

**CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO, UNAM**

**POTENCIOSTATO CON BASE EN LA TARJETA
NI-USB6008**

Benjamín Valera Orozco
M. Esther Mata Zamora



Ciudad Universitaria, México D. F.
Diciembre 2010

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.	1
1 FUNDAMENTOS.	2
1.1. DEFINICIÓN DE POTENCIOSTATO.	2
1.2. ESQUEMA BÁSICO DE UN POTENCIOSTATO.	2
1.3. APLICACIONES.	3
2 DESARROLLO DEL HARDWARE.	4
2.1. ESQUEMA GENERAL.	4
2.2. SISTEMA ELECTRÓNICO.	4
2.2.1. Tarjeta de adquisición de datos.	5
2.2.2. Acondicionamiento de señal.	6
2.2.3. Convertidor de corriente a voltaje.	7
2.2.4. Interruptor.	8
2.3. CALIBRACIÓN DEL SISTEMA.	8
2.3.1. Calibración de voltaje.	9
2.3.2. Calibración de corriente.	10
2.4. FILTRADO.	13
3 DESARROLLO DEL SOFTWARE.	15
3.1. ALGORITMO DE MEDICIÓN.	15
3.1.1. Generación de la señal de excitación.	15
3.1.2. Adquisición de señales.	17
3.2. DESCRIPCIÓN EN EL ÁMBITO DEL USUARIO.	18
3.3. DESCRIPCIÓN EN EL ÁMBITO DEL PROGRAMADOR.	19
3.3.1. Clase CAboutDlg.	20
3.3.2. Clase CPotensiostatoApp.	21
3.3.3. Clase CPotensiostatoDlg.	22
3.4. PROCEDIMIENTO TÍPICO PARA REALIZAR UNA MEDICIÓN.	24

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	25
4.1. VOLTAMPEROMETRIA CÍCLICA Y POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO.	25
4.2 CRONOAMPEROMETRÍA.	27
CONCLUSIONES.	29
ANEXOS.	30
A.1. DIBUJO ESQUEMÁTICO.	30
A.2. CIRCUITO IMPRESO.	31
A.3. LISTA DE MATERIAL.	32
A.4. CÓDIGO FUENTE.	32
A.5. PREPARACIÓN DEL SISTEMA ELECTROLÍTICO PARA PRUEBAS DEL PROTOTIPO.	33
A.5.1. Celda electroquímica.	33
A.5.2. Definición de la ventana electroquímica.	33
A.5.3. Comportamiento electroquímico del ferricianuro de potasio ($K_3Fe(CN)_6$).	33
AGRADECIMIENTOS.	35
REFERENCIAS.	36

POTENCIOSTATO CON BASE EN LA TARJETA NI-USB6008

Benjamín Valera Orozco, Ma. Esther Mata Zamora
Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, CCADET-UNAM
México, D. F., 2010

Resumen

La aplicación de la instrumentación electrónica en una de las áreas más importantes de las ciencias físicas y químicas es la electroquímica. En esta área de las ciencias se realizan estudios de fenómenos electroquímicos en los que de manera precisa se tienen que medir variables como voltaje y corriente. El equipo que se emplea para llevar a cabo este tipo de estudios es un instrumento conocido como potencióstato, del cual se describe su diseño y construcción usando un programa desarrollado en Visual Studio 2008 y una tarjeta de adquisición de datos NI-USB-6008. El objetivo de este diseño es dotar con infraestructura a instituciones educativas enfocadas en el estudio de materiales y promover el desarrollo de tecnología propia. El diseño del instrumento permite generar las curvas de voltamperometría cíclica al barrer los voltajes a través de un intervalo especificado por el usuario. También se pueden realizar experimentos de cronoamperometría, que consisten en la aplicación de un voltaje durante un cierto intervalo de tiempo y la medición de la corriente en la celda electrolítica. El circuito prototipo se prueba satisfactoriamente con un sistema estándar redox ferri-ferrocianuro.

INTRODUCCIÓN.

La electrodeposición de metales, tanto los utilizados en el campo de la decoración, como en el campo tecnológico (circuitos impresos, conectores, contactores y electrónica en general), poseen una gran importancia en el mundo actual. Muchos de los logros alcanzados en estas últimas décadas han sido posibles de conseguir con la ayuda de los recubrimientos metálicos electrodepositados, especialmente los recubrimientos de plata, oro y metales preciosos del grupo del platino (paladio, rodio, platino, iridio, etc.), esenciales sobre todo en el campo de la electrónica. Pero no sólo en esta industria han sido esenciales los recubrimientos metálicos electrodepositados. Lo han sido también en el campo industrial de los electrodomésticos, en el enlatado de alimentos, la automoción, la aeronáutica, las comunicaciones, de la navegación, de los satélites artificiales, entre otros. En este contexto la gran diversidad de aplicaciones que tiene la electrodeposición de metales se ha podido lograr por el desarrollo de las técnicas electroquímicas. Es por eso que desde el ámbito académico resulte indispensable formar recursos humanos en el área de la investigación de los procesos electroquímicos y para ello se debe contar con la infraestructura adecuada de equipos o instrumentos para el uso en los laboratorios de enseñanza.

La confiabilidad en los sistemas o procesos en la electrodeposición de metales, así como su manipulación, dependen del conocimiento que se tenga de los diferentes parámetros involucrados; en particular, de la composición química del medio y de los materiales, así como de la variación de corriente en función del potencial aplicado o de los parámetros eléctricos correspondientes. Estos parámetros eléctricos cambian con el tiempo, ya que las reacciones que se llevan a cabo alteran tanto la composición como las propiedades eléctricas del medio, por lo que es conveniente contar con instrumentación que permita seguir la evolución del fenómeno (García *et al*, 1997). Uno de tales instrumentos es el denominado potencióstato, cuya función es la de aplicar un potencial a un juego de electrodos y determinar la corriente asociada. Puede decirse que un potencióstato consiste básicamente de una fuente de alimentación y de un amperímetro y, por consiguiente, es fácil de integrar a muy bajo costo. Sin embargo, conviene hacer notar que la gama de sistemas y procesos que pueden analizarse, así como el detalle del análisis, estará limitada por la capacidad de la fuente y por la precisión del amperímetro que son, entre otras, las características que determinan el costo del instrumento.

Con el propósito de generar infraestructura de desarrollo propio, que pueda ser utilizada en laboratorios de instituciones educativas, el presente trabajo tiene el objetivo de diseñar y construir un potencióstato para controlar los procesos de electrodeposición de metales tales como, hierro, cobalto, níquel, cobre, oro y plata sobre sustratos conductores. El alcance del diseño es automatizar tanto la captura de datos como su despliegue en gráficas para realizar el análisis de las curvas de potencial contra corriente (voltamperometría lineal) y corriente contra tiempo (cronoamperometría a potencial constante) del metal electrodepositado. Las características principales del equipo, tales como los intervalos de trabajo en potencial (± 2 V) y corriente (± 0.5 mA) permiten trabajar en sustratos de dimensiones reducidas (5 mm^2) adecuados para la microfabricación (Datta y Landolt, 2000).

1. FUNDAMENTOS.

En esta sección se establecen los fundamentos teóricos para el instrumento desarrollado.

1.1. DEFINICIÓN DE POTENCIOSTATO.

Un potenciostato es un instrumento electrónico que controla la diferencia de potencial entre un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia a un potencial fijo o programable con el tiempo. Este instrumento ejecuta el control al inyectar corriente en la celda electroquímica a través de un electrodo auxiliar, o contra-electrodo. En la mayoría de todas las aplicaciones, el potenciostato mide el flujo de corriente en la celda electroquímica entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar y la variable que se controla es el potencial en la celda.

Electrodos

Como ya se mencionó un potenciostato requiere de una celda electroquímica con tres electrodos. El electrodo de trabajo (ET) es el electrodo donde se controla el potencial y donde se mide la corriente. Para muchos experimentos de física electroquímica, el electrodo de trabajo es un material inerte tal como el oro, platino o carbón vítreo. En estos casos, el electrodo de trabajo sirve como una superficie sobre la cual se lleva a cabo la reacción electroquímica.

El electrodo de referencia (ER) se usa para medir el potencial en relación con el electrodo de trabajo. Un electrodo de referencia debe tener un potencial electroquímico constante así como también no debe fluir corriente a través del mismo. Los electrodos de referencia comerciales más empleados son el electrodo saturado de calomel (SCE, por sus siglas en inglés) y el electrodo plata cloruro de plata, también se puede usar un electrodo de seudo referencia hecho con un alambre de plata.

El electrodo auxiliar (EA) o contra-electrodo es un conductor que completa el circuito de la celda permitiendo el flujo de corriente a través del electrolito hacia el electrodo de trabajo. En celdas electroquímicas el electrodo auxiliar está formado de un material conductor inerte como el platino o grafito. En algunos casos también puede estar hecho del mismo material que el electrodo de trabajo.

Por último, el electrolito es una disolución conductora de corriente. El conjunto de electrodos, la disolución y el recipiente que los contiene forman la celda electroquímica. En el apéndice A5 se describe en detalle la celda electroquímica utilizada para las pruebas del potenciostato diseñado en este trabajo.

1.2. ESQUEMA BÁSICO DE UN POTENCIOSTATO.

En la Figura 1.1 se representa el esquema básico de un circuito potenciostato. El circuito electrónico requiere de un circuito de control (AOP A1 y A2), su propósito es el de asegurar que la diferencia de voltaje entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia sean exactamente los mismos que el voltaje de entrada controlado por computadora, independientemente de los cambios IR presentes en el sistema electroquímico. El electrodo de trabajo está a tierra virtual puesto que la terminal no inversora del amplificador operacional A3 se encuentra a tierra. Por último, la corriente que se origina por la transferencia de electrones en el electrodo de trabajo se mide a través del convertidor de corriente a voltaje (I/E) en el amplificador operacional A3. Este circuito hace que la corriente de la celda fluya a través de una resistencia de medición de corriente, R_m . La corriente en la celda en algunos casos no cambia mucho, pero en otros casos la corriente puede variar hasta por siete órdenes de magnitud. En algunos equipos, para medir la corriente sobre un amplio intervalo de valores de corriente se usa diferentes resistores R_m que pueden ser seleccionados en el circuito I/E bajo control de la computadora. Esto permite medir ampliamente una variedad de corrientes, con cada corriente medida usando un resistor apropiado. En este diseño sólo se usa un valor de resistencia ya que no se contempla el cambio

de escala en corriente.

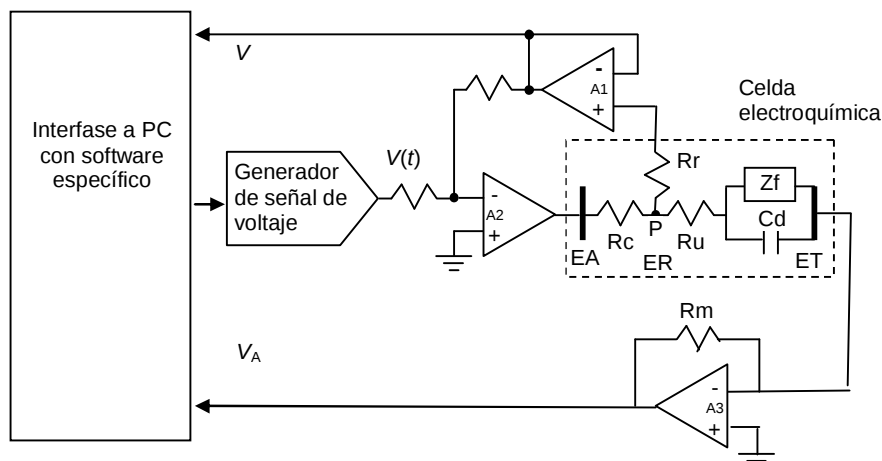


Figura 1.1. Esquema de un circuito potenciostato. Los amplificadores operacionales A1 y A2 forman el circuito de control. La celda electroquímica se puede representar como un circuito eléctrico equivalente, donde R_c es la resistencia del electrolito entre el electrodo de referencia y el electrodo auxiliar; R_u es la resistencia no compensada entre el punto P y el electrodo de trabajo y R_r es la resistencia del electrodo de referencia. Z_f y C_d son respectivamente la impedancia y capacitancia de la doble capa formada en la interfase electrolito/electrodo de trabajo.

1.3. APLICACIONES.

Voltamperometría: El voltaje que se aplica requiere de la variación lineal en el tiempo. La información que esta técnica proporciona está contenida en una gráfica voltaje-corriente, indicando la presencia de diferentes especies a diferentes voltajes. En consecuencia, la rapidez de la variación del voltaje permite conocer la cinética de formación de diferentes especies. Entre otras aplicaciones, esta técnica permite evaluar la eficiencia de inhibidores de corrosión, denominados de adsorción, los cuales se adsorben sobre el electrodo de trabajo inhibiendo las reacciones con algunas especies presentes en el medio (Kissinger y Heineman, 1996). Una técnica complementaria a la anterior es la denominada voltamperometría cíclica, la cual, como su nombre lo indica, es una repetición de la variación de voltaje y la duración del ciclo corresponde al tiempo de variación del voltaje. La información que esta técnica proporciona permite establecer el grado de reversibilidad de las reacciones y por tanto, la modificación de la superficie del electrodo.

