

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA FÍSICA



TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE  
INGENIERO FÍSICO

TITULADA:

**“CONTROL SOBRE EL CONTORNO DE UNA PUNTA CON  
ÁPICE NANOMÉTRICO FABRICADA DE UNA FIBRA DE  
CARBONO MEDIANTE DISOLUCIÓN ANÓDICA”**

PRESENTADA POR:

**KEVIN AMILCAR VILLEGAS ROSALES**

ASESOR:

Dr. ABEL GUTARRA ESPINOZA

LIMA – PERÚ

2015

Con mucho cariño a mi familia, que nunca se cansaron de apoyarme cuando lo necesite. Y, a mis amigos, que nunca se rindieron en la labor de sacarme de mi ambiente académico.

## AGRADECIMIENTOS

Un gran número de personas han contribuido amablemente de una u otra manera en esta tesis. La mayor parte de este trabajo fue realizado en la Universidad Nacional de Ingeniería entre el 2011 y el 2014.

En primer lugar me gustaría agradecer a mi asesor Abel Gutarra que es quien ha contribuido de mayor manera en mi transición de estudiante universitario a físico experimental desde que comencé mi pregrado en el 2010. Estoy particularmente agradecido porque a un tiempo de comenzar a trabajar con él me asignó un trabajo completamente independiente y nuevo (para la Facultad de Ciencias) el cual terminé siendo científicamente gratificante. Su ánimo, confianza y buenas críticas, sus enseñanzas científicas, gusto y juicio, y su estilo de educación han sido bendiciones para mi paso por la Universidad Nacional de Ingeniería y me seguirán influenciando en los años venideros. Muchas gracias, Prof. Abel.

He tenido la buena suerte de tener muchos compañeros de laboratorio y tutores en diferentes partes del mundo. Me gustaría comenzar agradeciendo a los de la Universidad Nacional de Ingeniería. Del Laboratorio de Materiales Nanoestructurados, Alejandra Zegarra y Jesús Chuquiano, Andrés Llacasaguanca, Joel Ochoa, Jorge Colan, y Rodrigo Cruz-Saco. Disfruté mucho de su compañía en los años que pasé en el laboratorio ya sea trabajando o riéndonos. De la Facultad de Ciencias, a Abner Velazco que aunque nos conocimos al final de la carrera tuvimos discusiones muy interesantes acerca de nuestras investigaciones. A José Moran y al Prof. Cousty que estuvieron al lado de esta investigación y nunca tuvieron ningún problema en entablar discusiones que siempre resultaron siendo fructíferas. Además, José Moran nunca se mostró reacio en volcar sus experiencias de su doctorado en mí. Muchas gracias José. Me gustaría agradecer a Clemente Luyo por sus enseñanzas en el microscopio electrónico de barrido fueron de mucha ayuda al momento de estructurar esta tesis.

Gracias al programa nanoREPU ya que terminé abriendo más puertas en mi vida de las que pude haber imaginado. Por eso, muchísimas gracias al jurado Luis Jauregui, Alfredo Bobadilla, Alfredo Tuesto, Jimmy Encomendero, y Keitel Cervantez. Muchísimas gracias al Prof. Humberto Asmat, Walter Estrada, y Abel Gutarra que me ayudaron a conseguir el financiamiento para mi primera pasantía en el Concytec. Gracias al Prof. Yong P. Chen por darme un espacio dentro de su laboratorio para poder investigar nuevas fronteras de mi

entendimiento. A Luis Jauregui y Jenny Zenobio que son una verdadera inspiración para un peruano y un aspirante a científico. Ahora quisiera agregar a Alfredo Tuesta y Alfredo Bobadilla por su cordial recibimiento en Lafayette. Del QMD lab me gustaría agradecerle a Tai-Lung Wu que fue mi mentor durante mis dos meses de estadía y de quien pude absorber su forma ardua de trabajar y sus conocimientos. A Jiuning Hu, Morteza Kayyalha, Ting-Fung Chung, Jifa Tian, Wonjun Park, Yang Xu, Helin Cao, and Bob Niffenegger for all the fun and knowledge that they transferred to me during my stay at Purdue University. Me gustaria decir un gracias extra al Prof. Yong P. Chen por escribir mi carta de recomendación para el PhD.

Gracias a mi paso por Purdue University al final llegue a McMaster University. Muchísimas gracias al Prof. Gianluigi Botton porque de él pude aprender sobre el trabajo arduo y la dedicación a la investigación. A Samantha Stambula que transfirió su dedicación y orden al hacer investigación en mí, y que también fue muy divertido tenerla de compañera de trabajo. A Edson Bellido, Andrew Scullion, Steffi Woo, Hanshio Liu, Lis Melo, Fei Yang, and Shooka MH con quienes compartí infinitas risas y especialmente por compartir su forma de hacer investigación. Quisiera dar un agradecimiento especial al Prof. Gianluigi Botton por haber escrito otra de mis cartas de recomendación para mi PhD.

Quisiera dar un agradecimiento especial a Alfredo Loli, Gabriela Bustamante, y Eduardo Ayllon que han sido grandes amigos a lo largo de los años y que supieron balancear mi vida académica con mi vida personal de la manera exacta en que convergí en la persona que hoy soy.

Nada de lo anterior pudo haber sido escrito sin el apoyo de mi familia Amilcar Villegas, Carmen Rosales, y Brenda Villegas. Ellos siempre me han apoyado cuando las mareas estuvieron altas y vitorearon mis victorias cuando los ánimos estuvieron altos. Sin la educación de mis padres no hubiese llegado al final de esta primera etapa de mi vida académica. Muchísimas gracias Amilcar y Carmen.

## ÍNDICE

|   |    |
|---|----|
| Resumen   | 1  |
| 1. Introducción   | 2  |
| 1.1. Antecedentes   | 3  |
| 1.1.1. Perfil de la punta: ‘recto’ o ‘curvo’  | 4  |
| 1.1.2. Mecanismo propuesto de la formación de una punta con perfil ‘curvo’<br>en el caso de un menisco estático | 5  |
| 1.2. Objetivos  | 7  |
| 2. Fundamento Teórico   | 8  |
| 2.1. Procesos electroquímicos relacionados a la fabricación de puntas   | 8  |
| 2.1.1. Modelo simple de una celda electroquímica  | 8  |
| 2.1.2. Proceso de reducción y oxidación   | 8  |
| 2.1.3. Potenciostato y cronoamperometría  | 9  |
| 2.1.4. Proceso de transporte en soluciones electrolíticas   | 10 |
| 2.1.5. Reacción catódica en un electrodo plano de cobre   | 18 |
| 2.2. Capilaridad en una geometría cilíndrica  | 33 |
| 2.2.1. Tensión superficial  | 33 |
| 2.2.2. Ecuación de Laplace  | 34 |
| 2.2.3. ¿Cuándo es que un líquido moja una superficie?   | 35 |
| 2.2.4. Constante de capilaridad   | 36 |
| 2.2.5. Uso de la ecuación de Laplace para una geometría cilíndrica  | 36 |
| 3. Procedimiento experimental   | 39 |
| 3.1. Contacto eléctrico a las fibras de carbono   | 39 |
| 3.2. Preparación del electrolito  | 40 |
| 3.3. Especificaciones del potenciostato   | 40 |
| 3.4. Sistema mecánico de desplazamiento y amortiguamiento   | 41 |
| 3.5. Alineamiento y monitoreo de la fabricación de la punta de carbono  | 42 |
| 3.6. Esquema del procedimiento de fabricación de puntas   | 42 |
| 4. Resultados experimentales  | 43 |
| 4.1. Resultados de microscopia óptica   | 43 |
| 4.2. Resultados de microscopia electrónica  | 46 |
| 4.3. Mediciones de ángulo de contacto de hidróxido de potasio sobre grafito                                     | 47 |

|   |    |
|---|----|
| 5. Discusión  | 48 |
| 5.1. Discusión acerca del voltaje aplicado durante la fabricación de la punta                   | 48 |
| 5.2. Discusión sobre el perfil y alargamiento de la punta                                       | 48 |
| 5.2.1. Variación de la profundidad de inmersión para una molaridad específica                   | 49 |
| 5.2.2. Efecto de la molaridad y el cambio del ángulo de contacto en el alargamiento de la punta | 51 |
| 5.3. El radio nanométrico de la punta   | 52 |
| 6. Conclusiones   | 54 |
| 7. Referencias  | 55 |

## RESUMEN

El alcance y objetivo de nuestra investigación es mostrar que, utilizando un método electroquímico para la fabricación de una punta de carbono, es posible obtener ápices de tamaño nanométrico, variar la longitud de la punta con la concentración de la solución y la profundidad de inmersión, y obtener dos tipos de perfiles ‘curvos’ y ‘rectos’. Para la fabricación de la punta se utilizó una fibra de carbono ( $\sim 7 \mu\text{m}$  de diámetro) como ánodo, un anillo ( $\sim 3 \text{ mm}$  de diámetro) de platino como cátodo, y una gota de hidróxido de potasio acuoso en concentraciones de 2, 8 y 15 molar. Se aplicó un voltaje de 2.25 volt en todos los experimentos. Para analizar la punta fabricada se utilizaron microscopía electrónica y óptica. Se obtuvieron radios de curvatura, en el ápice, menores a 50 nm. Además, a medida que se incrementó la concentración de la solución y la profundidad de inmersión se obtuvieron puntas más alargadas; y se logró obtener un perfil ‘recto’ y ‘curvo’ para diferentes parámetros de fabricación. Concluimos que el incremento de la longitud de la punta con la concentración no está relacionado al incremento del ángulo de contacto, y el incremento de la longitud de la punta con la profundidad de inmersión posiblemente se debe a el descenso de la interfase aire/líquido superior, debido a la acumulación de residuos de la reacción al fondo de la gota.

## 1. Introducción

### 1. Introducción

La naturaleza de nuestro trabajo se basa en principios de electroquímica [1], y a medida que se va ahondando más en las explicaciones encontramos temas tales como transporte de masa [1] y capilaridad [2], pero relacionados a un proceso electroquímico.

El proceso electroquímico fue el de la disolución parcial del ánodo (fibra de carbono) de una celda electrolítica, hasta la formación final de una punta muy fina ubicada al final de la fibra (que queda suspendida en el aire). Por lo tanto, el problema con el que nos encontramos fue determinar cuáles son los parámetros de fabricación que dan como resultado una punta con ápice nanométrico, y reproducibilidad. Además, se estudió la correlación entre la forma de la punta y los parámetros de la celda electrolítica.

La construcción actual de un microscopio de sonda de barrido en la Facultad de Ciencias nos impulsó a tomar el rumbo de los experimentos relacionados a la fabricación de puntas expuesto en este trabajo.

El alcance de nuestra investigación es relacionar las diferentes morfologías, en cada configuración de fabricación, al proceso físico y/o químico causante del resultado. Y con esto demostrar que es posible controlar la morfología de la punta cambiando parámetros de la celda, tales como la profundidad de inmersión y la concentración de la solución electrolítica. Por lo tanto, tres puntos son importantes para nosotros (Figura 1). Primero, el radio de curvatura del ápice de la punta, segundo, la longitud de la punta, y tercero, la forma del perfil, ya sea ‘recto’ o ‘curvo’.

Además, nuestro trabajo es importante porque anteriormente solo se ha realizado un estudio, para puntas de tungsteno [3], basado en la variación de parámetros de fabricación pero no para carbono.

Nuestro método de investigación se basó en determinar un instante de tiempo en el cual la formación de la punta haya culminado, y luego observamos la punta bajo distintas microscopias. Para monitorear la formación de la punta se observó, in situ, la evolución de la corriente a medida que se daba la reacción. En cierto momento la corriente se hacía

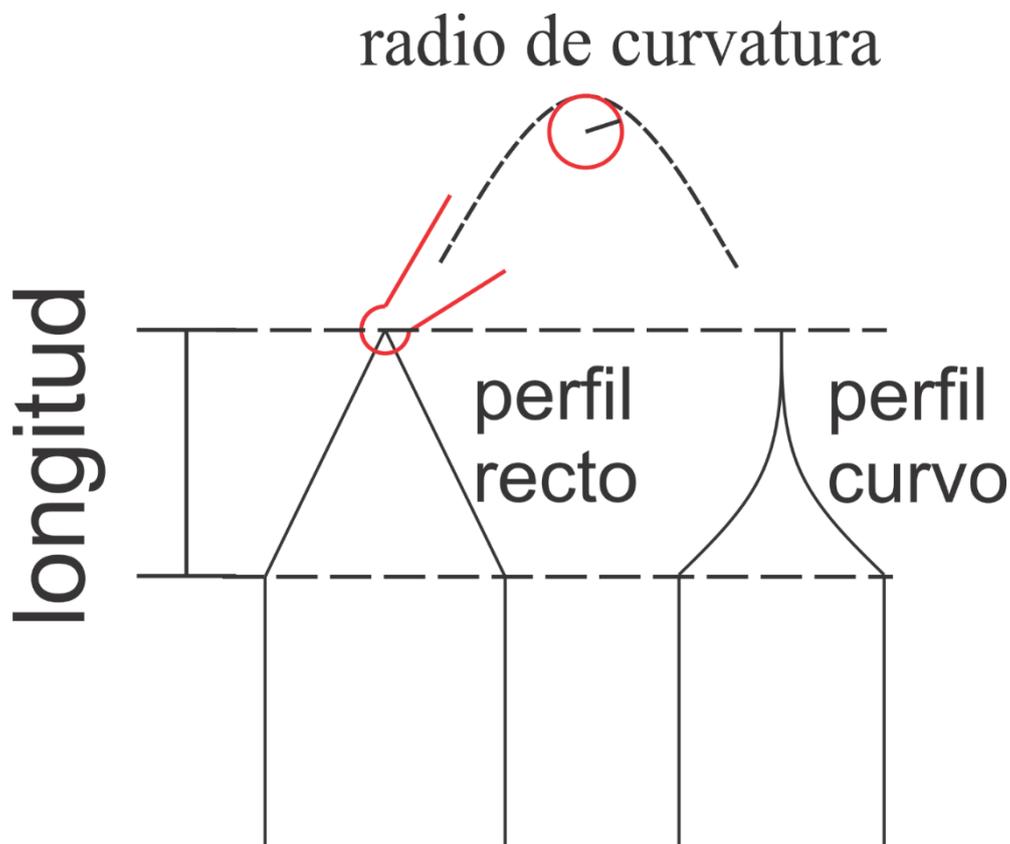


Figura 1. Dos perfiles de punta, recto y curvo. Además, se define la longitud de la punta y el radio de curvatura.

espontáneamente cero; ese fue el punto en el que detuvimos el voltaje aplicado y procedimos a analizar la punta. La caída a cero de la corriente la relacionamos con el hecho de que el circuito ánodo/electrolito/cátodo se interrumpe. Debido a la formación de la punta, la fibra se parte en dos, una de ellas queda sumergida en la gota y la otra queda colgando del soporte del ánodo.

Para poder sacar nuestras conclusiones nos basamos en reportes anteriores, en los que se mostraron los mismos tipos de perfiles de las puntas pero para materiales como tungsteno o Pt/Ir. Pero, además, introducimos ideas de fenómenos de capilaridad en nuestras conclusiones no reportados anteriormente con respecto a la fabricación de una punta.

El método expuesto anteriormente fue elegido por la dificultad de nuestro montaje experimental. Al trabajar con fibras de carbono de un diámetro de  $7 \mu\text{m}$ , y con alturas de meniscos de algunas decenas de micras, es bastante complicado introducir una cámara para monitorear en vivo lo que está sucediendo durante la reacción en zonas aledañas al menisco.

## 1. Introducción

### 1.1. Antecedentes

En primer lugar nos remontaremos a antecedentes locales. En el Laboratorio de Materiales Nanoestructurados anteriormente se fabricaron puntas mediante el método electroquímico, pero utilizando cables de tungsteno. Uno de los integrantes del grupo, que anteriormente trabajó en la fabricación de las puntas, publicó un artículo en colaboración con el Laboratorio con respecto a la fabricación de puntas de carbono [4]. Además, actualmente se está redactando un artículo científico que será presentado a una revista internacional basada en el sistema de revisores.

Con respecto a los antecedentes internacionales. A lo largo de los años, en comparación a la fabricación de puntas de tungsteno o de Pt/Ir, la fabricación de puntas de carbono no ha sido la más popular entre las microscopias de sonda de barrido. Sin embargo, hace un poco más de una década comenzaron a publicarse trabajos de ultramicroelectrodos basados en fibras de carbono. Chen et al. [5] utilizaron el método electroquímico para fabricar puntas de carbono. Luego utilizando voltametría cíclica determinaron que la punta de carbono poseía un radio efectivo de 1 nm. Castellanos-Gómez et al. [6] fabricaron puntas de carbono utilizando el método electroquímico, y utilizaron las puntas para caracterizar la superficie de una muestra de grafito (HOPG). Además, con las fibras de carbono estudiaron el transporte de electrones a través de una sola molécula. Un extremo de la molécula la adhirió al final de la punta de carbono y el otro extremo de la molécula a una superficie de oro [7]. Rubio-Bollinger et al. [8] fabricaron fibras de carbono para utilizarlas en un microscopio de barrido que combina el modo de efecto túnel con el modo de fuerza atómica para estudios de juntas de una sola molécula.

