

Simulación del control de tamaño de nanopartículas de paladio estabilizadas electrostáticamente.

Víctor Alfonso Ortiz Vergara^{a,b}

^aCentro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología, FIME, UANL, Apodaca Nuevo León, México

^bFacultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL, San Nicolás de los Garza Nuevo León, México

Resumen

Debido a la búsqueda de nuevas tecnologías se desarrollaron los nanomateriales dentro de este grupo se encuentran las nanopartículas las cuales son termodinámicamente inestables, es por ello, que es necesario estabilizarlos de alguna manera. En este proyecto se simula una estabilización electrostática para nanopartículas de paladio donde se analiza los resultados obtenidos con datos experimentales de una síntesis de nanopartículas de paladio estabilizadas electrostáticamente.

1. Introducción

En los últimos años la búsqueda de nuevas tecnologías ha forzado el desarrollo de nuevos materiales de los cuales podamos manipular sus propiedades. La mayoría de las propiedades de los materiales dependen de la microestructura, composición química, arreglo cristalino y el tamaño del sólido. Toda esta búsqueda dio como resultado la creación de los nanomateriales.

Específicamente hablando de nanopartículas existe un problema en la estabilidad de las mismas, ya que son termodinámicamente inestables. Es por ello, que en la literatura existen diversos trabajos donde se estudia la estabilización de nanopartículas metálicas por diferentes métodos tales como la electrostática y estérica.

En este trabajo haremos uso del lenguaje R para realizar una simulación de unos datos experimentales de una síntesis de nanopartículas paladio estabilizadas electrostáticamente.

2. Antecedentes

Desde la última década del siglo XX el desarrollo de nanomateriales ha centrado buena parte de la investigación en el área de ciencia de los materiales. La característica fundamental que hace tan interesantes a los materiales de escala nanométrica, es el hecho que las propiedades físicas y químicas de los compuestos pueden ser alteradas significativamente cuando son llevados a esta escala. Así mismo, surge una visión a la hora de diseñar nuevos materiales que se basa en la modificación de sus propiedades a través de la variación de dos nuevos parámetros: el tamaño y morfología de partícula. Los nanomateriales son una nueva clase de materiales que tienen como característica principal que sus dimensiones se encuentran entre 1 y 100 nm [1,2]. La disminución de tamaño provocan un cambio significativo en las propiedades químicas, físicas y mecánicas de los materiales[1].

2.1 Nanopartículas paladio

De entre todas las nanopartículas metálicas las de paladio son muy útiles en celdas de combustible debido a su aplicación como catalizador de la reacción de oxidación del oxígeno en dichas celdas y es la principal aplicación por la cual se realizó la síntesis con la cual se compararán los datos simulados más adelante.

2.2 Estabilización de nanopartículas

Las nanopartículas tienen que ser estabilizadas termodinámicamente debido a que el aumento de la relación área/volumen las vuelve muy inestables termodinámicamente es por ellos que se usan estabilizadores o agentes protectores durante la síntesis de estos nanomateriales [2,3]. Se puede prevenir la agregación de las nanopartículas en disolución mediante el empleo de agentes estabilizantes.

Existe diversos procesos por los cuales las nanopartículas intentan disminuir su energía en superficie la mayoría de ellos consiste en aglomerarse y este proceso se puede llevar a cabo a través de dos mecanismos: el primero se llama sinterización, este es un proceso en el cual las partículas individuales se aglomeran en una sola y (b) maduración de Ostwald donde las nanopartículas que crecen primero, crecen a expensas otras [3]. Existen diferentes métodos para la estabilización de nanopartículas entre los cuales destacan la estabilización electrostática y la estabilización estérica.

2.3 Estabilización electrostática

La estabilización electrostática se forma por la interacción de diferentes especies

aniónicas, algunos ejemplos de estas especies son haluros, carboxilatos o polioxoaniones, normalmente este tipo de especies se disuelven en soluciones acuosas que serán el medio de reacción [4]. El fundamento de la estabilización electrostática es la repulsión electrostática entre las partículas causada por la doble capa eléctrica formada por la capa de stern y la capa difusa que a su vez es formada por iones absorbidos a la superficie de la nanopartícula metálica [5]. Cuando el material se encuentra en escala nanométrica la interacción de las fuerzas de Van der Waals se vuelven muy importantes mientras que la fuerza de gravedad se vuelve despreciable [4,5].