Cronoamperometría: Esta técnica consiste en la aplicación de un voltaje durante un cierto intervalo de tiempo y el registro de la corriente en dicho lapso. La variación de la corriente en función del tiempo contiene información sobre la difusión de las especies que se forman sobre el electrodo de trabajo como resultado del estímulo proporcionado por el voltaje. Esta técnica puede usarse para evaluar la eficiencia de inhibidores de corrosión, denominados de control difusional, que forman una capa, obstaculizando el contacto de especies con el metal; asimismo, se ha encontrado aplicación en la evaluación de aditivos que se agregan a las celdas de electrorrefinación de metales con el propósito de promover los mecanismos de transporte de las especies electroactivas. Variantes de esta técnica son la cronoamperometría de doble impulso en la que se aplica un voltaje con dos intervalos de tiempo diferente, y la cronoamperometría cíclica que consiste en la aplicación de una función de potencial rectangular repetitiva.

2. DESARROLLO DEL HARDWARE.

En la presente sección se describe el sistema electrónico propuesto para la manipulación y adecuación de las señales que intervienen en el proceso de medición. El sistema desarrollado se utiliza en la obtención de las siguientes curvas típicas en electroquímica analítica: voltamperograma, cronoamperograma y potencial a circuito abierto.

2.1. ESQUEMA GENERAL.

El esquema general del hardware se muestra en la Figura 2.1.

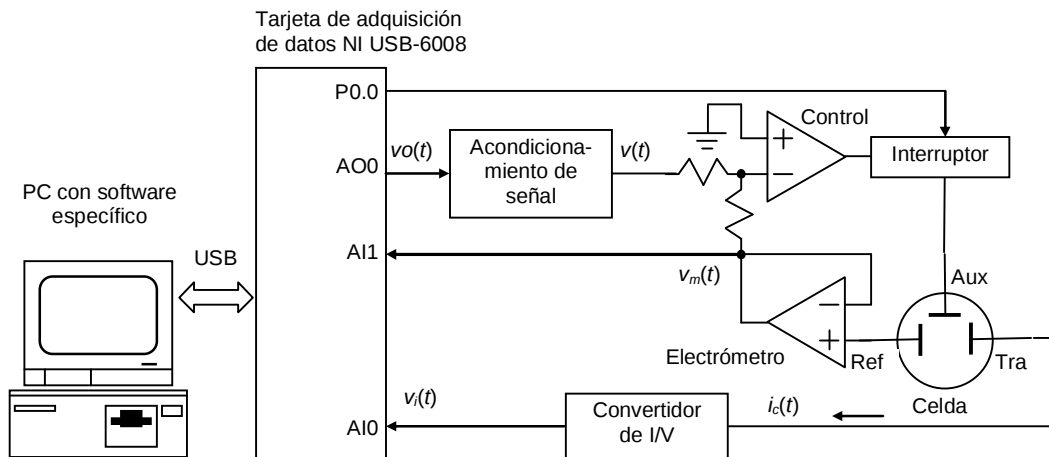


Figura 2.1. Esquema general del hardware.

En el esquema adoptado, la tarjeta de adquisición de datos NI USB-6008 genera las señales base que serán adecuadas en voltaje para cumplir con los requisitos de la celda electroquímica y la teoría de voltamperometría, cronoamperometría y potencial a circuito abierto. En este sentido, la etapa de acondicionamiento de señal adecua la excursión analógica del voltaje $v_o(t)$ de 0 a 5V a los niveles requeridos en el amplificador de control $v(t)$ de $\pm 2.5V$. También la salida digital P0.0 es procesada por el circuito interruptor para controlar la conexión y desconexión del amplificador de control al electrodo auxiliar de la celda.

Por otra parte, la corriente generada en la celda, $i_c(t)$, se procesa en la etapa de conversión de corriente a voltaje para ser introducida a la tarjeta NI USB-6008 como voltaje $v_i(t)$. El voltaje a la salida del amplificador electrómetro, $v_m(t)$, es introducido directamente a la tarjeta de digitalización.

El programa para PC desarrollado específicamente para esta aplicación ejecuta los algoritmos de control y medición en tiempo real.

2.2. SISTEMA ELECTRÓNICO.

El sistema electrónico desarrollado para el presente proyecto consiste de las siguientes etapas:

- Tarjeta de adquisición de datos.
- Acondicionamiento de señal.
- Convertidor de corriente a voltaje.
- Interruptor.

A continuación se presenta la descripción de las etapas en el circuito electrónico. Los detalles de la implementación se muestran completos en el anexo A.1.

2.2.1. Tarjeta de adquisición de datos.

Las especificaciones para determinar la tarjeta de adquisición son las siguientes:

- Frecuencia de muestreo de 100 Hz (similar al intervalo de muestreo en potenciostatos comerciales).
- 2 entradas analógicas de más de 8 bits ya que se prefiere aritmética de más de 8 bits para proporcionar exactitud en las gráficas de las mediciones.
- 1 salidas analógicas de más de 8 bits ya que se prefiere aritmética de más de 8 bits para proporcionar exactitud en las gráficas de las mediciones.
- 1 salidas digital que soporte generación de pulsos con niveles lógicos TTL.

Con estas especificaciones se ingresa en el sitio de National Instruments para seleccionar la tarjeta de adquisición que mejor cubra las especificaciones mencionadas (National Instruments, 2010).

La tarjeta utilizada es la NI USB-6008 (National Instruments, 2008) que proporciona el siguiente desempeño.

- 8 entradas analógicas de 11 bits a 10 kmuestras/s.
- 2 salidas analógicas de 12 bits a 150 muestras/s.
- 12 entradas/salidas digitales.
- 1 contador de 32 bits
- Software manejador para su programación en Visual C y LabView.

Entradas analógicas

Las señales continuas en el tiempo correspondientes a los voltajes de la salida del electrómetro $v_m(t)$ y del convertidor de corriente a voltaje $v_i(t)$ son conectadas a la tarjeta USB-6008 utilizando la configuración *Referente Single Ended, RSE* en donde el voltaje es medido de una terminal de entrada AI relativa a la terminal de tierra analógica GND, como se muestra en la Figura 2.2. La configuración RSE es apropiada para múltiples señales que comparten una tierra de referencia en donde el cable de conexión no excede 3m y los niveles de voltaje son del orden de unos cuantos milivolts hasta ± 10 volts.

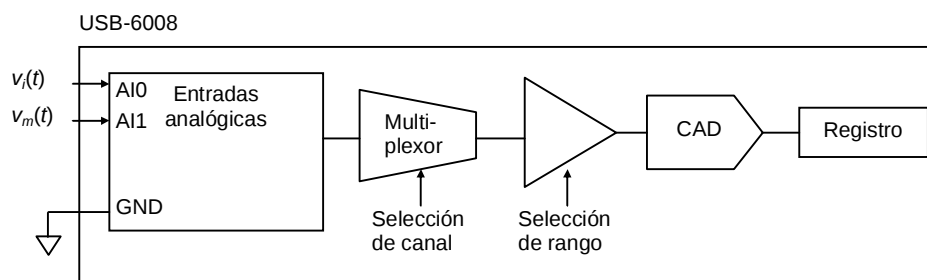


Figura 2.2. Entradas analógicas.

La digitalización de las dos señales se lleva a cabo de manera continua mediante la selección del canal en el multiplexor, la selección del rango de voltaje adecuado a la amplitud de las señales que se esperan recibir y la configuración RSE. Posteriormente se especifica la tasa de muestreo, el modo continuo de digitalización y el número de muestras al enviar un comando que inicia el proceso. El modo de adquisición consiste en la conversión analógica a digital, CAD, de un número finito de muestras que son

transportadas vía USB desde la tarjeta a la memoria de la aplicación mediante un comando de programación propio del manejador.

Salida analógica

Se utiliza una salida analógica para generar la señal $v_o(t)$ que es entrada al amplificador de control después de ser acondicionada. El voltaje de salida es referenciado a la terminal GND con excursión analógica de 0 a 5V, como se muestra en la Figura 2.3.

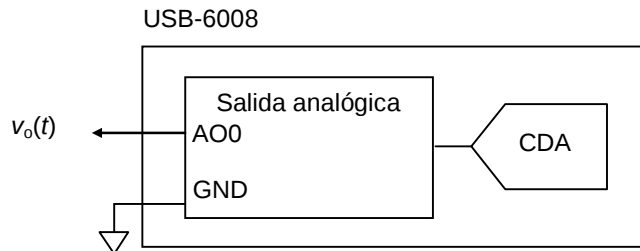


Figura 2.3. Salida analógica.

La generación de la señal se lleva a cabo al escribir continuamente una muestra de la función de control que es generada por la aplicación en la PC y enviada a la tarjeta vía USB. En este sentido, la tasa de envío de muestras es controlada por la aplicación. La muestra discreta entonces es convertida a un voltaje analógico en el CDA. La forma de onda en la señal es controlada por el algoritmo de medición en la aplicación.

Salida digital

Se utiliza una de las doce salidas digitales de la USB-6008 como se muestra en la Figura 2.4.

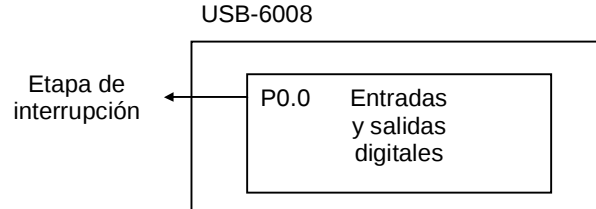


Figura 2.4. Salida digital.

La configuración consiste en especificar el puerto digital P0.0 en modo de salida digital. El modo de operación anterior se envía mediante el comando de programación propio de la tarjeta desde la aplicación. Además, el comando debe especificar el estado lógico de salida, "1" o "0".

2.2.2. Acondicionamiento de señal.

El circuito para el acondicionamiento de la señal consiste en un amplificador restador que tiene por objetivo desplazar el nivel de voltaje de 0 a 5V en $v_o(t)$ a $\pm 2.5V$ en $v(t)$. El circuito se muestra en la Figura 2.5.

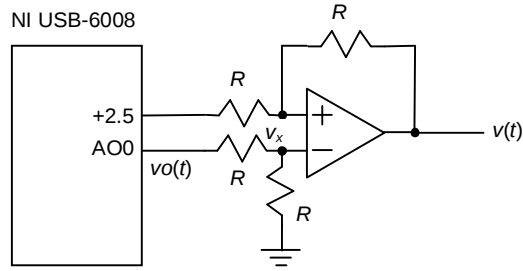


Figura 2.5. Circuito acondicionador de señal.

Asumiendo que la corriente en la entrada negativa del amplificador operacional es cero, tenemos por divisor de voltaje

$$v_x = v_o(t) \frac{R}{2R} = \frac{v_o(t)}{2}$$

Asumiendo que la corriente en la entrada positiva del amplificador operacional es cero y que los voltajes en las terminales positiva y negativa son iguales, tenemos por ley de corriente

$$\frac{2.5 - v_x}{R} = \frac{v_x - v(t)}{R}$$

Sustituyendo v_x

$$\frac{2.5 - \frac{v_o(t)}{2}}{R} = \frac{\frac{v_o(t)}{2} - v(t)}{R}$$

Finalmente

$$v(t) = v_o(t) - 2.5$$

Gráficamente, el desplazamiento en el nivel del voltaje se aprecia en la Figura 2.6

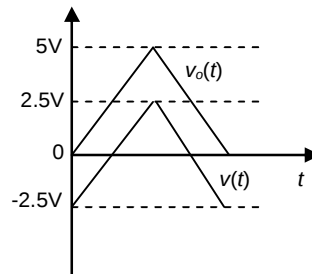


Figura 2.6. Desplazamiento de voltaje.

2.2.3. Convertidor de corriente a voltaje.

Con el objetivo de digitalizar la información de corriente en la celda, ésta se convierte a voltaje mediante la siguiente configuración de amplificador operacional.

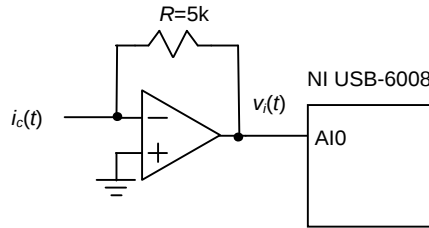


Figura 2.7. Convertidor de corriente a voltaje.

Asumiendo que la corriente en la entrada negativa del amplificador operacional es cero y que los voltajes en las terminales positiva y negativa son iguales, tenemos por ley de corriente

$$i_c(t) = \frac{v_i(t)}{R}$$

$$v_i(t) = R i_c(t)$$

De esta manera la señal de entrada a la USB-6008 es el voltaje $v_i(t)$ que puede ser apropiadamente digitalizado y que además representa a la corriente que circula en la celda $i_c(t)$.

2.2.4. Interruptor.

La etapa llamada “Interruptor” tiene como función la conexión y desconexión controlada de la celda al circuito electrónico. La configuración utilizada se muestra en la Figura 2.8.

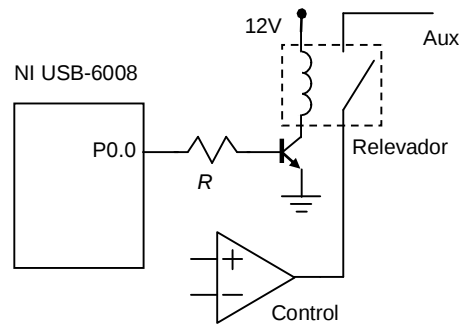


Figura 2.8. Interruptor.

La salida digital P0.0 en la USB-6008 impulsa un buffer con transistor para energizar el embobinado de alimentación de un relevador electromecánico. Esta operación ocasiona que su interruptor integrado se active y por lo tanto se conecte la salida del amplificador de control al electrodo auxiliar en la celda.

2.3. CALIBRACIÓN DEL SISTEMA.

En los procesos de voltamperometría, cronoamperometría y potencial a circuito abierto las mediciones importantes corresponden a los voltajes $v_m(t)$ y $v_i(t)$, que se utilizan para graficar las curvas correspondientes a la celda por analizar.