Sin embargo, es importante recalcar que los artículos mencionados anteriormente solo se concentraron en poder encontrar una única configuración de fabricación de puntas de carbono que satisficiera sus necesidades experimentales. En cambio, en nuestro trabajo estudiamos el proceso de fabricación a diferentes parámetros de la celda, y proponemos la razón de las variaciones de la punta a diferentes configuraciones de fabricación.

Por último, ningún trabajo sobre la fabricación de puntas de carbono podría haber sido realizado sin todo el conocimiento acerca de la fabricación de las puntas de tungsteno y de Pt/Ir

## 1. Introducción

[9-17, 19-21].

### 1.1.1. Perfil de la punta: ‘recto’ o ‘curvo’

En la fabricación de puntas de tungsteno, Pt/Ir, y fibras ópticas se han obtenido distintos perfiles de punta [9-12]. Resaltan dos tipos de perfiles, aquellas puntas con un perfil ‘curvo’ [13] y las de perfil ‘recto’ [12]. En nuestro trabajo logramos obtener estos dos tipos de perfiles, y es importante recalcar que el menisco es quien juega el rol crucial entre estos dos tipos de perfiles. El menisco se forma donde la fibra de carbono, la solución, y el aire llegan a juntarse (línea de contacto [2]).

La punta con geometría ‘recta’ se forma porque a medida que se va dando la disolución del ánodo, el menisco va descendiendo (menisco móvil) [12]. El descenso del menisco se debe a que la fibra se va adelgazando (reducción del diámetro) justo debajo del menisco. Inclusive, Ju et al. [14] mostraron que retirando la fibra (mediante un sistema automático) de la solución genera una punta con perfil ‘recto’, al igual que pasa con el descenso natural del menisco. Sin embargo, el descenso del menisco puede llevar también a un perfil con curvatura [12], pero en nuestros experimentos el radio de la fibra es mucho menor que la constante de capilaridad [2] (régimen de fibras muy delgadas). En el régimen de fibras muy delgadas el ascenso máximo del menisco, por capilaridad, es directamente proporcional al radio de la fibra [12]. El ataque a la fibra ocurre hasta que el menisco desaparece, es decir, llega al nivel nominal de la interfase aire/líquido (distancias alejadas del menisco, donde la interfase es plana). Como el ataque se da hasta la desaparición del menisco, la longitud de la punta debería ser aproximadamente igual a la altura inicial del menisco. No se toman en cuenta efectos de electrocapilaridad [2].

Por otro lado, un perfil con curvatura no ha sido observado únicamente cuando se da el descenso del menisco. En algunos trabajos anteriores [13] se encontró que un perfil con curvatura se obtiene cuando el menisco se queda estático (menisco estático) a lo largo de la fabricación de la punta. En estos casos la longitud de la punta no coincide con la altura inicial del menisco. Es en el régimen del menisco estático en el que se espera que se cumpla la propuesta de la competencia entre la gravedad y la tensión superficial en la capa de residuos que se encuentra adherida a la fibra [9]. La propuesta incluye una región de la fibra en la que

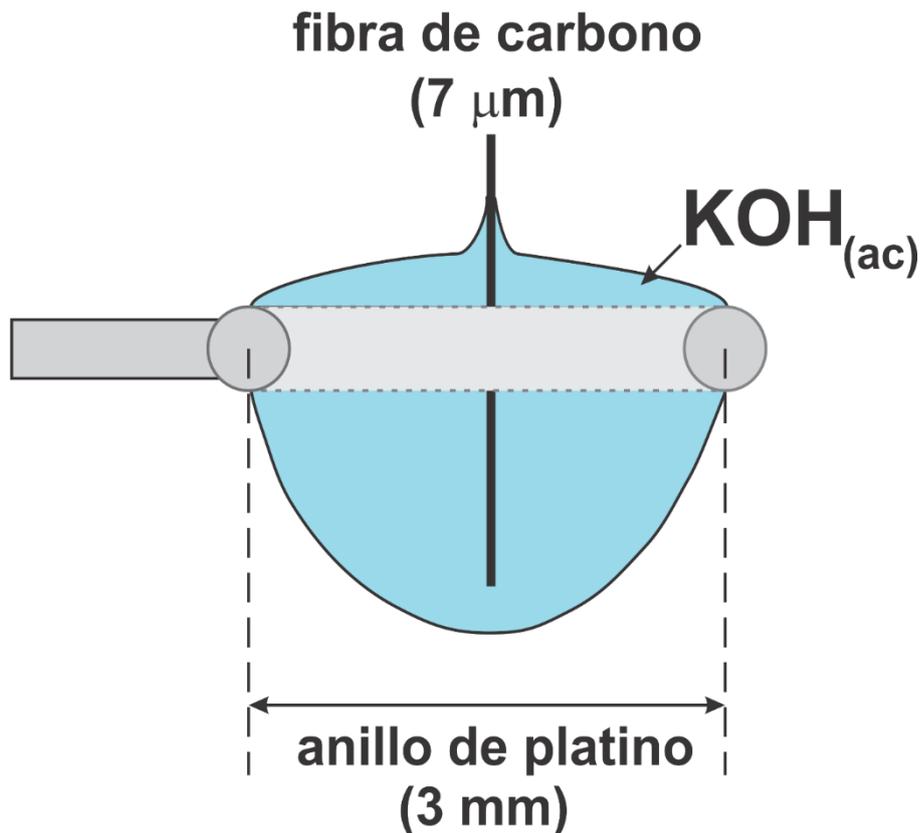


Figura 2. Esquema de la celda electrolytica. Se muestra una gota de KOH suspendida de un anillo de platino (figura no a escala).

el ataque es mayor, formando así un adelgazamiento primordial en esa región.

### 1.1.2 Mecanismo propuesto de la formación de una punta con perfil ‘curvo’ en el caso de un menisco estático

En el régimen del menisco estático, Kulakov et al. [9] propusieron la siguiente explicación de la formación de la punta.

En trabajos anteriores se relacionó la formación de la punta con la existencia de la subida por capilaridad del líquido en la fibra [13]. El volumen entre el menisco y la fibra es bastante pequeño en comparación al volumen total de la gota (Figura 2), y en experimentos de otros autores [15-17], que usan un vaso lleno de solución es aún menor. Distintos autores llegaron a la conclusión de que esta geometría confinada es la que amortigua el ingreso o la salida de especies químicas para que la reacción se siga dando de manera normal. Así, en el volumen debajo del menisco, la disolución es más lenta que en las partes inferiores al nivel nominal de

## 1. Introducción

la interfase aire-líquido. Por otro lado, la formación de una capa de residuos alrededor de la

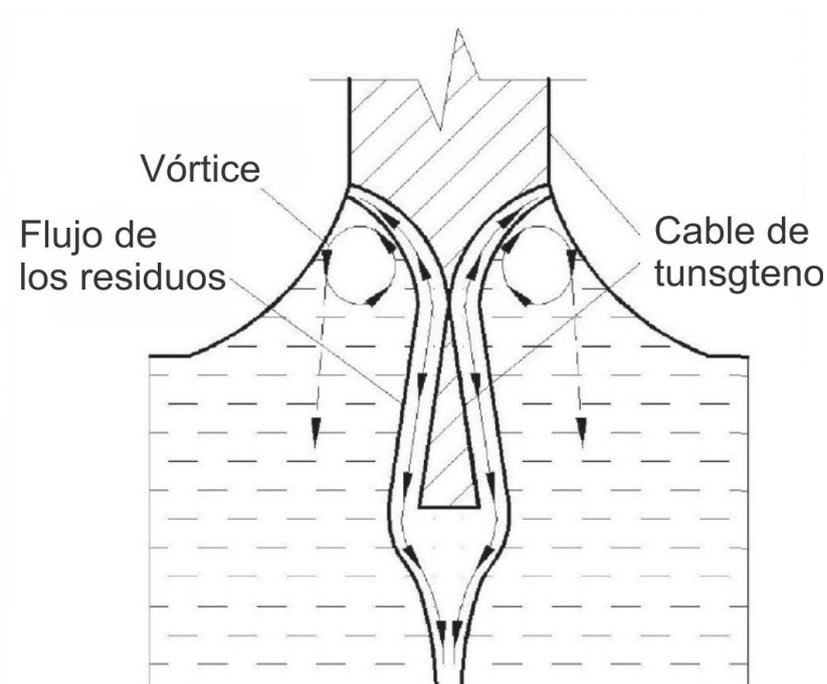


Figura 3. Propuesta del mecanismo de la formación de la punta (imagen obtenida de Kulakov et al. [9])

fibra, de mayor espesor a mayor profundidad [18], reduce el ataque en zonas alejadas de la interfase, dándose así la formación de una punta por la existencia de una zona (cerca al nivel nominal de la interfase aire/líquido) con mayor rapidez de disolución en el electrodo.

Kulakov et al. [9] mostraron que en la fabricación de una punta de tungsteno se forma una película inmisible en la superficie de la fibra. Además, concluyó que la película inmisible se desplaza verticalmente hacia abajo debido a que es más densa que el líquido de su alrededor. Pero, más importante es el hecho de que postularon que en distancias cercanas al menisco ocurre la inestabilidad de Plateau-Rayleigh [2]. Es decir, en distancias cercanas al menisco hay una región de la película que se desplaza hacia arriba (por efectos de capilaridad) y otra hacia abajo (por efectos de la gravedad). En el punto en que se da esta separación de estas dos regiones es donde la película tiene un menor espesor. La masa que estaba anteriormente ubicada en ese punto de separación es trasladada hacia zonas inferiores y superiores por el campo de velocidades generado por una competencia entre la fuerza de flote y la de tensión superficial (Figura 3).

Wagner [18] mostro que la densidad de corriente es inversamente proporcional al espesor de

## 1. Introducción

esta película que se forma en la superficie del electrodo. En su trabajo, él desarrollo el caso catódico. Nosotros llevamos las ecuaciones al caso anódico (trabajo aun no mostrado) y la misma relación se mantiene.

Por lo tanto, si al final de la fabricación se forma una punta quiere decir que existió una zona donde la fibra fue disuelta con mayor rapidez. La rapidez de disolución está directamente ligada con la intensidad de la densidad de corriente (mediante la ley de Faraday [1]), y esta última inversamente relacionada con el espesor de la película inmisible.

Por lo tanto, si es que existe una película inmisible en nuestros experimentos (caso análogo a la disolución del cable de tungsteno), existe una zona donde la película es más delgada, dando paso a la formación de la punta.

### 1.2. Objetivos

Lograr conocer en qué medida se deben modificar los parámetros de la fabricación de puntas (concentración y profundidad de inmersión) para obtener un perfil ('curvo' o 'recto') y morfología (incremento de la longitud) en específico, y, además, obtener reproducibilidad en la fabricación.

- Determinar experimentalmente como influyen la concentración de la solución y la profundidad de inmersión de la fibra de carbono en el tipo de perfil (curvo o recto) que adopta la punta.
- Proponer una explicación de los mecanismos involucrados en la fabricación de punta que conllevan a las modificaciones de la morfología y perfil.
- Obtener reproducibilidad en la fabricación de cada tipo de punta, y obtener ápices con radios de curvatura de apenas unas decenas de nanómetros.

## 2. Fundamento teórico

### 2. Fundamento teórico

#### 2.1 Procesos electroquímicos relacionados a la fabricación de puntas [1]

##### 2.1.1 Modelo simple de una celda electroquímica

Un sistema electroquímico, básicamente, está conformado por dos electrodos, separados por una solución electrolítica y unidos por una conexión externa (Figura 4). El electrodo es un conductor eléctrico que recibe o proporciona carga para una reacción electroquímica con una fase adyacente. Además, en una celda electroquímica existe el movimiento de iones y de electrones. El flujo de iones se da en la solución electrolítica y el flujo de electrones a través de la conexión externa.

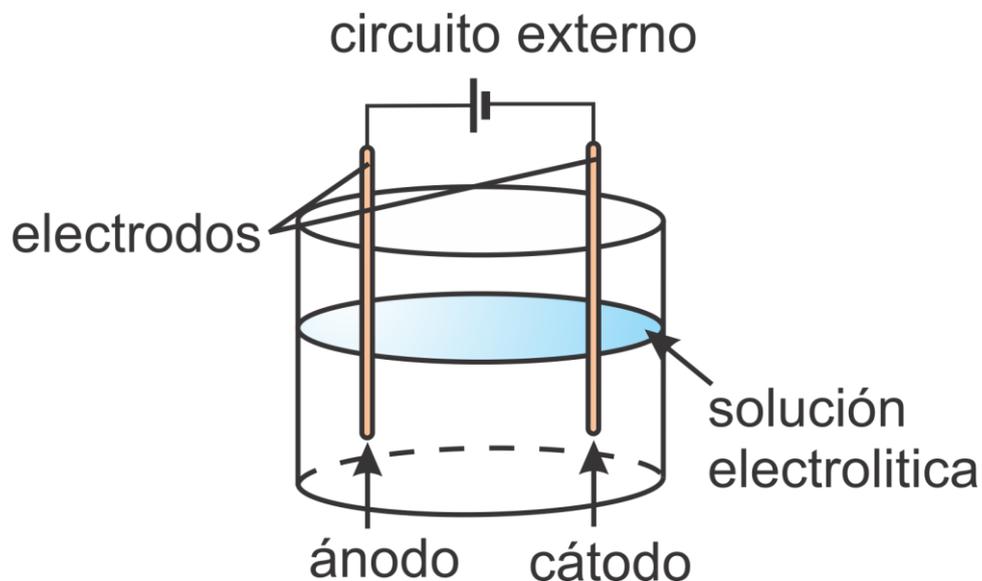


Figura 4. Esquema de la celda electrolítica.

El movimiento de los electrones no está permitido en la solución electrolítica. En un conductor iónico, sales neutras son disociadas en sus correspondientes iones. Por otro lado, el movimiento de electrones, por el circuito externo, realiza trabajo (celda galvánica) o requiere trabajo (celda electrolítica) en el proceso.

##### 2.1.2. Termodinámica de una celda electroquímica

El potencial de una celda se define como la diferencia de potenciales electroquímicos entre los

## 2. Fundamento teórico

contactos al ánodo y el cátodo dividido por la constante de Faraday (F),

$$V_{celda} = \frac{\mu_{ánodo} - \mu_{cátodo}}{F} \quad (1)$$

El potencial electroquímico debe ser tratado como cualquier otro potencial conocido tal como el gravitacional. Los electrones siempre tratan de ir de potenciales mayores a menores. Además, de la mecánica cuántica el potencial electroquímico está definido como aquellas orbitales de electrones que tienen una probabilidad del 50% de estar ocupados. Ya que al aplicar un potencial eléctrico los niveles energéticos pueden ser modificados, el potencial electroquímico puede aumentar o disminuir dependiendo de un potencial externo.

El potencial químico considera el comportamiento de una especie química considerando sus alrededores, es decir, su ambiente químico. Sin embargo, las especies químicas neutras no son afectas por campos eléctricos, es decir, el potencial químico no se ve afectado por un campo eléctrico.

El potencial eléctrico de los electrones es una idealización. Únicamente se utiliza cuando se considera una carga sin importar el ambiente en el que está. Pero, si pensamos en un electrón en cobre o en oro cada uno tendría una energía diferente. Teniendo en cuenta esto, es imposible determinar el potencial eléctrico entre dos electrodos de diferente material. Lo único razonable de medir es la diferencia entre potenciales electroquímicos.

Para poder determinar el potencial electroquímico de una especie química se utilizan electrodos de referencia. En principio, solo se consideran electrodos de referencia aquellos que pueden ser inmersos directamente a una solución. Esto es para eliminar la incertidumbre de crear más juntas líquidas.

Como un electrodo de referencia se utiliza para mapear el potencial electroquímico de una especie química, este electrodo debe tener una reacción reversible con la especie que desea mapear. Al utilizar un electrodo de referencia se puede conocer la diferencia de potenciales electroquímicos entre dos celdas donde estén dándose reacciones distintas. Inclusive, es posible determinar espacialmente, dentro de una misma celda, la distribución espacial del potencial electroquímico. Para eso se necesitarían dos electrodos de referencias idénticos.

## 2. Fundamento teórico

### 2.1.3. Proceso de reducción y oxidación

En una reacción electroquímica, a diferencia de una reacción química, los procesos de reducción y oxidación están separados físicamente. La reducción ocurre en uno de los electrodos mientras que la oxidación ocurre en el otro; un electrodo con su correspondiente reacción se le conoce como *media celda*. Pero, algo importante que recalcar es que una reacción electroquímica es heterogénea, es decir, siempre ocurre en la interfase entre el electrodo y la solución electrolítica.

En la interfase entre el electrodo y la solución electrolítica, el flujo de la corriente es continuo, pero la entidad que lleva consigo la carga eléctrica pasa de ser un electrón a ser un ion. Esto es conocido como una reacción de transferencia de carga (reacción electroquímica).

