

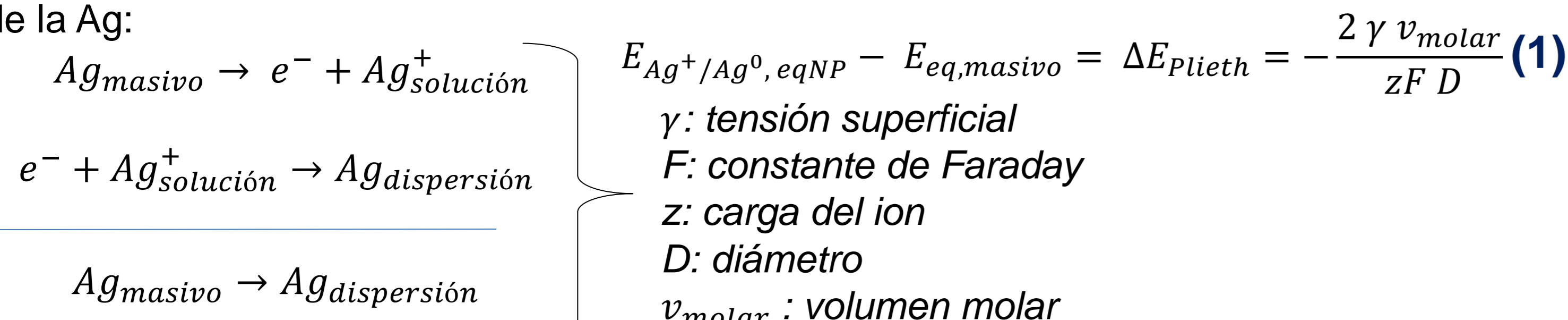
## Introducción

La estabilidad de nanopartículas (NPs) en ambientes en los que pueden oxidarse a través de procesos electroquímicos ha sido modelada introduciendo el exceso de potencial químico, considerando la curvatura de las partículas mediante la ecuación de Gibbs-Thomson y utilizando la energía libre superficial de los materiales masivos. Esto conduce a potenciales de electrodo (reversibles) menores a medida que disminuye el diámetro, para el caso de partículas esféricas [1]. Por lo que se desarrollaría una maduración electroquímica de Ostwald: las partículas de mayor tamaño crecerán a expensas de las más pequeñas [2]. Este proceso fue modelado por Schröder y sus Colaboradores mediante la teoría de potenciales mixtos y el desarrollo lineal de la ecuación de

Butler-Volmer (B-V) para sobrepotenciales bajos [3]. En este trabajo presentamos un planteo formal utilizando la teoría de potenciales mixtos, los sumandos exponenciales en la ecuación de (B-V) y considerando conjuntos de partículas con diferentes distribuciones de tamaño. Demostramos que el potencial mixto de una dispersión de NPs soportadas, en contacto con sus iones metálicos, dependerá tanto de la mediana de los diámetros, como de otro parámetro que de cuentas de su dispersión. Por otra parte, se discute también la validez de la linealización de la ecuación de B-V.

## Situación problemática

En 1982 Plieth propuso una expresión para el potencial de equilibrio de las NPs en función del diámetro considerando la curvatura de la interfase [1]. Para obtener dicha ecuación dividió el proceso  $\text{Metal}_{\text{masivo}} \rightarrow \text{Metal}_{\text{disperso}}$  en dos hemirreacciones, una que contiene al metal masivo y otra que contiene al metal disperso. Para el caso particular de la Ag:



Cuando se tienen NPs como en la Fig.1, las grandes crecen a expensas de las pequeñas (maduración electroquímica de Ostwald) [2]. La fuerza impulsora para este proceso es el gradiente de potencial generado por la diferencia entre los potenciales de equilibrio,  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0, \text{eqNP}}$ , de cada partícula.