En este trabajo utilizamos una celda estándar conocida como “celda dummy”, un equipo potenciostato de referencia para calibrar los datos obtenidos por la tarjeta y un multímetro de 6 ½ dígitos.

El proceso de calibración se describe a continuación.

2.3.1. Calibración de voltaje.

La calibración de voltaje tiene como objetivo relacionar el dato generado por la computadora, “Dato”, con el voltaje en el electrodo de referencia, $v_{referencia}$, con respecto al voltaje en el electrodo de trabajo, $v_{trabajo}$. Esto asegura, de acuerdo con la configuración de la Figura 2.1, que el voltaje en el amplificador electrómetro es una medida fiel del fenómeno en la celda. El arreglo experimental incluye una celda dummy con base en resistencias de precisión y es el mostrado en la Figura 2.9.

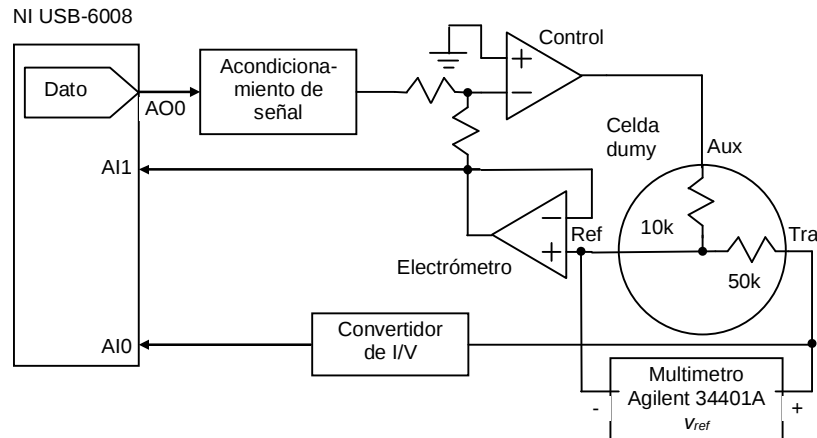


Figura 2.9. Arreglo experimental para la calibración del voltaje.

De la Figura 2.7, el voltaje en el electrodo de trabajo es una tierra “virtual”, por lo tanto el voltaje a medir en el multímetro marca Agilent modelo 34401A (Agilent Technologies, 2007) es v_{ref} con la polaridad indicada en la Figura 2.9.

El procedimiento de calibración consiste en generar el valor de “Dato” en la computadora partiendo de 0 hasta 5 en incrementos de 0.005 y medir el voltaje v_{ref} .

La grafica de los datos obtenidos se muestra en la Figura 2.10.

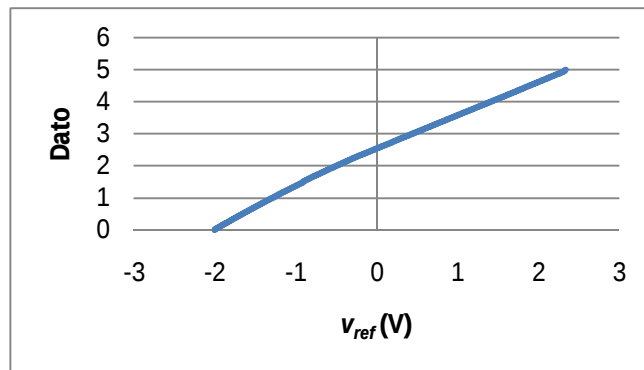


Figura 2.10. Datos en la calibración del voltaje.

El ajuste de los datos obtenidos a un modelo matemático de curva nos permite generar cualquier “Dato” en la aplicación de la computadora a partir de valores de voltaje especificados por el usuario. Los datos se ajustan a un polinomio de grado 9 y los resultados se muestran en la Figura 2.11.

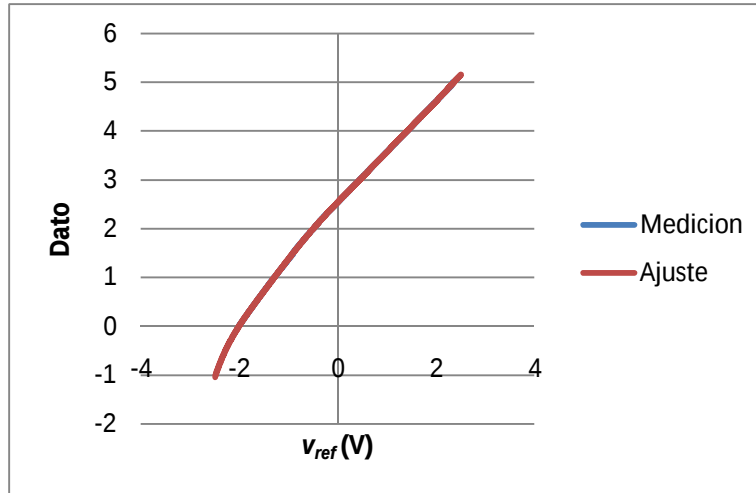


Figura 2.11. Ajuste de mediciones a polinomio.

El ajuste polinomial se lleva a cabo en el software de procesamiento numérico “Origin 7.5” y proporciona la ecuación (2.1) que es implementada en el software de la aplicación.

$$\begin{aligned}
 \text{Dato} = & 2.54487205799949 + \\
 & 1.04131333299765 v_{ref} + \\
 & -0.0636194984377 v_{ref}^2 + \\
 & 0.07630752888839 v_{ref}^3 + \\
 & -0.00295865716427 v_{ref}^4 + \\
 & -0.02529409770144 v_{ref}^5 + \\
 & 0.00286400589659 v_{ref}^6 + \\
 & 0.00380368821849 v_{ref}^7 + \\
 & -0.0004414564761027 v_{ref}^8 + \\
 & -0.000144003893145546 v_{ref}^9 +
 \end{aligned}
 \tag{2.1}$$

2.3.2. Calibración de corriente.

La calibración de corriente tiene como objetivo relacionar el voltaje a la salida del convertidor de corriente a voltaje, $v_i(t)$, con la corriente que circula en el electrodo de trabajo $i_c(t)$.

El procedimiento de calibración consiste en obtener la curva $v_m(t) - i_c(t)$ para la celda dummy en un potenciostato comercial para después compararla con la curva correspondiente medida en el prototipo presentado en este trabajo.

Los datos obtenidos para la celda dummy medida con un potenciostato marca Gamry modelo G 750 (Gamry Instruments, 2009) son los mostrados en la Figura 2.12. La medición fue especificada a 100mV/s de -1V hasta 1V.

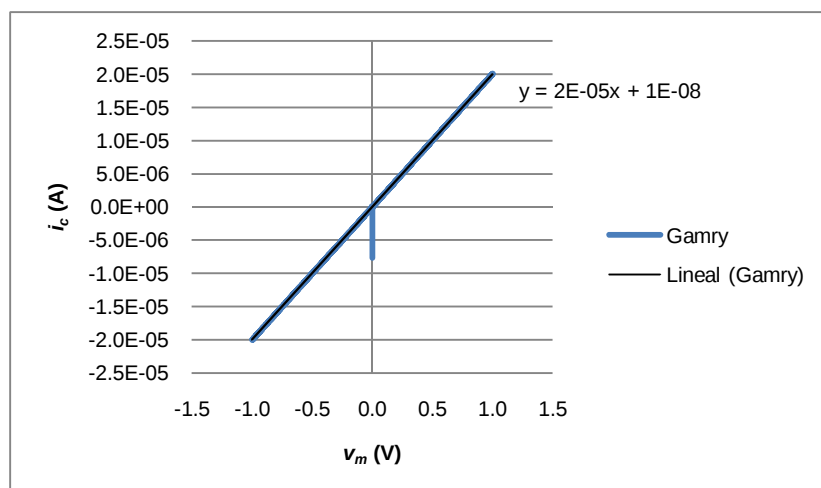


Figura 2.12. Medición de la celda dummy con equipo Gamry.

De la Figura 2.12, se observa que la pendiente y la ordenada al origen de la recta que mejor ajusta a los datos son

$$m_g = 2.0 \times 10^{-5}$$

$$b_g = 1 \times 10^{-8}$$

Posteriormente, la misma celda dummy se mide usando el prototipo desarrollado con la configuración mostrada en la Figura 2.13, bajo las mismas especificaciones que el procedimiento anterior.

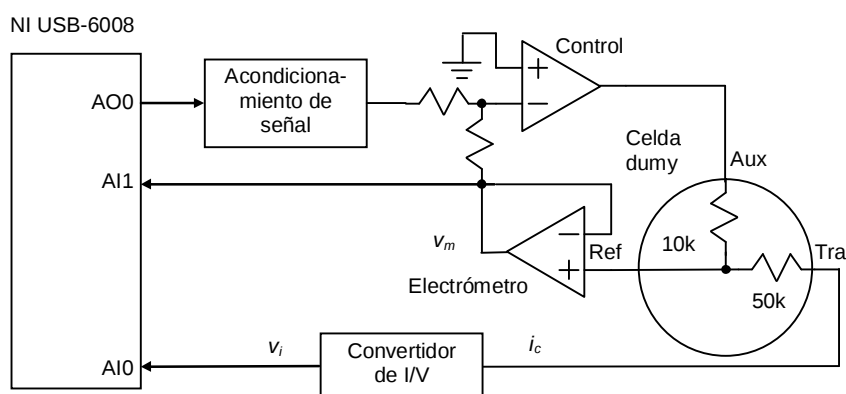


Figura 2.13. Arreglo experimental para la calibración de corriente.

Los datos obtenidos se muestran en la Figura 2.14.

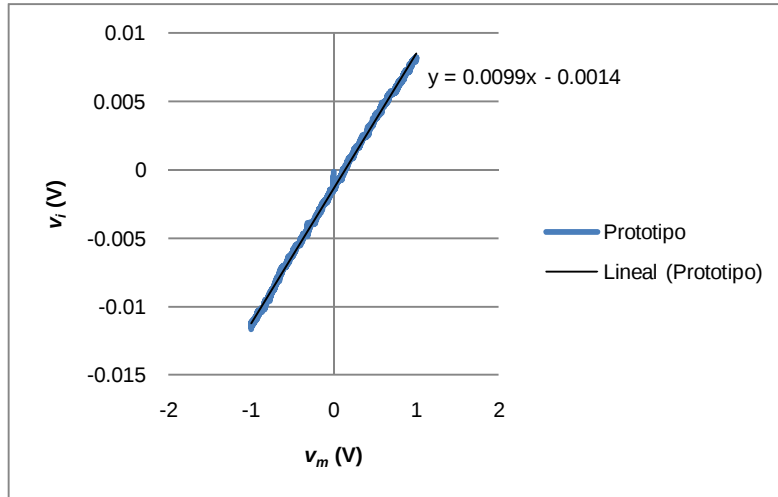


Figura 2.14. Medición de la celda dummy con el prototipo desarrollado.

El ajuste a recta de los datos del prototipo son

$$m_p = 0.0099$$

$$b_p = -0.0014$$

De la Figura 2.14 se observa que los datos del prototipo tienen mayor pendiente que los datos del Gamry. Por lo tanto, se debe ajustar primero el valor de la pendiente. Para esto, se multiplican los datos del prototipo por un valor proporcional de manera que se igualen las pendientes de las dos curvas. Un buen valor proporcional puede ser la siguiente relación de pendientes:

$$K = m_g / m_p = 2 \times 10^{-5} / 0.0099 = 0.002$$

Los datos nuevos se presentan en la Figura 2.15 con el cambio de variable de voltaje, v_i , por corriente, i_c .

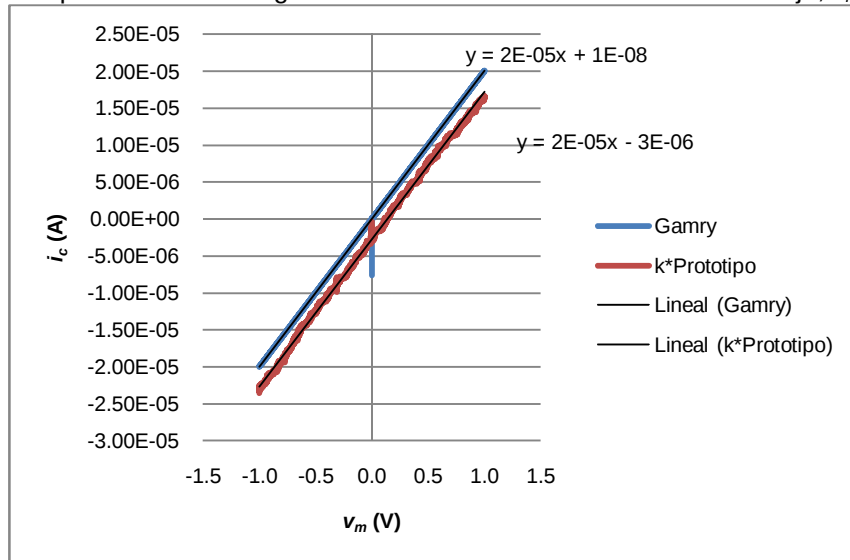


Figura 2.15. Corrección de pendiente.

De la Figura 2.15 se observa una diferencia en el valor de las ordenadas al origen. Para corregir esto, se suma una constante a las mediciones del prototipo. La constante resulta ser la diferencia de ordenadas al origen

$$b = b_g - (-3 \times 10^{-6}) = 1 \times 10^{-8} + 3 \times 10^{-6} = 3.01 \times 10^{-6}$$

La corrección final se muestra en la Figura 2.16.