Para determinar si una reacción ocurre espontáneamente o es necesario aplicar un voltaje externo se analiza el cambio de la energía libre de Gibbs para cada reacción de *media celda* (Figura 4),

$$\Delta G = \left( \sum_i s_i \mu_i \right)_{\text{ánodo}} - \left( \sum_i s_i \mu_i \right)_{\text{cátodo}} \quad (2)$$

donde  $s_i$  es el coeficiente estequiométrico y  $\mu_i$  es el potencial químico. Si la diferencia de la energía libre de Gibbs es menor que cero entonces la reacción será espontánea. Los electrones fluirán desde el electrodo izquierdo hacia el electrodo derecho, es decir, el mar de electrones en el electrodo derecho tienen menor potencial electroquímico. Este tipo de reacción es conocida como una reacción galvánica. En el caso en que se aplique una fuente externa para que se dé el movimiento de carga se le conoce como una reacción electrolítica.

A medida que un electrodo se carga negativamente, con ayuda de una fuente externa, la energía de sus electrones aumenta. Al cátodo se le conoce como el electrodo que está sometido a un potencial negativo (celda electrolítica), y es donde ocurre la reducción. Debido a que la energía de los electrones ha sido aumentada, estos son más propicios a emparejarse con un orbital molecular de una especie química, causando que la especie se reduzca.

## 2. Fundamento teórico

A medida que un electrodo se carga positivamente, con ayuda de una fuente externa, la energía de sus electrones disminuye. Al ánodo se le conoce como el electrodo que está sometido a un potencial positivo (celda electrolítica), y es donde ocurre la oxidación. Debido a que la energía de los electrones ha sido disminuida, el electrodo tiende a capturar electrones de mayor energía de las especies químicas de su alrededor, causando que la especie se oxide.

En una reacción catódica, comúnmente, se depositan los metales de sus correspondientes sales o se da la generación de hidrógeno. En cambio, en una reacción anódica ocurre la corrosión de un metal o se da la generación de oxígeno.

### 2.1.4. Doble capa eléctrica

La doble capa es la absorción de especies iónicas en la superficie de un electrodo en contacto con una solución electrolítica. Esta ocurre debido a que ciertos iones de la solución pueden tener mayor preferencia a estar cerca al electrodo. Los iones están adsorbidos en la superficie. Los iones pueden estar unidos al metal por enlaces covalente o por ciertas fuerzas específicas.

La doble capa puede ser descrita por un modelo microscópico pero también por un modelo proveniente de la termodinámica. El modelo de la termodinámica provee la definición de ciertos parámetros macroscópicos como tensión superficial y la capacitancia. Sin embargo, con la ayuda del modelo microscópico es posible realizar mediciones macroscópicas. Las mediciones luego son contrastadas con las definiciones termodinámicas. Fue esta la manera en que se consiguieron los avances dentro de este campo.

Cuando un par de electrodos son introducidos dentro de una solución electrolítica se generan doble capas eléctricas en la superficie de estos electrodos de manera natural. Las distancias comunes de las dobles capas son de unos cuantos nanómetros. Los iones que tienden a ser adsorbidos en la superficie del electrodo forman el *plano interno de Helmholtz* (PIH). El PIH tiene una distancia aproximada de 0.2 nm. A continuación del PIH se encuentra la *capa difusiva*. La *capa difusiva* se encuentra compuesta por tanto los aniones como los cationes del electrolito pero con la característica de poseer un gradiente de concentración. Esta tiene una distancia aproximada de 1 a 10 nm. El borde externo más cercano al electrodo se le conoce como el *plano externo de Helmholtz* (PEH). Si es que la superficie del electrodo posee una

## 2. Fundamento teórico

carga  $q$ , el PIH poseerá una carga  $q_1$ , la *capa difusiva* poseerá una carga  $q_2$ . Además,

$$q + q_1 + q_2 = 0 \quad (3)$$

A continuación de la *capa difusiva* se encuentra la *capa de difusión*. La capa de difusión también posee un gradiente de concentración de iones y puede tener una distancia de hasta 0.03 mm. Luego de la *capa de difusión* la concentración se hace uniforme.

### 2.1.5. Potenciostato y cronoamperometría

Un potenciostato es un dispositivo que sirve para aplicar una diferencia de potencial, corrientes, y medir diferencias de potenciales. Comúnmente, el potenciostato tiene una alta impedancia interna, por esto consume muy poca corriente al momento de medir las diferencias de potencial. Es esta característica lo que lo convierte en el instrumento ideal para realizar mediciones de magnitudes pequeñas, como en la escala de micro- y menores.

La cronoamperometría es una técnica electroquímica en la cual se aplica un potencial de escalón al electrodo de trabajo. La corriente resultante de un proceso farádico que ocurre en el electrodo es monitoreada en función del tiempo.

### 2.1.6. Procesos de transporte en soluciones electrolíticas

Entrando al campo de las reacciones electrolíticas, cuando se aplica un potencial ( $\Phi$ ) entre los electrodos se establece un campo eléctrico entre ellos,

$$\mathbf{i} = -\sigma \nabla \Phi \quad (4)$$

donde  $\mathbf{i}$  es la densidad de corriente iónica y  $\Phi$  es el potencial que se establece en la solución electrolítica. La densidad de corriente,

$$\mathbf{i} = \sum_i z_i F N_i \quad (5)$$

## 2. Fundamento teórico

donde  $N_i$  es la densidad de flujo,  $F$  es la constante de Faraday, y  $z_i$  es la valencia del ion  $i$ .

El movimiento de iones en una reacción electroquímica se da debido a un campo eléctrico (migración), gradientes de concentración (difusión), y el movimiento del fluido (convección). Una solución electrolítica que contiene un solvente y una única sal se le conoce como electrolito binario.

Con respecto a la migración, cuando existe un campo eléctrico los aniones tienen a moverse hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo. La velocidad de estos iones es,

$$v_{i,migración} = -z_i u_i F \nabla \Phi \quad (6)$$

donde  $u_i$  es la movilidad del ion. Por lo tanto la densidad de flujo es,

$$N_{i,migración} = -z_i u_i F c_i \nabla \Phi \quad (7)$$

donde  $c_i$  es la concentración del ion  $i$ . Y la densidad de corriente neta es,

$$i = -F^2 (z_+^2 u_+ c_+ + z_-^2 u_- c_-) \nabla \Phi \quad (8)$$

Donde el signo  $+$  hace referencia al catión, y el signo  $-$  hace referencia al anión. Entonces es posible definir la conductividad iónica  $\kappa = F^2 (z_+^2 u_+ c_+ + z_-^2 u_- c_-)$ .

El número de transferencia  $t_i$  se define como la cantidad de densidad corriente que lleva un ion con respecto a la densidad de corriente total,

$$t_i = \frac{z_i F N_i}{i} \quad (9)$$

Comúnmente el número de transferencia del ion que reacciona es menor que la unidad, es decir, otros iones de la solución llevarán una corriente con ellos. Entonces, el movimiento de estos iones que no reaccionan creará gradientes de concentración. Cuando estos gradientes de concentración se han establecido se genera un transporte de masa mediante un proceso conocido como difusión, que ocurre además del proceso de migración.

## 2. Fundamento teórico

$$N_{i,difusión} = -D_i \nabla c_i \quad (10)$$

donde  $D_i$  es la constante de difusión de la especie iónica  $i$ .

En condiciones de estado estable, los iones que no reaccionan no llevan consigo densidad de corriente. El flujo de iones debido a efectos de la migración es balanceado por la difusión en la dirección opuesta,

$$\text{estado estable: } N_{-,migración} = -z_- u_- F c_- = -N_{-,difusión} = D_- \nabla c_- \quad (11)$$

Entonces, en primer lugar se tiene una solución eléctricamente homogénea (no hay voltaje aplicado). Luego al aplicar una diferencia de potencial se genera una corriente que comienza a mover a los iones (migración). Luego los iones que no reaccionan generan gradientes de concentración, entonces, la difusión ocurre. Por lo tanto, en un estado estable, el único ion que lleva corriente es el que reacciona (considerando únicamente difusión y migración).

Un número de transferencia pequeño significa que, únicamente una porción pequeña de la densidad de corriente es llevada por ese ion. Si el ion que reacciona posee un pequeño número de transferencia se requieren grandes gradientes de concentración para que se siga dando la reacción de manera normal (reacción controlada por la difusión). En un sistema electrolítico binario el coeficiente de difusión de la solución es,

$$D = \frac{z_+ u_+ D_- - z_- u_- D_+}{z_+ u_+ - z_- u_-} \quad (12)$$

y el número de transferencia de una especie química,

$$t_+ = \frac{z_+ u_+}{z_+ u_+ - z_- u_-} \quad (13)$$

Por último, con respecto a la convección, en simples palabras, es el movimiento total del fluido. La densidad de flujo,

## 2. Fundamento teórico

$$N_{i,convección} = c_i \mathbf{v} \quad (14)$$

donde  $\mathbf{v}$  es la velocidad del fluido. La convección natural se da debido a gradientes de densidad, y la convección forzada debido a agitación mecánica o gradientes de presión.

La densidad de corriente por convección,

$$i_{convección} = \sum_i z_i c_i F \mathbf{v} \quad (15)$$

Si agregamos el principio de electroneutralidad a nuestras discusiones ( $\sum_i z_i c_i = 0$ ), entonces, en una solución neutra bajo los efectos de convección no existe una densidad de corriente neta.

La densidad de flujo neto,

$$N_i = -z_i u_i F c_i \nabla \Phi - D_i \nabla c_i + c_i \mathbf{v} \quad (16)$$

La densidad de corriente límite es la máxima corriente que puede llevar el ion que reacciona en uno de los electrodos, y se da cuando la concentración del ion que reacciona en la superficie del electrodo es cero. La capa de difusión es la región adyacente al electrodo donde la difusión y la migración son dominantes, pero no la convección.

Un electrolito de soporte puede ser una sal, un ácido, o una base que incrementa la conductividad sin participar en la reacción. Cuando se introduce un electrolito de soporte a una solución, entonces, el número de transferencia del ion que reacciona disminuye. Y, la conductividad iónica aumenta, disminuyendo el campo eléctrico para una densidad de corriente determinada.

De acuerdo a la ley de Ohm la conductividad iónica es inversamente proporcional al campo eléctrico, es decir, al introducir un electrolito de soporte y aumentar la conductividad iónica se disminuye el campo eléctrico (para una densidad de corriente fija). Debido a que la densidad de flujo del ion que reacciona, en la componente relacionada a la migración, es proporcional al gradiente de potencial, y el número de transferencia es proporcional a la densidad de flujo, entonces, el número de transferencia es directamente proporcional al campo eléctrico, por ende,

## 2. Fundamento teórico

si el último desciende, el número de transferencia también. Por lo tanto, la migración del ion que reacciona es aminorada notablemente.

Entonces, el rol del electrolito de soporte es de reducir el potencial óhmico en la solución e incrementar la importancia del rol de la difusión en el transporte del ion.

### 2.1.7. Reacción catódica en un electrodo plano de cobre

Para ilustrar el transporte de masa en una reacción electroquímica se muestra la deposición de cobre sobre una placa de cobre.

La reacción catódica fue la electrólisis de  $\text{CuSO}_4$  con un exceso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Las ecuaciones de transporte propuestas toman en cuenta los tres mecanismos de transporte: difusión, migración y convección. Además, se acopló una ecuación de dinámica de fluidos al grupo de ecuaciones diferenciales. Esto se hizo para tomar en cuenta el efecto del movimiento del fluido debido a los cambios de densidad del fluido. Los cambios de densidad del fluido fueron relacionados, en este caso, a la deposición de iones cobre sobre la superficie del electrodo. La disminución de iones de cobre, en la vecindad del electrodo tiene como efecto un cambio de la densidad local del fluido.

### Ecuaciones electroquímicas

La concentración de cationes disminuye en la vecindad del cátodo a medida que la reacción electroquímica va tomando paso. Debido al déficit de cationes en el cátodo, cationes del volumen de la solución se difunden hacia el electrodo.

En una solución en reposo, la cantidad de iones del tipo  $i$  que pasan a través de una sección transversal, de área  $A$ , por unidad de tiempo hacia el cátodo (en términos de moles por segundo) es igual a,

$$\text{flujo} * \text{área} = \frac{dn_i}{dt} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] = AD_i \frac{\partial c_i}{\partial y} + Ac_i U_i z_i e \frac{\partial \Phi}{\partial y} \quad (17)$$

## 2. Fundamento teórico

La geometría del problema esta descrita en la Figura 5. En la ecuación (17),  $D_i$  es el coeficiente de difusión,  $c_i$  es la concentración ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),  $\Phi$  es el potencial eléctrico,  $z_i$  es el número de valencia (positiva para cationes y negativa para aniones),  $e$  es la carga eléctrica y  $U_i$  es la movilidad para una especie  $i$ .

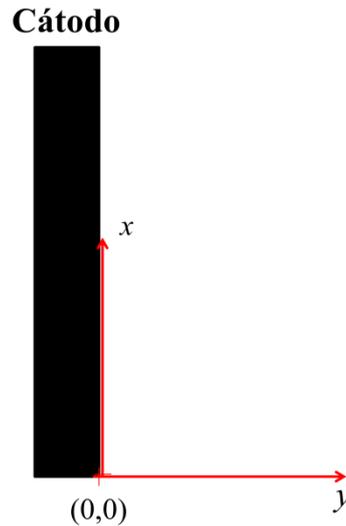


Figura 5. Electrodo plano. El inicio del eje de coordenadas está en el filo inferior de la placa.

De la termodinámica clásica se tiene la siguiente relación,

$$D_i = U_i k_B T \quad (18)$$

La ecuación (18) es conocida como la ecuación de Einstein. Introduciendo la ecuación (2) en la ecuación (17) obtenemos la siguiente relación,

$$\frac{dn_i}{dt} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] = A D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} + A c_i \frac{D_i}{k_B T} z_i e \frac{\partial \Phi}{\partial y} \quad (19)$$

Se introduce el término  $s_i$ , que está asociado al número de moles, de iones o moléculas, del tipo  $i$  que reaccionan en un proceso catódico por una Faradio (F). Para introducir correctamente el término  $s_i$  evaluamos la ecuación (19) en la superficie del electrodo,

$$\frac{dn_i}{dt} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] = \frac{s_i I}{F} = \left( A D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} + A c_i \frac{D_i}{k_B T} z_i e \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (20)$$

## 2. Fundamento teórico

Donde 'I' representa la intensidad de la corriente eléctrica. Además, se introdujo la condición de electroneutralidad al grupo de ecuaciones electroquímicas,

$$\sum c_i z_i = 0 \quad (21)$$

Entonces, multiplicamos la ecuación (20) por el factor  $z_i/D_i$ . Luego aplicamos el operador de sumatoria. Debido al principio de electroneutralidad el término del gradiente de concentración se hace cero. Por último se despeja el gradiente de potencial eléctrico, en la superficie del electrodo,

$$\begin{aligned} \frac{dn_i}{dt} \left( \frac{z_i}{D_i} \right) &= \frac{s_i I}{F} \left( \frac{z_i}{D_i} \right) = \left( A \frac{\partial(c_i z_i)}{\partial y} + \frac{A}{k_B T} z_i z_i e c_i \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_{y=0} \\ \sum \frac{dn_i}{dt} \left( \frac{z_i}{D_i} \right) &= \sum \frac{s_i I}{F} \left( \frac{z_i}{D_i} \right) = \sum \left( A \frac{\partial(c_i z_i)}{\partial y} + \frac{A}{k_B T} z_i z_i e c_i \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_{y=0} \\ \frac{I}{F} \sum \left( \frac{s_i z_i}{D_i} \right) &= 0 + \frac{Ae}{k_B T} \sum \left( z_i z_i c_i \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_{y=0} \\ \frac{I}{F} \sum \left( \frac{s_i z_i}{D_i} \right) &= \frac{Ae}{k_B T} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_{y=0} \sum (z_i z_i c_i) \\ \left( \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_{y=0} &= \frac{I}{AF} \frac{k_B T}{e} \frac{\sum z_i c_i / D_i}{\sum z_i^2 c_i} \end{aligned} \quad (22)$$

Posteriormente se introduce las ecuaciones (22) en la ecuación (20) y resolviendo para el gradiente de concentración se obtiene,

$$\begin{aligned} \frac{s_j I}{F} &= \left( A D_j \frac{\partial c_j}{\partial y} + A c_j \frac{D_j}{k_B T} z_j e \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_{y=0} \\ \frac{s_j I}{F} &= \left( A D_j \frac{\partial c_j}{\partial y} + A c_j \frac{D_j}{k_B T} z_j e \frac{I}{AF} \frac{k_B T}{e} \frac{\sum z_i c_i / D_i}{\sum z_i^2 c_i} \right)_{y=0} \end{aligned}$$

## 2. Fundamento teórico

$$\left(\frac{\partial c_j}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{I}{AF} \left[ \frac{s_j}{D_j} - z_j c_j \frac{\sum z_i c_i / D_i}{\sum z_i^2 c_i} \right]_{y=0} \quad (23)$$

La ecuación (23) también es válida para cuando se da convección en la vecindad del electrodo porque la velocidad en la superficie del electrodo siempre va a ser cero.

