

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

"INTERFAZ ELECTRONICA A UN POTENCIOSTATO,
DISEÑO Y CONSTRUCCION".

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FISICA

CIRO ANTONIO CARHUANCHO LUCEN

LIMA - PERU

1994

INDICE

RESUMEN.	v
INTRODUCCION	1
CAPITULO I. EL POTENCIOSTATO.	4
I.1 Potenciostatos. 4	
I.1.1 Consideraciones básicas. 5	
I.1.2 Compensación IR. 10	
I.2 Características del POS73. 16	
I.3 Voltametría. 18	
I.3.1 Teoría de la Voltametría. 18	
I.3.2 Voltametría de rampa lineal y cíclica. 19	
CAPITULO II. DISEÑO DE LA INTERFAZ.	22
II.1 Interfaz electrónica. 22	
II.2 Acondicionamiento de señal. 23	
II.3 Conversión analógica a digital. 27	
II.4 Conversión paralela a serial y viceversa (UART). 30	
II.4.1 El reloj del UART. 31	
II.4.2 Comunicación mediante el RS232C. 32	
II.5 Descripción de la Microcomputadora Personal. 35	
II.6 Diagramas de tiempo de la interfaz. 37	
CAPITULO III. CONSTRUCCION DE LA INTERFAZ.	39
III.1 Construcción de la interfaz electrónica. 39	
III.2 Construcción del circuito impreso. 40	

III.3	Calibración de la interfaz.	43
III.4	Programa de adquisición de datos.	47
III.5	Características técnicas de la interfaz electrónica.	52
III.6	Fuente de alimentación.	53
III.6.1	Fuente regulada de +5V.	54
III.6.2	Fuente regulada de +12V.	55
CAPITULO IV. PRUEBAS DE LA INTERFAZ EN LA CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA DE MATERIALES ELECTROCROMICOS.		57
IV.1	Trióxido de tungsteno (WO_3).	59
IV.2	Dióxido de titanio (TiO_2).	63
IV.3	Oxido de vanadio (V_2O_5).	67
IV.4	Oxido de cobalto (CoO_x).	71
CAPITULO V. DISCUSION.		75
CAPITULO VI. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS.		77
APENDICES.		79
A.	Amplificadores Operacionales.	80
B.	Curvas Shade para el diseño de filtros.	84
C.	El Circuito impreso de la interfaz.	87
D.	Standard RS-232C.	90
E.	Electrocromismo.	91
F.	Fotografías de la interfaz electrónica.	96
REFERENCIAS.		97

RESUMEN

Una interfaz electrónica es utilizada para obtener información de un equipo potenciostato POS73 de las curvas I-V con un conversor A/D de 8 bits aplicado a la caracterización electroquímica de películas electrocrómicas de WO_3 , Co_3O_4 , V_2O_5 y TiO_2 .

El trabajo de tesis está centrado en el desarrollo de la interfaz electrónica. Está funciona con cuatro escalas para cada señal analógica que son seleccionados desde una microcomputadora personal (PC) por medio de comunicación serial con el formato RS-232C.

El objetivo de la tesis es el diseño y construcción de los circuitos de la interfaz y su aplicación en la voltametría cíclica.

El análisis se basa en tomar las señales I-V del potenciostato POS73 y procesarlos analógicamente, para luego ser digitalizados mediante un conversor A/D. Esta señal digital es enviada a la PC mediante un UART. El programa de adquisición de datos se encarga de: seleccionar la señal, leer el dato de la interfaz y grabarlo en el disco cuando ha concluido.

Las curvas obtenidas I-V de las películas electrocrómicas de cada una de las muestras por medio de la interfaz no requieren un ajuste de curvas y pueden ser analizadas directamente.

INTRODUCCION

La distancia entre el conocimiento abstracto y la realidad cotidiana es el INSTRUMENTO. Toda verificación ó avance científico esta supeditado a la correcta colección de datos y al procesamiento de los mismos.

Con el advenimiento de la electrónica se logra la construcción de instrumentos de más alta confiabilidad permitiendo "observaciones" más profundas. En la física la colección de datos es fundamental, los mismos que por su naturaleza estadística se deben de muestrear por tiempos prolongados, lo cual hace que el investigador permanezca "preso" de su deber de coleccionar datos. La INSTRUMENTACION CIENTÍFICA en su área de automatización alivia este requerimiento, por lo general los datos son abundantes y necesitan una gran cantidad de cálculos. Las técnicas de Procesamiento de Datos alivian también este trabajo que, por ser de carácter rutinario, pueden ser ejecutadas por una máquina adecuadamente construida.

Los conceptos de la Instrumentación Científica tales como adquisición y tratamiento de datos son resumidas con el nombre de Automatización. Esta llega a tomar mayoría de edad después del advenimiento de los circuitos electrónicos de alta integración denominados LSI (Large Scale Integration), la máxima expresión de estos lo constituye el Microprocesador, elemento básico en la construcción de Microcomputadoras. El uso de las microcomputadoras personales (PC) hace posible construir equipos con gran capacidad de toma y procesamiento de datos aliviando de esta manera el trabajo rutinario del investigador. Las microcomputadoras personales sea compatible - AT 386, 486 ó Pentium, cada vez son más económicas y al alcance de un gran número de Laboratorios ó Centros de Investigación.

De esta manera surge un nuevo ESPECIALISTA , aquel que se dedica al diseño y construcción de Instrumentos Científicos y su automatización mediante PC,.

En la presente tesis se diseña y construye una interfaz electrónica de un potencióstato POS73 a cualquier microcomputadora personal compatible IBM, teniendo como aplicación la caracterización de películas electrocrómicas.

En suma, las motivaciones y objetivos de esta tesis son:

- » La necesidad de construir una interfaz para un potencióstato para investigar películas electrocrómicas, coleccionando y procesando los datos obtenidos con una microcomputadora.
- » Incrementar los conocimientos en interfases no inteligentes de bajo costo y gran versatilidad.
- » Utilizar la Instrumentación científica para desarrollar una interfaz electrónica capaz de coleccionar datos de cualquier equipo con salida para graficador y enviarlos a la microcomputadora utilizando el puerto serial (RS-232).
- » Desarrollar un programa en lenguaje C para la adquisición y procesamiento de datos en cualquier computadora compatible IBM.
- » Desarrollar la instrumentación científica con una aplicación específica: películas electrocrómicas, para que en el futuro pueda aplicarse a otras ramas de investigación.

No es objetivo de la tesis construir un potencióstato, pero se da información para su diseño. Nos limitaremos al caso del desarrollo de la interfaz electrónica y su funcionamiento con el equipo POS73 y una microcomputadora personal.

Esta tesis esta organizada en seis capítulos. En el primero se dan los antecedentes del Potenciostato, en el segundo se detalla el diseño electrónico de la interfaz, en el tercero la construcción física de los mismos (incluido la calibración del equipo) y, en el capítulo cuarto la utilización de la interfaz para caracterizar electroquímicamente películas delgadas electrocrómicas.

La discusión de los resultados obtenidos se tiene en el capítulo quinto y finalmente en el capítulo seis se tienen las conclusiones y sugerencias para trabajos futuros en el área de investigación de instrumentación científica.

CAPITULO I. EL POTENCIOSTATO.

En este capítulo veremos los principios y el funcionamiento de un Potenciostato, así como la teoría de la voltametría.

En esta parte consideramos la electrónica como un medio para aplicar un potencial controlado a un electrodo y de esta manera medir la corriente a través de una celda.

Las principales variables electroquímicas son todas las cantidades análogas (al menos en el rango de interés), así nos concierne los circuitos que son para controlar y medir voltajes, corrientes, y cargas en el dominio analógico. Los elementos mejor utilizados para este trabajo son los amplificadores operacionales. Utilizaremos sus propiedades para comprender como los amplificadores son utilizados en el funcionamiento de un Potenciostato.

I.1 POTENCIOSTATOS.

Un potenciostato es un instrumento que permite mantener el potencial de un electrodo de trabajo (ET) frente a un electrodo de referencia (ER), a un potencial fijo (E), o bien seguir una secuencia de potenciales variables en el tiempo en un experimento potenciodinámico [1].

En la figura 1.1 se observa un arreglo básico de un potenciostato utilizando un amplificador operacional y una celda electroquímica. A continuación explicaré el principio del funcionamiento de un potenciostato.

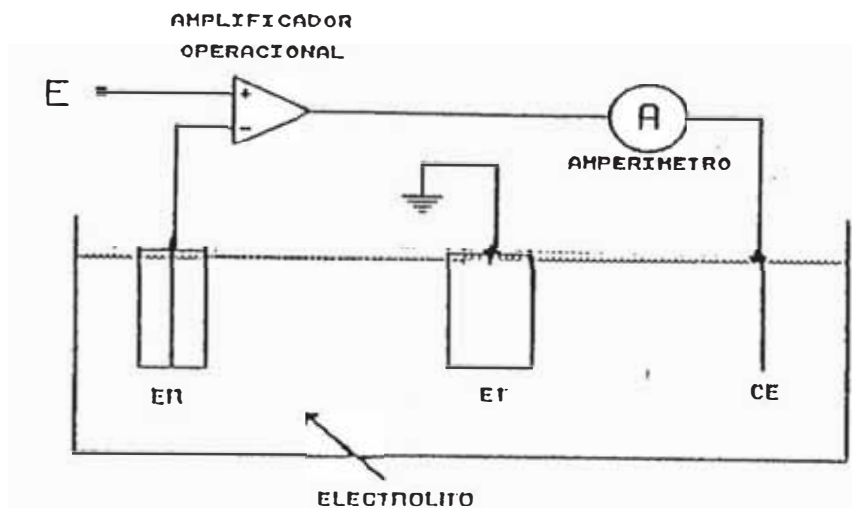


Figura I.1

El principio de un potenciostato. Celda electroquímica de tres electrodos: electrodo de referencia (ER), electrodo de trabajo (ET) y contraelectrodo (CE).

I.1.1 Consideraciones Básicas.

Desde un punto de vista electrónico, una celda electroquímica puede considerarse como una red de

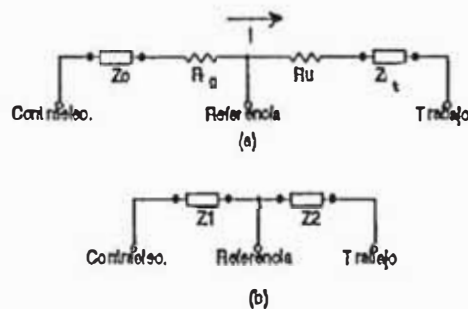


Figura I.2

Vista de una celda electroquímica como una red de impedancias colocado por las tres conexiones a los tres electrodos.

impedancias como se muestra en el circuito equivalente, de la Figura I.2a, donde Z_c y Z_t representan la impedancia interfacial en el contraelectrodo y electrodo de trabajo, y la resistencia de la solución es dividida en R_c y R_p ,

dependiendo de la posición del electrodo de referencia en el camino de la corriente. esta representación puede esquematizarse más como en la Figura I.2b.

Ahora incorporamos la celda dentro del circuito de la Figura I.3. La celda es equivalente a la red de impedancias en la Figura I.2b, el circuito se tiene una analogía con el sistema de control del apendice A.2 .