Las reacciones químicas que constituyen la maduración de Ostwald son:

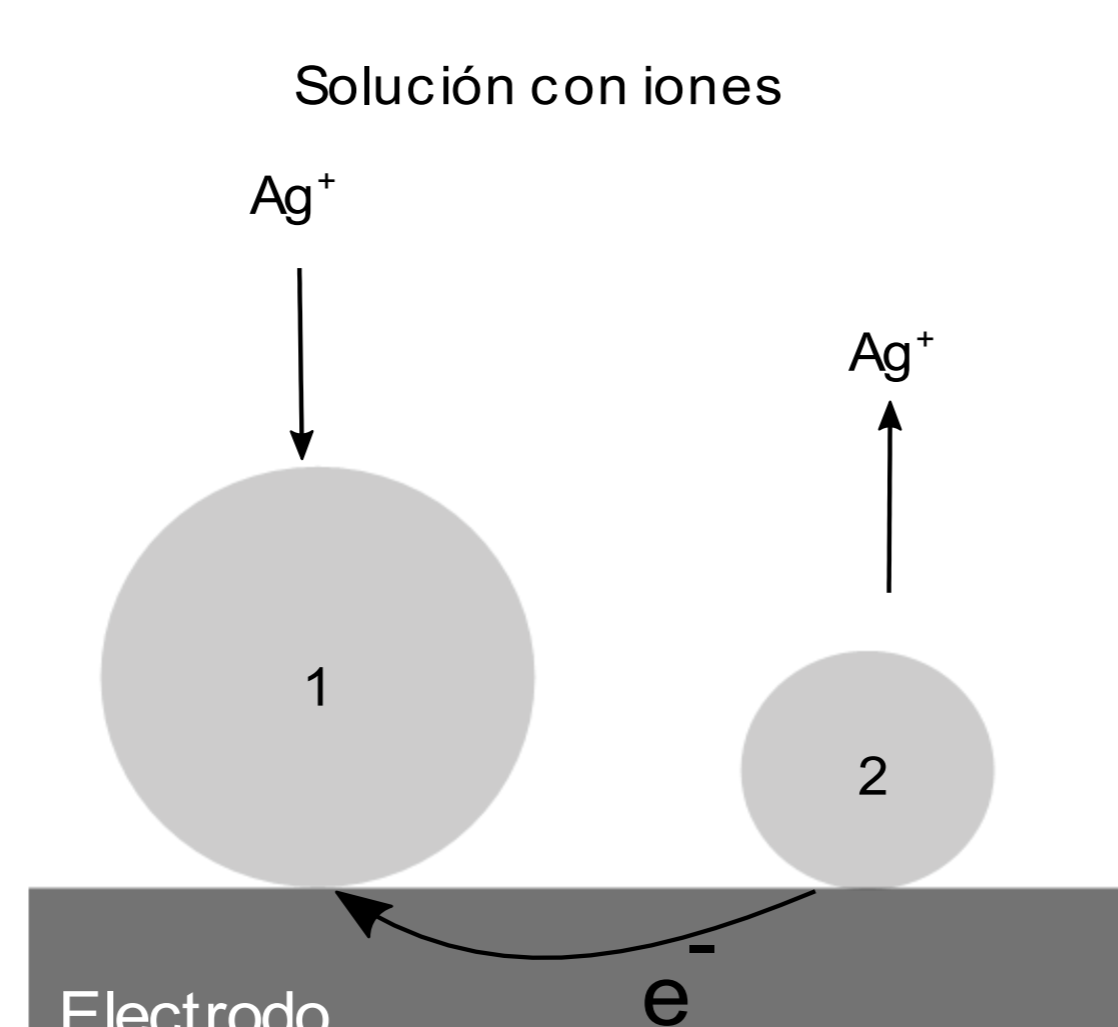
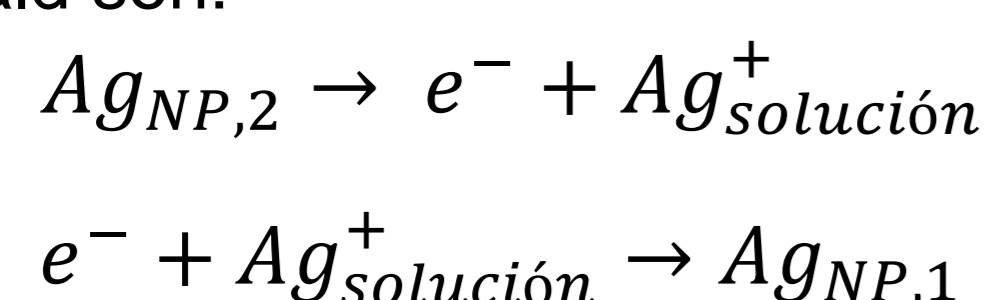


Figura 1. Esquema de dos NPs soportadas, en contacto con sus iones constituyentes. Sobre la NP 1 se deposita Ag, mientras que la NP 2 se oxida.

