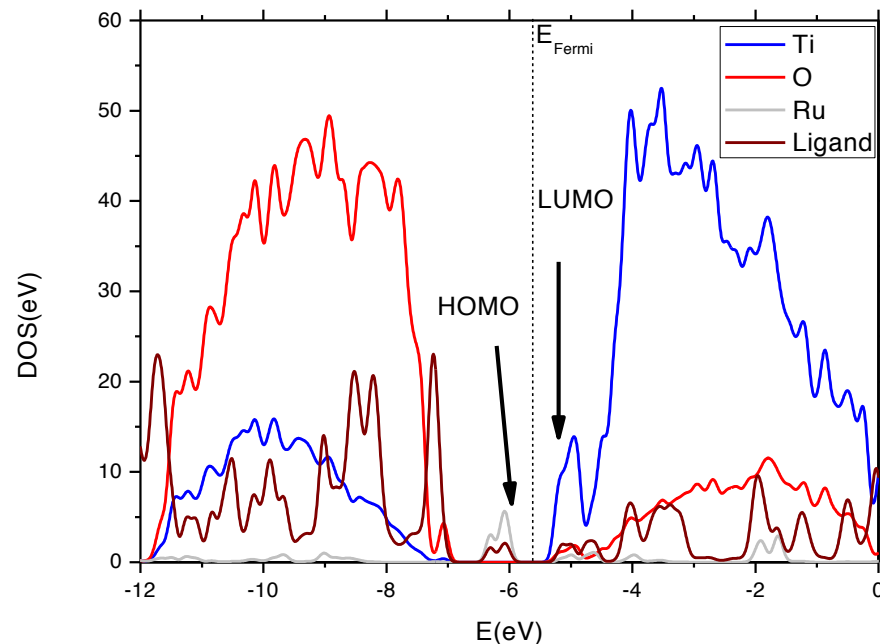
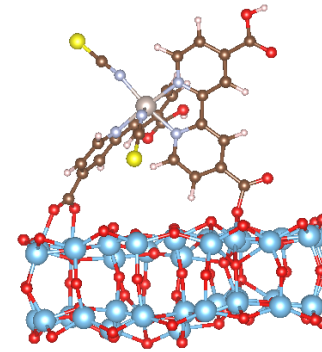
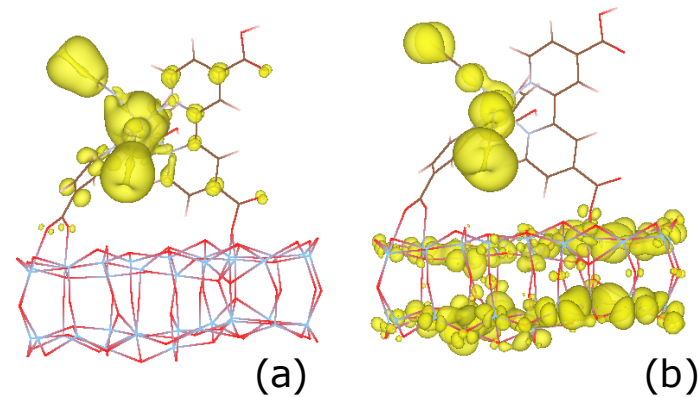


Diagrama de densidad de estados local (LDOS) proyectado sobre Ti, O, Ru y ligando N719.
Nota: el nivel de Fermi se encuentra en $E = -5.62$ eV.

