

Introducción

Electrocapilaridad

Capacitancia

Fuerzas en la  
superficie  
(AFM)

# TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE FENÓMENOS ELÉCTRICOS EN SUPERFICIES

Juan Barbosa  
Fisicoquímica avanzada

# Contenidos

Introducción

Electrocapilaridad

Capacitancia

Fuerzas en la  
superficie  
(AFM)

## 1 Introducción

## 2 Electrocapilaridad

## 3 Capacitancia

## 4 Fuerzas en la superficie (AFM)

# Introducción

## Introducción

## Electrocapilaridad

## Capacitancia

## Fuerzas en la superficie (AFM)

- **Fenómenos eléctricos:** asociados a la presencia y movimiento de materia con carga eléctrica.
- **Superficie:** es la capa más externa de un objeto, en ella tienen lugar las interacciones del objeto con los alrededores.

# Introducción

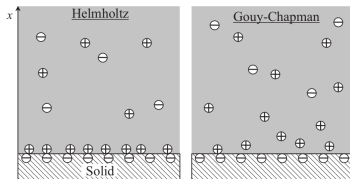
Introducción

Electrocapilaridad

Capacitancia

Fuerzas en la  
superficie  
(AFM)

- Los primeros estudios se llevaron acabo usando superficies cargadas en sólidos.
- Distintos modelos han sido propuestos para describir las superficies cargadas.



- En general, las cargas superficiales ocasionan un campo eléctrico, el cual atrae cargas opuestas. La capa de cargas y contraiones se denomina *doble capa eléctrica*.

# Introducción

Introducción

Electrocapilaridad

Capacitancia

Fuerzas en la  
superficie  
(AFM)

El modelo de Helmholtz es el más simple de todos.

Teoría	Características	Aproximaciones
Helmholtz	La carga total de la superficie es neutralizada por contraiones. El potencial disminuye linealmente.	No considera el movimiento térmico, difusión, y adsorción
Gouy-Chapman	Tiene en cuenta los movimientos térmicos	Carga uniforme en la superficie, cargas puntuales

# Estadística de Boltzmann

Introducción

Electrocapilaridad

Capacitancia

Fuerzas en la  
superficie  
(AFM)

$$\frac{\langle N_i \rangle}{N} = \frac{g_i}{e^{(E_i - \mu)/kT}} \longrightarrow \left( \frac{g_i}{Z} \right) e^{-E_i/kT} \quad (1)$$

Considerando el volumen total en solución, es posible asociar una distribución de concentraciones.

$$\frac{\langle N_i \rangle}{N} \left( \frac{N}{VN_A} \right) = \left( \frac{g_i}{Z} \right) \left( \frac{N}{VN_A} \right) e^{-E_i/kT} \quad (2)$$

$$\frac{\langle N_i \rangle}{VN_A} = \frac{n}{V} = c_i = c_{0i} e^{-E_i/kT} \quad (3)$$

# Ecuación de Poisson

Describe el potencial causado por una distribución de densidad de carga o masa ( $\rho$ ).

$$\Delta\psi = \nabla^2\psi = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0} \quad (4)$$

La energía corresponde con:

$$E_i = z_i e \psi \longleftarrow U = qV \quad (5)$$

Usando (3) es posible obtener la densidad de carga:

$$\rho = \sum (z_i e) c_i = \sum (z_i e) c_{0i} e^{-(z_i e) \psi / kT} \quad (6)$$

El potencial eléctrico está dado por:

$$\nabla^2\psi = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0} = -\frac{\sum (z_i e) c_{0i} e^{-(z_i e) \psi / kT}}{\epsilon\epsilon_0} \quad (7)$$

Introducción

Electrocapilaridad

Capacitancia

Fuerzas en la  
superficie  
(AFM)

# Ecuación de Poisson

Introducción

Electrocapilaridad

Capacitancia

Fuerzas en la  
superficie  
(AFM)

Para un catión y anión monovalentes:

$$\nabla^2 \psi = - \frac{ec_0 e^{-e\psi/kT} - ec_0 e^{e\psi/kT}}{\epsilon \epsilon_0} \quad (8)$$

$$\nabla^2 \psi(x, y, z) = \frac{ec_0}{\epsilon \epsilon_0} \left( e^{e\psi(x,y,z)/kT} - e^{-e\psi(x,y,z)/kT} \right) \quad (9)$$

- La ecuación anterior corresponde con la ecuación de Poisson-Boltzmann y en la mayoría de los casos debe ser resuelta numéricamente.
- Describe matemáticamente una doble capa eléctrica.



Existen múltiples técnicas para medir las propiedades de doubles capas eléctricas.

- **Electrocapilaridad:** tensión interfacial en función del potencial de una superficie metálica.
- **Capacitancia:** permiten determinar las densidades de carga superficiales.
- **Fuerzas en la superficie:** determinar la dependencia de la doble capa eléctrica con la distancia.