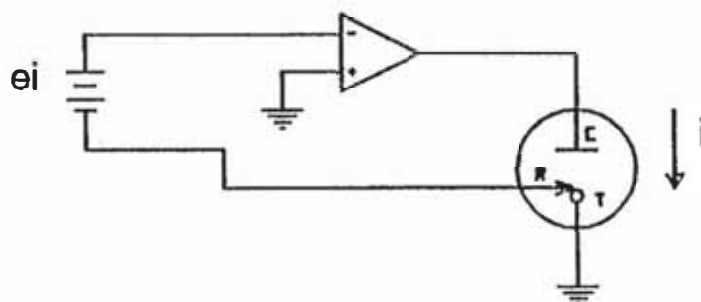


Figura I.3
 Sistema de control básico de un potencióstato, C:contraelectrodo, T:electrodo de trabajo, R:electrodo de referencia.

La corriente a través de la celda es controlado por el amplificador tal que el electrodo de referencia es $-e_i$ vs. tierra. Puesto que el electrodo de trabajo es puesto a tierra,

$$e_i(\text{vs. ref.}) = e_i \quad (I.1)$$

independiente de las fluctuaciones en Z_1 y Z_2 .

La Figura I.2, muestra que el voltaje controlado, e_{ref} , vs. tierra, contiene una porción iR_s del total de voltaje de caída (Drop) en la solución. La presencia de esta PERDIDA DE RESISTENCIA DESCOMPENSADA mantiene el circuito hasta dar control exacto sobre el potencial verdadero del electrodo de trabajo con respecto a la referencia, pero iR_s puede

hacerse despreciablemente pequeño por cuidadosa colocación del electrodo de referencia. Otras veces, la resistencia descompensada es el principal factor en comprender resultados experimentales. Veremos más acerca de esto más adelante.

Un típico potencióstato de un sólo amplificador es mostrado esquemáticamente en la Figura I.4 . En esta

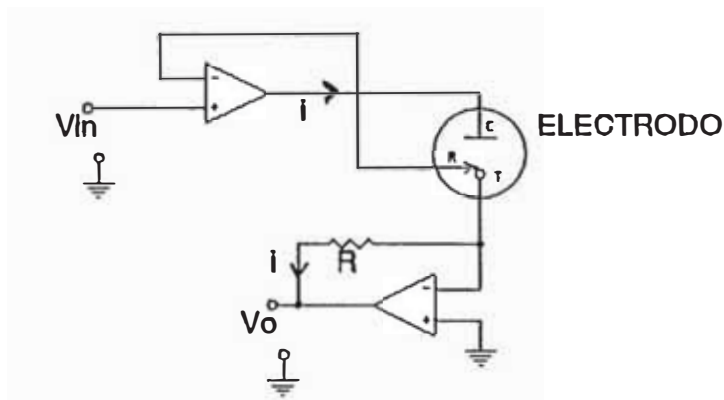


Figura I.4

Esquema de un potencióstato de un solo amplificador. CA, amplificador de control; CF, seguidor de corriente; C, contraelectrodo; R, electrodo de referencia; T, electrodo de trabajo.

configuración el electrodo de referencia es incorporado dentro del lazo de retroalimentación negativa con la salida el amplificador de control (A.C.) conectado al contraelectrodo (C.). El electrodo de trabajo (T.) se mantiene a un potencial de tierra virtual usando un seguidor de corriente. Los componentes de la celda son mostrados con más detalle en la Figura I.5 , en el cual R_1 es la resistencia descompensada entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, y R' es la resistencia entre el contraelectrodo y el electrodo de referencia. La resistencia total de la celda será $R_1 + R'$, donde R_1 es la resistencia farádica debido a la transferencia de carga en la interfase electrodo de trabajo/solución. En esta representación simple, los elementos capacitivos asociados serán ignorados (ellos se

consideran más adelante), y el análisis que se sigue se refiere a fenómenos independientes del tiempo.

La diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia es simplemente

$$E_{t,r} = E_t - iR_t - E_{r,r} \quad (I.2)$$

donde E_t y $E_{r,r}$ son los potenciales referidos a tierra en el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, respectivamente. Como el electrodo de trabajo es mantenido a tierra virtual por el seguidor de corriente (ignorando la resistencia que conduce), entonces (I.2) se reduce a

$$E_{t,r} = -iR_t - E_{r,r} \quad (I.3)$$

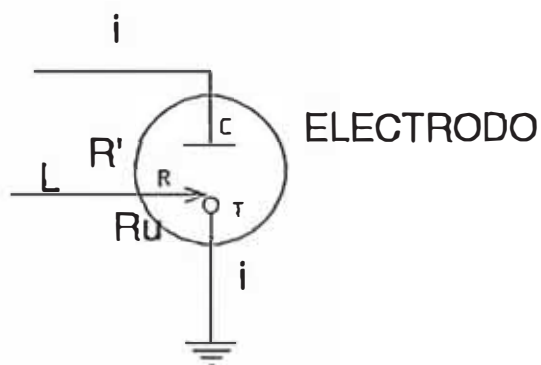


Figura I.5

Representación esquemática de una celda electroquímica de tres electrodos: R_t es la resistencia descompensada; R' es la resistencia entre el electrodo de referencia y el contraelectrodo; L es el capilar de Luggin.

El negativo de esta diferencia de potencial es sentido en la entrada inversora del amplificador de control (CA, Figura I.4), y la corriente de salida i a través de la celda es ajustada automáticamente tal que

$$iR_t + E_{r,r} = V_{i,r} \quad (I.4)$$

Así, la diferencia de potencial entre el electrodo de

trabajo y el electrodo de referencia ($E_{r,r}$) esta determinado por el voltaje de entrada $V_{i,r}$, el cual puede variarse a voluntad. Note que el potencial controlado contiene la contribución iR_s , el potencial cae entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia debido a la resistencia finita de la solución. Es deseable controlar solamente el potencial de caída a través de la interfase electrodo de trabajo/solución, es necesario eliminar el término iR_s desde el potencial controlado.

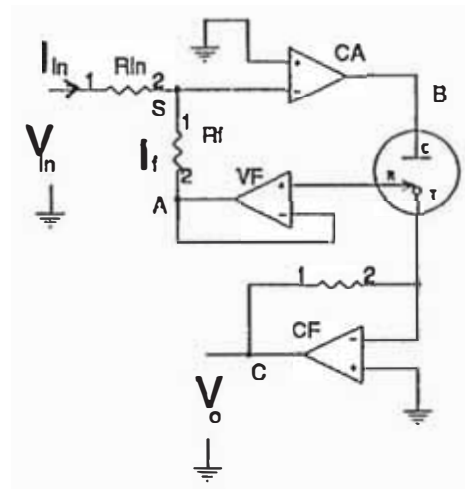


Figura I.6
 Esquema de un potenciostato tipo sumador CA, control del amplificador; CF, seguidor de corriente; VF, seguidor de voltaje; C, contraelectrodo; T, electrodo de trabajo; R, electrodo de referencia.

La configuración del potenciostato tipo sumador es mostrado esquemáticamente en la figura I.6 . En este circuito es necesario incluir un seguidor de voltaje (VF) entre el electrodo de referencia y la entrada inversora puesto que la corriente i_r es finita. El dejar de incluir esta componente deberá resultar en la polarización del electrodo de referencia, y entonces ya no actuará como una fuente de potencial constante. La salida de voltaje del VF en el punto A es (1.4) $iR_s + E_{r,r}$. Sin embargo, el punto de suma S es mantenido a un potencial de tierra virtual debido a la retroalimentación negativa. Por lo tanto, la corriente

i_c , esta dada por:

$$i_c = - (i_c R_c + E_{ref}) / R_c \quad (I.5)$$

donde R_c es la resistencia en la línea SA. Similarmente, la corriente i_{ref} es simplemente V_{ref} / R_{ref} . Debido a que no fluye corriente en la entrada del amplificador de control (CA), i_c e i_{ref} pueden ser igualados dando:

$$i_c R_c + E_{ref} = - V_{ref} (R_c / R_{ref}) \quad (I.6)$$

La diferencia de potencial entre los electrodos de referencia y trabajo es determinado por V_{ref} . En este caso, sin embargo, el control de voltaje puede variarse cambiando la razón R_c / R_{ref} . Es usual mantener R_c y R_{ref} fijos, y variar la V_{ref} , puesto que esto permite mucha mayor versatilidad en el control. Nuevamente, la resistencia descompensada aparece en el voltaje controlado. Además, el potencióstato tipo sumador es esencialmente un sumador de voltaje, y una variedad de señales de entrada pueden combinarse a el punto de suma.

Ambas configuraciones del potencióstato los amplificadores de control (CA) y seguidor de corriente (CF) tienen capacidad de salida finita, el cual raramente excede 100 mA y + 100V. Un voltaje de salida de + 50V es aceptable para muchos propósitos, excepto donde resistencias de celda muy altas. Sin embargo, muchas aplicaciones (p.e, electrosíntesis, anodización, protección de corrosión) requieren alta corriente de salida, y el uso de amplificadores elevadores de corriente son necesarios.

1.1.2 Compensación IR.

La conveniencia para eliminar el potencial de caída IR_c entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia

del potencial medido ha sido investigado, sin embargo, aún se tiene la creencia que el uso del capilar de Luggin "elimina" el potencial de caída iR_u entre los electrodos de trabajo y referencia [2]. El electrodo de referencia está usualmente contenido en un compartimiento separado, el cual es conectado al compartimiento del electrodo de trabajo via un capilar de Luggin para minimizar el potencial de caída IR entre el electrodo de trabajo y el punto medido.

Estudios teóricos y experimentales han mostrado que, el capilar de Luggin es efectivo reduciendo la resistencia descompensada, la componente residual puede ser grande y llevar a distorsiones serias de las curvas corriente/potencial, potencial/tiempo y corriente/tiempo. El efecto de la resistencia descompensada es particularmente importante en estudios de transitorios, puesto que las curvas corriente/voltaje son distorsionadas cuando la función perturbación es alterada. Por ejemplo, en un pulso de potencial se estudia el potencial de caída real a través de la interfase con el tiempo, aún cuando el potencial aplicado sea constante, puesto que el producto iR_u es una función del tiempo (ver Figura I.7). En estudios de impedancia c.a la combinación de series de R_u y el electrodo de calomel ($C_{u,1}$) produce un cambio de fase entre el potencial aplicado real y la señal sinusoidal impuesta.

El electrodo de calomel consiste en un hilo de platino inmerso en un depósito de mercurio en contacto con una pasta, mezcla de mercurio, cloruro de mercurio (1), una sal de cloruro (en general KCl) y agua. Esta semipila se completa con un puente salino de disolución saturada de cloruro de potasio.