2.4 Teoría de DLVO

La teoría del DLVO puede predecir el comportamiento de nanopartículas coloidales en un medio. Los fenómenos que pueden ocurrir es que las nanopartículas se aglomeren en el medio o que se mantengan dispersas, estos dos fenómenos se ven regidos por dos fuerzas [4]. La primera fuerza es conocida como una fuerza de atracción intermolecular llamada fuerza de Van der Waals. Por otro lado, tenemos la fuerza de repulsión la cuál es de carácter electrostático. El proceso ocurre de la siguiente manera, cuando las partículas están en el medio se le absorben iones a la superficie metálica lo cual crea la llamada doble capa eléctrica formada por la capa de stern y la capa difusiva. Una vez formada la capa a cada una de las partículas, éstas comienzan a moverse dentro de la solución debido al movimiento browniano. Ambas fuerzas de interacción mencionadas hace un momento son insignificantes cuando dos partículas se encuentran lejos, sin embargo, toman mayor magnitud mientras más cerca este una partícula de otra. El espesor de la doble capa eléctrica

es uno de los factores más importantes para determinar si las partículas una vez cerca se aglomeran o se mantienen dispersas. El espesor de la doble capa puede variar en función del pH del medio [6].

3. Simulación

3.1 Datos experimentales

Dentro de los datos experimentales el tamaño de las nanopartículas es dependiente del pH. Se puede observar en la figura 1 que cuando el pH de la solución disminuye, los tamaños de partícula son mayores y el potencial zeta es menor, lo que hace referencia a un menor espesor de la doble capa eléctrica caso contrario ocurre cuando el pH en la solución aumenta.

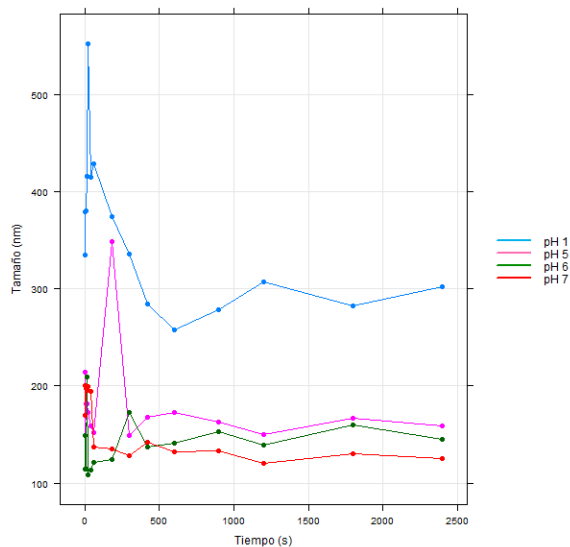


Figura 1. Efecto del pH en el tamaño de partícula en datos experimentales.

3.3 Solución propuesta

Para lograr simular la estabilización electrostática de las nanopartículas, primero se generó una matriz en la cual

se guardaban datos característicos las partículas en solución tales como, las posiciones iniciales de las partículas, el desplazamiento de cada una de ellas a lo largo del tiempo, una variable estado la cual nos indicará si la partícula se encuentra separada (*S*), aglomerada (*A*) o tiene un estado de líder (*L*) del estado líder se hablará más adelante. Una vez generada la matriz con la información de las partículas se implementó una función llamada *Doblecapa* para calcular el espesor de la doble capa relacionándolo de manera directamente proporcional con el valor del pH, esto con el fin de seguir el comportamiento de los datos experimentales.

Posteriormente siguiendo la teoría del DLVO donde las partículas solo interaccionan cuando se encuentran muy cerca una de la otra se calculó la distancia euclidiana de cada una de las partículas cuidando que no se midiera la distancia entre las mismas partículas dos veces ni calcular la distancia entre la misma partícula. Así mismo, se estableció una distancia de umbral a la cual las partículas van a interactuar denominada en el código como la variable *umbral*.