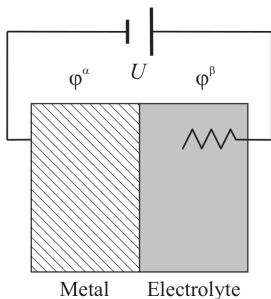
# Electrocapilaridad

Introducción

Electrocapilaridad

Capacitancia

Fuerzas en la  
superficie  
(AFM)



- Permite obtener información detallada de la doble capa eléctrica.
- El cambio en la tensión interfacial, entre un metal/electrolito, se determina al cambiar un potencial aplicado.

# Electrocapilaridad

Introducción

Electrocapilaridad

Capacitancia

Fuerzas en la  
superficie  
(AFM)

$$d\gamma = - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i^* - \Gamma_e d\mu_e^* \quad (10)$$

$$d\mu_j^* = d\mu_j + Z_j F_A d\psi \quad (11)$$

- $\Gamma_i = N_i/A$ ,  
Concentración de  
exceso interfacial del  
ion  $i$ .
- $\mu_i$  potenciales  
químico, y  $\mu_i^*$   
electroquímico del ion  
 $i$ .
- $Z_i$  carga del ion  $i$ .
- $\psi$  potencial eléctrico.

$$\sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i^* = \sum_{i=1}^n \Gamma_i (d\mu_i + Z_i F_A d\psi) = \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i + \sum_{i=1}^n \Gamma_i Z_i F_A d\psi \quad (12)$$

# Electrocapilaridad

Introducción

Electrocapilaridad

Capacitancia

Fuerzas en la  
superficie  
(AFM)

$$d\gamma = - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i - F_A \sum_{i=1}^n \Gamma_i Z_i d\psi - \Gamma_e d\mu_e + F_A \Gamma_e d\psi \quad (13)$$

Se consideran ahora dos potenciales, uno por cada fase  $\alpha \rightarrow$  metal y  $\beta \rightarrow$  líquido.

$$d\gamma = - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i - F_A \sum_{i=1}^n \Gamma_i Z_i d\psi^\beta - \Gamma_e d\mu_e + F_A \Gamma_e d\psi^\alpha \quad (14)$$

El sistema se considera eléctricamente neutro.

$$\sum_{i=1}^n \Gamma_i Z_i = \Gamma_e \quad (15)$$

# Electrocapilaridad

Introducción

Electrocapilaridad

Capacitancia

Fuerzas en la  
superficie  
(AFM)

$$d\gamma = - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i - F_A \sum_{i=1}^n \Gamma_i Z_i d\psi^\beta - \Gamma_e d\mu_e + F_A \sum_{i=1}^n \Gamma_i Z_i d\psi^\alpha \quad (16)$$

$$d\gamma = - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i - \Gamma_e d\mu_e - F_A \sum_{i=1}^n \Gamma_i Z_i d(\psi^\beta + \psi^\alpha) \quad (17)$$

$$d\gamma = - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i - \Gamma_e d\mu_e - \sigma d(\psi^\beta + \psi^\alpha) \quad (18)$$

$$\frac{d\gamma}{d(\psi^\beta + \psi^\alpha)} = \frac{d\gamma}{dU} = -\sigma = \frac{\gamma}{U} \quad (19)$$

Donde  $\sigma$  corresponde con la densidad superficial de carga.

# Electrocapilaridad

Para un capacitor:

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{dQ}{dV} \quad (20)$$

$$\frac{C}{A} = C^A = \frac{dQ/dA}{dU} = \frac{d\sigma}{dU} = -\frac{d^2\gamma}{dU^2} \quad (21)$$

Experimentalmente se tiene:

$$\int_{\gamma_0}^{\gamma} d\gamma = \int_0^U \left( \frac{d\gamma}{dU'} \right) dU' = \int_0^U -\sigma dU' = \int_0^U -C^A U' dU' = -\frac{1}{2} C^A U^2 \quad (22)$$

$$\gamma = \gamma_0 - \frac{1}{2} C^A U^2 \quad (23)$$

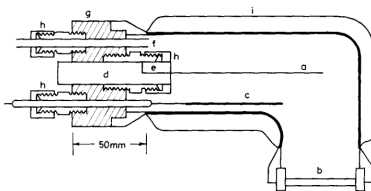
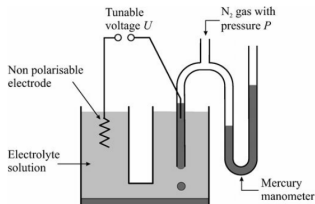
# Electrocapilaridad

Introducción

Electrocapilaridad

Capacitancia

Fuerzas en la  
superficie  
(AFM)



Butt, Graf y Kappl, *Physics and chemistry of interfaces*

RA Fredlein y Bockris JO'M. "An "electrocapillary" study of the gold-perchloric acid solution interface".  
En: *Surface Science* 46.2 (1974), págs. 641-652