Para un caso particular, se consideró la electrolisis de una solución de sulfato de cobre en un gran exceso de ácido sulfúrico. De esta manera se les asignan los subíndices 1,2 y 3 a los iones  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  respectivamente. En este tipo de reacciones el exceso de ácido sulfúrico se le conoce como electrolito de soporte. Entonces se tiene,

$$\begin{cases} z_1 = +2; z_2 = +1; z_3 = -2 \\ c_1 \ll c_2 = 2c_3 \\ s_1 = \frac{1}{2}; s_2 = 0; s_3 = 0 \end{cases} \quad (24)$$

Los términos  $s_2$  y  $s_3$  nos indican que los cationes de hidrogeno y los aniones sulfato no forman parte de las reacción electroquímica.

Se utilizaron los parámetros introducidos en la ecuación (24) en la ecuación (23),

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_1}{\partial y}\right)_{y=0} &= \frac{I}{AF} \left[ \frac{1/2}{D_1} - 2c_1 \frac{(0.5 * 2/D_1)}{4c_1 + 4c_3 + c_2} \right]_{y=0} \\ & \quad c_1 \ll c_2 = 2c_3 \\ & \quad 2c_1 \frac{(0.5 * 2/D_1)}{4c_1 + 4c_3 + c_2} \sim 0 \\ \left(\frac{\partial c_1}{\partial y}\right)_{y=0} &= \frac{I}{AF} \left( \frac{1}{2D_1} \right) \end{aligned} \quad (25)$$

De igual manera como obtenemos la ecuación (25), obtenemos las siguientes relaciones para las especies 2 y 3,

## 2. Fundamento teórico

$$\left(\frac{\partial c_2}{\partial y}\right)_{y=0} = -\frac{I}{3AFD_1} \quad (26)$$

$$\left(\frac{\partial c_3}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{I}{3AFD_1} \quad (27)$$

Combinando las ecuaciones (25), (26) y (27) utilizando como factor común ( $I/AFD_1$ ),

$$\left(\frac{\partial c_2}{\partial y}\right)_{y=0} = -\frac{2}{3}\left(\frac{\partial c_1}{\partial y}\right)_{y=0} \quad (28)$$

$$\left(\frac{\partial c_3}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{2}{3}\left(\frac{\partial c_1}{\partial y}\right)_{y=0} \quad (29)$$

### Ecuación hidrodinámica

La solución cerca al cátodo tiene una menor densidad que en el volumen de la solución, y debido a que se consideró una reacción catódica, se genera un flujo en la dirección hacia arriba en la vecindad del electrodo.

‘El estrés de corte en la superficie del cátodo, dado por el producto de la viscosidad dinámica  $\mu$  y el gradiente de la velocidad tangencial, debe ser igualado a la suma de la integral de la fuerza de flote, sobre la capa límite, por unidad de área y el incremento del flujo de momento en la dirección del flujo. El último término puede ser obviado en el caso que  $v/D \gg 1$  porque la influencia de la fricción es mayor que el término de inercia’. La última oración del enunciado se traduce en el hecho de que el campo de velocidades se da únicamente en la dirección vertical. El enunciado se traduce en lo siguiente,

$$\mu \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_{y=0} = -g \int_0^{\delta^*} \Delta\rho dy \quad (30)$$

El término  $g$  representa la aceleración de la gravedad,  $\Delta\rho$  representa la diferencia de densidad local al electrodo y del volumen de la solución, y  $\delta^*$  representa la distancia a la cual la diferencia de densidades se hace cero.

La diferencia de densidades ( $\Delta\rho$ ) puede ser escrita como una función lineal de la diferencia de concentraciones de cada especie química,

## 2. Fundamento teórico

$$\Delta\rho = \sum [c_i - c_{i(0)}] \rho_0 \frac{\partial \ln \rho}{\partial c_i} \quad (31)$$

El término  $c_i$  y  $c_{i(0)}$  representan la concentración de la especie  $i$  en la capa límite y en el volumen de la solución,  $\rho_0$  representa la densidad del volumen de la solución. Luego se introdujo la ecuación (31) en la ecuación (30),

$$\nu \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)_{y=0} = -g \int_0^{\delta^*} \sum [c_i - c_{i(0)}] \frac{\partial \ln \rho}{\partial c_i} dy \quad (32)$$

El término  $\nu$  es la viscosidad cinemática, que es la viscosidad dinámica dividida por la densidad.

### Ecuaciones de balance de masa

Luego, Wagner consideró el balance de cada especie  $i$ , de varias moléculas e iones, en un elemento de volumen de longitud  $b$  en la dirección horizontal, de longitud  $dx$ , y de espesor  $\delta^*$ , como se muestra en la Figura 6.

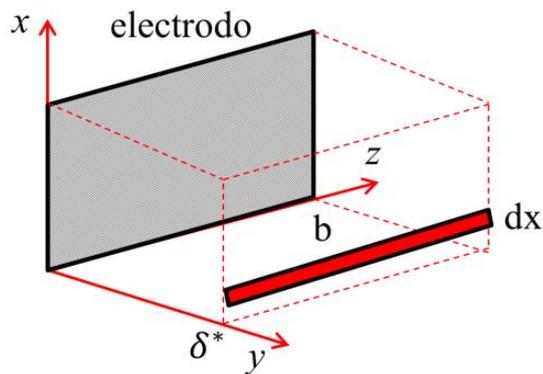


Figura 6. Volumen de control en el cual se analiza el balance de masa de las especies químicas.

- (i) El cambio por unidad de tiempo en la frontera  $y = \delta^*$  debido a efectos de migración de los iones en el campo eléctrico se iguala a  $(I/AF) \cdot (t_i/z_i) b dx \left[ \frac{mol}{sec} \right]$ , donde  $t_i$  representa el número de transferencia de la especie  $i$ .
- (ii) La difusión en la frontera  $y = \delta^*$  puede ser obviada porque se asume que, prácticamente,

## 2. Fundamento teórico

todas las concentraciones en esa frontera son iguales a las del volumen de la solución.

(iii) El flujo de la velocidad así como el espesor de la capa límite se incrementan desde la parte final hacia la parte superior. Además, se tiene un flujo de solución que ingresa en  $y = \delta^*$  hacia el cátodo. Por último, la velocidad  $v_n$ , que es normal a la superficie del cátodo, puede ser obtenida de la ecuación de continuidad aplicada en la frontera  $y = \delta^*$ , es decir, que el flujo no sufre discontinuidad al atravesar la capa límite.

$$\rho_0 v_n = \frac{d}{dx} \int_0^{\delta^*} \rho v dy \sim \rho_0 \frac{d}{dx} \int_0^{\delta^*} v dy$$
$$v_n = \frac{d}{dx} \int_0^{\delta^*} v dy$$

Así, la cantidad de iones y moléculas que pasan por unidad de tiempo hacia el elemento de volumen  $b dx \delta^*$  debido a la velocidad  $v_n$  en la frontera  $y = \delta^*$  es,

$$c_{i(0)} v_n b dx = c_{i(0)} \left( \frac{d}{dx} \int_0^{\delta^*} v dy \right) b dx$$

(iv) El consumo de especies en el cátodo por unidad de tiempo es igual a  $\left( \frac{S_i I}{AF} \right) b dx$ , por la ecuación (4).

(v) Lo siguiente es considerar el transporte de iones y moléculas debido al flujo de la solución paralelo a la superficie del cátodo. La razón de iones o moléculas que entran al elemento de volumen  $b dx \delta^*$  es,

$$f(x) = \int_0^{\delta^*} v c_i b dy; v = v(x)$$

La pérdida por unidad de tiempo está dada por la diferencia de razones en  $x + dx$  y  $x$ ; entonces,

$$f(x + dx) - f(x) = \Delta y = f' \Delta x$$
$$f(x + dx) = f' \Delta x + f(x)$$

la pérdida:  $\left( \frac{d}{dx} \int_0^{\delta^*} v c_i b dy \right) \cdot dx$

## 2. Fundamento teórico

El balance de la especie  $i$  en una reacción en estado-estacionario es,

$$\begin{aligned} \left(\frac{I}{AF}\right) \cdot \left(\frac{t_i}{z_i}\right) b dx + c_{i(0)} \left(\frac{d}{dx} \int_0^{\delta^*} v dy\right) b dx - \left(\frac{S_i I}{AF}\right) b dx \\ - \left(\frac{d}{dx} \int_0^{\delta^*} v c_i dy\right) b dx = 0 \end{aligned} \quad (33)$$

Luego se divide entre  $b dx$  y reordenando,

$$\frac{I}{AF} \left(\frac{t_j}{z_j} - s_j\right) - \frac{d}{dx} \int_0^{\delta^*} [c_j - c_{j(0)}] v dy = 0 \quad (34)$$

### Cálculo de la densidad de corriente límite

Las ecuaciones mostradas anteriormente nos son suficientes para poder obtener el perfil de concentraciones y el perfil de velocidad como funciones de las coordenadas  $x$  e  $y$ . Es posible introducir funciones arbitrarias que contengan ciertos parámetros que serían determinados de las ecuaciones (23), (32) y (34). Como resultado final se tendrían representaciones aproximadas de ' $c_i$ ' y ' $v$ '.

Como se mencionó anteriormente, la velocidad  $v$  como función de la componente  $y$ , va desde  $v = 0$ , en  $y = 0$ , hacia un valor máximo  $v^*$  y luego disminuye lentamente hacia cero,

$$v(y, x) = \begin{cases} v = v^* \left[ 2 \frac{y}{\delta_v} - \left(\frac{y}{\delta_v}\right)^2 \right], & 0 \leq y \leq \delta_v \\ v = v^*, & y \geq \delta_v \end{cases} \quad (35)$$

El perfil de velocidad sería uno tal como en la Figura 7. En esta aproximación introducida,  $v^*$  y  $\delta_v$  son parámetros que dependen de  $x$ . El parámetro  $\delta_v$  es el espesor de la capa límite hidrodinámica. Además, se asume una función cuadrática para el perfil de concentración,

$$c_j = c_j(y, x); \quad c_j - c_{j(0)} = [c_{j(y=0)} - c_{j(0)}] \left[ 1 - \frac{y}{\delta_j} \right]^2 \quad (36)$$

## 2. Fundamento teórico

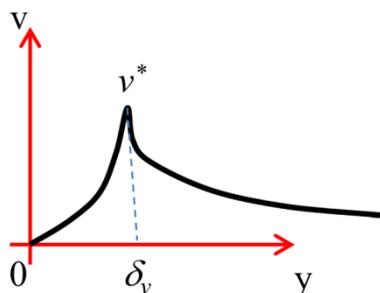


Figura 7. Ejemplo figurativo del perfil de velocidad.

Donde  $c_{j(y=0)}$  es el perfil de la concentración de la especie  $i$  en la superficie del electrodo, y  $\delta_j$  la capa límite debido al perfil de concentración. Estos son parámetros que dependen únicamente de  $x$ .

Denotemos  $N$  como el número de parámetros independientes. Si una densidad de corriente es dada, se tendrían  $N$  ecuaciones (7),  $N$  ecuaciones (18) y una ecuación (16); en total se tendrían  $2N+1$  ecuaciones que envuelven  $N$  parámetros  $c_{j(y=0)}$ ,  $N$  parámetros  $\delta_j$ , un parámetro  $v^*$  y un parámetro  $\delta_v$ . Así, el número de incógnitas excede al número de ecuaciones por uno. Es así, que Wagner introdujo una suposición adicional.

En un caso particular, es posible igualar  $\delta_v$  a uno de los valores de  $\delta_j$ . Esta es una suposición crítica; en esta se implica que los iones de cobre determinan la capa límite hidrodinámica y esta es igual a la capa límite de la concentración de los iones de cobre.

Entonces, se introduce la idea de la densidad de corriente límite que ocurre cuando la concentración de una de las especies químicas, ej.  $i = 1$ , se hace igual a cero en  $y = 0$ . Esta condición puede mantenerse en cuanto el potencial del cátodo es mantenido en un rango en el cual prácticamente cualquier ion de cobre que llegue a la superficie sea reducido inmediatamente y que ninguna otra reacción de reducción ocurra. Así, la ecuación (23) para  $j = 1$  se convierte en,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_1}{\partial y}\right)_{y=0} &= \frac{s_1}{FD_1} \left(\frac{I}{A}\right)_x \\ \left(\frac{I}{A}\right)_x &= \frac{FD_1}{s_1} \left(\frac{\partial c_1}{\partial y}\right)_{y=0} \end{aligned} \quad (37)$$

El subíndice  $x$  indica que la densidad de corriente tiene una dependencia con la distancia desde

## 2. Fundamento teórico

la esquina inferior.

Más aun, se puede prescindir del número de transferencia del ion de cobre,

$$t_1 = 0 \text{ si } c_1 \ll \sum z_i^2 c_i \quad (38)$$

Esto es debido a que el sulfato de cobre se encuentra en un gran exceso de ácido sulfúrico.

Wagner concentró sus consideraciones en las concentraciones de los iones de cobre y los iones de hidrogeno, de los cuales es posible obtener la concentración de los iones sulfato utilizando la condición de electroneutralidad.

Entonces, la ecuación (36) para la especie  $j=1$  tiene  $c_{1(y=0)}=0$ ,

$$c_1 - c_{1(0)} = -c_{1(0)} \left(1 - \frac{y}{\delta_1}\right)^2 \quad (39)$$

Y para  $j = 2$ ,

$$c_2 - c_{2(0)} = [c_{2(y=0)} - c_{1(0)}] \left(1 - \frac{y}{\delta_2}\right)^2 \quad (40)$$

Al estar en el régimen de la densidad de corriente limite eliminamos un parámetro ( $c_{1(y=0)}$ ). Al igualar la capa limite hidrodinámica a la capa límite de difusión de los iones de cobre eliminamos otro parámetro. Esto nos lleva a  $2N+1$  ecuaciones y  $2N$  parámetros, por la discusión anterior. Pero, ahora se ha introducido la densidad de corriente como un parámetro. Es así como se encuentra un balance entre las ecuaciones propuestas y el número de parámetros. Luego se introduce las expresiones (42), (43) en la ecuación (28) y luego se multiplica por  $\delta_2/2$ ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y}(c_1 - c_{1(0)}) &= \frac{\partial}{\partial y} \left( -c_{1(0)} \left(1 - \frac{y}{\delta_1}\right)^2 \right) \\ \frac{\partial}{\partial y}(c_1) &= -c_{1(0)} * 2 * \left(1 - \frac{y}{\delta_1}\right) * \left(\frac{-1}{\delta_1}\right) \\ \left(\frac{\partial c_1}{\partial y}\right)_{y=0} &= -c_{1(0)} * 2 * \left(\frac{-1}{\delta_1}\right) \end{aligned}$$

## 2. Fundamento teórico

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_1}{\partial y}\right)_{y=0} &= -c_{1(0)} * 2 * \left(\frac{-1}{\delta_1}\right) \\ \left(\frac{\partial c_1}{\partial y}\right)_{y=0} &= \frac{2c_{1(0)}}{\delta_1} \end{aligned} \quad (41)$$

Luego,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y}(c_2) &= (c_{2(y=0)} - c_{2(0)}) * 2 * \left(1 - \frac{y}{\delta_2}\right) * \left(\frac{-1}{\delta_2}\right) \\ \left(\frac{\partial c_2}{\partial y}\right)_{y=0} &= -(c_{2(y=0)} - c_{2(0)}) \frac{2}{\delta_2} \end{aligned} \quad (42)$$

(41) y (42) en (28),

$$\begin{aligned} -(c_{2(y=0)} - c_{2(0)}) \frac{2}{\delta_2} &= -\frac{2}{3} \left(\frac{2c_{1(0)}}{\delta_1}\right) \\ (c_{2(y=0)} - c_{2(0)}) &= \frac{2}{3} \frac{\delta_2}{\delta_1} c_{1(0)} \end{aligned} \quad (43)$$

Así, la ecuación (40) se convierte en,

$$c_2 - c_{2(0)} = \frac{2}{3} \frac{\delta_2}{\delta_1} c_{1(0)} \left(1 - \frac{y}{\delta_2}\right)^2 \quad (44)$$

De acuerdo al principio de electroneutralidad, las concentraciones de iones cobre e hidrogeno también determinan la concentración de los iones sulfato. Así, es posible reemplazar las derivadas de las densidades con respecto a las concentraciones de distintos iones por las derivadas de la densidad con respecto a los componentes que son eléctricamente neutros. Es decir, un gramo de iones de cobre corresponden a un mol de sulfato de cobre, y un gramo de iones de hidrogeno a medio de mol de ácido sulfúrico. Entonces,

$$\sum [c_i - c_{i(0)}] \frac{\partial \ln \rho}{\partial c_i} = [c_1 - c_{1(0)}] \frac{\partial \ln \rho}{\partial c_{CuSO_4}} + [c_2 - c_{2(0)}] \frac{1}{2} \frac{\partial \ln \rho}{\partial c_{H_2SO_4}} \quad (45)$$

Debido a que el coeficiente de difusión de los iones hidrogeno es mayor que el de los iones

## 2. Fundamento teórico

cobre, se debe esperar que la capa límite de la concentración de los iones hidrogeno se extienda una distancia mayor que la capa límite de concentración de los iones de cobre. Es decir, el valor de  $\delta_2$  es mayor que el valor de  $\delta_1$ . Así, el límite superior de integración  $\delta^*$  es igual a  $\delta_2$ .