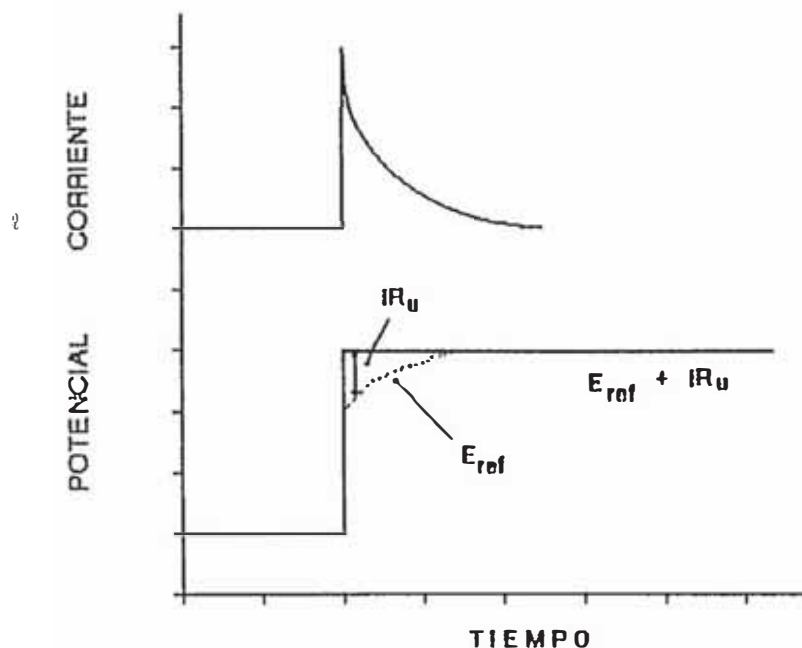


Figura I.7
 El efecto de una resistencia descompensada bajo la curva potencial/tiempo de un electrodo bajo control potenciostático.

Han sido desarrollados varios métodos para corregir la influencia de la resistencia descompensada entre el electrodo de trabajo y el capilar de Luggin, incluyendo técnicas de interruptor galvanostático, medición directa del R_u usando un puente c.a, simulación electrónica seguido por corrección, y compensación directa por medio de circuitos de retroalimentación positiva. El espacio no permite una detallada descripción de todos estos métodos. Se presentará una breve discusión de la técnica de retroalimentación positiva.

La figura I.8 muestra el diagrama esquemático de un potenciostato tipo sumador con retroalimentación positiva por la eliminación de la diferencia de potencial debido a la resistencia descompensada. La compensación se realiza por retroalimentación de parte del voltaje de salida del seguidor de corriente a la señal de entrada. La inspección muestra que el potencial del punto A con respecto a tierra es $-iR_u$ (es positivo en la dirección mostrada).

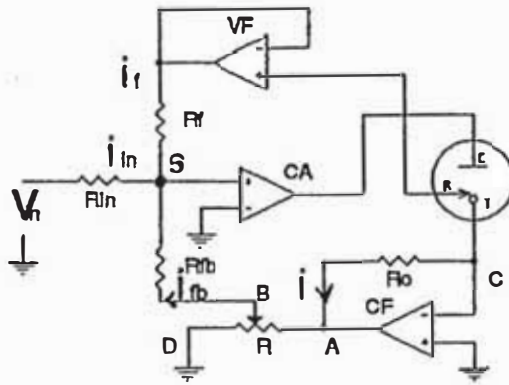


Figura I.8

Diagrama del circuito de un potencióstato tipo sumador con retroalimentación positiva para la eliminación de la diferencia de potencial debido a la resistencia descompensada, CA, amplificador de control; CF, seguidor de corriente; VF, seguidor de voltaje; C, contraelectrodo; T, electrodo de trabajo; R, electrodo de referencia.

Asimismo, el potencial en el punto B es $-(R'/R)iR_c$, donde R' es la resistencia entre B y tierra. La corriente i_{11} , es por lo tanto

$$i_{11} = - (R'/RR_{11}) iR_c \quad (I.7)$$

y la corriente total de entrada en el punto de suma S será

$$i_{11} = V_{11}/R_{11} - (R'/RR_{11}) iR_c \quad (I.8)$$

Esta corriente igualada a i , (I.5), de acuerdo al segundo punto de suma de restricción, tenemos

$$iR_c + E_{r,r} = - (R_1/R_{11})V_{11} + (R_1R'R_c/RR_{11})i \quad (I.9)$$

Si la cantidad $(R_1R'R_c/RR_{11})$ es elegida igual a R_c (usualmente para ajuste de R'), entonces la ecuación (I.9) por lo tanto se reduce a

$$E_{r,r} = - (R_1/R_{11})V_{11} \quad (I.10)$$

El potencial de caída a través de la resistencia descompensada entre el electrodo de trabajo y el capilar de Luggin ha sido eliminado desde el voltaje controlado por la adición de un valor equivalente a la entrada. La diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo y referencia es por lo tanto independiente de la corriente (y del tiempo) para un voltaje de entrada V_{in} .

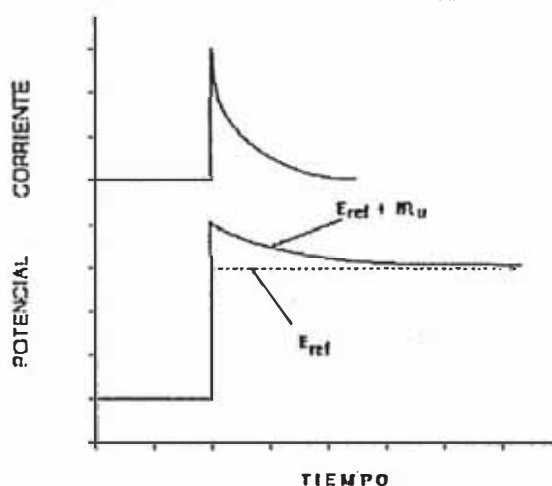


Figura I.9

Eliminación de la contribución de la resistencia descompensada al control del potencial para un control ideal potencioestático.

El problema de seleccionar la correcta cantidad de retroalimentación para eliminar la contribución de iR_u al potencial controlado ha sido discutido por un número de autores. La retroalimentación requerida puede calcularse a partir de la geometría de los electrodos y la conductancia de la solución, ó puede determinarse por el ataque oscilación en la región de capa doble de potencial bajo control de barrido de potencial.

El método interruptor para determinar la resistencia descompensada en experimentos potencioestáticos ha sido usado (Figura I.10), un pulso de potencial es aplicado para la polarización inversa del diodo D, el cual es conectado en serie con el contraelectrodo. Cuando el diodo se hace no conductor, la celda es aislada desde el Potencioestato, y es efectivamente "circuito abierto".

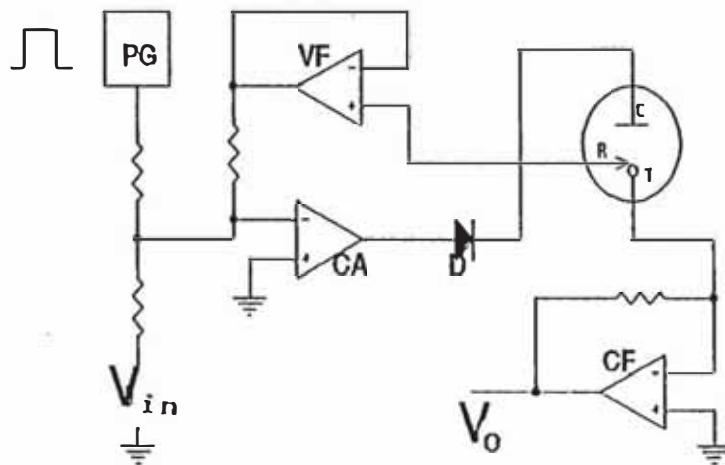


Figura I.10
 Circuito de un potencial controlado con un diodo interruptor; PG, generador de pulsos ($t = 2 - 3 \mu s$); D, diodo; el circuito de compensación iR , no es mostrado (ver figura I.8).

. El seguidor de voltaje detecta el instantáneo decaimiento del potencial (Figura I.11), el cual es atribuido a la resistencia descompensada entre el electrodo de trabajo y la punta del capilar de Luggin. La resistencia descompensada es determinada de la magnitud del potencial instantáneo de decaimiento y la corriente conocida que fluye a través de la celda anterior a la interrupción.

En el final del pulso la conducción del diodo es restaurada, y el potencióstato de nuevo opera en la manera normal. Si el tiempo del pulso es corto ($1 - 3 \mu s$), la superficie del electrodo tendrá tiempo insuficiente (debido a la capacitancia) para decaer significativamente desde el estado estacionario. Consecuentemente, el acto de medir R_i por este método tiene un efecto mínimo sobre la respuesta del sistema al potencial aplicado [3]

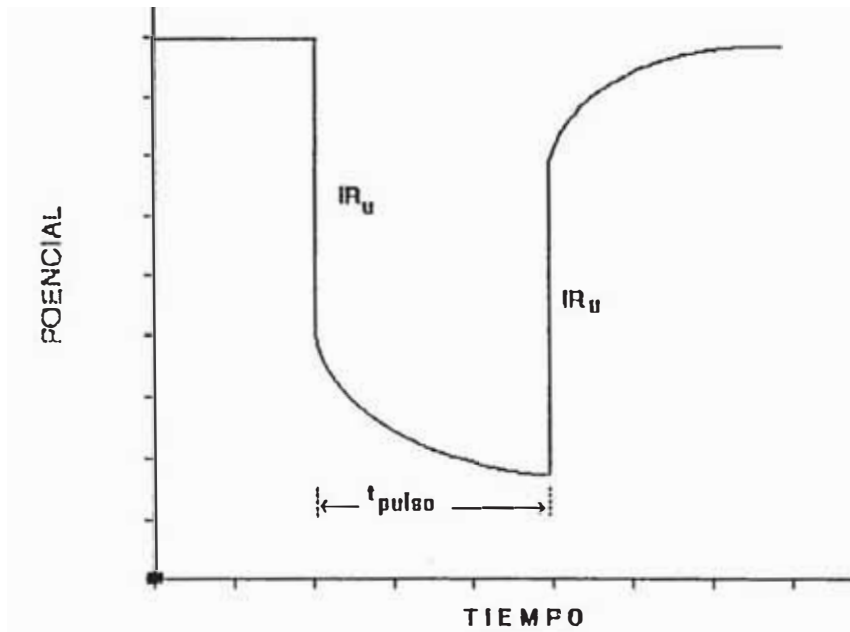


Figura I.11

Variación del potencial del electrodo de trabajo vs la referencia con el tiempo debido a un pulso por la técnica del diodo interruptor.

I.2 CARACTERISTICAS DEL POS73.

El potencióstato Wenkin Potencioscan modelo POS73 consiste de cuatro unidades funcionales tal como se muestra en la Figura I.12:

(1) Una extremadamente rápida alta impedancia de entrada, baja impedancia de salida con una amplificación de acople de ganancia unidad que transfiere el potencial existente de la celda a el potencial de los terminales para el registrador (Recorder). El voltaje del registrador esta en exacta concordancia con el existente potencial controlado sin cualquier cambio en fase ó tiempo.

(2) Con una ganancia de lazo abierto (Open loop gain) mayor que 10^6 , el potencióstato toma mejores datos con respecto a la precisión, sensibilidad, ruido y fluctuación cero. Su

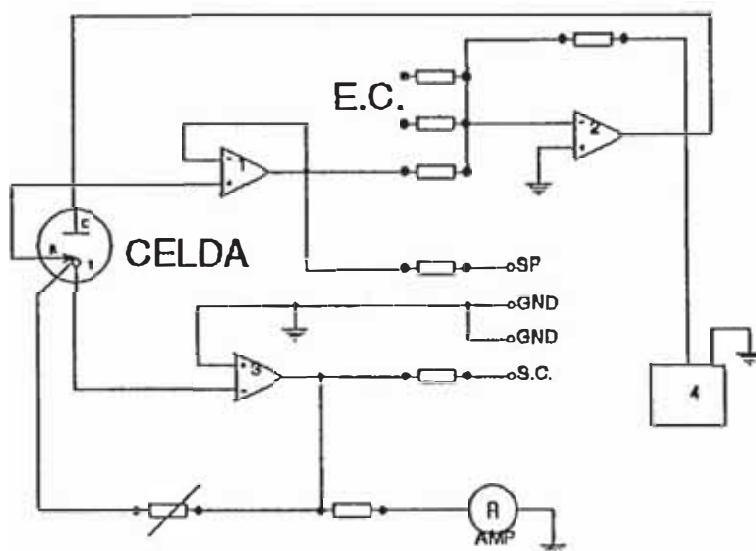


Figura I.12

Diagrama de bloques del potenciostato POS73. Contraelectrodo C, electrodo de referencia R, electrodo de trabajo T, entrada de corriente E.C., salida de potencial S.P., salida de corriente S.C.

respuesta a la frecuencia y la potencia de salida están adaptados a la investigación básica que se exige dentro de las limitaciones de los métodos potenciostáticos.