Schröder a partir de sistemas similares al presentado en la Fig. 1, modeló este proceso con estudios de potencial a circuito abierto (OCP), utilizando la teoría de los potenciales mixtos y la linealización para la Ec. de B-V [3].

## Modelo teórico

El tratamiento de la maduración electroquímica de Ostwald, considerando la presencia de un gran número de partículas con tamaños diferentes, requiere algunas consideraciones teóricas:

- ❖ los procesos de maduración electroquímica de Ostwald conducen al desarrollo de un potencial mixto ( $E_{\text{mixto}}$ ).
- ❖ las diferencias entre los potenciales electroquímicos de la Ag en las NPs son las fuerzas impulsoras para la maduración electroquímica de Ostwald.
- ❖ los procesos de transferencia de carga representan el paso determinante de la velocidad de reacción de electrodo.
- ❖ la densidad de corriente de intercambio no depende del tamaño de las NPs.

Si en lugar de dos partículas, como en la Fig.1, se tiene una distribución de tamaños, el OCP corresponde a un potencial mixto al que contribuyen todos los procesos de oxidación y reducción: la sumatoria de las corrientes de oxidación y reducción es cero:

$$i_{\text{oxidación, total}} + i_{\text{reducción, total}} = 0$$

$$i_{\text{oxidación, total}} = \sum_{k=1}^M i_{k, \text{oxidación}} \quad (2) \quad i_{\text{reducción, total}} = \sum_{k=1}^M i_{k, \text{reducción}} \quad (3)$$

Cuando se combina la Ec.1 con la ecuación de B-V para cada NP y se las introduce en la condición de corriente nula, puede obtenerse una expresión para el  $E_{\text{mixto}}$ :

$$E_{\text{mixto}} = E_{\text{masivo}} - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{\sum_{k=1}^M A_k e^{-\frac{\alpha F}{RT} \Delta E_k, \text{Plieth}}}{\sum_{k=1}^M A_k e^{\frac{(1-\alpha)F}{RT} \Delta E_k, \text{Plieth}}} \right) \quad (4)$$

Para evitar la suma sobre todas las partículas, es útil introducir una función de densidad de la probabilidad (fdp) continua. De manera que la Ec. 4 se transforma en:

$$E_{\text{mixto}} = E_{\text{masivo}} - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{\int_{D_{\text{mínimo}}}^{\infty} f_{\text{área}}(D) e^{-\frac{\alpha F}{RT} \Delta E_k, \text{Plieth}} dD}{\int_{D_{\text{mínimo}}}^{\infty} f_{\text{área}}(D) e^{\frac{(1-\alpha)F}{RT} \Delta E_k, \text{Plieth}} dD} \right) \quad (5)$$

Cuando los sobrepotenciales son pequeños las Ecs. 4 y 5 se reducen a las Ecs. 6 y 7, respectivamente:

$$E_{\text{mixto}} = E_{\text{masivo}} + \frac{1}{A_{\text{total}}} \sum_{k=1}^M A_k \Delta E_k, \text{Plieth} \quad (6) \quad E_{\text{mixto}} = E_{\text{masivo}} - \frac{4\gamma v_{\text{molar}}}{F} \frac{e^{-\sigma^2}}{\langle D_N \rangle} \quad (7)$$

Nótese que en la Ec. 7 se empleó una fdp log-normal, donde  $\langle D_N \rangle$  es el diámetro medio pesado en número,  $\sigma$  la desviación estándar y  $A_k$  es el área de  $N_k$  partículas con diámetros  $D_k$ . En las Ecs. 4-7 el primer sumando es el único que depende de la actividad de los iones  $\text{Ag}^+$ . Entonces, se espera que  $E_{\text{mixto}}$  tenga un comportamiento nernstiano. El segundo sumando sólo depende de la distribución de tamaños y puede interpretarse como una corrección al considerar los  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0, \text{NPs}}$  de todas las NPs.