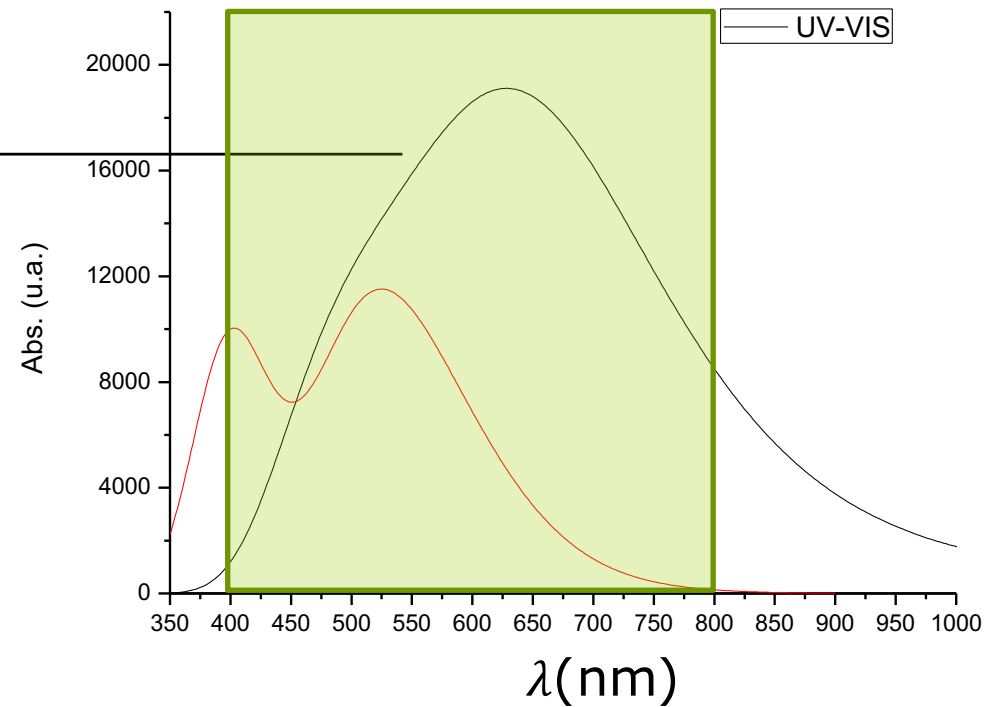
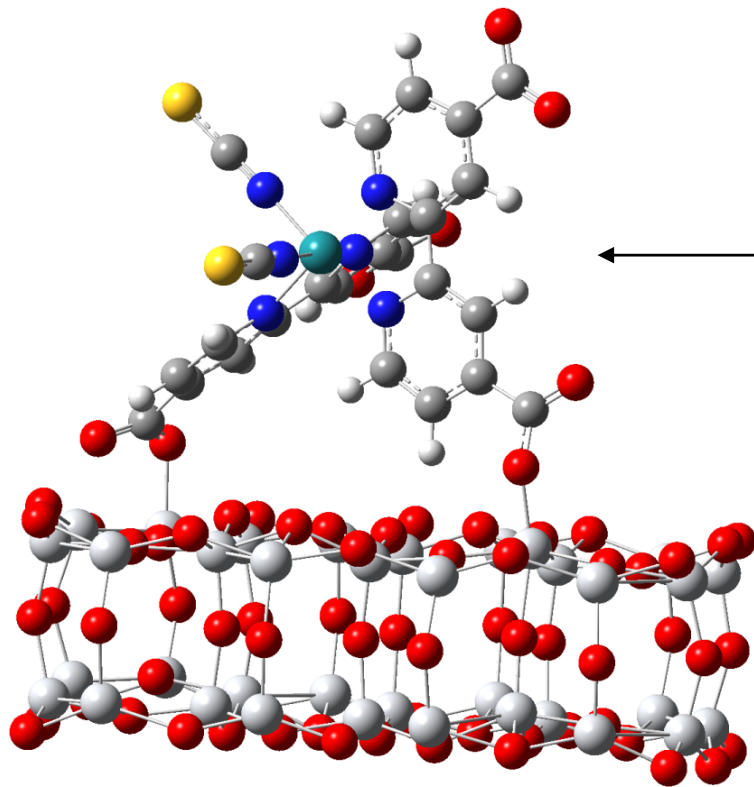


Estructura final optimizada N719- $\text{Ti}_{36}\text{O}_{64}$



Densidad de estados local proyectada para HOMO (a) y LUMO (b)

4. Propiedades Ópticas $\text{TiO}_2(\text{B})$ -N719



VASP:
Encut= 400 eV
xc-pot: GGA-PBE

4. Conclusiones de la Sección

- ❑ Energías de Formación para TB(001) similar a A(101)
- ❑ Energías de Adsorción de HCOOH similares para ambas superficies.
- ❑ Distancias Ti...Ti $\sim 10 \text{ \AA}$, ideal para el anclaje de moléculas tipo N3 y N719.
- ❑ Propiedades ópticas interesantes para aplicaciones en DSSC (alineamiento de niveles).