(3) Una resistencia nula del potente amplificador operacional sobre toma la corriente de la celda y da una señal proporcional a la corriente de la celda referida a la tierra polarizada (Bias) en los terminales del registrador, se hace registros desde cerca de 10^{-8} a 1A. Las corrientes estacionarias están indicados por un alto grado del medidor de μA . La compensación de la caída-IR puede llevarse a cabo por retroalimentar una fracción de la señal de corriente a uno de los controles de entrada.

(4) El barrido (Scanner) es seleccionable de una sola rampa triangular y periódicas triangulares con precisos potenciales inicial y final de 10V. Este rango de barrido puede cambiarse todo sobre el máximo rango de control de voltajes de + 10V. La pendiente del barrido varía desde 0.01 mV/s hasta 10 kV/s en 8 posiciones calibradas con un ajuste fino de cambio.

I.3 VOLTAMETRIA.

Una medida voltamétrica se realiza variando la diferencia de potencial a través de una celda electroquímica desde un valor inicial a otro, y la corriente de la celda se grafica como una función del potencial aplicado. Así la curva generada es conocida como voltamograma [4].

A primera vista los transductores basados en principios voltametricos parecen ser dispositivos ideales para probar la selectividad química de un sensor. la operación esencial, destacable de un transductor es la transferencia de un electrón o electrones a/o desde el electrodo. Es el flujo de estos electrones que constituye la señal de salida del transductor.

I.3.1 Teoría de la Voltametría

Cuando se aplica un cambio de potencial lentamente a un electrodo que esta inmerso en una solución electrolítica que contiene especies redox, se observará una corriente que fluye como resultado del potencial aplicado que alcanza un cierto valor. La corriente surge desde un electrón heterogéneo que se transfiere entre el electrodo y las especies redox, resultando en una oxidación o reducción de las especies electronegativas. A potenciales suficientemente oxidados o reducidos, la corriente puede quedar como una función de la transferencia de masa de las especies redox al electrodo. El par redox que surge a tales corrientes son frecuentemente referidos a pares reversibles, o la reacción electrodo es referido como una reacción electrodo reversible [5].

Si la razón de transferencia entre las especies redox

y el electrodo es rápido cuando se compara con la razón de transferencia de masa, entonces la reacción electrodo es reversible. bajo estas circunstancias la razón de concentración de las formas oxidadas y reducido del par en la superficie del electrodo es descrito por la ecuación de Nernst.

La instrumentación de la voltametría se divide en tres áreas: la generación de la forma de onda, el control del potencial, y la celda electroquímica. la electroquímica moderna emplea un potenciostato que mantiene un potencial fijo o variable programado como vimos anteriormente.

I.3.2 Voltametría de Rampa Lineal y Cíclica.

En la voltametría de barrido lineal el potencial del electrodo de trabajo es seleccionado en un intervalo entre 1 mV/s a 1000 V/s y la corriente es graficada. En voltametría Cíclica se hacen dos pendientes lineales como se muestra en la figura I.13.

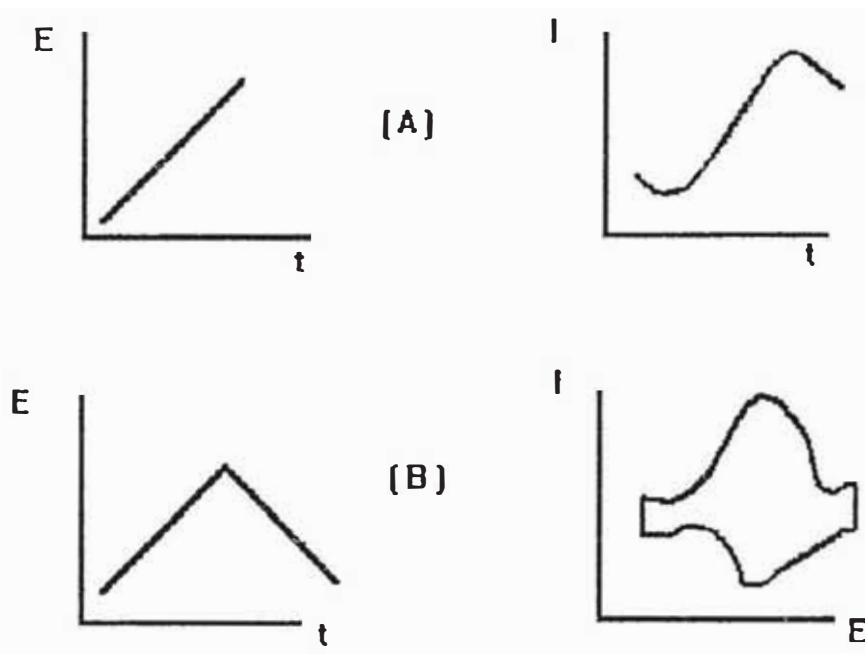


Figura I.13
Voltametría de Rampa lineal (A) y Cíclica (B), ambos con respuesta I - E.

especies electronegativas formadas en la subida de la pendiente son sujetos a las reacciones electroquímicas en el retorno de la pendiente. La figura I.14 muestra las características de un voltamograma.

La variación del potencial de barrido de una pendiente lineal o barrido voltamétrico cíclico causa cambios en las características en tres importantes parámetros del voltamograma generado. Estos son: la proporción de las magnitudes de los picos de corriente anódica a catódica, la razón del desplazamiento del potencial de medio pico (esto es dado por un gráfico de $\Delta E_{p,c}/\Delta \log v$ versus $\log v$); y la variación de la función corriente. La función corriente es obtenida por multiplicar la corriente pico i_p con la

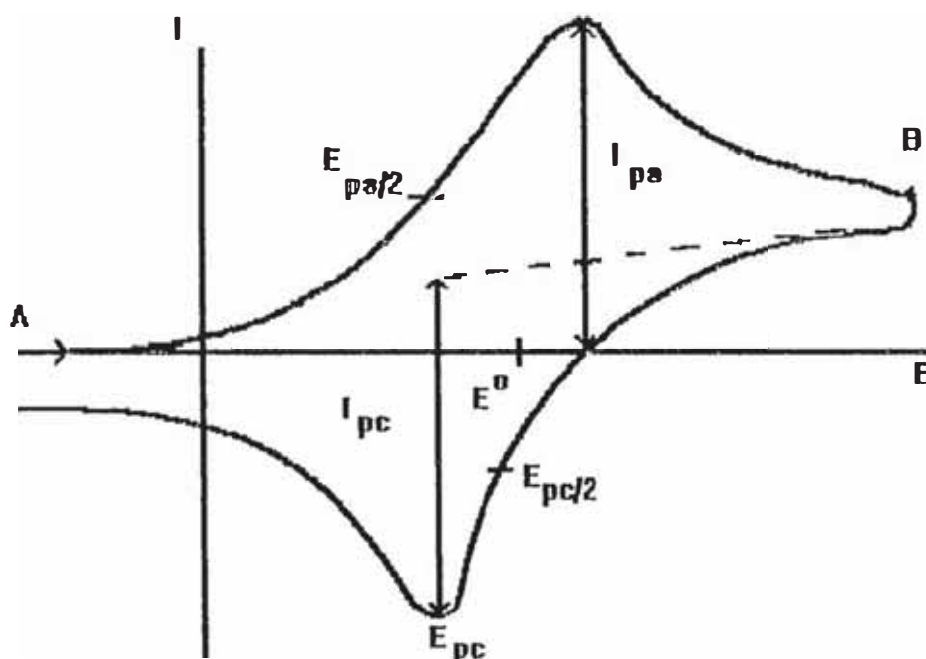


Figura I.14

Características de diagnóstico de un voltamograma cíclico. i_{pa} , corriente pico anódica; i_{pc} , corriente pico catódica; E_{pa} , potencial pico anódica; E_{pc} , potencial pico catódico; E^0 , potencial de reducción final para las especies electroactivas; $E_{pa/2}$, potencial medio pico anódico (potencial en el cual la corriente es la mitad del valor pico); $E_{pc/2}$, potencial medio pico catódico; A, inicio del potencial de barrido; B, punto en el cual el barrido es reverso.

expresión siguiente: $(n^{3/2} FAD^{1/2} C v^{1/2})^{-1}$

donde n es el número de electrones envueltos en el paso electroquímico, F es la constante de Faraday, D es el coeficiente de difusión de las especies electronegativas, C es la concentración de las especies electronegativas, A es el área del electrodo, y v es la velocidad de barrido del potencial.

A continuación se da las reacciones posibles en el electrodo:

Mecanismo	Ecuación	Descripción
1.	$Ox + ne \rightleftharpoons Red$	Reducción reversible.
2.	$Ox + ne \rightleftharpoons Red$	Reducción irreversible.
3.	$Ox + ne \rightleftharpoons Red$	Reacción catalítica, reducción reversible seguido por regeneración de especies electroactivas por una reacción química homogénea irreversible. $Red + X \rightarrow Ox + Y$.
4.	$Ox + ne \rightarrow Red$	Reacción catalítica: reducción irreversible seguido por regeneración de las especies electroactivas por una reacción química homogénea irreversible. $Red + X \rightarrow Ox + Y$.
5.	$Ox + ne \rightleftharpoons Red$	Reacción catalítica: reducción reversible seguido por regeneración de las especies electroactivas por una reacción química homogénea reversible. $Red + X \rightleftharpoons Ox + Y$.

II. DISEÑO DE LA INTERFAZ.

Describiré en este capítulo cada una de las partes que conforman el diseño de la interfaz: la etapa analógica, conversión analógica a digital, conversión paralela a serial y viceversa, y la microcomputadora personal (PC) [6].

II.1 INTERFAZ ELECTRONICA.