El campo de velocidades es causado por la diferencia de densidad entre la capa límite hidrodinámica y el volumen de la solución; entonces, la densidad depende únicamente al cambio de los iones de cobre debido a la reacción. Por lo tanto, igualamos  $\delta_v$  a  $\delta_1$ . Entonces, la ecuación (19) se convierte en,

$$v(y, x) = \begin{cases} v = v^* \left[ 2 \frac{y}{\delta_1} - \left( \frac{y}{\delta_1} \right)^2 \right], & 0 \leq y \leq \delta_1 \\ v = v^*, & \delta_1 \leq y \leq \delta_2 \end{cases} \quad (46)$$

Se impuso la siguiente condición  $\delta_2 = \epsilon \delta_1$ .

Luego, se insertaron las expresiones (37), (38), (39), y (44) a (46) en (32) y (34),

$$\begin{aligned} \rightarrow \frac{\partial v}{\partial y} &= v^* \left[ \frac{2}{\delta_1} - 2 \left( \frac{y}{\delta_1} \right) \left( \frac{1}{\delta_1} \right) \right] \\ \rightarrow \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)_{y=0} &= v^* \left( \frac{2}{\delta_1} \right) \end{aligned} \quad (47)$$

$$\frac{2v^*}{\delta_1} = g \int_0^{\delta_1} c_{1(0)} \left( 1 - \frac{y}{\delta_1} \right)^2 \frac{\partial \ln \rho}{\partial c_{CuSO_4}} dy - g \int_0^{\epsilon \delta_1} \frac{2}{3} \epsilon c_{1(0)} \left( 1 - \frac{y}{\delta_2} \right)^2 \frac{1}{2} \frac{\partial \ln \rho}{\partial c_{H_2SO_4}} dy$$

En (21)  $\rightarrow \left( \frac{I}{A} \right)_x = \frac{FD_1}{s_1} \left( \frac{\partial c_1}{\partial y} \right)_{y=0} = \frac{2c_{1(0)} D_1}{\delta_1 s_1}$ . Luego, lo anterior lo usamos en (34) y usando también (41),

$$-\frac{2c_{1(0)} D_1}{\delta_1} + \frac{d}{dx} \int_0^{\delta_1} c_{1(0)} \left( 1 - \frac{y}{\delta_1} \right)^2 v^* \left[ 2 \frac{y}{\delta_1} - \left( \frac{y}{\delta_1} \right)^2 \right] dy = 0 \quad (48)$$

Luego (34) para  $j = 2$ . Es decir, los iones hidrogeno con  $s_2 = 0$  y  $z_2 = 1$ ,

## 2. Fundamento teórico

$$\frac{I}{AF} \left( \frac{t_j}{z_j} - s_j \right)_{j=2} = \frac{I}{AF} \left( \frac{t_2}{z_2} \right) = \frac{I}{AF} t_2$$

luego se necesita encontrar  $\frac{I}{AF}$ ; de la ecuación (26)

$$\frac{I}{AF} = -3 \left( \frac{\partial c_2}{\partial y} \right)_{y=0} D_1$$

de la ecuación (12)

$$\rightarrow \frac{I}{AF} = -3 \left( \frac{-2}{3} \right) \left( \frac{\partial c_1}{\partial y} \right)_{y=0} D_1$$

$$\frac{I}{AF} = 2D_1 \left( \frac{2c_{1(0)}}{\delta_1} \right)$$

$$\frac{I}{AF_{j=2}} = \frac{4c_{1(0)}D_1}{\delta_1}$$

$$\rightarrow \frac{It_2}{AF_{j=2}} = \frac{4c_{1(0)}D_1t_2}{\delta_1} \quad (49)$$

Luego el segundo término de la ecuación (34),

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \int_0^{\delta_1} \frac{2}{3} \epsilon c_{1(0)} \left( 1 - \frac{y}{\epsilon \delta_1} \right)^2 v^* \left[ 2 \frac{y}{\delta_1} - \left( \frac{y}{\delta_1} \right)^2 \right] dy \\ + \frac{d}{dx} \int_{\delta_1}^{\epsilon \delta_1} \frac{2}{3} \epsilon c_{1(0)} \left( 1 - \frac{y}{\epsilon \delta_1} \right)^2 v^* dy \end{aligned} \quad (50)$$

Juntando (49) y (50) en la ecuación (34) para  $j = 2$ ,

$$\begin{aligned} \frac{4c_{1(0)}D_1t_2}{\delta_1} - \frac{d}{dx} \int_0^{\delta_1} \frac{2}{3} \epsilon c_{1(0)} \left( 1 - \frac{y}{\epsilon \delta_1} \right)^2 v^* \left[ 2 \frac{y}{\delta_1} - \left( \frac{y}{\delta_1} \right)^2 \right] dy \\ - \frac{d}{dx} \int_{\delta_1}^{\epsilon \delta_1} \frac{2}{3} \epsilon c_{1(0)} \left( 1 - \frac{y}{\epsilon \delta_1} \right)^2 v^* dy = 0 \end{aligned} \quad (51)$$

Integrando las ecuaciones (47), (48) y (49) se obtiene,

$$\frac{2v^*}{\delta_1} = \frac{1}{3} g c_{1(0)} \delta_1 \left( \frac{\partial \ln \rho}{\partial c_{CuSO_4}} - \frac{\epsilon^2}{3} \frac{\partial \ln \rho}{\partial c_{H_2SO_4}} \right) \quad (52)$$

## 2. Fundamento teórico

$$\frac{2c_{1(0)}D_1}{\delta_1} - \frac{2}{15}c_{1(0)}\frac{d}{dx}(v^*\delta_1) = 0 \quad (53)$$

$$\frac{4c_{1(0)}D_1t_2}{\delta_1} - \frac{2}{3}\epsilon c_{1(0)}\left(\frac{\epsilon}{3} - \frac{1}{3} + \frac{1}{6\epsilon} - \frac{1}{30\epsilon^2}\right)\frac{d}{dx}(v^*\delta_1) = 0 \quad (54)$$

Luego eliminamos el factor común  $\frac{d}{dx}(v^*\delta_1)$  de las ecuaciones (53) y (54),

$$\frac{2\epsilon}{3}\left(\frac{\epsilon}{3} - \frac{1}{3} + \frac{1}{6\epsilon} - \frac{1}{30\epsilon^2}\right)\frac{1}{2t_2} = \frac{2}{15} \quad (55)$$

Se realizó la solución numérica de la ecuación (55) utilizando  $t_2 = 0.83$  como el número de transferencia del hidrogeno. Esto nos da como resultado,

$$\epsilon = 1.41 \quad (56)$$

Se insertó el valor (56) en la ecuación (52) y se despejo para  $v^*$ ,

$$v^* = \frac{1}{6\nu}gc_{1(0)}\delta_1^2\left(\frac{\partial \ln\rho}{\partial c_{CuSO_4}} - \frac{1.41^2}{3}\frac{\partial \ln\rho}{\partial c_{H_2SO_4}}\right) \quad (57)$$

Introduciendo (57) en (56),

$$\begin{aligned} \rightarrow \frac{d(v^*\delta_1)}{dx} &= \frac{dv^*}{dx}\delta_1 + \frac{d\delta_1}{dx}v^* \\ \text{luego } \frac{dv^*}{dx} &= \frac{gc_{1(0)}2\delta_1}{6\nu}\frac{d\delta_1}{dx}\left(\frac{\partial \ln\rho}{\partial c_{CuSO_4}} - \frac{1.41^2}{3}\frac{\partial \ln\rho}{\partial c_{H_2SO_4}}\right) \\ \frac{dv^*}{dx}\delta_1 &= \frac{gc_{1(0)}2\delta_1^2}{6\nu}\frac{d\delta_1}{dx}\left(\frac{\partial \ln\rho}{\partial c_{CuSO_4}} - \frac{1.41^2}{3}\frac{\partial \ln\rho}{\partial c_{H_2SO_4}}\right) \\ \frac{dv^*}{dx}\delta_1 &= v^*\left(\frac{2d\delta_1}{dx}\right) \\ \rightarrow \frac{d(v^*\delta_1)}{dx} &= v^*\left(\frac{2d\delta_1}{dx}\right) + \frac{d\delta_1}{dx}v^* = 3v^*\left(\frac{d\delta_1}{dx}\right) \end{aligned} \quad (58)$$

Luego (58) en (53),

## 2. Fundamento teórico

$$\begin{aligned}
 \frac{2c_{1(0)}D_1}{\delta_1} &= \frac{2}{15}c_{1(0)}3v^* \left( \frac{d\delta_1}{dx} \right) \\
 d\delta_1\delta_1 &= \frac{5D_1}{v^*} dx \\
 d\delta_1\delta_1 &= \frac{5D_16v}{gc_{1(0)}\delta_1^2 \left( \frac{\partial \ln \rho}{\partial c_{CuSO_4}} - \frac{1.41^2}{3} \frac{\partial \ln \rho}{\partial c_{H_2SO_4}} \right)} dx \\
 \int_0^{\delta_1} d\delta_1\delta_1 &= \int_0^x \frac{5D_16v}{gc_{1(0)}\delta_1^2 \left( \frac{\partial \ln \rho}{\partial c_{CuSO_4}} - \frac{1.41^2}{3} \frac{\partial \ln \rho}{\partial c_{H_2SO_4}} \right)} dx \\
 \delta_1 &= \left[ \frac{120D_1vx}{gc_{1(0)} \left( \frac{\partial \ln \rho}{\partial c_{CuSO_4}} - \frac{1.41^2}{3} \frac{\partial \ln \rho}{\partial c_{H_2SO_4}} \right)} \right]^{1/4} \tag{59}
 \end{aligned}$$

Por último, se introduce (59) en (57),

$$v^* = \left[ \frac{10D_1gxc_{1(0)}}{3v} \left( \frac{\partial \ln \rho}{\partial c_{CuSO_4}} - \frac{1.41^2}{3} \frac{\partial \ln \rho}{\partial c_{H_2SO_4}} \right) \right]^{1/2} \tag{60}$$

Combinando la ecuación (37) con  $s_1 = \frac{1}{2}$  y (39) y (59),

$$\left( \frac{I}{A} \right)_x = 4FD_1c_{1(0)} \left[ \frac{gc_{1(0)}}{120D_1vx} \left( \frac{\partial \ln \rho}{\partial c_{CuSO_4}} - \frac{1.41^2}{3} \frac{\partial \ln \rho}{\partial c_{H_2SO_4}} \right) \right]^{1/4} \tag{61}$$

Para culminar este capítulo: ‘Primero, la densidad de corriente límite es inversamente proporcional a la 0.25<sup>th</sup> potencia de la distancia  $x$  desde la esquina inferior del electrodo, donde especies químicas frescas ingresan a la capa límite. A mayores distancias de  $x$ , el déficit de concentración se extiende sobre una región más grande; el espesor de la capa límite se incrementa a medida que la densidad de corriente límite disminuye.

Segundo, la densidad de corriente límite es proporcional a la 1.25<sup>th</sup> potencia de la concentración  $c_{1(0)}$ . A medida que la concentración se hace más grande, mayor es la diferencia de densidades, mayor es la fuerza de flote por unidad de volumen, mayor es la velocidad es la velocidad  $v^*$ , y por lo tanto mejor es el ingreso de iones que se consumen en el cátodo. Entonces, el parámetro  $\delta_1$ , característica del espesor de la capa límite, es inversamente proporcional a la 0.25<sup>th</sup> potencia de la concentración, y la densidad de corriente límite, es en consecuencia proporcional a la

## 2. Fundamento teórico

1.25<sup>th</sup>.

### 2.2 Capilaridad en una geometría cilíndrica [2]

La rama conocida como capilaridad es aquella que estudia la interfase entre dos líquidos inmiscibles o entre líquidos y aire. Las interfases de los líquidos son deformables, por esta razón estas cambian su forma para así poder minimizar su energía.

#### 2.2.1. Tensión superficial

La superficie de un líquido se puede interpretar como una membrana bajo tensión que está caracterizada por una tensión superficial que se opone a la distorsión de la membrana.

Un líquido es un estado condensado de la materia en el cual sus moléculas interactúan con el resto de moléculas. Una molécula, dentro del líquido, que interactúa con todos sus vecinos es una molécula en un estado 'feliz'. Sin embargo, una molécula que se encuentra en la superficie pierde la mitad de su energía cohesiva; se encuentra en un estado 'infeliz' (Figura 8). Si la energía cohesiva de un estado 'feliz' es de  $U$ , entonces, en un estado 'infeliz' la energía cohesiva es de  $U/2$ . De lo anterior, el líquido trata de que haya la menor cantidad de moléculas en un estado 'infeliz' por lo tanto reduce su área superficial.

La tensión superficial es una medida directa de la caída de energía por unidad de área expuesta, debido a la existencia de moléculas en la superficie. Es decir, si existe una molécula de diámetro  $a$ , el área expuesta es  $\sim a^2$ , entonces, la tensión superficial ( $\gamma$ ) =  $U/2a^2$ .

A pesar de que el origen de la tensión superficial se puede explicar a un nivel molecular, este es un parámetro macroscópico definido en una escala macroscópica.

## 2. Fundamento teórico

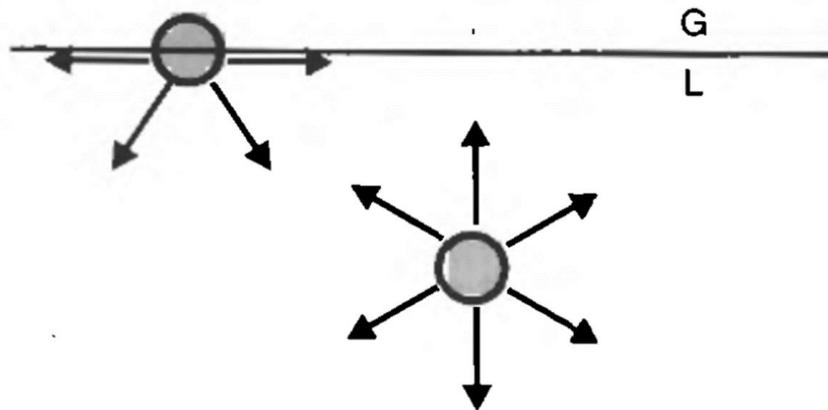


Figura 8. Dos moléculas de un líquido, la de la izquierda está en la superficie y la de la derecha está dentro del líquido (imagen obtenida de [2]).

### 2.2.2. Ecuación de Laplace

Es bien conocido que es necesario entregar energía para poder crear superficies. Entonces, si se quisiera incrementar el área por un valor  $dA$ , el trabajo necesario sería proporcional al número de moléculas que tienen que ser llevados a la superficie,  $\delta W = \gamma dA$ ; la tensión superficial es la energía que debe ser entregada para incrementar el área de la superficie en una unidad. Además, la tensión superficial también puede definirse como una medida de fuerza por unidad de longitud. Ocurre que, a medida que uno cruza la frontera de una interfase, ocurre un salto en la presión.

En el caso hipotético en el que se tuviera una gota de aceite sumergida en un recipiente lleno de agua, la presión debido a la tensión superficial es igual a  $2\gamma/R$ , siendo  $R$  el radio de la gota de aceite. Es decir si midiéramos la presión a lo largo de una dirección radial, comenzando desde el agua hasta introducirnos en el aceite, al cruzar la frontera mediríamos un incremento de presión  $= 2\gamma/R$ . Este resultado fue por primera vez expuesto por Pierre-Simon Laplace.

Los consiguientes trabajos de Laplace lo llevaron a postular el ‘teorema de Laplace’. ‘*El incremento de la presión hidrostática  $\Delta p$  que ocurre cuando se atraviesa una frontera entre dos fluidos es igual al producto de la tensión superficial multiplicado por la curvatura de la superficie ( $\mathcal{C} = 1/R + 1/R'$ )*’,

## 2. Fundamento teórico

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \quad (15)$$

### 2.2.3. ¿Cuándo es que un líquido moja una superficie?

El mojar una superficie se refiere al estudio de cómo un líquido puesto sobre un substrato sólido (o líquido) se esparce. Existe el mojado total y el mojado parcial.

Es posible definir el parámetro de esparcimiento  $S$ , que es la diferencia de la energía superficial de partes del substrato que están secas y otras mojadas, es decir,

$$S = \gamma_{SO} - (\gamma_{SL} - \gamma_{LO}) \quad (16)$$

donde SO es sólido/aire, SL es sólido/líquido, y LO es líquido/aire.

Existen dos regímenes de mojado, cuando  $S < 0$  (mojado parcial) y  $S > 0$  (mojado total). Dentro del régimen del mojado parcial existe el régimen mayormente mojado ( $\theta_E \leq \pi/2$ ) y mayormente no mojado ( $\theta_E > \pi/2$ ).  $\theta_E$  es conocido como el ángulo de contacto.

La ley de Young-Dupré es enunciada de la siguiente manera, ‘en la línea de contacto (línea triple) las fuerzas capilares deben sumarse a cero (en equilibrio mecánico)’,

$$\gamma_{LO} \cos \theta_E = \gamma_{SO} - \gamma_{SL} \quad (17)$$

La ley de Young-Dupré puede ser derivada utilizando un argumento de fuerzas o de trabajos.