En seguida, una vez calculada la distancia entre una partícula y otra primero se evalúa si la distancia entre ellas es menor al umbral de ser así, el siguiente factor a evaluar es si el espesor de las dos partículas en cuestión es menor al valor de doble capa crítica determinada por la variable *dcc* si estas dos condiciones se cumplen ambas partículas cambiarán su estado *S* a un estado *A* y otra a un estado *L* de manera al azar esto con el fin de simular la aglomeración donde la partícula *L* será considerada la líder de la partícula con estado *A* y por lo tanto esta última seguirá a su líder. Esto se implementó

realizando un cambio en las direcciones de movimiento dx y dy de la partícula A sustituyéndolas con los valores de su líder.

Existe un segundo caso para completar la fenomenología el cual es que si dos partículas se encuentran dentro del umbral de distancia pero los valores de sus dobles capas están por encima del valor de doble capa crítica estas partículas se repelerán. Esto se logró cambiando el signo de los valores de los dx y dy de ambas partículas.

Una vez evaluadas todas las partículas y cambiados los estados correspondientes el siguiente paso es el movimiento de las partículas. El movimiento se simuló de manera que se asemejará a un movimiento browniano y también se creó un torus esta parte del código fue tomada de la práctica 9 del curso de simulación impartido por la Dra. Elisa Shaeffer [7]. Una vez realizado el paso volvemos al cálculo de las distancias y el proceso se repite. Este comportamiento se puede apreciar en la figura 2.

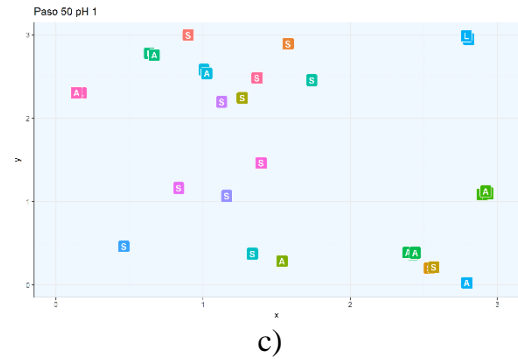
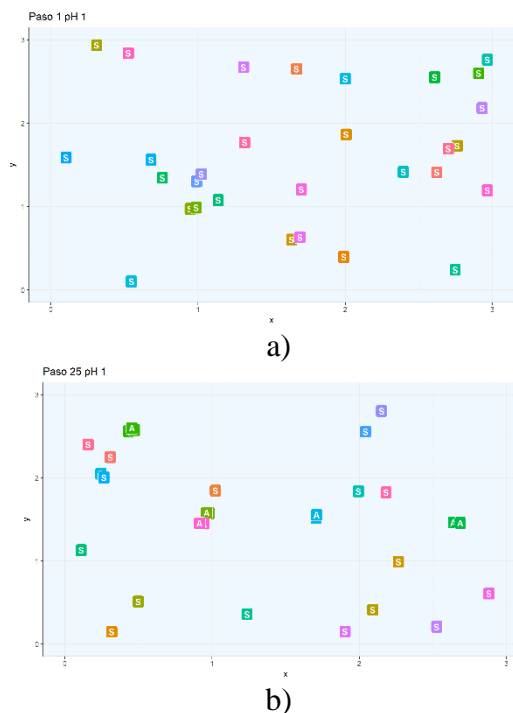
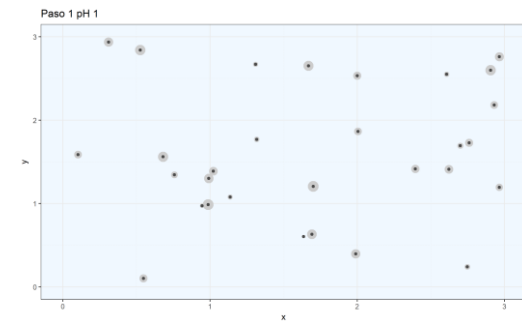


Figura 2. Comportamiento de aglomeración y repulsión de nanopartículas.

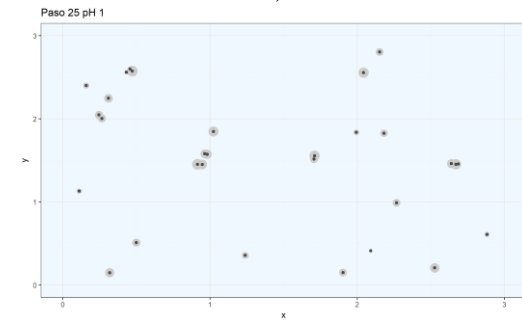
Una vez terminada la simulación la obtención de los tamaños finales se hizo mediante el conteo de cuantas partículas con estado A siguen a un líder L y se guardó en un data frame llamado *datos*. Estos datos se usaron posteriormente para la creación de histogramas.