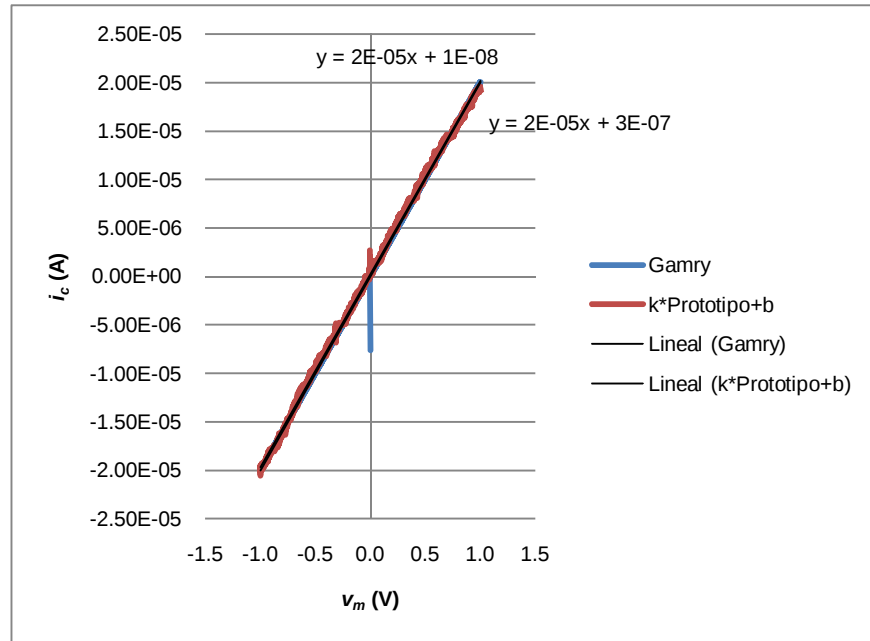


Figura 2.16. Corrección de ordenada al origen.

Finalmente, la calibración de corriente se resume en la ecuación (2.2) y se incluye en el programa de la aplicación para mostrar los valores apropiados de corriente.

$$i_c = 0.002 v_i + 3.01 \times 10^{-6} \quad (2.2)$$

2.4. FILTRADO.

El voltaje v_i que representa la corriente en la celda de prueba, i_c , se obtiene a partir de las muestras digitalizadas en la entrada analógica AI0, v'_i , y un filtrado digital como el que se muestra en la Figura 2.17.

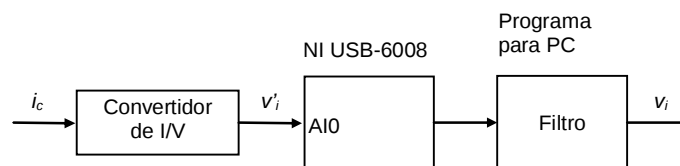


Figura 2.17. Filtrado de la señal de corriente.

El filtro, similar a los que incluyen los equipos potencióstatos comerciales, está especificado con frecuencia de corte de 1kHz, frecuencia de muestreo de 10kHz y tercer orden.

Con estas especificaciones se ingresa a MatLab (Hahn & Valentine, 2010) con la instrucción

```
[b, a] = butter(3, 1000/5000, 'low')
```

Que proporciona la siguiente función de transferencia discreta (Ogata, 1996)

$$H(z) = \frac{V_i(z)}{V'_i(z)} = \frac{0.0181z^3 + 0.0543z^2 + 0.0543z + 0.0181}{1.0000z^3 - 1.7600z^2 + 1.1829z - 0.2781}$$

En donde $V_i(z)$ es la transformada Z de $v_i(nt)=v_i(k)$, n es el periodo de muestreo y k es el índice de la muestra.

La Figura 2.18 muestra la comprobación con respecto a la frecuencia de corte del filtro al introducir la siguiente instrucción en MatLab

`Freqz(b, a, 128, 10000)`

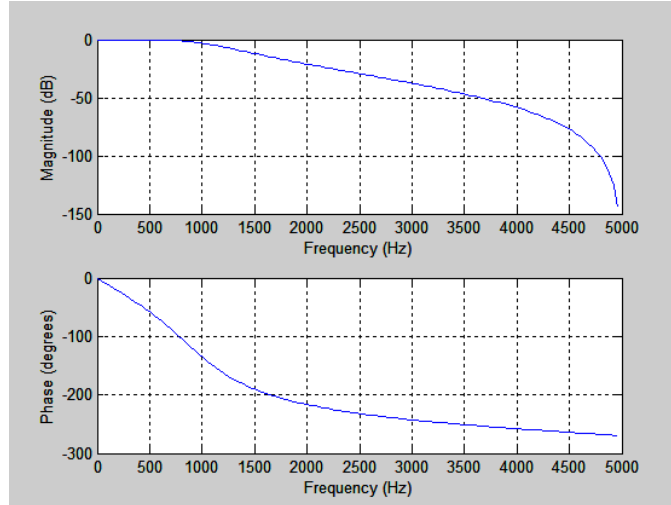


Figura 2.18. Filtro digital Butterworth de orden 3 y frecuencia de corte 1kHz.

La función de transferencia anterior se multiplica por z^{-3}/z^{-3} proporcionando la siguiente función

$$H(z) = \frac{V_i(z)}{V'_i(z)} = \frac{0.0181z^{-3} + 0.0543z^{-2} + 0.0543z^{-1} + 0.0181}{-0.2781z^{-3} + 1.1829z^{-2} - 1.7600z^{-1} + 1.0000}$$

Despejando $V_i(z)$

$$V_i(z)[-0.2781z^{-3} + 1.1829z^{-2} - 1.7600z^{-1} + 1.0000] = V'_i(z)[0.0181z^{-3} + 0.0543z^{-2} + 0.0543z^{-1} + 0.0181]$$

Tomando la transformada Z inversa

$$\begin{aligned} -0.2781v_i(k-3) + 1.1829v_i(k-2) - 1.7600v_i(k-1) + 1.0000v_i(k) = \\ 0.0181v'_i(k-3) + 0.0543v'_i(k-2) + 0.0543v'_i(k-1) + 0.0181v'_i(k) \end{aligned}$$

En donde k representa el índice de la muestra y $k-m$ representa una muestra retardada m unidades. Despejando $v_i(k)$

$$\begin{aligned} v_i(k) = 0.0181v'_i(k) + 0.0543v'_i(k-1) + 0.0543v'_i(k-2) + 0.0181v'_i(k-3) - \\ -1.7600v_i(k-1) + 1.1829v_i(k-2) - 0.2781v_i(k-3) \end{aligned} \quad (2.3)$$

La ecuación (2.3) se utiliza para graficar las mediciones en el programa de aplicación.

3. DESARROLLO DEL SOFTWARE.

En la presente sección se describe el software que se desarrolló específicamente para la implementación del algoritmo de medición en tiempo real. El software fue desarrollado a partir de herramientas básicas utilizando Visual Studio 2008 y las librerías de National Instruments NI-DAQ y NI-488.2 para la manipulación del hardware descrito en la sección 2.

3.1. ALGORITMO DE MEDICIÓN.

El algoritmo de medición contempla la generación de las rampas de voltaje para impulsar el electrodo auxiliar, $v_m(t)$, y la adquisición de la señal de corriente en el electrodo de trabajo, $i_c(t)$. Las curvas electroquímicas entonces se forman de la siguiente manera:

Voltamperometría: $v_m(t) - i_c(t)$.

Cronoamperometría: $i_c(t) - t$.

Potencial a circuito abierto: $v_m(t) - t$.

3.1.1. Generación de la señal de excitación.

Las rampas de voltaje son especificadas por el usuario utilizando los siguientes parámetros:

Voltaje inicial: V_{ini} (V).

Voltaje 1: V_1 (V).

Voltaje 2: V_2 (V).

Voltaje final: V_{fin} (V).

Pendiente: m (mV/s)

Con estos parámetros el algoritmo de medición genera la señal $v_m(t)$ que se muestra en la Figura 3.1.

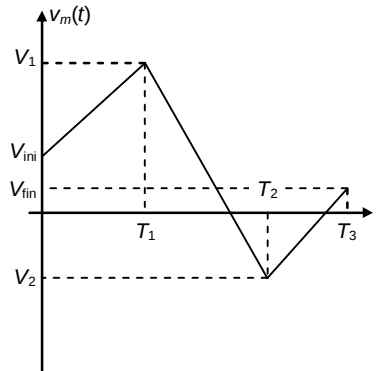


Figura 3.1. Señal de excitación.

En donde T_1 , T_2 y T_3 están definidos por la pendiente m .

Por simplicidad, en el análisis de la función $v_m(t)$ se considera un solo segmento del conjunto de tres rampas, ya que la implementación resulta ser el mismo análisis repetido tres veces.

Para la generación de la señal de excitación, $v_m(t)$, se tiene que la principal limitación es la tasa de generación de la tarjeta de adquisición USB-6008. El fabricante especifica la frecuencia de generación como 150Hz. Sin embargo, en este proyecto se utiliza una frecuencia de generación de $f_s = 100\text{Hz}$, lo cual resulta en una tasa de generación de $T_s = 1 / 100 = 0.01\text{s}$. La Figura 3.2 es utilizada para el análisis de la generación de la señal y posteriormente para su implementación en lenguaje de programación.

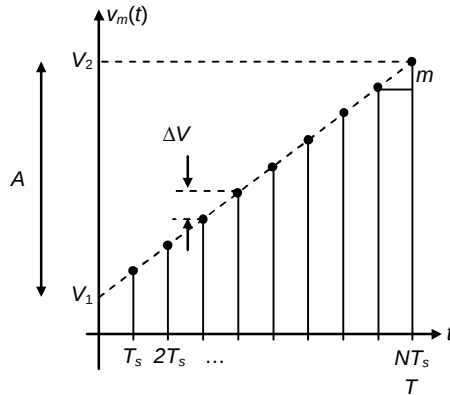


Figura 3.2. Análisis de la señal.

En la implementación real, la rampa se forma a partir de una serie de muestras discretas que son generadas cada T_s segundos en donde se incrementa el voltaje entre muestras consecutivas por ΔV volts. En la Figura 3.2 es evidente que

$$A = V_2 - V_1$$

$$T = \frac{A}{m}$$

El número de muestras N es

$$N = \frac{T}{T_s} = \frac{\frac{A}{m}}{T_s} = \frac{A}{mT_s} \quad (3.1)$$

El incremento de voltaje ΔV es

$$\Delta V = \frac{A}{N} = \frac{A}{\frac{A}{mT_s}} = mT_s \quad (3.2)$$

Las ecuaciones (3.1) y (3.2) son importantes en la generación de las rampas en lenguaje de programación. En el esquema de programación adoptado, el programa principal es un lazo infinito en espera de instrucciones por parte del operador. Una de estas instrucciones puede ser el comienzo de la generación de la rampa. En este caso, el programa inicia un proceso de interrupciones cada $T_s=0.01s$ en donde se actualiza el valor de la muestra de la rampa. El pseudocódigo del listado 3.1 muestra como se implementa la generación de la rampa.

DATOS DE ENTRADA

V1

V2

m

Ts

LAZO

SI evento=Inicia rampa

Calcular

A=V2-V1

```

N=A/mTs
ΔV=mTs
vm=V1
contador=0
Inicia interrupción cada 0.01s
FIN
IR A LAZO

INTERRUPCION
SI contador<N
    vm=vm+ΔV
    Ajustar vm por calibración de voltaje
    Enviar Vm a la salida analógica A00 de la USB-6008
    INCREMENTA contador
DE LO CONTRARIO
    Finaliza interrupción
FIN
FIN DE INTERRUPCION

```

Listado 3.1. Generación de la señal.

3.1.2. Adquisición de señales.

La adquisición de señales se inicia al principio de cada evento de medición y se especifica para que se realice de manera continua hasta que se complete la medición. La Figura 3.3 muestra el diagrama de tiempos del proceso de adquisición de señales.

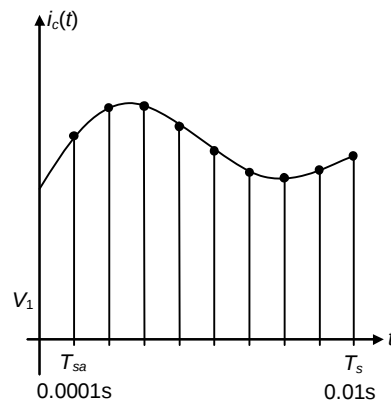


Figura 3.3. Adquisición de señales.

De la Figura 3.3, cada 0.01s se inicia la lectura de la señal con tasa de muestreo de 0.0001s de manera que se obtienen

$$M = \frac{0.01}{0.0001} = 100$$

M muestras. Las M muestras son promediadas, filtradas (ecuación (2.3)) y compensadas por la calibración de corriente (ecuación (2.2)) para conformar un punto sobre la grafica.

El pseudocódigo que desempeña el proceso anterior en conjunto con la generación de la señal se muestra en el listado 3.2.

DATOS DE ENTRADA

V1

```

V2
m
Ts

LAZO
  SI evento=Inicia voltamperograma
    Calcular

     $A = V2 - V1$ 
     $N = A / mTs$ 
     $\Delta V = mTs$ 
     $vm = V1$ 
    contador=0
    Inicia adquisición continua de señal
    Inicia interrupción cada 0.01s

  FIN
IR A LAZO

INTERRUPCION
  SI contador<N
    Capturar 100 muestras de señal ic
    Promedia ic
    Filtrar ic
    Ajustar ic por calibración de corriente
     $vm = vm + \Delta V$ 
    Ajustar vm por calibración de voltaje
    Enviar Vm a la salida analógica A00 de la USB-6008
    Graficar vm ic
    INCREMENTA contador
  DE LO CONTRARIO
    Finaliza interrupción
  FIN
FIN DE INTERRUPCION

```

Listado 3.2. Generación y adquisición de la señal.