## Resultados y discusiones

La Ec. 7 muestra que el  $E_{\text{mixto}}$  depende, además de la media del diámetro, de un estadístico que mide cuán amplia es la distribución de tamaños.

Para evaluar la influencia del tamaño y la dispersión en el  $E_{\text{mixto}}$ , se han realizado simulaciones para diferentes distribuciones en Python 3.8.3 (véase Fig.2). Éstas revelaron que la situación ideal para el cumplimiento de la aproximación lineal para la Ec B-V, requiere NPs grandes (decenas de nanómetros) con distribuciones relativamente estrechas. Cuando las NPs son pequeñas, debe utilizarse la ecuación de B-V con ambos sumandos exponenciales y resulta muy relevante el ancho de la distribución.

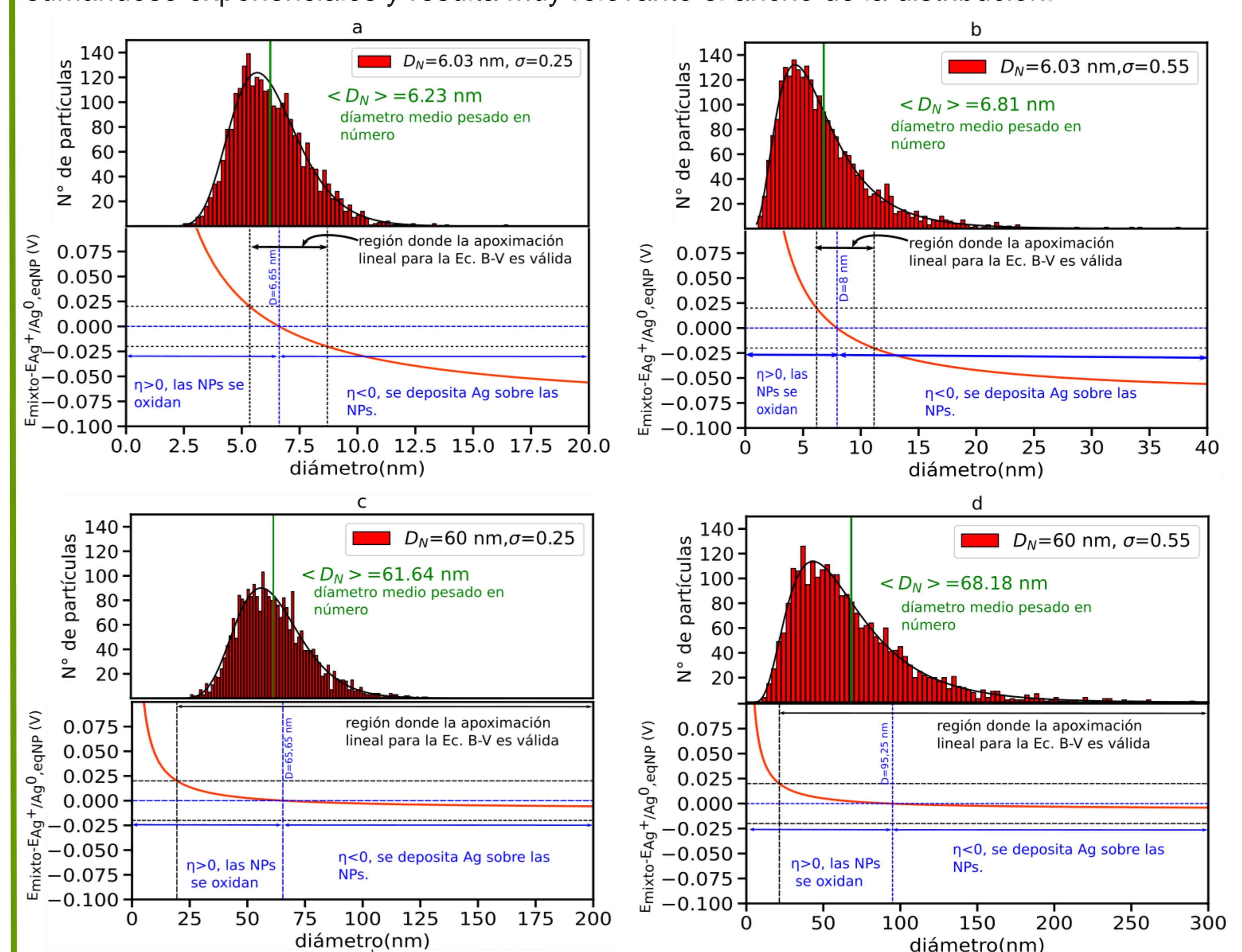


Figura 2. Simulaciones de diferentes distribuciones de partículas log-normal generadas a partir de las medianas pesadas en número ( $D_N$ ) y desviación estándar ( $\sigma$ ). A partir de las mismas se graficó  $\eta$  vs  $D$  ( $\eta = E_{\text{mixto}} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0, \text{eqNP}}$ ), cuyas curvas se encuentran en color naranja. Los valores de  $D_N$  y  $\sigma$  utilizados en las simulaciones corresponden a valores obtenidos experimentalmente para NPs de Ag con un microscopio electrónico de transmisión.

Las curvas en color naranja se obtuvieron a partir de restarle a la Ec.4 la Ec.1, para establecer una relación entre el  $E_{\text{mixto}}$  y el tamaño de las NPs.

La línea vertical azul corresponde al sobrepotencial nulo ( $\eta=0$ ), si se toma como ejemplo la Fig.2 "a" el valor del  $E_{\text{mixto}}$  se corresponde con el de una NP de 6,65 nm. A partir de analizar el comportamiento de la línea azul, se observa que el  $E_{\text{mixto}}$  responde a modificaciones en  $D_N$  y  $\sigma$ . De modo que se deben informar los valores de ambos estadísticos en las distribuciones de tamaño.