### 2.2.4. Constante de capilaridad

Existe una longitud peculiar a partir de la cual la gravedad se hace significativa; esta longitud es conocida como la longitud capilar ( $\kappa^{-1}$ ) (Figura 9). Se puede estimar esta constante igualando la presión hidrostática (presión por efectos de gravedad) a la presión de Laplace (presión por efectos de tensión superficial),

## 2. Fundamento teórico

$$\kappa^1 = \sqrt{\frac{\gamma}{g\rho}} \quad (18)$$

y comúnmente está en el orden de los milímetros. Entonces para distancias menores que la longitud capilar los efectos capilares son dominantes, pero para distancias mayores que la longitud capilar los efectos de la gravedad son los que dominan.

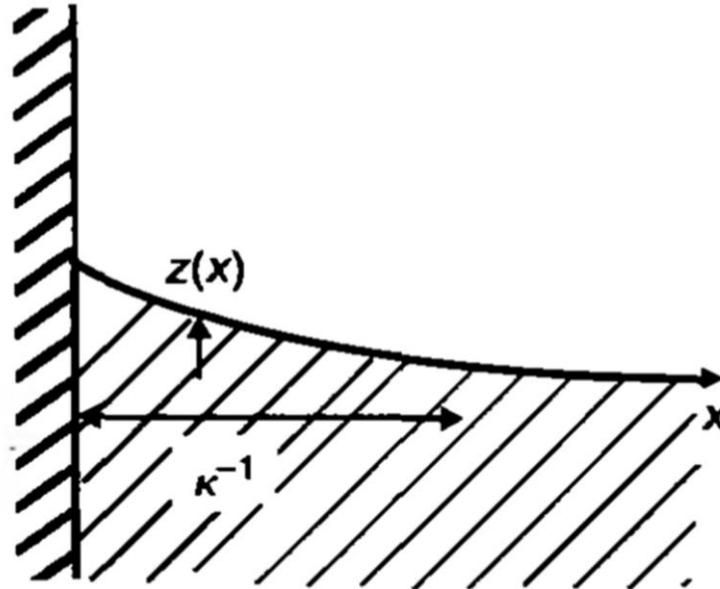


Figura 9. Ascenso por capilaridad de un líquido en una pared, además, se muestra la longitud capilar (imagen obtenida de [2]).

### 2.2.5. Uso de la ecuación de Laplace para una geometría cilíndrica

La ecuación de Laplace puede ser utilizada para hallar la ecuación matemática que describe la geometría de diferentes superficies, tales como la subida por capilaridad en una pared infinita o en un cilindro infinito.

## 2. Fundamento teórico

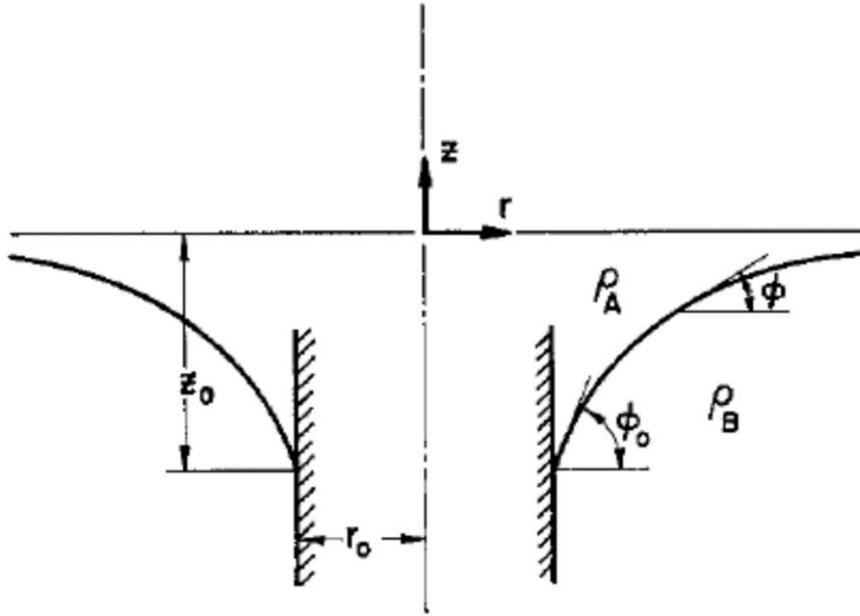


Figura 10. Menisco en un cilindro vertical (imagen obtenida de Huh & Scriven [25]).  $\rho_A$  y  $\rho_B$  son las densidades de dos diferentes sustancias.  $r_0$  es el radio del cilindro.  $\phi_0$  es el ángulo de contacto entre el líquido y el cilindro.

La forma de la interfase en equilibrio está, comúnmente, relacionada con la geometría del cilindro o la pared, el ángulo de contacto, la tensión superficial, la diferencia de densidades a lo largo de la interfase, y la constante de gravedad.

Un parámetro importante que determinar, aparte de la forma de la interfase, es la altura máxima de subida por capilaridad. Además, con respecto a nuestros experimentos nos interesa el menisco en un cilindro vertical. El menisco se muestra en la Figura 10.

Partiendo de la geometría de la Figura 10, y conociendo que el balance entre capilaridad y fuerzas hidrostáticas en el menisco, que es una superficie de revolución, la ecuación de Laplace toma la siguiente forma,

$$\sigma_{AB} \left\{ \frac{d^2z/dr^2}{\left[1 + \left(dz/dr\right)^2\right]^{3/2}} + \frac{dz/dr}{r \left[1 + \left(dz/dr\right)^2\right]^{1/2}} \right\} - g(\rho_A - \rho_B)z = 0 \quad (19)$$

### 3. Procedimiento experimental

#### **3. Procedimiento experimental**

Se utilizó un método electroquímico en la fabricación de las puntas. El método electroquímico es conocido como disolución anódica. En la configuración de la celda electrolítica (Figura 2), el ánodo fue una fibra de carbono, el cátodo fue un anillo de platino (~ 3mm de diámetro), y el medio electrolítico (en forma de gota) fue una solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH). Se utilizó un potenciostato para el suministro del voltaje, el monitoreo de la reacción, y la recolección de datos de corriente y tiempo (cronoamperometría). Los parámetros de fabricación de las puntas fueron la molaridad de la solución de KOH y la profundidad de inmersión de la fibra de carbono.

Fibras de carbono de ~7  $\mu\text{m}$  de diámetro fueron utilizadas para la fabricación de las puntas. Para establecer un sistema de control de la reproducibilidad, para unos mismos parámetros de fabricación, se utilizaron 5 fibras de carbono por cada grupo de experimentos, es decir, para un mismo voltaje, molaridad, y profundidad de inmersión. En total se realizaron más de 25 puntas para cada grupo de voltaje, molaridad, y profundidad de inmersión.

#### **3.1. Contacto eléctrico a las fibras de carbono**

Un método convencional para poder lograr contacto eléctrico a electrodos tan pequeños (~7  $\mu\text{m}$ ) es utilizar tinta de plata. Sin embargo, el procedimiento con la tinta de plata es tedioso ya que involucra la manipulación individual de los electrodos micrométricos; además de un tiempo de espera en el secado.

Por lo expuesto anteriormente se ideó un método alternativo para realizar el contacto eléctrico a los electrodos micrométricos y no de manera individual. Para lograr el contacto eléctrico a las fibras de carbono se utilizó cinta de cobre adhesiva. La cinta de cobre adhesiva posee uno de sus lados con pegamento, y el otro sin pegamento. Un grupo de fibras de carbono se colocaron sobre un papel blanco en fila; luego, se utilizó el lado adhesivo de la cinta para recolectar las fibras de forma grupal. Y por último, la cinta, que sostiene a las fibras, fue puesta sobre el pedazo de cinta que no posee adhesivo. Entonces, la fibra de carbono fue aprisionada entre dos pedazos de cinta de cobre, formando así un sándwich. El pedazo de cinta inferior a la fibra fue el que no poseía pegamento (contacto eléctrico); el pedazo de cinta superior a la

### 3. Procedimiento experimental

fibra fue el que poseía el pegamento. El sándwich de fibras y cinta de cobre fue puesto sobre un pedazo acrílico (Figura 11). La longitud de las fibras de carbono eran de ~ 5 mm.

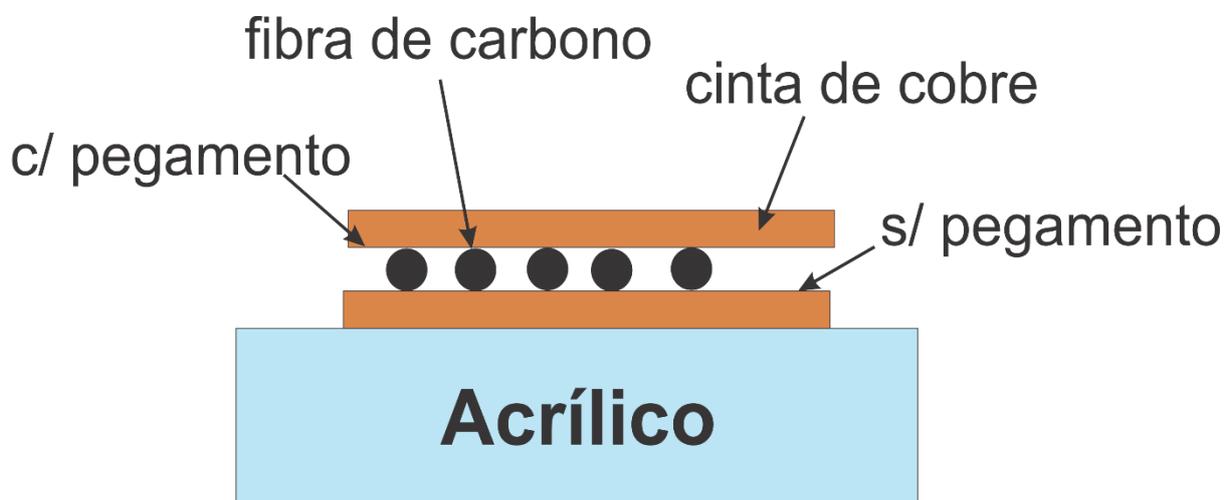


Figura 11. Esquema del soporte de las fibras de carbono.

### 3.2. Preparación del electrolito

Se prepararon tres molaridades de la solución de KOH 2 M, 8 M, y 15 M. La solubilidad de hidróxido de potasio en agua, a 25 °C, es de 121 g/100 mL [22]. Es decir, la máxima molaridad obtenible a 25 °C (solución saturada) es ~ 13.5 M. Para la preparación de la solución se utilizó agua destilada. Las concentraciones de 2 y 8 M están debajo del rango de una solución saturada. Sin embargo, una concentración de 15 M no podría existir por las limitaciones de solubilidad, pero realizamos la solución para una concentración de 15M para poder asegurarnos de que tenemos una concentración saturada. Por otro lado, la disolución de KOH en agua es una reacción exotérmica, esto ayuda a que en el momento de preparar la solución de 15 M se disuelvan completamente todos los cristales.

### 3.3. Especificaciones del potencióstato

Con una micropipeta (máx. 10  $\mu$ l) se suspendió una gota de la solución en el anillo de platino. Se utilizó el potencióstato para cerrar el circuito eléctrico. La fibra de carbono fue el electrodo de trabajo. El anillo de platino fue el contra-electrodo y electrodo de referencia. El potencióstato es un Princeton Applied Research Model 263A. Este instrumento tiene un rango de medición de corrientes entre 100 nA hasta 1 A; el rango de mediciones puede ser seleccionado automáticamente o manualmente. En nuestros trabajos utilizamos el modo

### 3. Procedimiento experimental

automático. Además, la mínima resolución de corriente, especificada por el fabricante, en el rango de 100 nA es de 2 pA.

#### 3.4. Sistema mecánico de desplazamiento y amortiguamiento

Tanto el acrílico que sostiene a las fibras de carbono y el anillo de platino fueron soportados por la base de un microscopio óptico. Se retiró el sistema óptico del microscopio. El anillo de platino, con ayuda de un poste, se ubicó en el plato del microscopio. De esta manera se lograron desplazamientos micrométricos y una precisión de  $\pm 1 \mu\text{m}$  para el parámetro 'profundidad de inmersión'. El acrílico que sostuvo a las fibras de carbono también tenía un sistema de desplazamiento; añadido aparte del desplazamiento intrínseco del microscopio. El desplazamiento del acrílico estaba en el rango de los milímetros, y sirvió para desplazar las fibras; a medida que se terminaba la fabricación de una se ponía otra en posición para comenzar nuevamente la reacción.

Se utilizó una cámara de aire (en forma de toroide) para amortiguar vibraciones mecánicas. La cámara de aire estuvo en contacto directo con la mesa de laboratorio, sobre la cámara se ubicó una plancha de hierro, y por último la base del microscopio. El montaje experimental se muestra en la Figura 12.

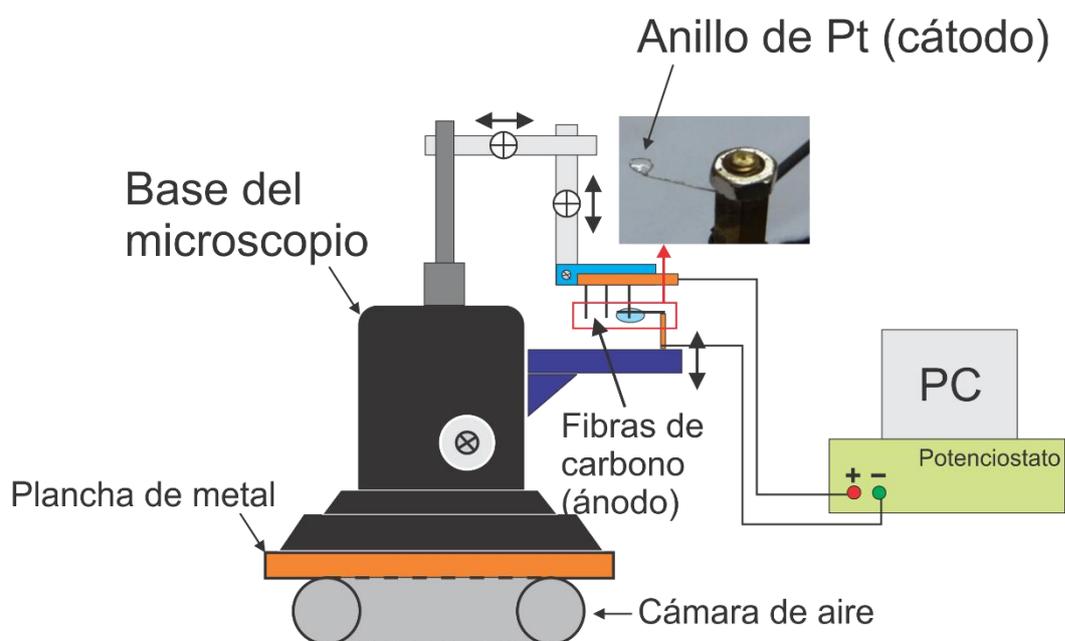


Figura 12. Esquema del sistema de fabricación de puntas.

### 3. Procedimiento experimental

#### **3.5. Alineamiento y monitoreo de la fabricación de la punta de carbono**

Se utilizó un microscopio digital (Dino Lite-50X) para monitorear la inmersión de la fibra de carbono en la gota de solución; además, también se utilizó para verificar la perpendicularidad y centralidad de la fibra con respecto a la gota y el anillo respectivamente. Para determinar si la fibra estaba correctamente centrada en la gota se utilizaron dos vistas. Una de ellas es la vista frontal, desde el microscopio, y la otra una vista perpendicular a la dirección de observación del microscopio digital. Sin embargo, la observación lateral se realizó utilizando el ojo humano únicamente.

#### **3.6. Esquema del procedimiento de fabricación de puntas**

Se utilizó un voltaje de 2.25 V para todas las fabricaciones de puntas [4, 23]. No se utilizó ningún procedimiento de limpieza a las fibras, ni antes ni después de la reacción. El inicio de la reacción se da al accionar el potencióstato. El final de la reacción ocurre cuando la corriente cae abruptamente a cero; inmediatamente se retira el voltaje aplicado para evitar un exceso de ataque a la punta ya formada.

Después de la fabricación de la punta se utilizó microscopía óptica de transmisión (micrografías a 400X y 800X) y microscopía electrónica de barrido para determinar la geometría de la punta y el tamaño del ápice respectivamente.

Para obtener información de las micrografías se utilizó el software ImageJ.

## 4. Resultados experimentales

### 4. Resultados experimentales

Cuando la fibra de carbono está inmersa en la gota y se activa el voltaje, inmediatamente comienza la reacción. La reacción se basa en la disolución parcial de la fibra de carbono. En la curva corriente-tiempo se detecta un pico inicial de corriente y luego un descenso constante de la corriente. En momentos muy cercanos al final de la fabricación, la corriente cae bruscamente a cero. El orden de magnitud de la corriente fue de unos cuantos microamperios.