3.4 Evaluación

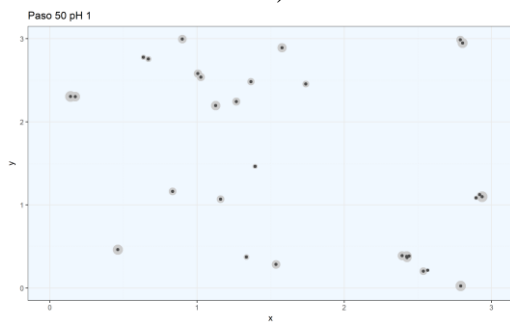
Para realizar la simulación en igualdad de condiciones se realizó todo el proceso descrito en el apartado anterior para un número de cincuenta partículas. A diferentes valores de pH (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7), utilizando una distancia de umbral de 0.05 y un valor de doble capa crítica de 0.8. Para mejorar la visualización del proceso de la simulación se crearon varias imágenes gifs que permiten apreciar el proceso de aglomeración y/o separación en cada paso que se muestra en la figura 3 y 4. Donde se pueden apreciar las partículas en el paso inicial (figura 3a), un paso intermedio (figura 3b) y el paso final (figura 3c) para valores de pH 1 y valores de pH 7 además se cuenta con sus respectivos gifs dentro de la carpeta de gifs en la nube. Cuando se tiene un valor de pH 1 podemos observar como en el último paso tenemos una gran cantidad de partículas aglomeradas. Por otro lado, para valores de pH 7 se tienen las partículas completamente separadas.



a)

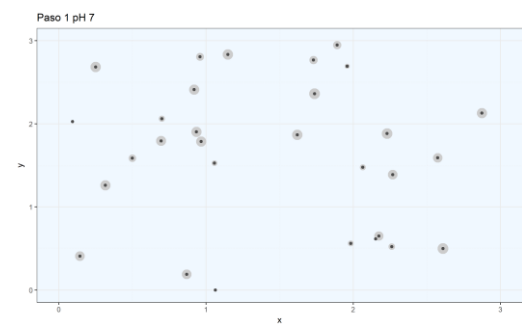


b)

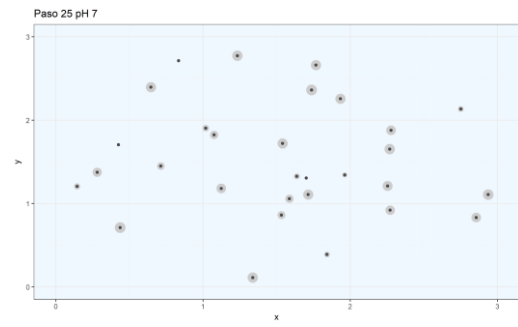


c)

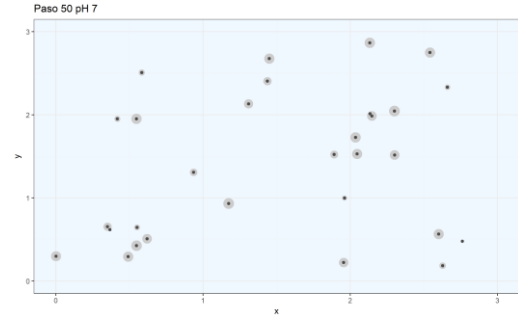
Figura 3. Secuencia del comportamiento de las partículas en un medio a pH 1.



a)



b)



c)

Figura 4. Secuencia del comportamiento de las partículas en un medio a pH 7.

Se graficaron los histogramas de los tamaños obtenidos a diferentes valores de pH y se comparó con los tamaños obtenidos de manera experimental, estos datos se pueden observar en las figuras 6 y 5 respectivamente. Se puede observar que ambos datos siguen la misma tendencia donde a menores valores de pH en los datos simulados la cantidad de agregados es mayor al igual que como ocurre con los datos experimentales. Por otro lado, para valores mayores de pH en los datos simulados no existe aglomeración alguna mientras que en los datos experimentales aún se presentan aglomerados.