3.2. DESCRIPCIÓN EN EL ÁMBITO DEL USUARIO.

El programa de la aplicación despliega la pantalla principal de la Figura 3.4.

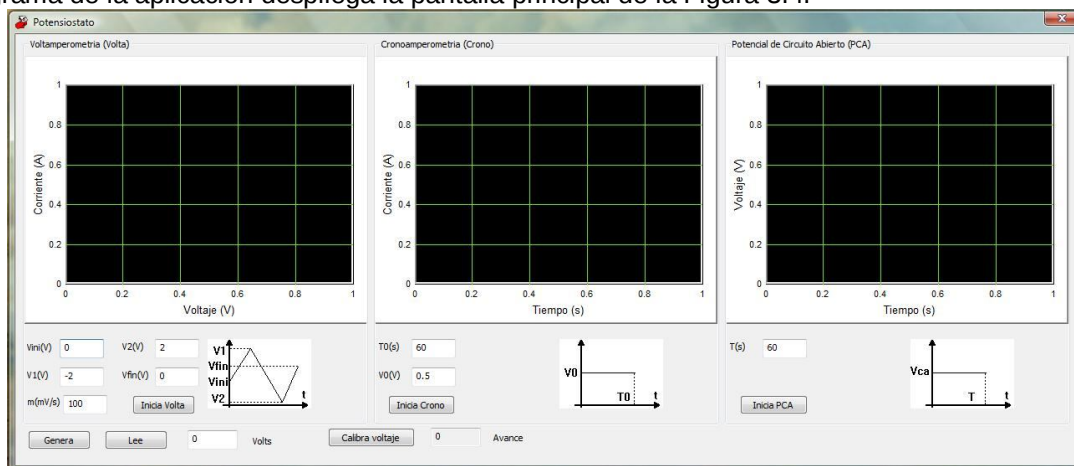


Figura 3.4. Pantalla de la aplicación.

El programa está dividido en tres secciones:

Voltamperometría (Volta)

Permite obtener la curva de voltaje, v_m , contra corriente, i_c . Contiene un área para el despliegue gráfico de las mediciones de voltaje y corriente y un área de controles en donde el usuario especifica e inicia el proceso. Los controles son 5 cajas de texto en donde el usuario ingresa los parámetros de la rampa de voltaje, un botón que inicia el proceso de medición y un dibujo ilustrativo de los parámetros que describen la rampa de voltaje. Al presionar el botón “Inicia Volta” el electrodo auxiliar es conectado al circuito electrónico y todos los controles se deshabilitan y se vuelven a habilitar cuando finaliza el proceso. Al finalizar el proceso, se desconecta el electrodo auxiliar. Las mediciones están disponibles para su transporte a otras aplicaciones en el archivo de texto llamado “DatosPato.txt”. Es importante mencionar que una nueva medición actualizará el archivo.

Cronoamperometria (Crono)

Permite obtener la curva de corriente, i_c , contra tiempo, t . Contiene un área para el despliegue gráfico de la curva y un área de controles. El área de controles permite ingresar los parámetros del escalón de voltaje que a su vez se encuentran descritos en el dibujo esquemático. El botón “Inicia Crono” conecta el electrodo auxiliar al circuito electrónico e inicia el proceso de medición y deshabilita los controles restantes para posteriormente volverlos a habilitar cuando finaliza el proceso. Al finalizar el proceso, se desconecta el electrodo auxiliar. Las mediciones están disponibles para su transporte a otras aplicaciones en el archivo de texto llamado “DatosCrono.txt”. Es importante mencionar que una nueva medición actualizará el archivo.

Potencial de circuito abierto (PCA)

Permite obtener el potencial que genera la celda electroquímica, v_m , cuando no se aplica voltaje alguno. En este sentido, el electrodo auxiliar de la celda electroquímica es desconectado del circuito electrónico. De igual forma que en las secciones anteriores, se cuenta con un área para el despliegue gráfico y un área de controles. El único parámetro que se ingresa a la prueba es el tiempo de duración. El botón “Inicia PCA” inicia la medición deshabilitando los restantes botones y los habilita hasta que finaliza la prueba. Las mediciones están disponibles para su transporte a otras aplicaciones en el archivo de texto llamado “DatosPCA.txt”. Es importante mencionar que una nueva medición actualizará el archivo.

En forma adicional, se cuenta con el botón “Calibra voltaje” que desarrolla en forma automática el proceso descrito en la sección 2.3.1. Las mediciones están disponibles para su transporte a otras aplicaciones en el archivo de texto llamado “DatosCalibracion.txt”. Es importante mencionar que una nueva calibración actualizará el archivo.

Cuando no se ejecuta ninguno de los procesos de medición descritos arriba, el electrodo auxiliar de la celda electroquímica es desconectado del circuito electrónico.

3.3. DESCRIPCIÓN EN EL ÁMBITO DEL PROGRAMADOR.

La aplicación fue desarrollada en Visual Studio 2008 utilizando la MFC en la modalidad de “Caja de diálogo” (Kruglinski et al. 1998). Al proyecto se le agregaron las librerías NI-DAQ y NI-488.2 de National Instruments para proporcionar el soporte para las funciones de la tarjeta de adquisición USB-6008 y la interface GPIB del multímetro Agilent 34401A, Figura 3.5 (National Instruments, 2009).

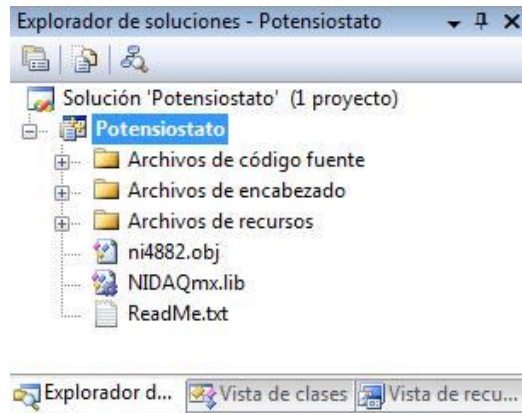


Figura 3.5. Explorador de soluciones.

El proyecto se organizó en 6 clases como se muestra en la Figura 3.6.

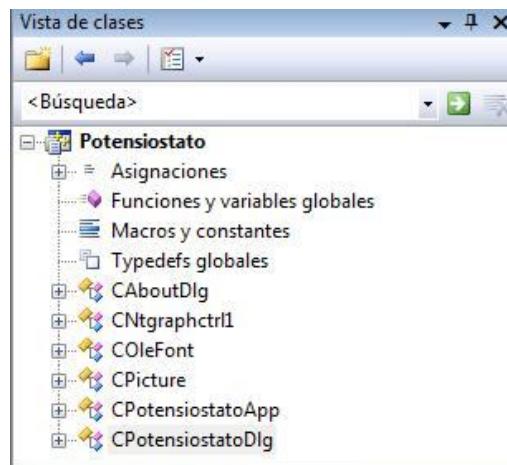


Figura 3.6. Vista de clases.

Las clases CNtgraphctrl1, COleFont y CPicture se crean por omisión cuando se inserta el control Activex NTGraph Control y no requieren explicación para el propósito de describir el presente programa (Teofilov, 2003). El control ActiveX es utilizado en esta aplicación para presentar las mediciones en un área gráfica.

A continuación la explicación de cada clase y sus métodos. El código fuente completo de la aplicación se muestra en el anexo A.4.

3.3.1. Clase CAboutDlg.

La clase CAboutDlg es insertada por omisión por el ambiente de desarrollo, Figura 3.7. Generalmente se ocupa para desplegar la caja de diálogo "Acerca de". En la presente aplicación no fue utilizada ya que el programa no despliega la mencionada caja de diálogo.

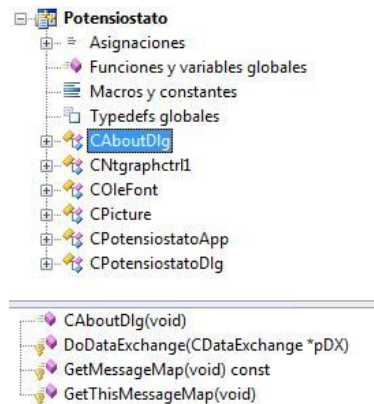


Figura 3.7. Clase CAboutDlg.

Sus métodos carecen de código.

3.3.2. Clase CPotensiostatoApp.

La clase CPotensiostatoApp se muestra en la Figura 3.8. Esta clase es insertada por omisión por el ambiente de desarrollo. Se utiliza para proporcionar la apariencia de caja de diálogo a la aplicación.

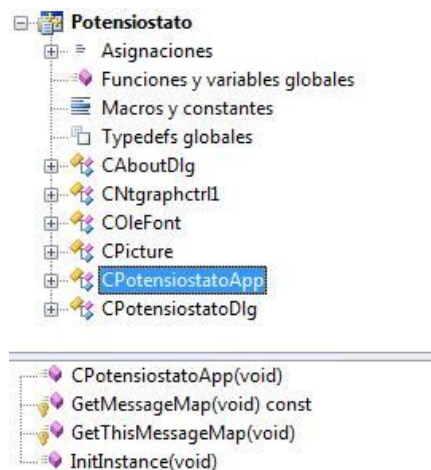


Figura 3.8. Clase CPotensiostatoApp.

Sus métodos se describen a continuación

CPotensiostatoApp(); Es el constructor por omisión de la clase. No contiene código alguno.

GetMessageMap(void); Generalmente contiene la declaración del mapa de mensajes. En la presente aplicación el mapa esta vacío.

GetThisMessageMap(void); Generalmente contiene la declaración del mapa de mensajes. En la presente aplicación el mapa esta vacío.

virtual BOOL InitInstance(); Insertado por omisión por el ambiente de desarrollo. Contiene la inicialización estándar que le proporciona a la aplicación la apariencia de caja de diálogo.

3.3.3. Clase CPotensiostatoDlg.

La clase CPotensiostatoDlg mostrada en la Figura 3.9 contiene la totalidad del código desarrollado para la presente aplicación.

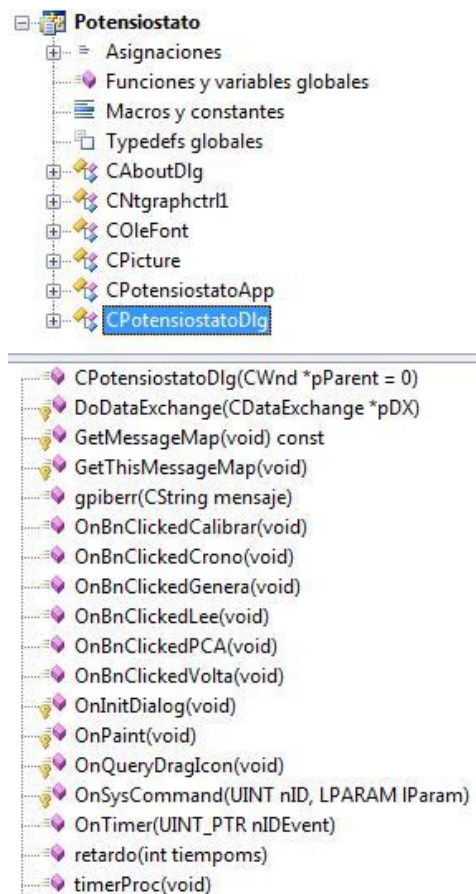


Figura 3.9. Clase CPotensiostatoDlg.

La descripción de sus métodos es la siguiente.

`CPotensiostatoDlg(CWnd* pParent = NULL);` Es el constructor por omisión de la clase. Contiene la inicialización de las variables.

`virtual void DoDataExchange(CDataExchange* pDX);` Permite la compatibilidad con DDX/DDV y el intercambio de variables entre otras clases.

`GetMessageMap(void);` Creado por omisión por el ambiente de desarrollo. Contiene la declaración del mapa de mensajes.

`GetThisMessageMap(void);` Creado por omisión por el ambiente de desarrollo. Contiene la declaración del mapa de mensajes.

`void gpiberr(CString mensaje);` Método que procesa el código de error en una llamada a la librería NI-488.2. En este caso, el método solo es declarado y no contiene código alguno.