L. Fernández-Werner, R. Faccio*, A. Juan, H. Pardo, B. Montenegro, A. W. Mombrú
“Ultrathin (0 0 1) and (1 0 0) TiO₂(B) sheets: Surface reactivity and structural properties”.
Applied Surface Science 290 (2014) 180–187

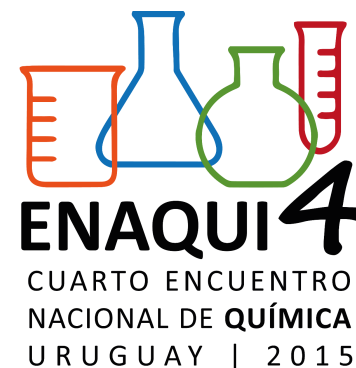
5. Conclusiones Generales

- ❑ Importancia de la complementariedad de Técnicas de Caracterización Estructural.
- ❑ Interacción Teórico-Experimental para generar modelos estructurales.
- ❑ Entender y predecir resultados experimentales.

Agradecimientos

□ Centro-NanoMat:

- Dr. Álvaro W. Mombrú
- Dra. Luciana Fernández-Werner
- Dra. Helena Pardo
- Qco. Mariano Romero
- Ing. Santiago Vázquez
- Lic. Sebastián Píriz
- Lic. Benjamín Montenegro
- Bach. Fernando Pignanelli
- Bach. Dominique Mombrú

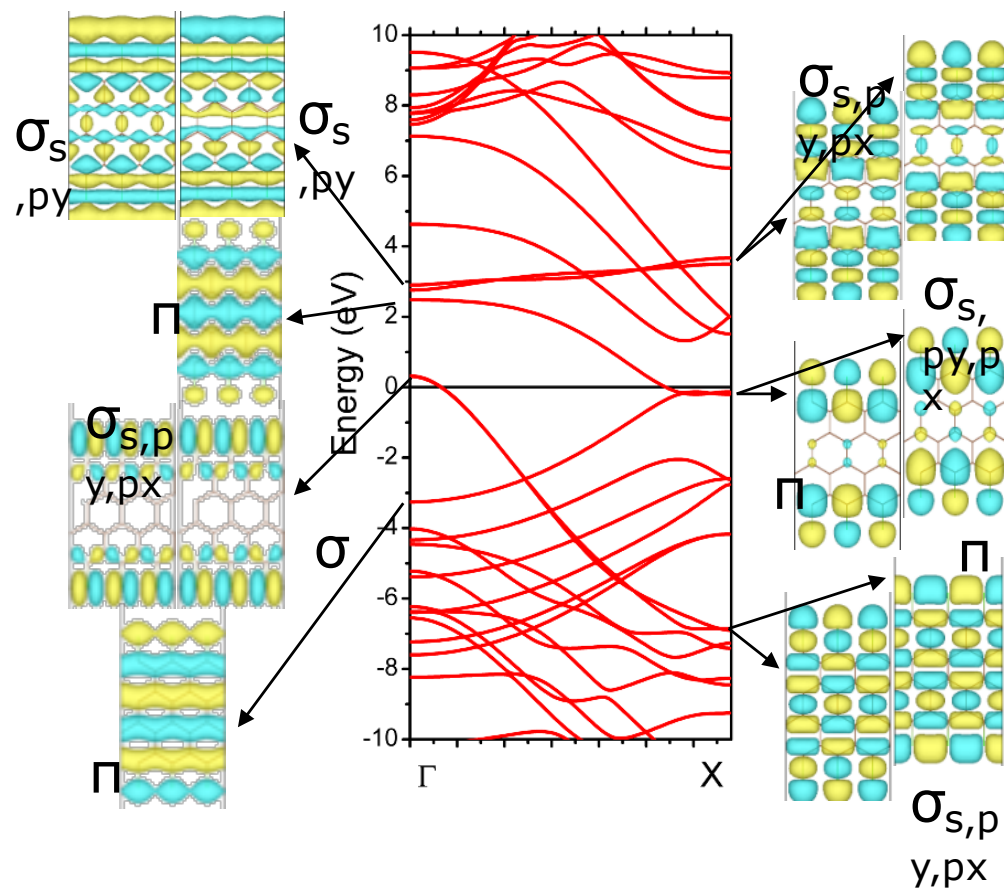


□ Colaboradores:

- Dr. André A. Pasa (UFSC)
- Dr. Ignacio López-Corral (UNS)
- Dr. Alfredo Juan (UNS)



Muchas Gracias!



Algunas diferencias.....