Finalmente, la integral ubicada en el numerador del logaritmo de la Ec.5 presenta problemas de convergencia cuando  $D$  tiende a cero. Por métodos numéricos se ha evaluado dicha integral, observándose que los resultados no son sensibles a la elección del límite inferior de integración para diámetros mayores que 0,2 nm.

## Conclusiones

En este trabajo estudiamos formalmente el potencial de dispersiones de nanopartículas de Ag en soluciones que contienen iones  $\text{Ag}^+$  utilizando la teoría de potenciales mixtos. Los efectos de tamaño se interpretaron considerando el exceso de energía libre superficial para partículas esféricas. Además, se supuso que la maduración electroquímica de Ostwald está controlada por procesos de transferencia de carga; por lo que se utilizó la ecuación de Butler-Volmer. Independientemente de si ésta se utiliza con sumandos exponenciales o linealizada, el modelo predice un comportamiento nernstiano para el  $E_{\text{mixto}}$ .

Se muestra, además, que el  $E_{\text{mixto}}$  depende tanto del tamaño medio de las partículas como de un estadístico que dé cuenta de cuán amplia es la distribución de tamaños.

Las simulaciones y cálculos realizados avalan la linealización de la ecuación de Butler-Volmer sólo para nanopartículas grandes y con distribuciones estrechas (Fig.2 "c"). Sin embargo, para nanopartículas pequeñas, independientemente de si se trata de distribuciones estrechas o amplias (Fig. 2 "a" y "b"), no se debe utilizar la aproximación de la ecuación de Butler-Volmer para sobrepotenciales bajos.

## Referencias

- [1] Plieth, W. J.. *J. Phys. Chem.* **86**, 3166–3170 (1982)
- [2] Redmond, P. L., Hallock, A. J. & Brus, L. E. *Nano Lett.* **5**, 131–135 (2005).
- [3] Schröder, A. y col., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 12274–12280.