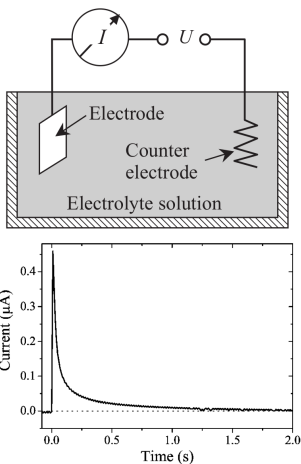
# Cronoamperometría

Introducción

Electrocapilaridad

Capacitancia

Fuerzas en la  
superficie  
(AFM)



Permite obtener el valor de capacitancia para una interface.

$$I = I(t) = \frac{Q}{t} = \frac{dQ}{dt} \quad (24)$$

$$\int_0^t I(t') dt' = \int_0^t \frac{dQ}{dt'} dt' = Q \quad (25)$$

$$C = \frac{Q}{U} \rightarrow \sigma = \frac{Q}{A} \quad (26)$$



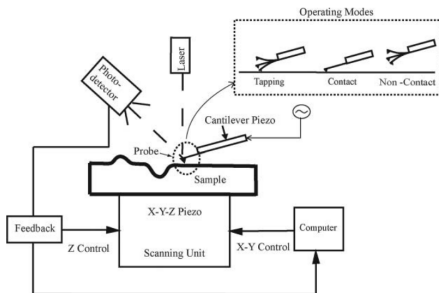
# Fuerzas en la superficie (AFM)

Introducción

Electrocapilaridad

Capacitancia

Fuerzas en la  
superficie  
(AFM)



- Desarrollado por Gerd Binnig y colaboradores en 1985.
- Una punta conductora puede actuar como un electrodo móvil.

Alba Avila y Bharat Bhushan. "Electrical measurement techniques in atomic force microscopy". En: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 35.1 (2010), págs. 38-51

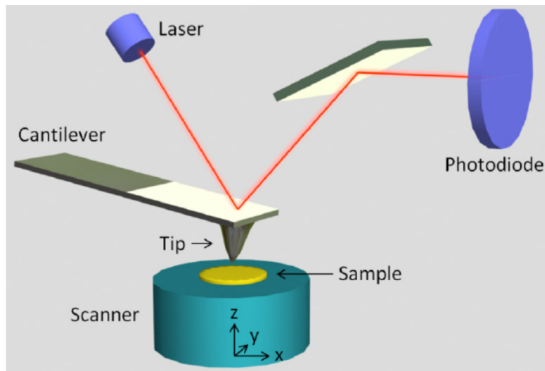
# Fuerzas en la superficie (AFM)

Introducción

Electrocapilaridad

Capacitancia

Fuerzas en la  
superficie  
(AFM)



# Fuerzas en la superficie (AFM)

TABLE 2  
Equivalent terminology and acronyms used for electrical measurements

Name	Common names	Acronyms	References
Scanning Kelvin force microscopy		SKFM	45
	Scanning Kelvin probe force microscopy	SKPFM	46,47
	Scanning Kelvin probe microscopy	SKPM	48
	Scanning Kelvin microscopy	SKM	49
	Scanning electric potential microscopy	SEPM	50
	Kelvin probe force microscopy	KPFM	3,12,21
	Surface electric potential microscopy	SEPM	51
	Scanning Kelvin probe microscopy	SKP	12
	Scanning surface potential microscopy	SSPM	12
Scanning impedance microscopy		SIM	24
	Scanning impedance probe microscopy	SIPM	52
Scanning capacitance microscopy		SCM	25,29
	Scanning capacitance force microscopy	SCFM	7
	Scanning capacitance microscopy	SCaM	30,53,54
		SCAM	
Piezo response force microscopy		PFM	25
	Piezo force microscopy	PFM	55
	Piezoresponse imaging	PRI	13
		CAFM	56
Conductive atomic force microscopy	Conductive probe atomic force microscopy	CPAFM	57
	Scanning resistance microscopy	SRM	58
Scanning gate microscopy		SGM	11

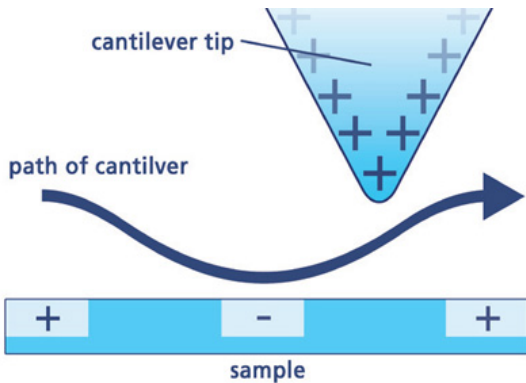
# Electrostatic force microscopy (EFM)

Introducción

Electrocapilaridad

Capacitancia

Fuerzas en la  
superficie  
(AFM)



$$F = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \Delta V^2 \quad (27)$$