Cuando la corriente cae bruscamente a cero, la parte de la fibra inmersa en la gota se separa de la parte superior, que no está inmersa. Es justo en la unión entre la fibra superior e inferior (interfase aire/líquido) en la que se forma la punta. La formación de la punta divide la fibra así terminando la reacción.

En la Figura 13 se muestran los experimentos de cronoamperometría para 2, 8, y 15 M a diferentes profundidades de inmersión ( $\delta$ ), y en la Figura 14 se muestran las micrografías ópticas de los experimentos mencionados arriba. Las micrografías ópticas son de 400X; además, la escala introducida en cada micrografía es de 7  $\mu\text{m}$ . En cada una de las molaridades el comportamiento de la corriente presenta cierto nivel de ruido y varía ligeramente entre diferentes experimentos, pero el perfil de la punta y la tendencia de la corriente son repetitivos. Se han realizado más de 25 ensayos de fabricación para cada grupo de 3 parámetros (molaridad, inmersión, y voltaje), y en todos ellos se repite el mismo resultado de fabricación de punta, es decir, reproducibilidad. La micrografía usada en las figuras, anteriormente mencionadas, son representativas de sus respectivos parámetros de fabricación.

#### 4.1. Resultados de microscopía óptica

De la Figura 14 se puede definir 4 regímenes. El primero es cuando no se da la formación de una punta (2M-250  $\mu\text{m}$ ), el segundo es cuando se da un perfil recto (2M-500/1000  $\mu\text{m}$ , y 8M-250/500/1000  $\mu\text{m}$ ), el tercero es cuando se da un perfil recto con dos pendientes (15M a todas las profundidades), y el cuarto es cuando se da una punta con curvatura (2M-1500  $\mu\text{m}$ ).

La relación de aspecto, en nuestro trabajo, está definida por la longitud de la punta dividida entre el largo de la base (diámetro de la fibra). En las puntas fabricadas con 15 M se observa

#### 4. Resultados experimentales

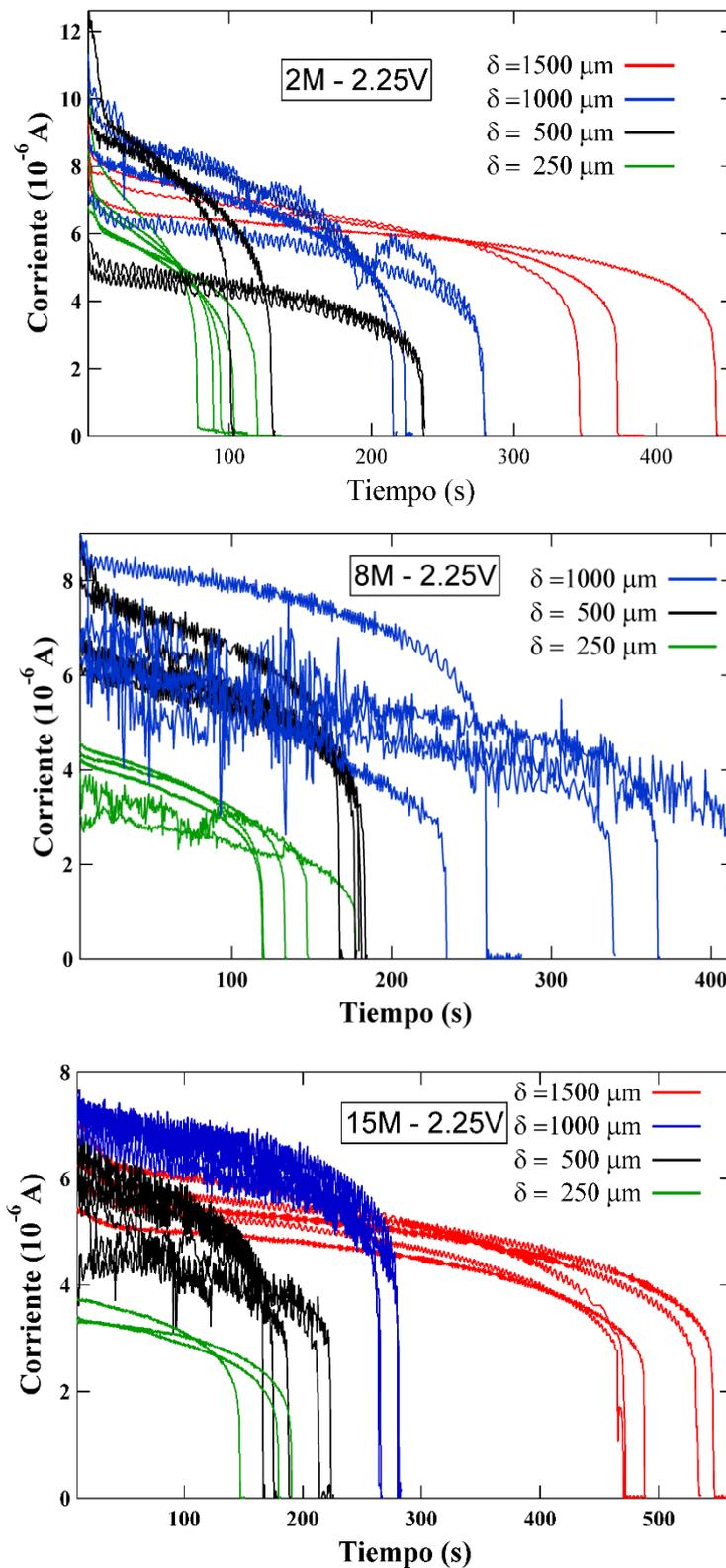


Figura 13. Curvas de corriente-tiempo para las diferentes molaridades y profundidades de inmersión (d),

un incremento continuo de la relación de aspecto a mayores  $\delta$ , siendo  $4.7 \pm 0.4$ ,  $4.5 \pm 0.4$ ,  $6.7 \pm 0.5$ , y  $9.8 \pm 0.6$  para  $250 \mu\text{m}$ ,  $500 \mu\text{m}$ ,  $1000 \mu\text{m}$ , y  $1500 \mu\text{m}$  respectivamente. En el

#### 4. Resultados experimentales

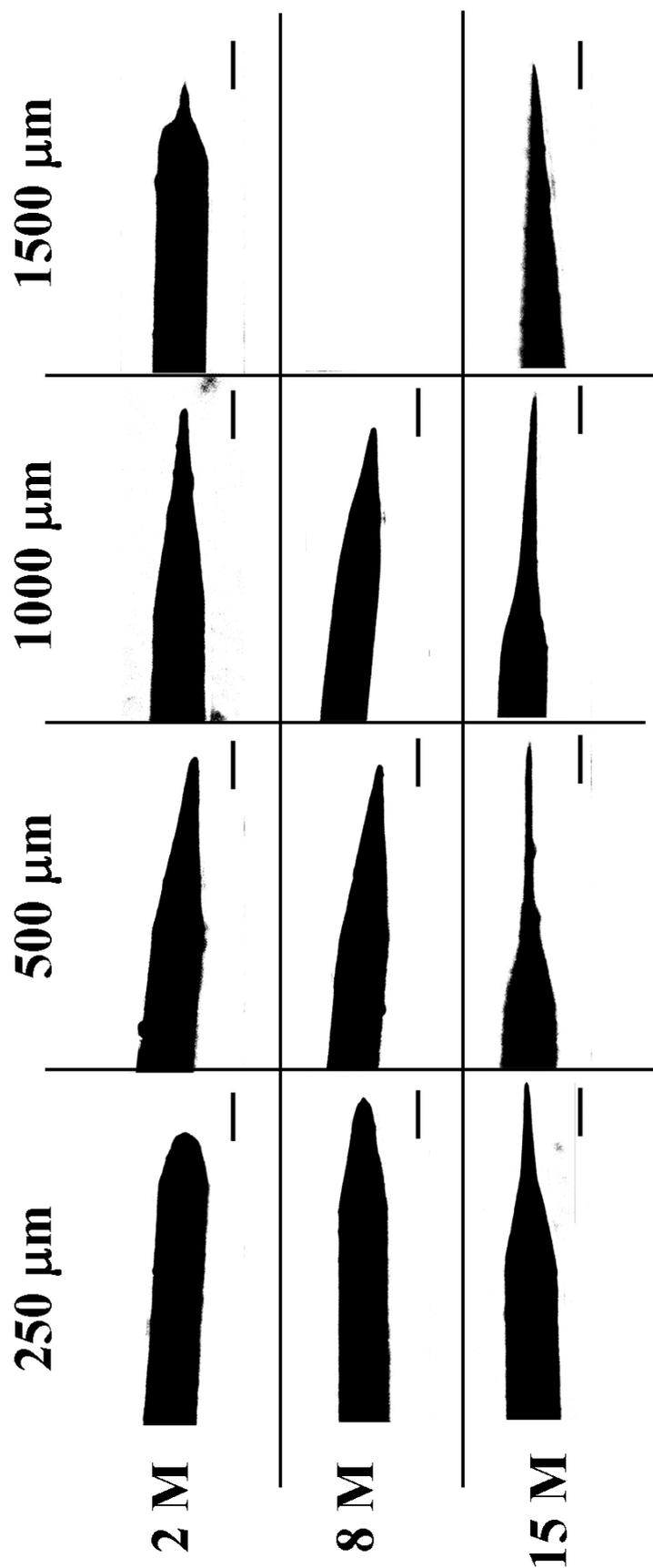


Figura 14. Puntas fabricadas para diferentes parámetros de molaridad y profundidad de inmersión. Micrografías ópticas de 400X. Escala en las imágenes es de 7  $\mu\text{m}$ .

caso de 2M se ve una transición desde ‘no formación de punta’, ‘punta cónica’, hasta ‘punta con curvatura’. Además, para el caso de 1500  $\mu\text{m}$  hubo una transición de la geometría de ‘punta

#### 4. Resultados experimentales

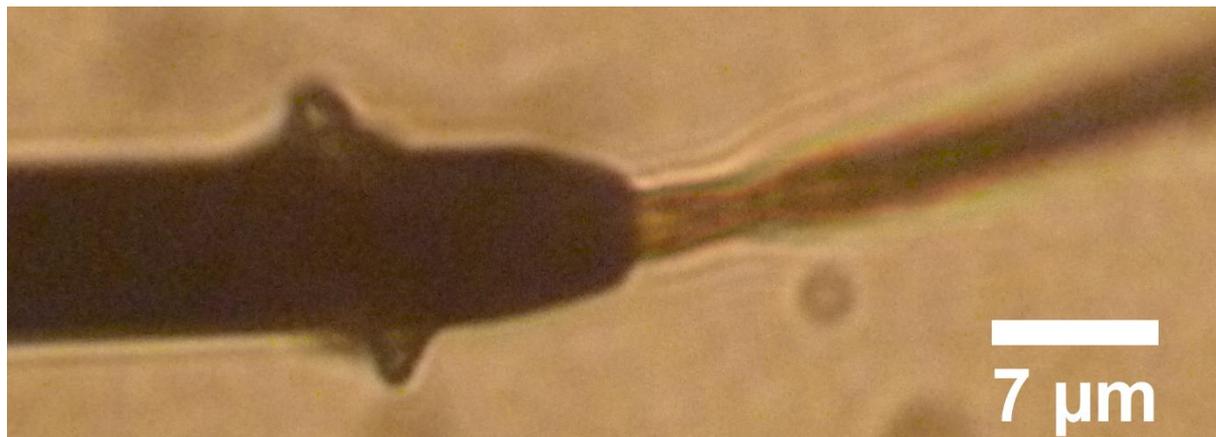


Figura 15. Micrografía óptica (400X) de una punta truncada fabricada a una molaridad y profundidad de inmersión: 2 M – 250  $\mu\text{m}$ .

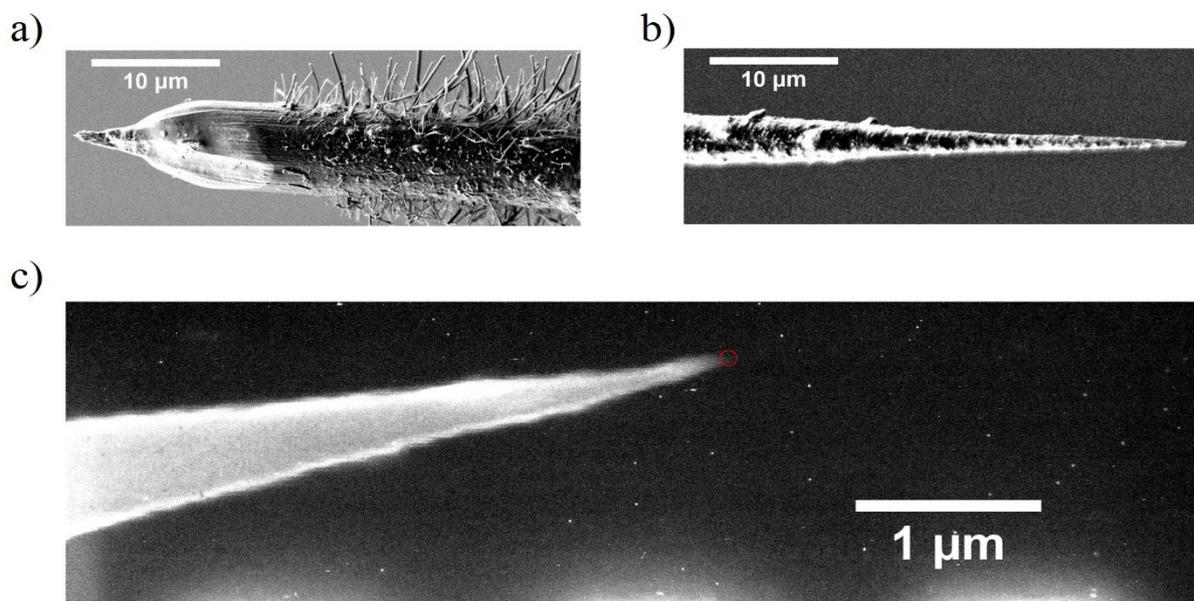


Figura 16. Micrografías SEM con los siguientes parámetros de fabricación de molaridad, voltaje, y profundidad de inmersión: (a) 2 M, 2.25 V, y 1500  $\mu\text{m}$  (b) 15 M, 2.25 V, y 1500  $\mu\text{m}$  (c) 15 M, 2.25 V, y 1000  $\mu\text{m}$ , con un radio de curvatura  $\sim 40$  nm (círculo rojo).

con curvatura' a 'punta cónica', desde 2 M hasta 15 M respectivamente.

Para elucidar que no se llega a formar una punta para el caso de 2 M-250  $\mu\text{m}$  se muestra la Figura 14. Esta micrografía fue la única que se pudo capturar del momento en que la corriente cae pero sin tocar el valor de cero.

#### 4.2. Resultados de microscopía electrónica

La Figura 16a-b muestra los dos tipos de punta que se obtienen en el proceso de fabricación. Para 2M y  $\delta = 1500$   $\mu\text{m}$  se obtiene una punta corta pero con un perfil curvado. Para 15M y

#### 4. Resultados experimentales

$\delta = 1500 \mu\text{m}$  se obtiene una punta alargada con una geometría cónica. La figura 16a muestra unos crecimientos sobre el cuerpo de la fibra después del ataque.

En la mayoría de configuraciones de fabricación es posible obtener una punta muy fina. Normalmente los tamaños de ápice medidos con microscopia electrónica barrido son menores a los 50 nm (Figura 16c).

#### 4.3. Mediciones de ángulo de contacto de hidróxido de potasio sobre grafito

Se realizaron medidas de ángulo de contacto para las diferentes concentraciones de la solución utilizadas en nuestros experimentos (Figura 14). El ángulo de contacto se va incrementando de menor a mayor molaridad, y luego se satura a medida que se acerca a la saturación de la solución.

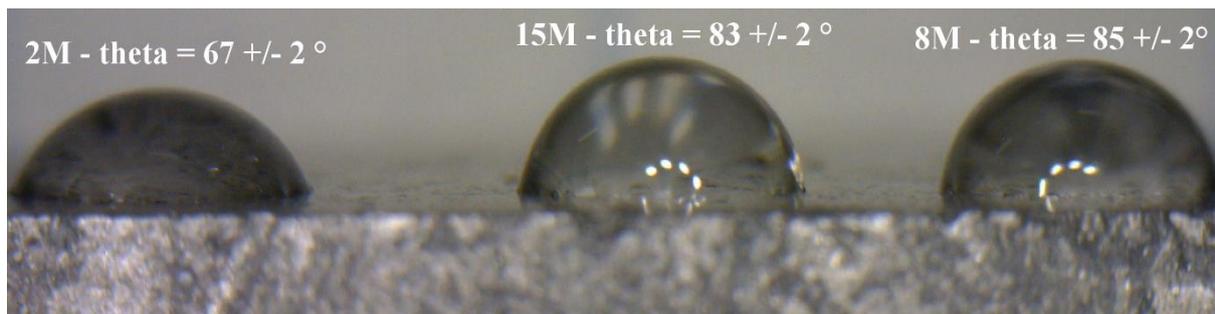


Figura 17. Micrografías ópticas de gotas de hidróxido de potasio, de diferentes molaridades, sobre grafito. Teta, es el ángulo de contacto.