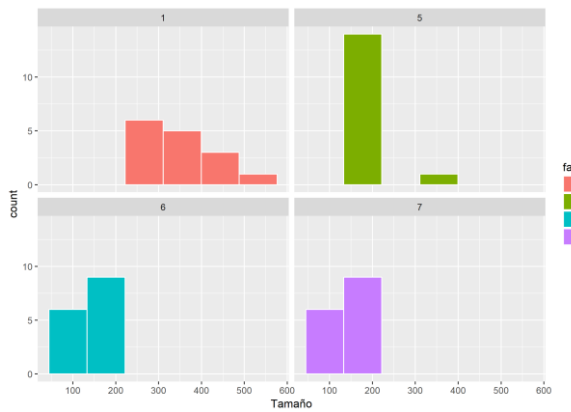


Figura 5. Histograma de tamaños a distintos valores de pH para los datos experimentales.

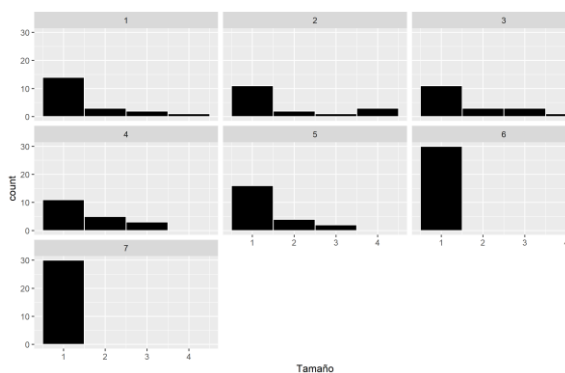


Figura 6. Histograma de tamaños a distintos valores de pH para los datos simulados.

4. Conclusiones

Los datos simulados siguen la misma tendencia que los datos experimentales donde a menor pH existen mayor cantidad de aglomerados y a menor pH no existen esto debido al modelo empleado de considerar el efecto del pH directamente proporcional al espesor de la doble capa. Hay algunas diferencias como que a pH mayores para datos experimentales se siguen teniendo aglomerados la diferencia de esto puede que las ecuaciones matemáticas que se adecuen de manera concreta a las interacciones entre partículas son más complejas que el modelo utilizado para esta simulación. Algunos parámetros a tomar en cuenta para mejorar la simulación es el cálculo de la doble capa en función a la fuerza iónica.

5. Trabajo a futuro

Es necesario implementar fórmulas matemáticas más complejas para conseguir un comportamiento más cercano a los datos experimentales. Paralelizar el código para así poder disminuir los tiempos de ejecución.

6. Agradecimientos

Este trabajo fue realizado en las instalaciones del CIIDET durante el curso de Simulación computacional de nanoestructuras supervisado por la Dra. Elisa Shaeffer.

7. Referencias

- [1] H. Gleiter, Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, Acta Mater. 48 (2000) 1–29. doi:10.1016/S1359-6454(99)00285-2.
- [2] H. Gleiter, Nanostructured Materials : State of Teie Art and Perspectives, Pergamon Nan&tructurcd Mater. 9659773 (1995) 25–9. doi:10.1016/0965-9773(95)00025-9.
- [3] P.H.J. Turkevich, John; Cooper, A study of the nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold, Discuss. Faraday Soc. 55 (1951) 55–75. doi:10.1039/df9511100055.
- [4] J.P. Urquijo-Morales, Síntesis de NPs magnéticas y su implementación como ferrofluidos, Tesis, Univ. Antioquía. (2007) 79. <http://medcontent.metapress.com/index/A65RM03P4874243N.pdf>.

- [5] M.E. Vanegas, V. Vázquez, D. Moscoso, C. Cruzat, Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas del tipo Fe_3O_4 / TiO_2 , efecto del pH en la dispersión y estabilización en soluciones acuosas, Maskana. 5 (2014) 43–55.
- [6] F.J. Carrión, Caracterización de la doble capa eléctrica en las fibras textiles y su influencia en la absorción de tensioactivos, (1986).
- [7] E. Shaeffer, "P9-R paralelo-Shaeffer [online]. available; <http://elisa.dyndns-web.com/teaching/comp/par/p9.html>. [Accesado:11/12/2017]