`afx_msg void OnBnClickedCalibrar();` Método que se ejecuta cuando se presiona el botón “Calibra voltaje”. El método deshabilita los controles, conecta el electrodo auxiliar al circuito electrónico, inicia variables, abre el archivo “DatosCalibración.txt” e inicia un temporizador de 400ms.

afx_msg void OnBnClickedCrono(); Método que se ejecuta cuando se presiona el botón “Inicia Crono”. El método abre el archivo “DatosCrono.txt”, realiza el ajuste por calibración del voltaje del escalon mediante la ecuación (2.1), deshabilita los controles, conecta el electrodo auxiliar, genera 0V en el electrodo auxiliar durante 500ms, genera el escalon de voltaje, inicia la adquisición continua de corriente, inicia variables e inicia un temporizador de 10ms.

afx_msg void OnBnClickedGenera(); Método que se ejecuta cuando se presiona el botón “Genera”. El método genera el voltaje especificado en la caja de texto adyacente al botón en el electrodo auxiliar. Es usado con propósitos de depuración.

afx_msg void OnBnClickedLee(); Método que se ejecuta cuando se presiona el botón “Lee”. El método especifica la captura única de 1000 muestras y las despliega en la grafica de voltamperometria. Es usado con propósitos de depuración.

afx_msg void OnBnClickedPCA(); Método que se ejecuta cuando se presiona el botón “Inicia PCA”. El método abre el archivo “DatosPCA.txt”, deshabilita los controles, conecta el electrodo auxiliar, inicia la captura continua de corriente, inicializa variables e inicia el temporizador a 10ms.

afx_msg void OnBnClickedVolta(); Método que se ejecuta cuando se presiona el botón “Inicia Volta”. El método calcula las variables de las ecuaciones (3.1) y (3.2) para las tres componentes de la rampa, deshabilita los controles, conecta el electrodo auxiliar, inicia variables, abre el archivo “DatosPato.txt”, inicia el temporizador de 10ms e inicia la adquisición continua de corriente.

virtual BOOL OnInitDialog(); Establece el icono para el cuadro de diálogo, inicia las especificaciones de las areas para el despliegue gráfico, inicia variables para las acciones de digitalización generación, desconecta el electrodo auxiliar e inicia la interface GPIB.

afx_msg void OnPaint(); Es el método en donde se establece el contexto de los dispositivos para dibujar en la pantalla. Contiene exclusivamente el código estandar insertado por omisión por el ambiente de desarrollo.

afx_msg HCURSOR OnQueryDragIcon(); El sistema llama a esta función para obtener el cursor que se muestra mientras el usuario arrastra la ventana minimizada. Contiene exclusivamente el código estandar insertado por omisión por el ambiente de desarrollo.

afx_msg void OnSysCommand(UINT nID, LPARAM lParam); Atiende el evento que invoca la caja de diálogo “Acerca de...” cuando se presiona el botón derecho del ratón.

afx_msg void OnTimer(UINT_PTR nIDEvent); Es el método que atiende la interrupción del temporizador de 400ms. El método genera el “Dato” del voltaje del electrodo auxiliar, captura la medición de la interface GPIB del multímetro Agilent 34401A V_{ref} , escribe en el archivo “DatosCalibración.txt” el par de lecturas Dato y V_{ref} y controla el avance de la calibración.

void retardo(int tiempoms); Este método es utilizado para generar retardos de tiempo en diversas porciones de código de la aplicación. El método es un lazo que no ejecuta acción alguna pero permite a Windows atender otras solicitudes.

void timerProc(void); Es el método que atiende la interrupción del temporizador de 10ms. Se utiliza para controlar el avance de los procesos de voltamperometria, cronoamperometria y potencial a circuito abierto. En voltamperometría, calcula el voltaje de acuerdo con la calibración de voltaje de la ecuación (2.1), aplica el voltaje calculado al electrodo auxiliar, captura la señal de corriente, filtra la señal de corriente de acuerdo a la ecuación (2.3), compensa la señal de corriente por calibración de corriente según la ecuación (2.2), grafica el voltaje de la rampa contra la señal de corriente, escribe los datos graficados en el archivo “DatosPato.txt” y controla el avance del proceso de medición. En cronoamperometria, captura la señal de corriente, filtra la señal de corriente de acuerdo con la ecuación (2.3), aplica la calibración de corriente descrita en la ecuación (2.2), grafica la señal de corriente contra el

tiempo, escribe los datos graficados en el archivo “DatosCrono.txt”, y controla el avance del proceso de medición. En potencial a circuito abierto, captura la señal de voltaje v_m , grafica el voltaje contra el tiempo, escribe los datos graficados en el archivo “DatosPCA.txt” y controla el avance del proceso de medición.

3.4. PROCEDIMIENTO TÍPICO PARA REALIZAR UNA MEDICIÓN.

Material y equipo.

Potenciostato NI-USB6008.
Celda electroquímica.
Electrodo de trabajo Pt/Si.
Electrodo de referencia: alambre de plata.
Electrodo auxiliar: alambre de platino.
Agitador magnético.

Inicio

1. Preparar la celda y el electrolito como se describe en el anexo A5.
2. Encender la computadora.
3. Abrir el programa “potenciostato”.
4. Encender el equipo (ON).
5. Conectar la celda con los cables caimán-caimán.
6. En la ventana que se despliega en pantalla (ver Figura 3.10) se elige la opción “Inicia PCA” para conocer el potencial a circuito abierto indicando previamente el tiempo de captura en segundos.
7. Una vez que se obtiene esta grafica se toma nota del valor promedio que se obtiene al finalizar el experimento.
8. Para investigar los límites de la zona útil de trabajo que permite el electrolito se realizan varios barridos de potencial a 100 mV/s (m(mV/s)) iniciando en el valor de potencial PCA ($V_{ini}(V)$) y cambiando el valor de los potenciales extremos ($V1(V)$ y $V2(V)$) y el potencial final $V_{fin}(V)$, todos los valores son leídos en volts. Antes de oprimir la opción “Inicia Volta” se coloca el valor del potencial PCA en el recuadro “Lee” y se oprime “Genera”. Una vez que se define la zona de trabajo se puede cambiar la velocidad de barrido y otros parámetros químicos relacionados con el electrolito.
9. Para el caso de realizar un cronoamperograma se elige el tiempo de duración del experimento en $T0(s)$ y el potencial del electrodo de trabajo respecto al potencial del electrodo de referencia ($V0(V)$), luego se oprime la opción “Inicia crono”. El programa envía una señal de potencial que parte de cero y luego toma el valor del potencial indicado.
10. Cuando se abre una hoja Excel para salvar los datos del archivo “DatosPato.txt” se debe cerrar esa hoja para continuar con las mediciones.

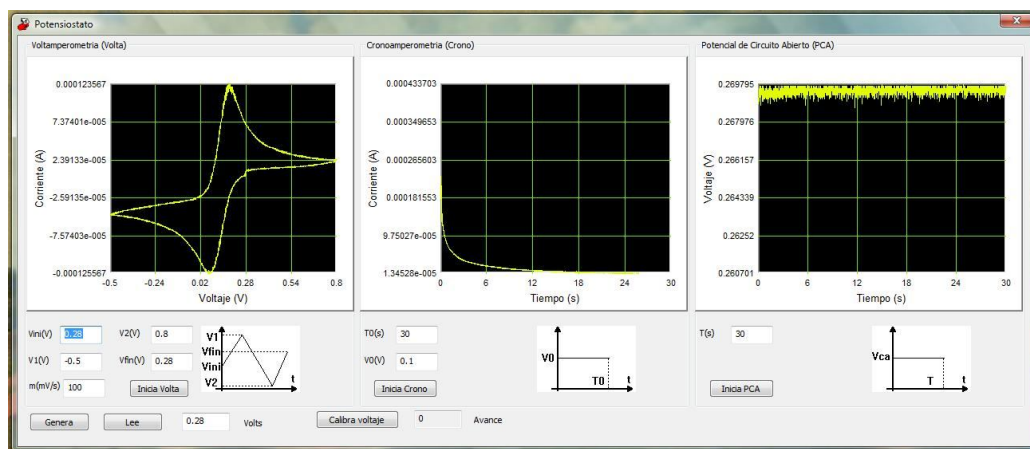


Figura 3.10. Imagen del programa “potenciostato” desplegado en pantalla.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la presente sección se presentan los resultados de dos experimentos realizados con el equipo desarrollado de la figura 4.1.

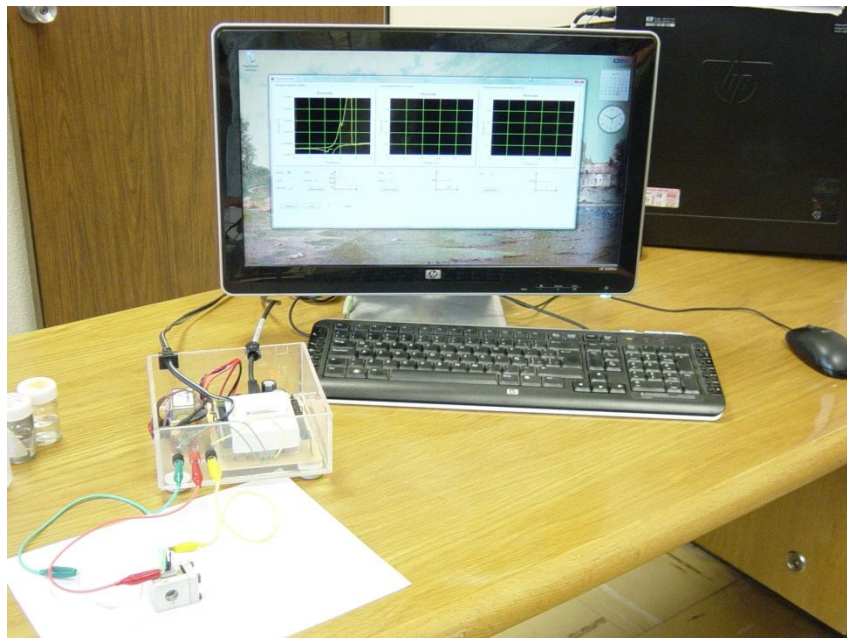


Figura 4.1. Potenciostato.

4.1. VOLTAMPEROMETRIA CÍCLICA Y POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO.

Con el fin de probar el funcionamiento del potenciostato prototipo se comparan las funciones de voltamperometria cíclica (curva de potencial contra corriente), potencial a circuito abierto (potencial contra tiempo) y cronoamperometria (corriente contra tiempo) con un equipo comercial Gamry Series G 750 Potentiostat/Galvanostat/ZRA. Las pruebas se realizan utilizando un electrolito comúnmente usado para la calibración de equipos o para probar el buen funcionamiento de los electrodos de referencia. El diseño de la celda electrolítica y la preparación del electrolito se describen en el anexo A5.

En la Figura 4.2 se muestra la comparación de las mediciones de potenciometria cíclica del equipo prototipo y el potenciostato comercial. Las curvas se obtuvieron bajo las mismas condiciones experimentales para el electrolito de ferricianuro de potasio en el intervalo de -0.500 a 0.800 V haciendo un barrido de 100 mV/s con respecto al seudoelectrodo de referencia de alambre de plata. El inicio del barrido de los voltamogramas se realizó a 0.280 V, dato que se obtiene de la curva de potencial a circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés). Este parámetro corresponde al potencial en el electrodo de trabajo medido contra el potencial del electrodo de referencia cuando la celda electroquímica está desconectada del circuito electrónico. La comparación entre los datos obtenidos del potencial a circuito abierto con el prototipo y el potenciostato comercial Gamry se muestran en la Figura 4.3. Este potencial también es llamado potencial “libre” o potencial “resta” y se recomienda partir de este punto antes de cualquier tipo de experimento.

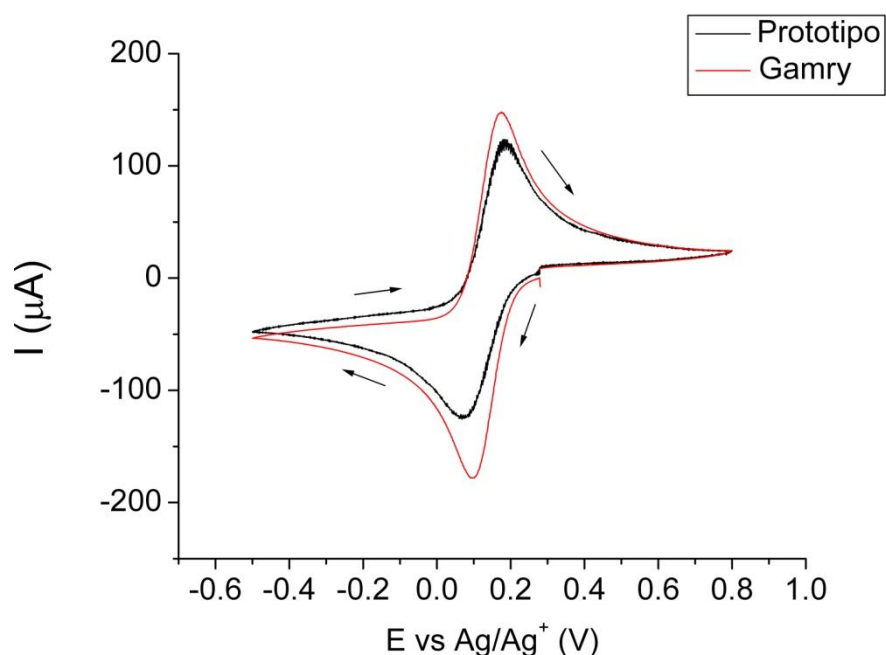


Figura 4.2. Curvas de potenciometría cíclica para la reducción de 10 mM de ferricianuro en 1 M de nitrato de potasio usando una película de platino sobre silicio como electrodo de trabajo. La línea gruesa corresponde al voltamograma obtenido con el prototipo, mientras la línea delgada con el potenciostato comercial Gamry. La velocidad de barrido es de 100 mV/s en ambos casos.

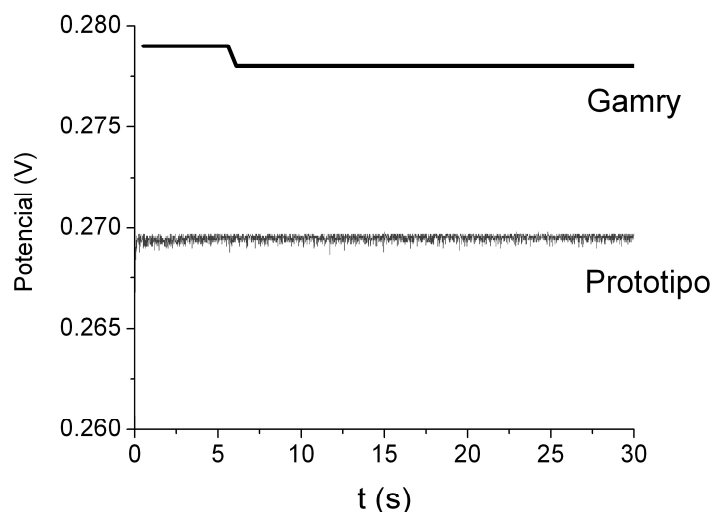


Figura 4.3. Curvas de potencial a circuito abierto para la reducción de 10 mM de ferricianuro en 1 M de nitrato de potasio en un electrodo de platino. Como electrodo de referencia se usó un alambre de plata y como electrodo auxiliar un alambre de platino.