Ion-E Hydr

Kunimi

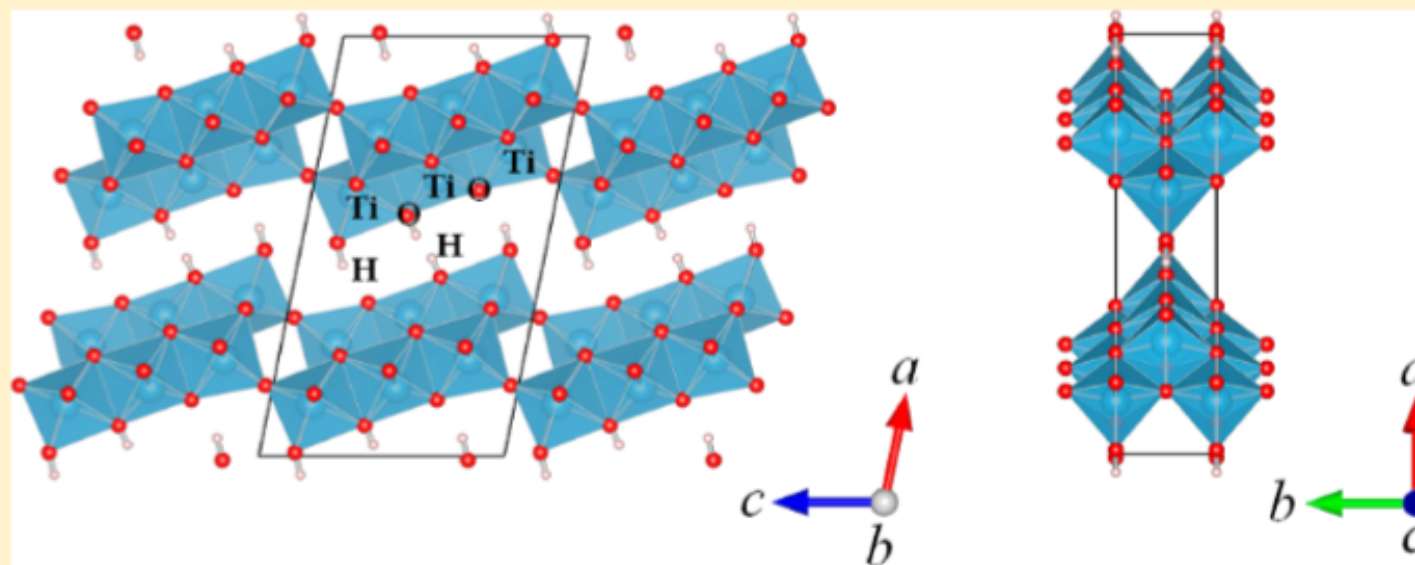
[†]National

 Sup

ABST

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$
solution
group
3.7533(
structu
2.60%
Rietvel
(Ti_3O_7
parent

determined by this study for the first time. The hydrogen site in the layer space was refined with a strict H1–O3 distance of 0.80(2) Å and H2–O4 distance of 0.86(2) Å in $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, respectively. The structural stability of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ was confirmed by bond valence sums. From these results, protons were suggested as the ordered occupation in the crystal structure.

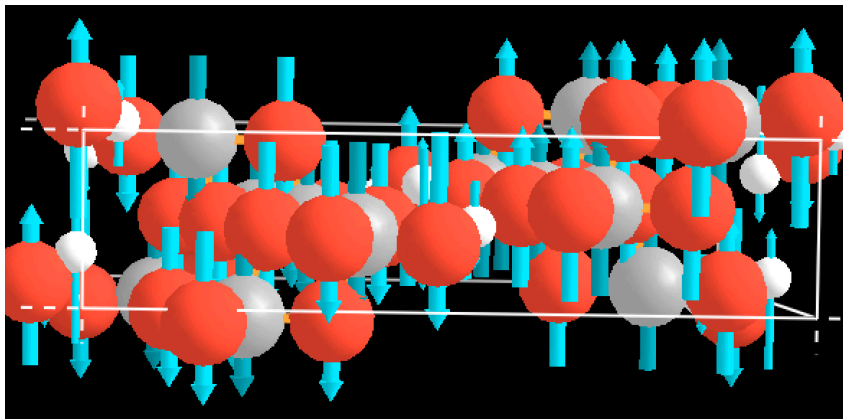


Crystal structure of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Fonones con Frecuencias Imaginarias

Tres fonones de frecuencias imaginaria

- 2 Bending de OH
- 1 dislocación de planos TiO



Cálculos DFPT: Código VASP

Ecut=400 eV

Ondas Planas

xc-pot GGA-PBE