El diseño de una interfaz no es una tarea simple debido a las diferentes disciplinas que pueden intervenir. En la figura II.1, vemos el diagrama de bloques de la interfaz electrónica:

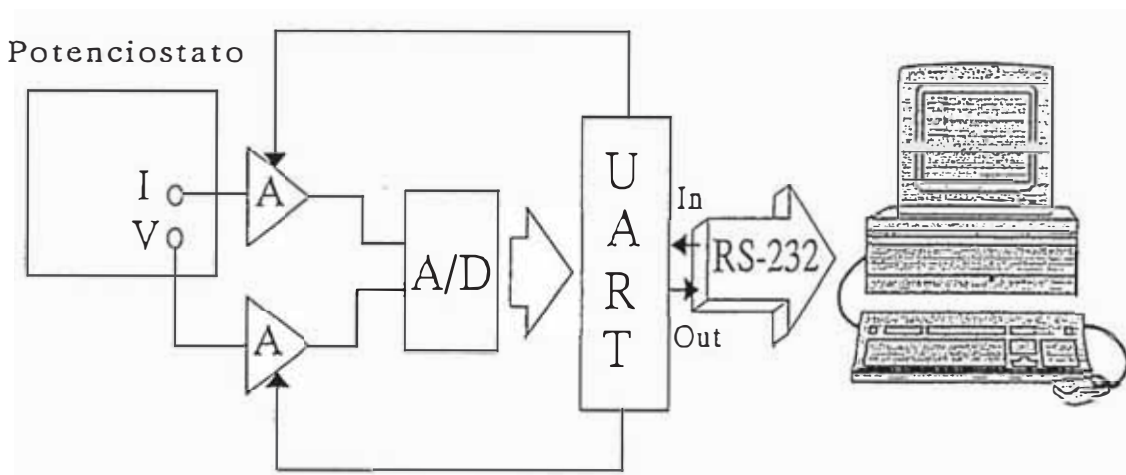


Figura II.1
Diagrama de bloques del diseño de la interfaz.

» Potenciostato POS73, es el equipo que va a ser utilizado para diseñar la interfaz electrónica, de éste se toman las señales de salida de corriente (I) y voltaje (V).

» Etapa analógica, es la etapa de acondicionamiento de la señal proveniente del equipo POS73, consta de la amplificación programable, selección de canales analógicos y escalas.

» Conversión analógica a digital, se utiliza un conversor análogo a digital (A/D) de 8 bits de aproximaciones sucesivas, sincronizado al UART.

» UART, adaptador universal receptor/transmisor de formato RS-232C utilizado para la comunicación serial con la computadora personal y sincronizado al A/D.

» Computadora personal, usamos una PC compatible IBM y utilizamos el puerto serial (COM1) de esta computadora para comunicación con la interfaz electrónica.

II.2 PROCESAMIENTO DE SEÑALES ANALÓGICAS.

El propósito de esta parte es llevar las señales analógicas del potenciostato a rangos de voltajes de entrada del conversor A/D.

Se hace el análisis para un canal (V) y luego se hace extensivo al otro canal (I). El potenciostato da dos señales: voltaje (V) y voltaje proporcional a la corriente (I). El diseño de un divisor de tensión (figura II.2), cumple una función importante, se utiliza dos resistencias iguales para una señal de voltaje de entrada V , proveniente del POS73, entonces el voltaje V_1 será:

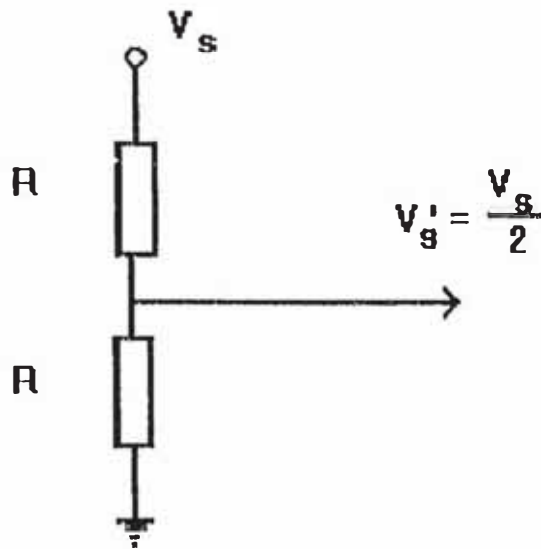


Figura II.2
 Divisor de Voltaje.
 V_s' : voltaje de salida,
 V_s : voltaje de la señal.

$$V_s' = V_s \cdot \frac{R}{R+R} = \frac{V_s}{2} \quad (II.1)$$

Se utiliza un amplificador operacional (OA) el C.I. LF351 [7] como un seguidor de voltaje U1 (ver apéndice A) para eliminar problemas de impedancias [8], a la salida del seguidor se usa un OA como amplificador inversor U2 (LF351) de ganancia programable mediante un multiplexor (U4) de 2 canales CD4052. Esta ganancia programable es $A = 2, 5, 10$ y 20 , para seleccionar la ganancia se coloca la palabra binaria en A y B de U4, la salida del amplificador inversor será:

$$V_s'' = -A \cdot V_s' \quad (II.2)$$

A continuación se tiene un amplificador diferenciador de ganancia unidad (LF356), este AO resta la señal V_s'' de un voltaje constante $2.5V$. Entonces la salida V' del amplificador diferenciador será:

$$V' = -(-A \cdot V_s') + 2.5V \quad (II.3)$$

y si se reemplaza el valor de V_s' :

$$V' = \frac{1}{A} V_s + 2.5V \quad (II.4)$$

El voltaje V_s es reemplazado en (II.4) con $A = 2, 5, 10$ y 20 respectivamente obteniéndose: $-2.5V \leq V_s \leq +2.5V$; $-1.0V \leq V_s \leq +1.0V$; $-0.5V \leq V_s \leq +0.5V$; $-0.25V \leq V_s \leq +0.25V$ y siempre se tendrá $0 \leq V' \leq +5V$.

Si el voltaje de la señal V_s es cero, por (II.4) el voltaje de entrada al A/D será: $V' = 2.5V$, es decir este voltaje será equivalente a cero, así podemos tener voltajes positivos y negativos dentro del rango de 0 a $+5V$ del conversor A/D.

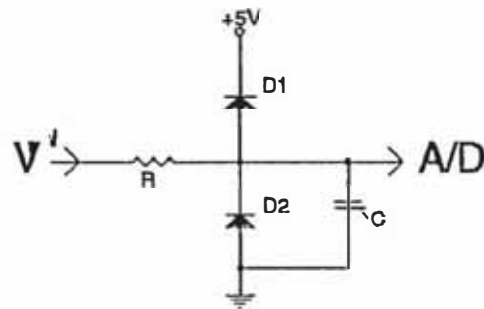
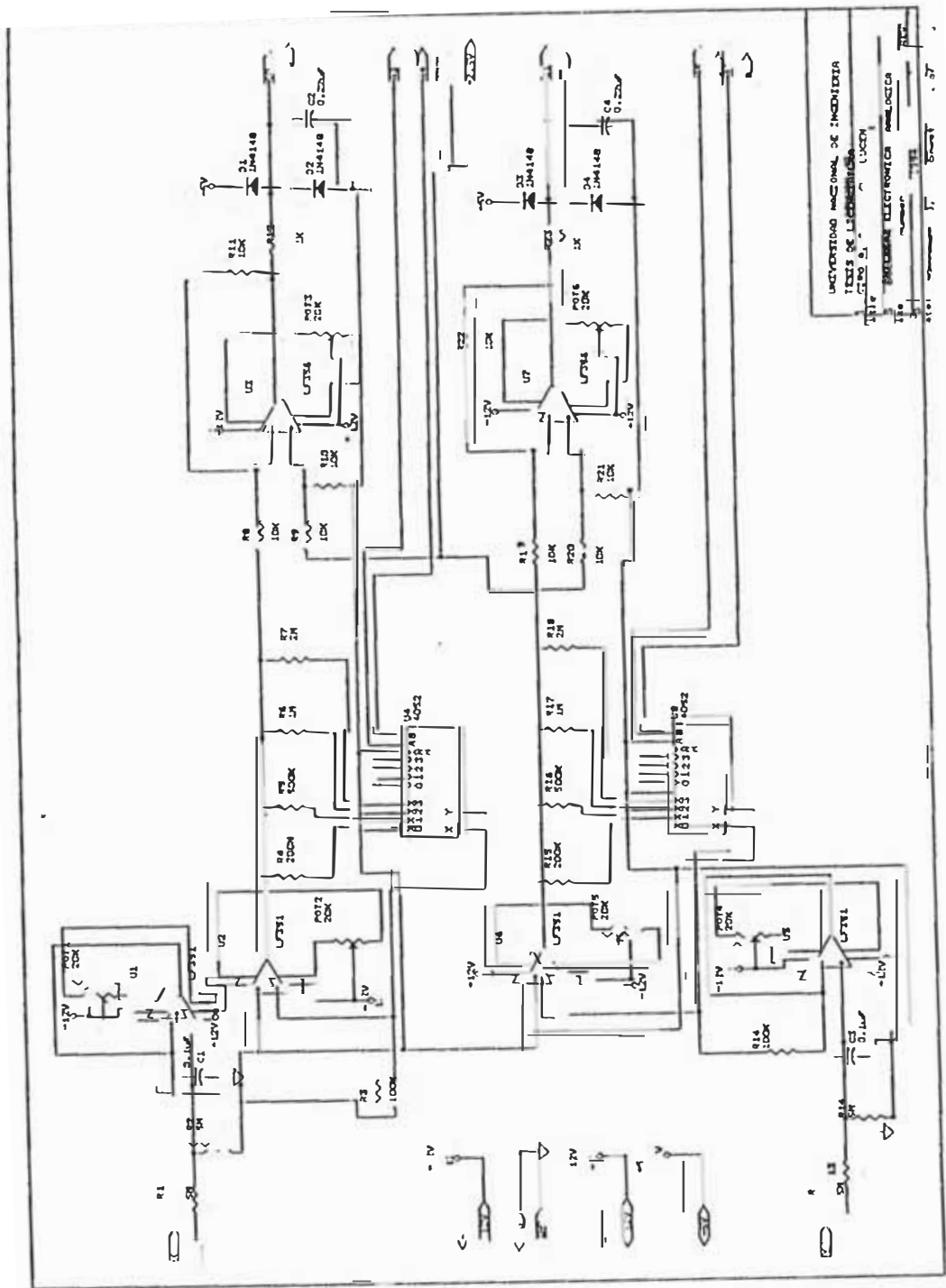


Figura II.3
Circuito de filtro y protección de la entrada del conversor A/D.

A la salida del amplificador diferenciador U3 [8], se tiene un arreglo de diodos para limitar el voltaje de entrada al conversor A/D, dentro del rango de 0 a $+5V$ y de esta manera protegerlo para sobrevoltajes. La resistencia y el condensador actúan como filtros de ruido (figura II.3).



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
 TESIS DE LICENCIATURA
 TÍTULO: PROYECTO DE INTERFAZ ANALÓGICA
 AUTOR: [Nombre del autor]
 FECHA: [Fecha]

Figura II.4
 Circuito analógico de la interfaz.

II.3 CONVERSION ANALOGICA A DIGITAL.

Es conveniente efectuar las funciones de regulación y control de sistemas mediante técnicas digitales. Sin embargo, en muchos casos la señal disponible es analógica, ya que son muchos los transductores que poseen una salida eléctrica analógica correspondiente a la magnitud de la medida, como pueden ser las señales de audio, video, puentes de medida, galgas extensométricas, fotomultiplicadores, termopares, etc. Ello obliga a tener que efectuar una conversión analógica-digital [9], lo que permitirá la transmisión digital de una señal analógica, lo cual minimizará la distorsión producida por las imperfecciones del sistema de transmisión.

El diseño requerirá un conversor A/D (ADC0804), de aproximaciones sucesivas de 8 bits de resolución, con un error total de +1LSB (bit menos significativo).

El reloj del A/D se consigue colocando un RC externo en la entrada CLKIN (U6) y la frecuencia del reloj está dado por:

$$f_{clk} \approx 1/1.1RC \quad (II.5)$$

, si $R = 10K\Omega$ y $C = 150 \text{ pF}$, $f_{clk} = 606.06 \text{ KHz}$.