Como se puede observar en la Figura 4.2, el aspecto general de la curva de voltamperometría cíclica del comportamiento electroquímico del ferricianuro se conserva. En particular la posición del mínimo y máximo de la corriente (catódica y anódica) están bien definidos. La diferencia en las amplitudes en la corriente puede deberse a ligeras variaciones del área del electrodo de trabajo que está en contacto con el electrolito, causadas por la manipulación y transporte de la celda. Por otra parte, el rizo de la curva obtenida con el prototipo es originada por el ruido de cuantización en la adquisición de la señal. Se

espera que el rizo disminuya al aumentar la relación señal a ruido con un cuantizador de un número mayor de bits (16 bits).

Con relación a la medición del potencial a circuito abierto de la Figura 4.3, la diferencia entre amplitudes depende de que la superficie del electrodo de trabajo sea exactamente la misma en ambos experimentos, situación que no es posible en la práctica. Sin embargo, la diferencia entre los voltajes es de solo 10mV, que resulta ser aceptable considerando el hardware utilizado.

4.2. CRONOAMPEROMETRÍA.

La siguiente función del prototipo es la obtención de las curvas de cronoamperometría en las que se mantiene un valor de potencial en el electrodo de trabajo por determinado tiempo. En la Figura 4.4 se muestra las curvas de cronoamperometría a diferentes potenciales obtenidas con el equipo prototipo (Figura 4.4a) y con el potenciostato comercial Gamry (Figura 4.4b). En la Figura 4.5 se muestra la comparación de los amperogramas obtenidos a 0.100 V con ambos equipos.

Con relación a la Figura 4.4, las curvas muestran que aplicando voltajes fijos (0.100, 0.170 y 0.250V) se mantiene el patrón transitorio y la tendencia creciente hacia las corrientes positivas cuando se incrementa el escalón de voltaje. Como se mencionó anteriormente, la diferencia en las amplitudes de la corriente catódica en la Figura 4.5 se debe a la diferencia de áreas de contacto del electrodo de trabajo y el electrolito.

Adicionalmente, los experimentos anteriormente descritos se realizaron en el prototipo en diversas ocasiones con intervalos de tiempo razonables y se observó buena repetibilidad.

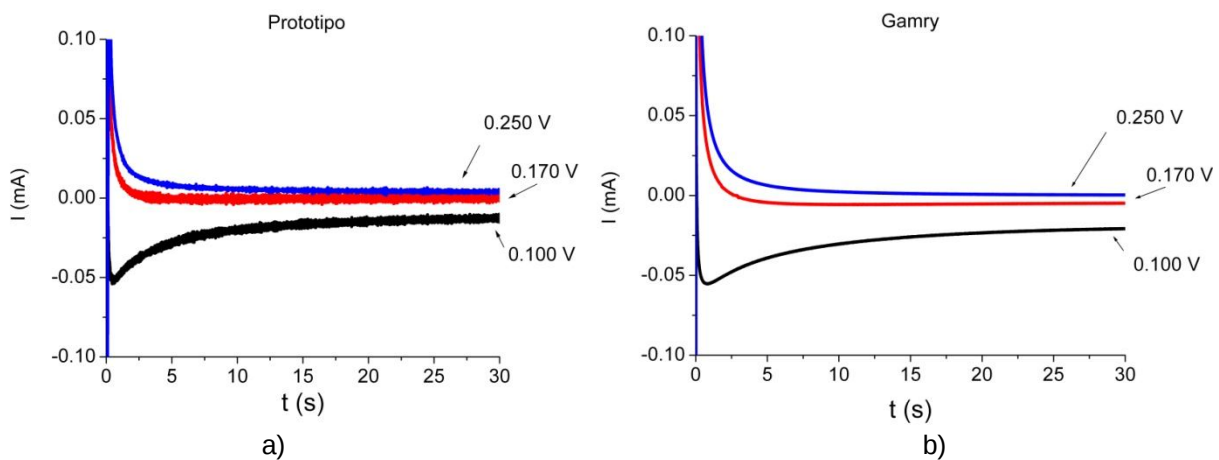


Figura 4.4. Curvas de cronoamperometría para la reducción de 10 mM de ferricianuro en 1 M de nitrato de potasio en un electrodo de platino. Como electrodo de referencia se uso un alambre de plata y como electrodo auxiliar un alambre de platino.

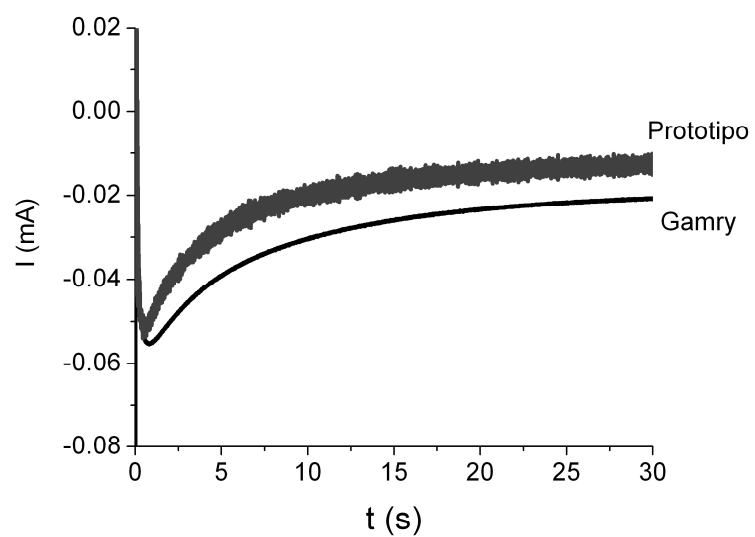


Figura 4.5. Curvas de cronoamperometría para la reducción de 10 mM de ferricianuro en 1 M de nitrato de potasio en un electrodo de platino. Como electrodo de referencia se uso un alambre de plata y como electrodo auxiliar un alambre de platino. El potencial aplicado es de 0.100 V contar el potencial del electrodo de alambre de plata.

CONCLUSIONES.

Se desarrollo un equipo de medición para mantener el potencial en los electrodos de trabajo y referencia en una celda electrolítica. Este equipo conocido como potencióstato tiene las siguientes características:

- Voltaje de la rampa, máximo y mínimo, ± 2.5 V.
- Resolución del voltaje de la rampa 0.00122 V.
- Corriente máxima ± 0.5 mA.
- Resolución de corriente 0.24 μ A.
- Portátil.
- Conexión USB.
- Dimensiones físicas 20X20X6 cm.
- Software de aplicación.

Se comprobó su buen desempeño comparándolo con un equipo comercial Gamry en las funciones básica de voltamperometría cíclica, cronoamperometría y potencial a circuito abierto (OCP).

Se mostró el equipo a expertos en el área recibiendo buena aceptación y se utilizó el equipo en una práctica del Laboratorio de Instrumentación del posgrado de la Facultad de Ingeniería de la UNAM. El equipo proporciona un medio económico en donde los alumnos pueden hacer experimentos sin arriesgar un equipo especializado de tipo comercial.

ANEXOS.

En la presente sección se incluyen anexos al presente trabajo.

A.1. DIBUJO ESQUEMÁTICO.

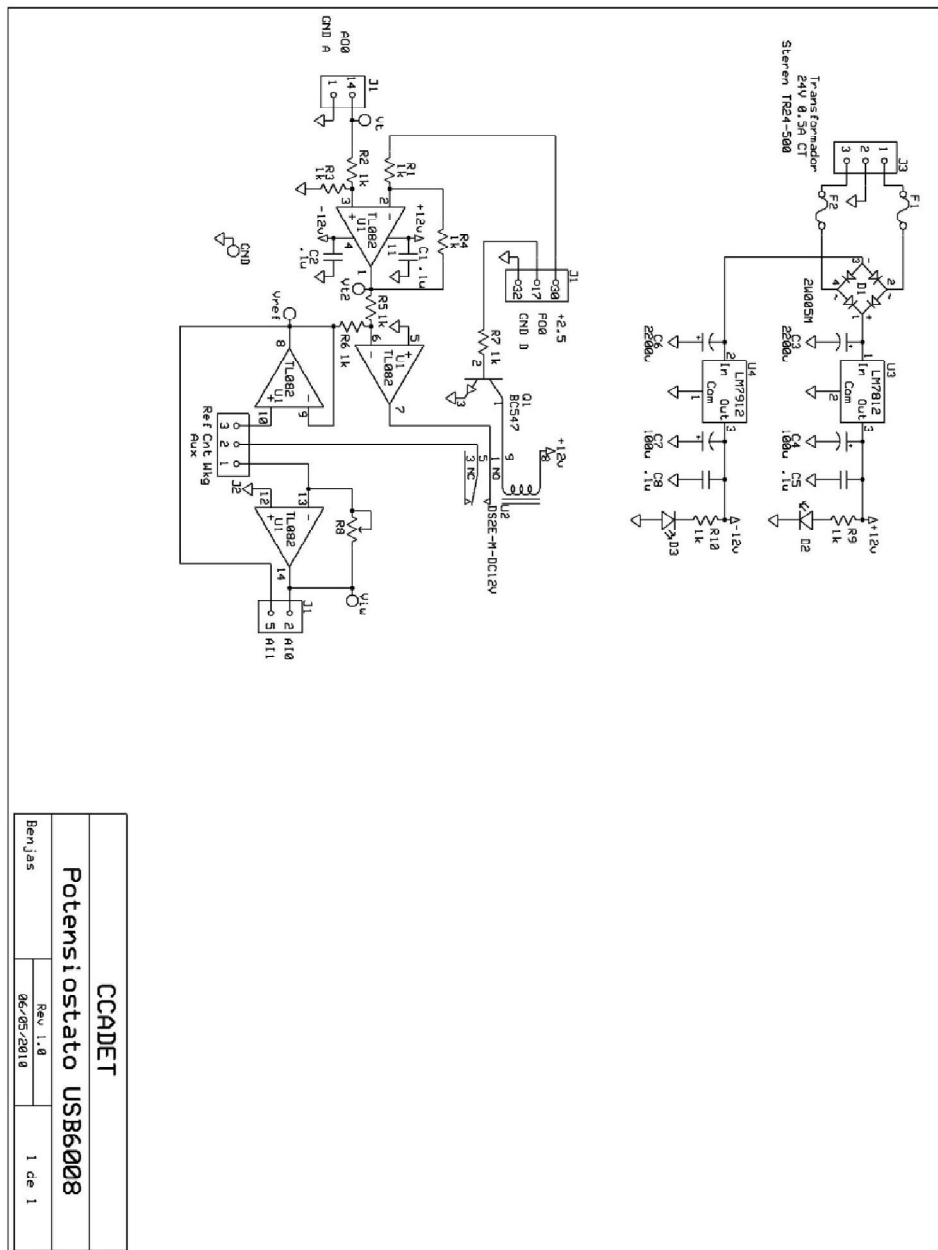


Figura A.1. Diagrama esquemático.

A.2. CIRCUITO IMPRESO.

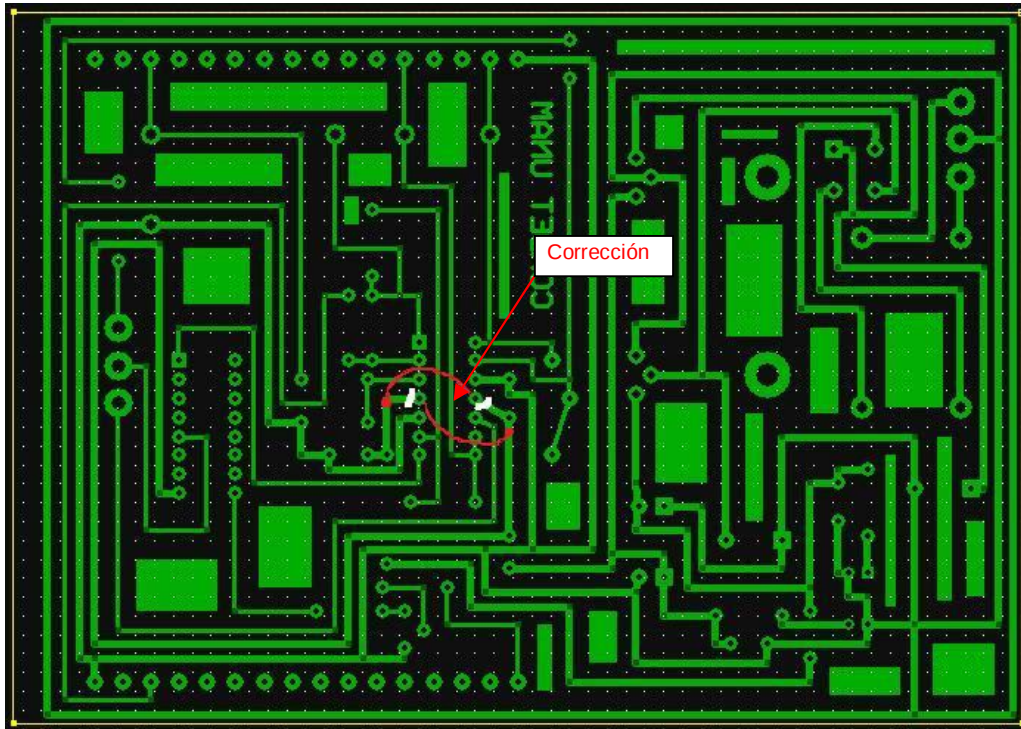


Figura A.2. Circuito impreso, soldadura.