## 5. Discusión

### 5. Discusión

#### 5.1. Voltaje aplicado durante la fabricación de la punta

En todos nuestros experimentos se utilizó un voltaje de 2.25V.

En otros experimentos comprobamos que voltajes mayores ( $\sim 3V$ ) hacen que la disolución de la fibra de carbono sea extremadamente rápida comparado con las escalas de tiempo de los experimentos reportados (Figura 13). Utilizando microscopia óptica de transmisión comprobamos que no se daba la formación de una punta. Para estos voltajes altos ( $\sim 3V$ ), a medida que se iba consumiendo la fibra de carbono también se observó la generación de burbujas. Estas burbujas pueden estar relacionadas a la generación de hidrogeno en el ánodo. Es decir, el voltaje aplicado era el suficiente para que se den reacciones electroquímicas en paralelo en el ánodo.

Tampoco se dio la formación de una punta para voltajes menores ( $\sim 1.5V$ ). Los tiempos de disolución se tornaron excesivamente largos ( $\sim 1h$ ) e inclusive no se llegó a formar una punta (comprobación mediante microscopia óptica). Para voltajes bajos ( $\sim 1.5V$ ) no se observó la generación de burbujas, pero tampoco se observó la ruptura de la fibra, que es una consecuencia de la formación de la punta. Entonces, es posible que ese rango de voltajes este fuera del rango para que la disolución de la fibra de carbono ocurra.

Sin embargo, no aseguramos que 2.25V es un voltaje óptimo de trabajo, sino que se encuentra dentro de una ventana de voltajes adecuados para obtener la punta.

#### 5.2. Perfil y alargamiento de la punta

Con respecto a los resultados de la fabricación, en nuestro trabajo experimental obtuvimos puntas con un perfil ‘recto’ y un perfil ‘curvo’ (Figura 16a-b). El perfil ‘recto’ [12], se da cuando a lo largo de la fabricación de la punta el menisco va descendiendo hasta desaparecer. El punto de desaparición es el nivel nominal de la interfase aire/líquido. Por otro lado, el perfil ‘curvo’ [13] se da cuando el menisco se queda en su posición inicial hasta el final de la fabricación. Basándonos en la geometría final podemos discernir en qué casos se obtiene con un menisco móvil (perfil ‘recto’) o uno estático (perfil ‘curvo’).

## 5. Discusión

Cuando se fabricó una punta con 2 M y  $\delta = 1500 \mu\text{m}$  se obtuvo un perfil con curvatura (Figura 14), por lo tanto esta configuración de fabricación lleva a un menisco estático. Todas las puntas fabricadas con 8 M a diferentes  $\delta$  se obtuvieron con un perfil recto (Figura 14), es decir mediante menisco móvil. Un caso peculiar es el de 15 M, ya que podemos notar dos regiones de la punta que tienen un perfil recto pero con diferente pendiente (Figura 14); esto ocurre para las diferentes profundidades de inmersión. Por lo tanto en 15M la formación de la punta ocurrió por un menisco móvil.

### 5.2.1 Variación de la profundidad de inmersión para una molaridad específica

Discriminando no solo el perfil final pero los parámetros de fabricación notamos que para cada concentración específica, la punta resultante, en algunos casos, es dependiente de la geometría de la celda (diferentes profundidades de inmersión) y en otros no.

Como para 15 M la longitud de la punta aumenta para mayores profundidades de inmersión, decimos que este grupo de experimentos es dependiente de la geometría de la celda.

A medida que se va dando la disolución de la fibra los residuos ingresan a la solución, y como estos poseen mayor densidad que el líquido a su alrededor se van acumulando en la parte inferior de la gota (incremento de densidad). Este incremento de densidad genera un descenso del volumen de la gota tanto en su interfase superior como inferior [10] a medida que se va dando la fabricación de la punta.

A mayor profundidad de inmersión, mayor el área de la fibra que está expuesta a la disolución, es decir, el incremento de densidad y por ende el descenso de la gota va incrementando a medida que la profundidad de inmersión aumenta.

Las puntas de 15 M son de perfil 'recto', es decir, provenientes de un menisco móvil. Pero, si a medida que se va dando la disolución de la fibra, el nivel de la interfase va disminuyendo, el menisco tendrá que recorrer una distancia mayor hasta desaparecer completamente.

Por esta razón es que se obtienen puntas más largas para mayores profundidades de inmersión, mas no tenemos una evidencia experimental de la disminución del nivel de la interfase superior.

## 5. Discusión

Además, la posible razón por la cual, para 15M, se obtienen dos regiones con diferente pendiente es porque la rapidez del descenso del menisco (relacionado al adelgazamiento de la fibra) y la rapidez del descenso del nivel de la interfase aire/líquido fue distinta. Por lo tanto, existieron dos regímenes de disolución; en una de ellas primó el descenso del menisco y en la otra el descenso del nivel de la interfase.

Para 8 M tanto el perfil como la longitud de la punta sufren muy pocos o ningún cambio para diferentes profundidades de inmersión. Entonces, decimos que este grupo de experimentos es independiente de la geometría de la celda.

A diferencia de 15 M, en 8 M no se obtiene una punta con dos pendientes ni tampoco un incremento de la longitud de la punta cuando se varía la profundidad de inmersión.

En la configuración de 2 M, la punta es muy dependiente de la profundidad de inmersión, es decir, de la geometría de la celda.

Lo más resaltante de la configuración de 2 M es que se puede obtener un perfil ‘recto’, un perfil ‘curvo’, y, además, un caso en el que no se da la formación de una punta (punta truncada).

A pesar de haber realizado numerosos experimentos para la configuración 2 M-250  $\mu\text{m}$  no se logró obtener una punta. Sin embargo, podemos notar que hasta el truncamiento de la punta, se desarrolla un perfil ‘recto’. En la zona después del truncamiento se notó que la punta está redondeada, comúnmente asociada por un sobre ataque [9-17, 19-21].

De la Figura 13 en el gráfico de 2 M, se observó que cuando la corriente comienza a caer rápidamente no alcanza una corriente nula. Después de la caída de la corriente, el ataque, según el gráfico, se sigue dando hasta alcanzar valores de cero.

De los resultados de las micrografías y las gráficas de corriente-tiempo, podemos concluir con la idea de que para 2 M-250  $\mu\text{m}$  inicialmente se desarrolló un menisco móvil y en cierto instante le sucedió un menisco estático. En cierto instante se da un desprendimiento parcial de la fibra (caída de la corriente, Figura 12), que no lleva a la formación de una punta, y en el régimen del menisco estático el residuo es removido y la punta redondeada.

## 5. Discusión

No se ha develado cual es la razón de porqué ocurren los sucesos expuestos anteriormente para el caso de 2 M-250  $\mu\text{m}$ . Pero, es posible que para este caso específico ocurran ciertas inestabilidades en el proceso de transporte de masa que llevan a este proceso peculiar.

En el caso de 2 M – 500/1000  $\mu\text{m}$  se da un perfil ‘recto’, y, además, se da un incremento en la longitud de la punta para mayor profundidad. Este caso ya fue expuesto para 15 M, y proponemos que rigen los mismos fenómenos.

Por último, pero de mayor importancia, es el caso de 2 M-1500  $\mu\text{m}$  porque es únicamente en esta configuración en la que se obtuvo un perfil ‘curvo’. Se desconoce cuál es la razón por la cual sucede un menisco estático de manera natural. Pero, es en este caso en el que se espera que se cumpla el mecanismo de transporte propuesto por Kulakov et al. [9].

### **5.2.2. Efecto de la molaridad y el cambio del ángulo de contacto en el alargamiento de la punta**

Otro de los parámetros que analizamos fue el cambio de la concentración, y con este observamos que la relación de aspecto aumenta a medida que la molaridad se incrementa (régimen del perfil ‘recto’; se cumple de 2M a 15 M, pero no de 2 M a 8 M). Y para hacer notar esto recalamos el caso de 500  $\mu\text{m}$ . Es decir, la longitud de la punta ha aumentado, y como estamos tratando el régimen de perfil ‘recto’, en el cual la longitud es aproximadamente igual a la altura del menisco, la altura máxima del menisco debió de haber aumentado.

Debido a que en el régimen de fibras muy delgadas la altura del menisco es independiente de la constante de capilaridad [12], y además, la tensión superficial y la densidad de la solución de hidróxido de potasio son directamente proporcionales [24] la altura del menisco es únicamente proporcional al ángulo de contacto entre la fibra y la solución [12].

Del trabajo de Huh & Scriven [25] rescatamos que a medida que disminuye el ángulo de contacto se incrementa la altura del menisco. Por lo tanto, a mayor longitud de la punta tendríamos menores ángulos de contacto.

## 5. Discusión

Sin embargo, de las mediciones de ángulo de contacto de hidróxido de potasio acuoso sobre grafito (Figura 17), observamos que el ángulo de contacto aumenta con la molaridad. Inicialmente el ángulo de contacto del agua con una superficie de grafito es de  $\sim 90^\circ$  [26]. Al agregar hidróxido de potasio este cumple el efecto de surfactante, por esto para 2 M el ángulo de contacto es de  $\sim 67^\circ$  (el ángulo de contacto disminuyó). Pero, a medida que se incrementa la concentración (8 M) el ángulo de contacto vuelve a aumentar, llegando a saturarse a medida que la concentración llega a su punto de saturación (para 15 M).

Al observar las micrografías se tiene la percepción del incremento de la longitud de la punta pero no es lo correcto, ya que para 15 M se tiene una punta mucho más alargada porque no solo se da el descenso del menisco pero también el descenso de la interfase aire/líquido; que no ocurre para 2 M.

Por lo tanto, cuando se midió la longitud de la punta, para 15 M, considerando únicamente la primera pendiente (asumimos que es donde primaba el descenso del menisco para el ataque), la longitud de la punta para 15 M fue de  $\sim 16 \mu\text{m}$ , pero para 2M fue de  $\sim 25 \mu\text{m}$ . Estas mediciones experimentales tienen buena concordancia con la teoría.

Sin embargo, la disminución de la longitud de la punta con el incremento de la molaridad no es drásticamente notorio cuando se yuxtaponen las pruebas de 2 M y 8 M.

De igual manera como 8 M fue un caso completamente distinto al de 15 M, lo es al caso de 2 M también. Es notorio que la fabricación de una punta está sujeta a muchos parámetros externos, lo que crea diferentes regímenes de trabajo.

### 5.3. El radio nanométrico del ápice

La resolución del microscopio electrónico nos limita para poder saber si es que en realidad hay una punta aún más pequeña,  $< 50 \text{ nm}$ .

Sin embargo, J. Moran et al. [4] mostraron que utilizando mediciones de curva de corriente-voltaje en experimentos de emisión de campo (utilizando la punta fabricada) los radios de curvatura, en el ápice, eran menores a los 10 nm. Algunas de nuestras puntas fabricadas fueron

## 5. Discusión

reportadas en la referencia.

Por último, la razón por la cual se puede obtener un radio de curvatura tan pequeño en el ápice de la punta (Figura 14c) es porque la fabricación de la punta no está sujeta al ‘método de la caída’ [11], y además porque en las puntas con perfiles rectos (en los cuales el radio de curvatura fue medido) el descenso del menisco permite que se dé la disolución hasta adelgazar la punta a niveles atómicos. A diferencia del menisco estático, en el menisco móvil, después de que se ha formado la punta, esta no queda sumergida en la solución, por lo tanto, no está expuesta a un sobre ataque.

## 6. Conclusiones

### **6. Conclusiones**

Se desarrolló una técnica que permite obtener, de manera controlada y reproducible, puntas de carbono con perfil curvo o recto.

El perfil recto se relacionó con un régimen de menisco movable. El descenso del menisco se da por el adelgazamiento de la fibra inmersa en la solución conductora. Y el perfil curvo se da por el régimen del menisco estático.

Tanto para las concentraciones de 2 M y 15 M se observó un incremento de la longitud de la punta con el incremento de la profundidad de inmersión. Esto se dio por el cambio de densidad de la solución por los residuos de la reacción. Sin embargo, para el caso particular de 2M y  $\delta = 1500 \mu\text{m}$  (menisco estático) la longitud de la punta no coincide con la altura del menisco, y esperamos que se dé la evolución de la reacción propuesta por Kulakov et al.

Por otro lado, para 8 M no llegó a ocurrir el incremento de la longitud con la profundidad ni llegó a aparecer ninguna punta originada por un menisco estático.

Además, se develó que la supuesta disminución de la longitud de la punta, cuando se incrementa la concentración, es por el cambio del ángulo de contacto en el menisco. La disminución, entre 2 y 15 M, no se observa debido al descenso de la interfase, que ocasiona que se den puntas más alargadas de lo normal, en el caso de 15 M en comparación a 2 M.

Los ápices de las puntas obtenidas tienen radios de curvatura menores a 50 nm.

## 7. Referencias

### 7. Referencias

- [1] Newman, J & Thomas-Alyea, KE. Electrochemical systems. 3<sup>rd</sup> Edition. John Wiley & Sons Inc. (2004).
- [2] de Gennes, PG, Brochart-Wyart, F, Quere, D. Capillarity and Wetting Phenomena. Springer-Verlag New York Inc. (2004).
- [3] Tahmasebipour, G., Hojjat, Y., Ahmadi, V. & Abdullah, A. Effect of fabrication process parameters on the apex-radius of STM tungsten nanotip. *Scanning* **31**, 65–74 (2009).
- [4] Meza, J. *et al.* Fabrication of ultra-sharp tips from carbon fiber for scanning tunneling microscopy investigations of epitaxial graphene on 6H-SiC (0001) surface. *Carbon* **86**, 363370 (2015).
- [5] Chen, S. & Kucernak, A. Fabrication of carbon microelectrodes with an effective radius of 1 nm. *Electrochemistry Communications* **4**, 8085 (2002).
- [6] Castellanos-Gomez, A., Agraït, N. & Rubio-Bollinger, G. Carbon fibre tips for scanning probe microscopy based on quartz tuning fork force sensors. *Nanotechnology* **21**, 145702 (2010).
- [7] Castellanos-Gomez, A. *et al.* Carbon tips as electrodes for single-molecule junctions. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 123105 (2011).
- [8] Rubio-Bollinger, G. *et al.* Carbon-fiber tips for scanning probe microscopes and molecular electronics experiments. *Nanoscale Res Lett* **7**, 254 (2012).
- [9] Kulakov, M., Luzinov, I. & Kornev, K. G. Capillary and surface effects in the formation of nanosharp tungsten tips by electropolishing. *Langmuir* **25**, 4462–8 (2009).
- [10] Klein, M. & Schwitzgebel, G. An improved lamellae drop-off technique for sharp tip preparation in scanning tunneling microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3099 (1997).
- [11] Melmed, A. The art and science and other aspects of making sharp tips. *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 601 (1991).
- [12] Takahashi, K. Meniscus shapes on small diameter fibers. *Journal of Colloid and Interface Science* **134**, 181187 (1990).
- [13] Xu, D., Liechti, K. M. & Ravi-Chandar, K. Mesoscale scanning probe tips with subnanometer rms roughness. *Rev Sci Instrum* **78**, 073707 (2007).
- [14] Ju, B.-F. F., Chen, Y.-L. L. & Ge, Y. The art of electrochemical etching for preparing tungsten probes with controllable tip profile and characteristic parameters. *Rev Sci Instrum* **82**, 013707 (2011).
- [15] Ibe, J. On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy. *J. Vac.*

## 7. Referencias

*Sci. Technol. A* **8**, 3570 (1990).

[16] Nicolaides, R. Scanning tunneling microscope tip structures. *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 445 (1988).

[17] Zhang, R. Preparation of sharp polycrystalline tungsten tips for scanning tunneling microscopy imaging. *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 1 (1996)

[18] Wagner, C. The Role of Natural Convection in Electrolytic Processes. *Journal of The Electrochemical Society* **95**, 161 (1949).

[19] Chen, Y., Xu, W. & Huang, J. A simple new technique for preparing STM tips. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **22**, 455–457 (1989).

[20] Tsong TT: Atom-Probe Field Ion Microscopy, Cambridge University Press, Cambridge (1990).

[21] Méndez, J., Luna, M. & Baró, A. M. Preparation of STM W tips and characterization by FEM, TEM and SEM. *Surface Science* **266**, (1992).

[22] Seidell, A & Linke, W. Solubilities of inorganic and organic compounds; a compilation of quantitative solubility data from the periodical literature. 3<sup>rd</sup> Edition. New York, Van Nostrand. (1952).

[23] K. A. Villegas, and A. Gutarra. Fabrication of carbon fiber tips for Scanning Probe Microscopy. *TECNIA* 22, 17–22 (2012).

[24] DUNLAP, P. & FARIS, S. Surface Tension of Aqueous Solutions of Potassium Hydroxide. *Nature* **196**, 1312–1313 (1962).

[25] Huh, C. & Scriven, L. E. Shapes of axisymmetric fluid interfaces of unbounded extent. *Journal of Colloid and Interface Science* (1969).

[26] Garcia, R., Osborne, K. & Subashi, E. Validity of the ‘Sharp-Kink Approximation’ for Water and Other Fluids. *J. Phys. Chem. B* **112**, 81148119 (2008).