En el A/D (U6) se conectan los pines CS y RD a tierra, por lo cual se muestra en el bus de datos el valor binario convertido.

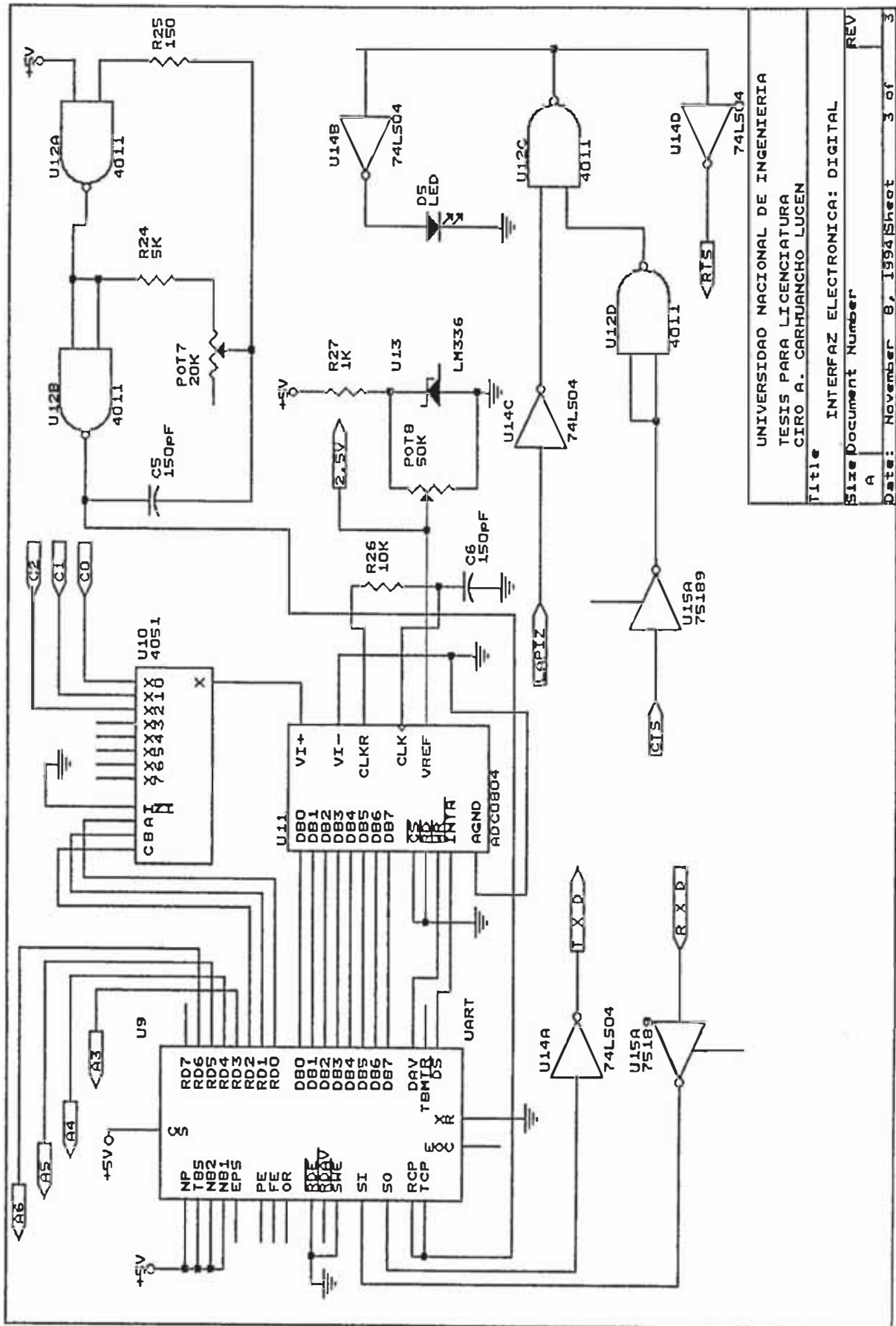
La magnitud del voltaje de referencia requerirá ajustes iniciales. Los errores debidos a valores impropios del voltaje de referencia aparecen como errores de escala completa en las funciones de transferencia del A/D [10]. El diodo de referencia LM336 de 2.5V, es usado con el ADC0804 (U6) en la interfaz, el LM336 (U7) opera con un voltaje de

entrada de 5V y tiene una estabilidad de temperatura de 1.8 mV típico (6 mV máximo) sobre $0^{\circ} < T_A < +70^{\circ}\text{C}$.

En la interfaz el V_{ref} (pin 9) al alimentarse con 2.560 V c.c. y al usarse una alimentación de voltaje para V_{cc} de 5.12 V c.c. da un valor LSB de 20mV.

Para seleccionar la entrada proveniente del circuito analógico C_0 y C_1 ; utiliza un multiplexor analógico de 8 canales (CD4051), el cual consta de interruptores analógicos controlados digitalmente. Estos interruptores tienen baja resistencia "ON" y baja fuga de corriente "OFF". Son interruptores bidireccionales, así cualquier entrada analógica puede usarse como salida y viceversa. También estos interruptores contienen circuitos de linealización con más baja resistencia "ON" e incrementa la linealidad del interruptor. Estos dispositivos permiten control de hasta + 6V (pico) de señales analógicas con señales de control de 0 a 6V. Tres pines de alimentación son provistos para V_{cc} , tierra y V_{ee} . Esto habilita la conexión de señales analógicas de 0 - 5V cuando $V_{cc} = 5V$ y un rango de entrada analógica de $\pm 5V$ cuando $V_{ee} = - 5V$.

El código binario colocado en las líneas seleccionadas A, B y C determina cual de los ocho interruptores esta en "ON", y conecta una de las ocho entradas a la salida común, así se selecciona la entrada de C_0 o C_1 .



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA	
TESIS PARA LICENCIATURA	
GIRO A. GARHUANCHO LUCEN	
Title	INTERFAZ ELECTRONICA: DIGITAL
Size	Document Number
A	
Date:	November 8, 1994 Sheet 3 of 3
REV	

Figura II.5
Circuito digital de la interfaz.

II.4 CONVERSION PARALELA A SERIE Y VICEVERSA (UART)

Esta parte de la tesis es una introducción a los principios de la técnica de transferencia de datos : serial-asíncrono. Esta técnica está comprendida en el Universal Receptor/Transmisor Asíncrono (siglas en inglés, UART), que es un dispositivo que discutiremos a través de este capítulo. Puesto que esta técnica de transmisión es usada para la comunicación de sistemas computarizados, con otras computadoras, terminales remotos, instrumentos remotos, teletipos, impresoras, y otros dispositivos electrónicos [11].

Una de las ventajas de experimentar con el C.I. UART es que "no se requiere un microcomputador para demostrar los principios de la comunicación asíncrona". Los costos de experimentación son reducidos.

Una de las razones por las que la técnica de transmisión serial-asíncrona de datos es usado en la interfaz electrónica, es debido a que hay varios computadores de propósito general: minicomputadores, microcomputadores que tienen un puerto de entrada/salida serial-asíncrono que puede fácilmente usarse para comunicaciones con otras computadoras e instrumentos remotos. Los datos de un equipo de Laboratorio remoto se pueden transmitir en forma serial asíncrona a una microcomputadora compatible usando ese puerto serial [11].

Las salidas RD2, RD1 y RD0 del UART (U5) están conectados a C, B y A respectivamente del multiplexor 4051 (U3) con lo cual se selecciona el canal analógico a leer. Las entradas DB7 hasta DB0 del UART están conectados a la salida DB7 a DB0 respectivamente del convertidor A/D.

La salida DAV (dato disponible) del UART se conecta a la entrada \overline{WR} del A/D y la salida INTR del A/D se conecta a la entrada \overline{DS} (inicio de transmisión del UART), entonces cada vez que seleccionamos un canal se inicia la conversión del A/D y luego envía una palabra binaria de datos convertidos a la computadora.

II.4.1 El Reloj del UART usado en la interfaz.

El dispositivo UART requiere de una fuente estable periódica de pulsos de reloj para habilitar su operación apropiadamente [12]. La fuente de la señal de reloj puede estar ya presente en el sistema que se diseña, o quizás pueda derivarse desde otra señal de reloj a través del uso de contadores y flip-flops para dividir la señal del reloj hasta obtener la frecuencia deseada. En cualquier caso, se tiene que tener en cuenta que:

- » El reloj deberá dar regular y periódicamente, ondas cuadradas a una frecuencia que es 16 veces la razón de datos requeridos en baudios.
- » La estabilidad y frecuencia del reloj deberá ser tal que la frecuencia esta dentro del 3% de la frecuencia deseada para garantizar precisión en la transmisión y recepción de datos.

La frecuencia del reloj del UART es de 153600 Hz si trabajamos a 9600 baudios de comunicación y el tiempo de un bit son 16 ciclos de reloj.

El circuito mostrado en la figura II.6 es un generador de pulsos de reloj que esta conformado por dos compuertas lógicas (utilizando el C.I. 4011), una resistencia (R2) de 150Ω , un condensador (C1) de 150 pF y un potenciómetro (POT1) de 20K en serie con una resistencia (R1) de 5K.

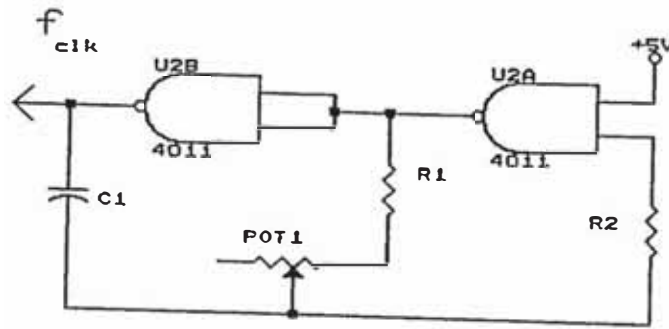


Figura II.6
Circuito del reloj del UART. f_{clk} : frecuencia del reloj.

Variamos el potenciómetro de tal manera que las salidas de las compuertas lógicas empiezan a oscilar con una frecuencia estable y ajustamos hasta encontrar el valor de 153600 Hz de salida de la compuerta U2B.

II.4.2 Comunicación mediante el RS232C.

Las razones de baudios estandares que más a menudo se usan son 110, 300, 600, 1200, 1800, 2400, 4800, 9600 y 19200. Muchos terminales CRT son capaces de manejar cualquiera de estas razones hasta 9600 baudios, mientras que los terminales de impresoras su velocidad es limitada por los mecanismos de impresión. En muchas interfaces las razones de baudios de la transmisión y recepción pueden ser puestos separadamente, y frecuentemente por esta razón son programables. Una descripción más detalla del estandard RS232C esta en el apendice D.

En la interfaz electrónica consideramos una transmisión asíncrona [13] en el cual el carácter contiene un bit de inicio, 8 bits de datos, no bit de paridad, y dos bit de parada. Si la razón de baudios de la línea es 9600,

entonces el máximo número de caracteres por segundo que deberá transmitirse será $9600/11 = 872.1$. La máxima razón deberá obtenerse solamente cuando no haya tiempo muerto entre los caracteres.