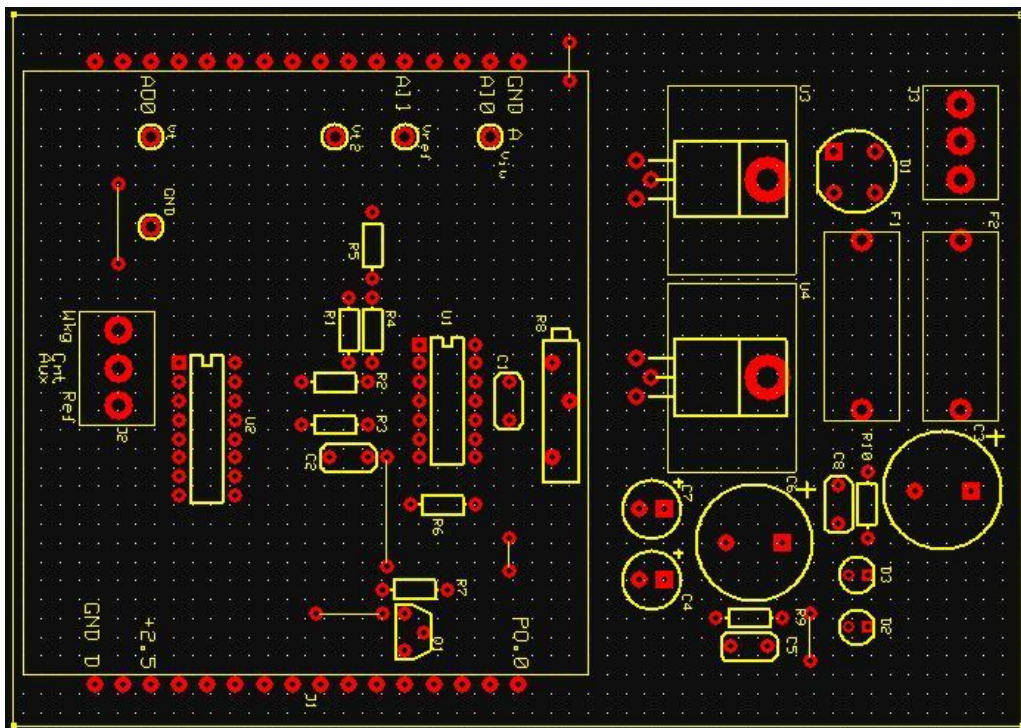


Figura A.3. Circuito impreso, mascarilla.

A.3. LISTA DE MATERIAL.

Id	Descripción	Proveedor
C1	Capacitor monolítico 0.1uf	AG Electronica CM-.1/50V
C2	Capcitor monolítico 0.1uf	AG Electronica CM-.1/50V
C3	Capacitor electrolítico 2200uf	AG Electronica CE-2200/50V
C4	Capacitor electrolítico 100uf	AG Electronica CE-100/50V
C5	Capacitor monolítico 0.1uf	AG Electronica CM-.1/50V
C6	Capacitor electrolítico 2200uf	AG Electronica CE-2200/50V
C7	Capacitor electrolítico 100uf	AG Electronica CE-100/50V
C8	Capacitor monolítico 0.1uf	AG Electronica CM-.1/50V
D1	Puente de diodos 2W005M	AG Electronica 2W005M
D2	Led	Steren 5/ROJO ULTRA
D3	Led	Steren 5/AZUL ULTRA
F1	Fusible	Steren FEUR.5
F1	Portafusible	Primer recurso
F2	Fusible	Steren FEUR.5
F2	Portafusible	Primer recurso
GND	Header	AG Electronica HEADER-1
J1	Conector de pines	Hecho en tarjeta
J2	Terminal con tornillos	Steren TRT-03
J3	Terminal con tornillos	Steren TRT-03
Q1	Transistor BC547	AG Electronica BC547A
R1	Resistencia 1k	AG Electronica RP-1K
R2	Resistencia 1k	AG Electronica RP-1K
R3	Resistencia 1k	AG Electronica RP-1K
R4	Resistencia 1k	AG Electronica RP-1K
R5	Resistencia 1k	AG Electronica RP-1K
R6	Resistencia 1k	AG Electronica RP-1K
R7	Resistencia 1k	Steren R1k 1/4
R8	Potenciómetro 10k	AG Electronica 3006P-1-103
R9	Resistencia 1k	Steren R1k 1/4
R10	Resistencia 1k	Steren R1k 1/4
U1	Circuito integrado TL082	AG Electronica TL084CN
U1	Base de 14 patas	Steren IC14P
U2	Relevador DS2E-M-DC12V	AG Electronica DS2E-M-DC12V
U2	Base de 16 patas	Steren IC16P
U3	Regulador LM7812	AG Electronica MC7812CTG
U4	Regulador LM7912	AG Electronica MC7912CTG
Viw	Header	AG Electronica HEADER-1
Vref	Header	AG Electronica HEADER-1
Vt	Header	AG Electronica HEADER-1
Vt2	Header	AG Electronica HEADER-1

A.4. CÓDIGO FUENTE.

La aplicación fue desarrollada utilizando Visual Studio 2008. En este ambiente los programas se organizan como “proyectos” o “soluciones”. Debido a esto, es difícil presentar en este informe el código fuente como un listado de texto ya que hay elementos del proyecto que solo son visibles en el ambiente de desarrollo.

El proyecto de la aplicación se encuentra en la carpeta “CodigoFuente” del CD anexo.

A.5. PREPARACIÓN DEL SISTEMA ELECTROLÍTICO PARA PRUEBAS DEL PROTOTIPO.

A.5.1. Celda electroquímica.

La celda electroquímica es una parte importante del sistema experimental completo (el instrumento de control, la celda y la muestra) y sus características deben ser bien comprendidas para asegurar que los datos obtenidos sean significativos. El diseño físico de la celda y los materiales usados en su construcción deben ser elegidos teniendo en mente tanto la naturaleza de la muestra como los objetivos del experimento. La geometría del cuerpo de la celda y cada electrodo, como también la posición de los electrodos dentro de la celda, son factores importantes que contribuyen al buen desempeño de la misma. La celda electroquímica utilizada en este trabajo consiste de un recipiente de vidrio pyrex (10 mL), los electrodos se conectan a las terminales del equipo por medio de cables caimán-caimán. El electrodo de trabajo lo forma una pequeña pieza (0.5 cm^2) de silicio con un recubrimiento de SiO_2 (300 nm), Ti (20 nm) y platino (150 nm) con orientación (111) (INOSTEK INC.), el electrodo de pseudoreferencia lo forma un alambre de plata (1 mm de diámetro, 99.9% de pureza, Sigma-Aldrich) y como electrodo auxiliar se utiliza un alambre de platino (1 mm de diámetro, 99.98% de pureza, Sigma-Aldrich). Para el electrolito se preparan 50 ml de una disolución acuosa de 0.010 M de ferricianuro de potasio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) en 0.1M de nitrato de potasio (KNO_3), ambos reactivos de Sigma-Aldrich con una pureza de 99%.

A.5.2. Definición de la ventana electroquímica.

En cualquier sistema electroquímico independientemente de la aplicación y tamaño del mismo, será necesario el empleo de electrolitos adecuados. Si bien la mayoría de los experimentos analíticos llevados a cabo en el laboratorio emplean soluciones acuosas, puede ser necesario el empleo de solventes orgánicos o incluso solventes mixtos. Para cada solvente existe un potencial límite anódico y catódico, más allá donde es imposible estudiar reacciones electroquímicas de algún determinado soluto, debido a la oxidación o reducción (descomposición) del mismo solvente (docencia.udea.edu.co). Estos límites definen lo que se denomina “ventana de potencial”, esto es, la zona útil de trabajo que permite ese solvente. Estos límites también están influidos por el electrolito soporte.

En la mayoría de los experimentos electroquímicos suele emplearse electrolitos que si bien no constituyen los compuestos de interés en el proceso, su presencia hace posible controlar el modo en que ocurren las reacciones en el sistema, estos electrolitos se les conoce como electrolito soporte. La importante función que desempeñan se puede resumir como:

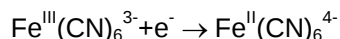
- Regulan la resistencia y el transporte de masa por migración eléctrica (minimizan la caída IR).
- Pueden actuar como sistemas buffer.
- Pueden actuar como sistemas acomplejantes.
- Pueden formar pares iónicos, agregados micelares, etc. Esto está relacionado con los procesos de solvatación.
- Determinan la estructura de la doble capa eléctrica.
- Imponen los límites de voltaje debido a su propia reacción.

Para encontrar el intervalo de trabajo se realizan diferentes ensayos de voltamperometría cíclica ampliando cada vez los potenciales límite catódico y anódico los cuales se caracterizan por un aumento abrupto de la intensidad de corriente registrada en las curvas de potencial contra corriente.

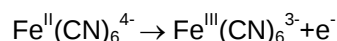
A.5.3. Comportamiento electroquímico del ferricianuro de potasio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$).

La Figura A.4 muestra un voltamograma cíclico clásico para una disolución que contiene al ferricianuro de potasio como especie electroactiva en 1 M de nitrato de potasio en agua como electrolito soporte. El potencial inicia en **a** y primero se barre negativamente, como lo indica la flecha. En **b** inicia la corriente

catódica cuando se alcanza el potencial que es suficientemente negativo para reducir el ferricianuro de potasio debido al proceso que ocurre en el electrodo



El electrodo es un reductor suficientemente fuerte para reducir al $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$. La corriente catódica aumenta rápidamente (**b**→**d**) hasta que la concentración de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ en la superficie del electrodo disminuye sustancialmente, causando un pico de corriente (**d**). La corriente entonces decae (**d**→**g**) cuando la disolución que rodea al electrodo se empobrece de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$. La dirección del barrido se cambia al sentido positivo a -0.15 V (**f**) para realizar el barrido inverso. Cuando el electrodo llega a ser un oxidante suficientemente fuerte, se forma el $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, el cual se acumula cerca de la superficie del electrodo, debido al proceso



Este causa la corriente anódica (**i**→**k**).

En resumen, en el barrido hacia delante el $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ es generado electroquímicamente desde $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ como lo indica la corriente catódica. El barrido inverso, este $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ es oxidado para regresarlo a $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ como lo indica la corriente anódica. Así, la voltamperometría cíclica es capaz de generar rápidamente un nuevo estado de oxidación durante un barrido hacia delante y así determinar su comportamiento en el barrido inverso.

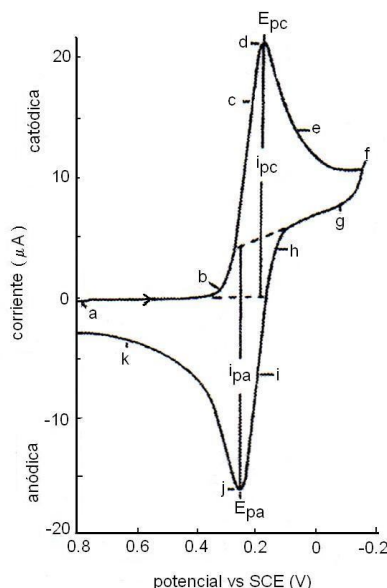


Figura A.4. Voltamograma cíclico del ferricianuro de potasio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) en 1M de nitrato de potasio (KNO_3).

AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen al Dr. J. Jesús García Valdés, al Dr. P. Roquero Tejeda de la Facultad de Química de la UNAM por sus valiosos comentarios y asesoría en las técnicas de química electroanalítica. Al CCADET por el soporte económico para la adquisición de material y equipo.

REFERENCIAS.

Agilent Technologies, 2007, *Agilent 34401A 6 ½ Digit Multimeter User's Guide*, Agilent Technologies, USA

Datta M & Landolt D, 2000, 'Fundamental aspects and applications of electrochemical microfabrication', *Electrochimica Acta* 45, 2535-2558.

Gamry Instruments, 2009, *Series G 750 Potentiostat/Galvanostat/ZRA*
< http://www.gamry.com/Products/SeriesG_750.htm>

García E, Salazar S, Aguilar A, Ley Koo M. 1997, 'Las pruebas electroquímicas y el potenciostato autónomo programable', *Aplicaciones tecnológicas, Boletín IIE*, noviembre-diciembre.
<<http://www.iie.org.mx/publica/bolnd97/applind97.htm>>.

Hahn B H & Valentine D T, 2010, *Essential Matlab for Engineers and Scientists*, 4ª edición, Academic Press, USA.

Kissinger PT & Heineman WR, 1996, *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry*. Segunda Edición, revisada y ampliada, Marcel Dekker INC, USA.

Kruglinski D. J., Shepherd G. y Wingo S., 1998, *Programming Microsoft Visual C++*, Microsoft Press, USA.

National Instruments, 2010, <www.ni.com>

National Instruments, 2008, *USER GUIDE AND SPECIFICATIONS NI USB-6008/6009*, National Instruments, USA

National Instruments, 2009, *NI-DAQ™mx C Reference Help* National Instruments, USA

National Instruments, 2009, *NI-488.2™ Help*, National Instruments, USA

Ogata K, 1996, *Sistemas de Control en Tiempo Discreto*, Pearson Educación, USA.

Teofilov N, 2003, *2D Graph ActiveX Control*, The Code Project,
< http://www.codeproject.com/KB/miscctrl/ntgraph_activex.aspx>

<http://docencia.udea.edu.co/cen/electroquimicaII/sistemas/sistemas_4.php?t=4>