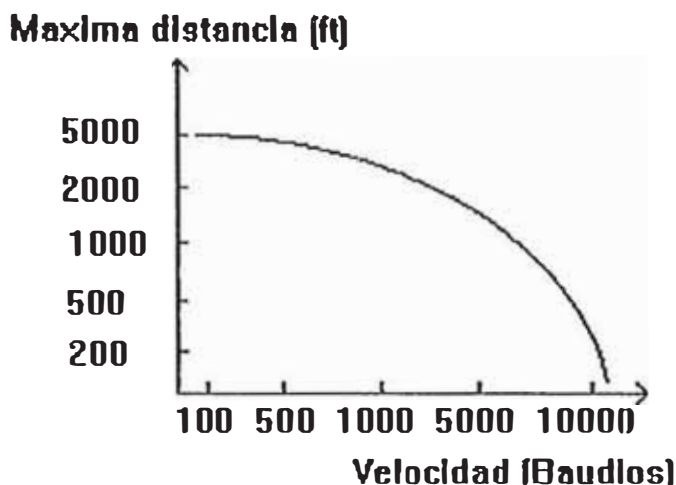


Figura II.7
Máxima distancia de la señal versus la velocidad de comunicación de los niveles de voltaje para el RS232.

Cuando más lejano va un tren de bits de salida por una interfaz o un terminal que puede enviar antes de empezar a deteriorarse seriamente depende de la velocidad de comunicación y de las características eléctricas de la línea de transmisión. Una curva típica muestra la distancia máxima versus la razón de baudios para un par de cables desbalanceados con 50pF/pie de capacitancia es dado en la Figura II.7. Es evidente que la máxima distancia cae hacia abajo rápidamente para una razón de baudio de cerca de 1000 y con la máxima distancia para 9600 baudios es alrededor de 500 pies.

Se utiliza el circuito de la figura II.8 para establecer la comunicación en el estándar RS232C y a su vez pueda funcionar como un graficador XY estándar utilizando la entrada "LÁPIZ". Si la entrada "LÁPIZ" es cero o lógica baja, la señal "RTS" (pin 4) y "CTS" (pin 5) del estándar RS232C estarían conectados, la comunicación dependería sólo de la transmisión o recepción entre la computadora y el UART.

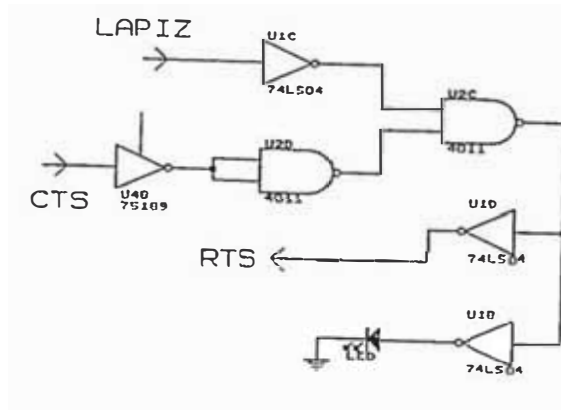


Figura II.8
Circuito de comunicación para el RS232C.

Cada vez que se comunica la computadora con el UART, se enciende un LED que esta conectado a la salida del inversor U1D. Las señales del estandar RS232C de la computadora personal son de +9V y se conectan al UART mediante un convertidor RS232C a nivel TTL utilizando el C.I. 75189 (U15).

El 75189 son receptores cuyas características eléctricas conforme a la EIA de especificación estandar RS232C. Cada receptor tiene un sólo dato de entrada que acepta señales de hasta + 30V, el nivel de entrada es bajo si es menos de 0,75V y el nivel de entrada es alto si es más de 1,0V. El C.I. 75189 es conectado al pin "CTS" y "RxD" del estandar RS232C.

Para la transmisión se pudo usar el C.I. 75188 que es un alimentador de línea estandar RS232C, pero se vio que teniendo el equipo cerca a la computadora es posible reemplazar el C.I. 75188 por un inversor TTL como alimentador de línea y escogí al popular C.I. 74LS04 (U14).

Así aprovechamos que el receptor de línea de la computadora personal (compatible IBM) tiene un nivel de entrada lógica baja si es menos de 0.75V y el nivel de entrada alta si es más de 1.0V . La compuerta U1A y U1D se conecta a "RTS" y "TxD" respectivamente al estandard RS232C.

II.5 DESCRIPCION DE LA MICROCOMPUTADORA PERSONAL.

Antes de examinar los detalles de la automatización, debemos ver los componentes del computador [14]. EL corazón del computador es la Unidad Central de Proceso (CPU), en la IBM PC/AT es el Intel 80386, es esta unidad la que controla el resto del computador y también realiza las operaciones matemáticas, como adición y substracción. El 80386 y el 80486 son procesadores de 32 bits y el Pentium de 64 bits, muchas operaciones son diseñadas para uso de numeros de 16 bits. En la figura II.9 se muestra el diagrama de bloques de la PC.

El 80386 difiere del 80286 en 2 cosas, es más rápido y tiene un tamaño de bus más grande. El bus es el camino eléctrico a lo largo del cual los datos y comandos son enviados al resto del computador y a los dispositivos externos conectados al computador.

La tarjeta del sistema o tarjeta principal de la serie IBM PC y compatibles también contienen un socket para usar un coprocesador matemático. La tarjeta del sistema contiene memorias de lectura-escritura (RAM) y memoria de sólo lectura (ROM). En el IBM PC la ROM es usado para almacenar el BIOS (Sistema básico de Entrada/Salida).

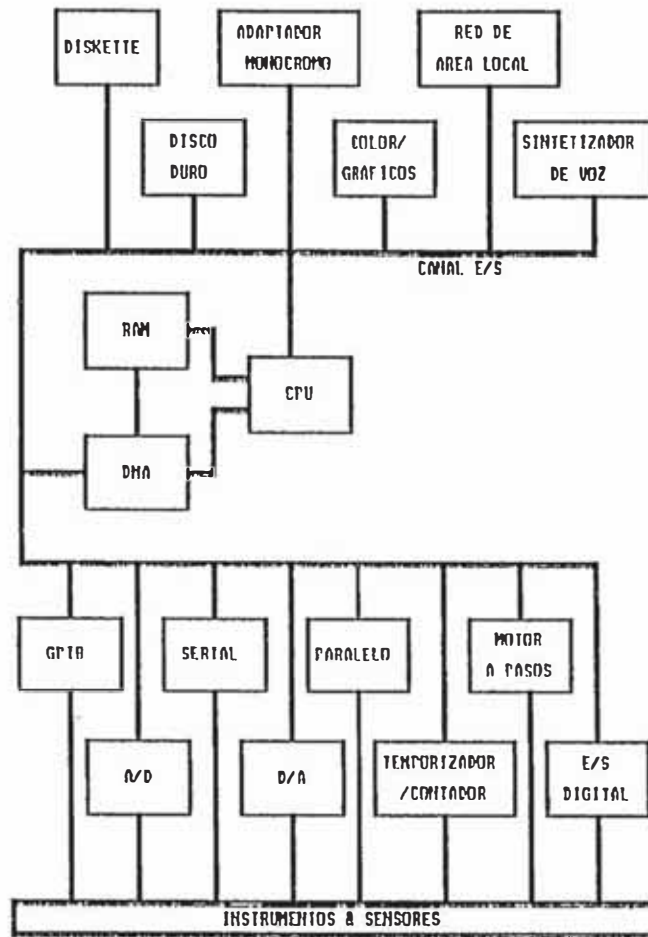


Figura II.9
 Diagrama de bloques de una Microcomputadora Personal (PC).

El BIOS es una colección de tabla de datos y subrutinas de lenguaje de máquina que realizan funciones dependientes del hardware. Las subrutinas del BIOS manipulan operaciones del disco duro o discos flexibles, operación de caracteres y gráficos del monitor, rutina de entrada/salida de teclado, etc. Un circuito integrado especial para funciones de comunicación serial asíncrona que se adapta a la IBM PC es el UART 8250 de National Semiconductor [15].

Los registros asociados al primer puerto serial de la PC empieza en la dirección 3F8H de la siguiente manera:

PORT REGISTRO SELECCIONADO	DLAB BIT
3F8H Dato transmitido (salida)	0

3F8H Dato recibido (entrada)	0
3F8H Divisor del byte L del Baud rate	1
3F9H Divisor del byte H del Baud rate	0
3F9H Interrupción habilitada	0
3FAH Interrupción ID	
3FBH Control de Línea	
3FCH Control Modem	
3FDH Estado de Línea	
3FEH Estado del Modem	

DLAB es el dato menos significativo del registro del UART.

En la PC se puede usar la interrupción del DOS mediante INT 14H, llamando con el registro AH = 0 y con los bits en AL como sigue:

bit 1,0; longitud de la palabra (10 = 7 bits, 11 = 8 bits).

bit 2, número de bits de parada (0 = 1B.P., 1 = 2B.P.).

bit 3, paridad habilitada (1) o deshabilitada (0).

bit 4, si bit 3 = 1: paridad impar (1) o par (0).

bit 7,6,5; los valores de 000 a 111 dan velocidad de baudios de 110, 150, 300, 600, 1200, 2400, 4800, 9600 respectivamente. En el programa de adquisición de datos de la interfaz seleccionamos el formato 9600 baudios, no paridad, 2 bits de parada y 8 bits de palabra.

II.6 DIAGRAMA DE TIEMPO DE LA INTERFAZ.

Se ha hecho un estudio del funcionamiento de la interfaz mediante el diagrama de tiempo (ver figura II.10 y II.11).

Cuando se envía una palabra de seleccionar canales al UART, y a su vez este recibe, automáticamente envía un pulso (pin DAV, dato disponible) al conversor A/D por medio del pin \overline{WR} para iniciar la conversión. Cuando se realiza la

conversión transcurren 8 pulsos de reloj, luego el A/D envía por el pin INTR un pulso al UART (pin DS, inicio de la transmisión) para transmitirlos a la PC [16].

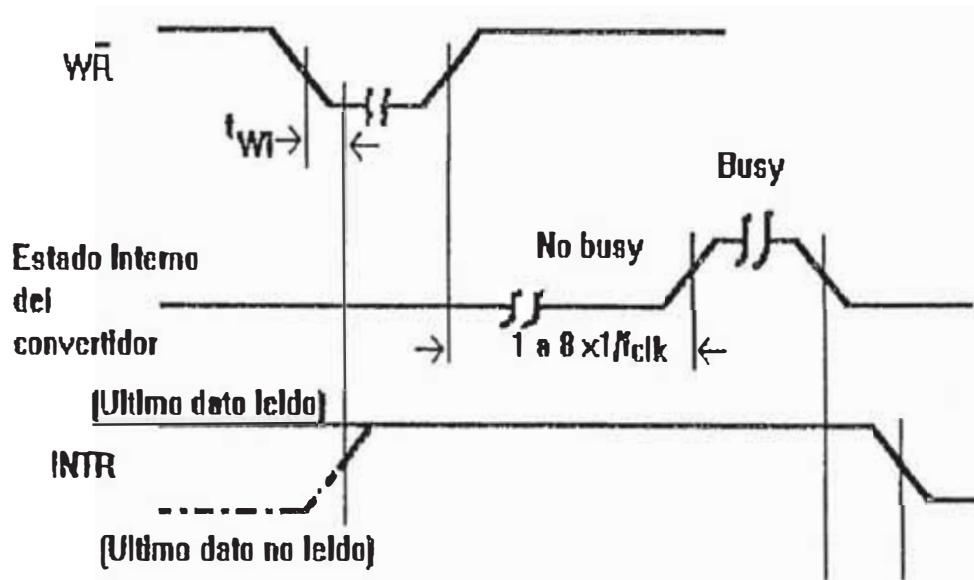


Figura II.10 Diagrama de Tiempo de la interfaz (conversor A/D).

El UART al transmitir y recibir demora 2,29 ms, el A/D para convertir 13,2 μ s por cada dato.

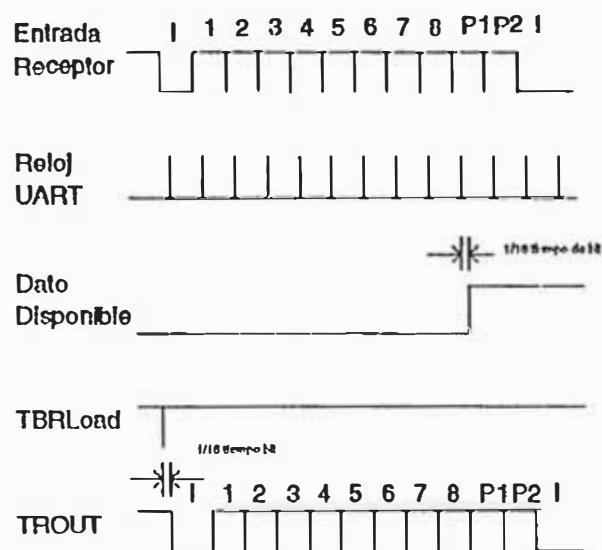


Figura II.11 Diagrama de Tiempo de la interfaz (UART).

III. CONSTRUCCION DE LA INTERFAZ.

En este capítulo se describe la construcción física de los circuitos electrónicos, la técnica de la fabricación de circuitos impresos [17] También la calibración de la interfaz y el programa de adquisición de datos.

III.1 CONSTRUCCION DE LA INTERFAZ ELECTRONICA.

La interfaz consiste en un sistema de tres etapas:

- a. la fuente de alimentación,
- b. la interfaz digital, que consta del UART para comunicación y del conversor A/D.
- c. la interfaz analógica, que consta de los amplificadores operacionales para la amplificación y selección de canales.

La implementación del prototipo de interfaz se inicia una vez probado, depurado el software y toma de datos mediante el empleo de señales de voltaje (esto se hace en el protoboard). Como es lógico suponer, el costo del prototipo de interfaz es más elevado cuando se construye una sola interfaz y está limitado por los componentes electrónicos que hay en el mercado local.

Dicha interfaz está compuesto por circuitos integrados de bajo costo que podrán ser soportados e interconectados por una placa de circuito impreso. Además se ha construido una carcasa de metal conectado a tierra, para problemas de ruido electromagnético.

III.2 CONSTRUCCION DEL CIRCUITO IMPRESO.

Tras la aprobación del prototipo, se pasa al diseño de las placas de circuito impreso que soportaran los elementos de la interfaz.

Las placas consisten en un substrato aislante con una cubierta de algún metal (usualmente cobre). Para propósitos del laboratorio es usado el grado G-10 de la placa. El espesor más común es de 35 μm .

El diseño esquema fué realizado utilizando el software ORCAD SDT V3.22 y para el circuito impreso se utilizó el SMARTWORK V3.0 .

Para la elaboración del circuito impreso de la interfaz, se utilizó el método de sensibilizado y revelado fotográfico de GC Electronics Rockford, Illinois 611101 - USA. Esta técnica consiste de 8 pasos:

1. Limpiar la tarjeta, de grasa, polvo u oxido.
2. Sensibilizar la tarjeta, se deposita mediante un Spray GC #22-077, una capa positiva sensible a la luz ultravioleta, en un cuarto oscuro.
3. Secar la tarjeta, se seca la tarjeta por espacio de 15 minutos entre 30° - 40°C.
4. Exposición de la tarjeta, a la luz ultravioleta por 1 a 6 minutos con una lámpara U/V de 150 Watts. Antes se coloco una transparencia del circuito encima de la placa sensibilizada (figura III.1).
5. Revelar la tarjeta con un revelador GC#22-284, quedará sólo las pistas protegidas del circuito.
6. Lavar la tarjeta, con agua que cae verticalmente sobre la placa.
7. Atacar la tarjeta con FeCl_3 , la solución de tricloruroférico no atacará las partes protegidas por el sensibilizador.

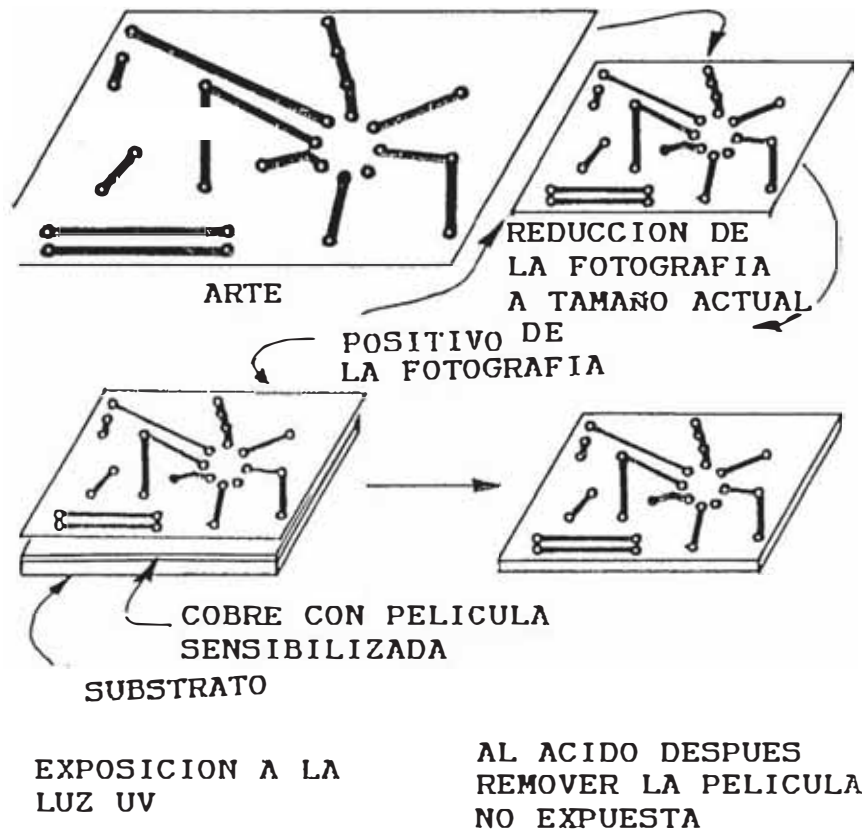


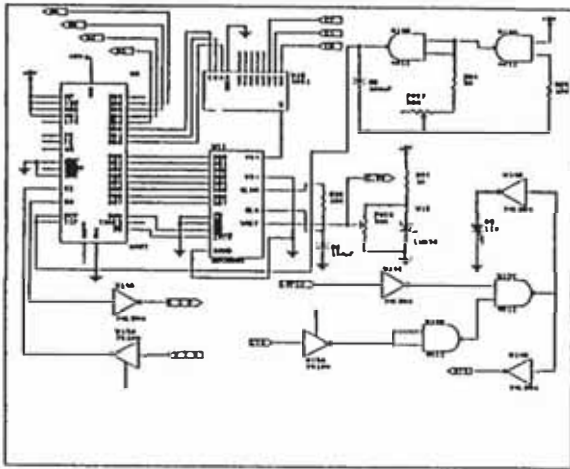
Figura III.1

Diagrama de la construcción del circuito impreso.

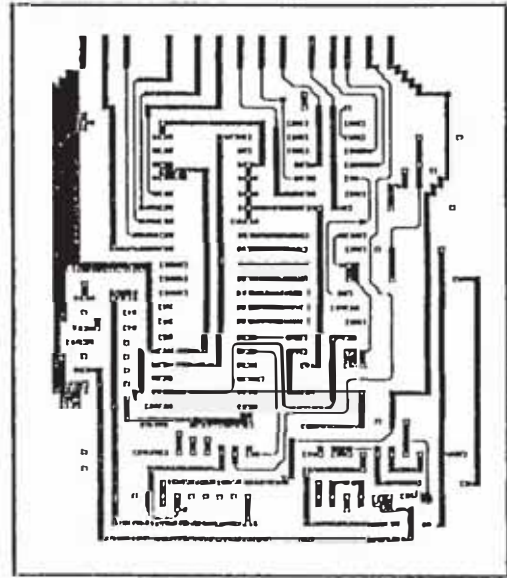
8. Limpiar las partes, antes de soldar se deberá limpiar los contactos de cobre cubiertas con película protectora.

En la figura III.1 se muestran los pasos de la preparación del circuito impreso, en vez del negativo de la fotografía usamos el método de sensibilizado positivo. En la figura III.2 se tiene el circuito impreso de doble cara de la interfaz digital, la segunda cara se procede de forma analógica al de la primera, tratando de que los puntos de soldadura coincidan.

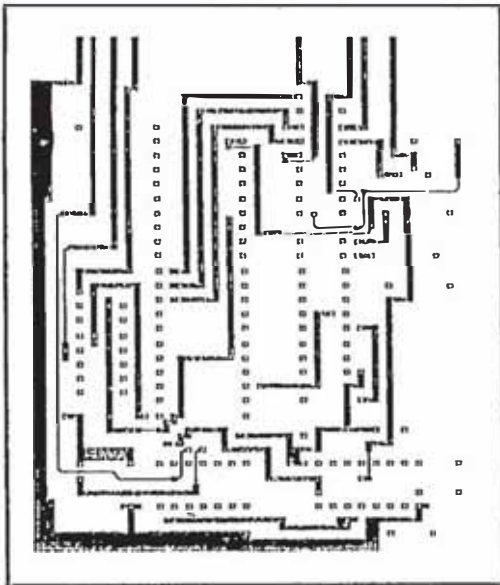
(A)



(B)



(C)



(D)

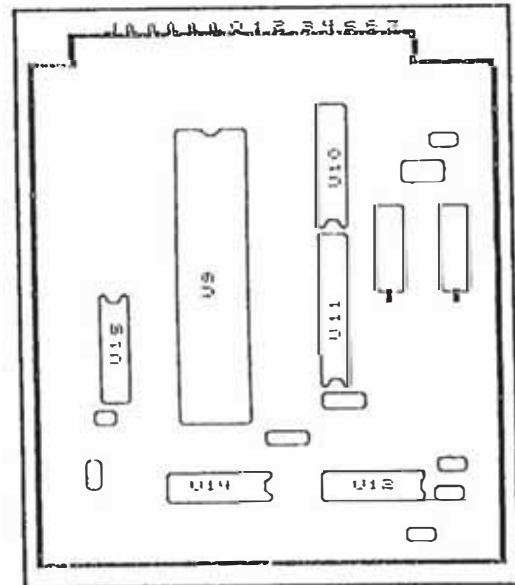


Figura III.2

Circuito impreso de doble cara de la interfaz digital: (A) esquema del circuito, (B) cara de soldadura, (C) cara de componentes, (D) mascara de componentes.

III.3 CALIBRACION DE LA INTERFAZ.

Cuando se construye una interfaz, la calibración es necesaria al instalar el equipo. Cuando se requiere un alto grado de precisión es necesario hacer una recalibración periódica. Para explicar el proceso consideremos el circuito de calibración dentro del circuito de la interfaz del equipo POS73 como lo muestra la figura III.3. Asumimos que la señal de un equipo es una función lineal de la cantidad física G o es linearizado por el equipo.

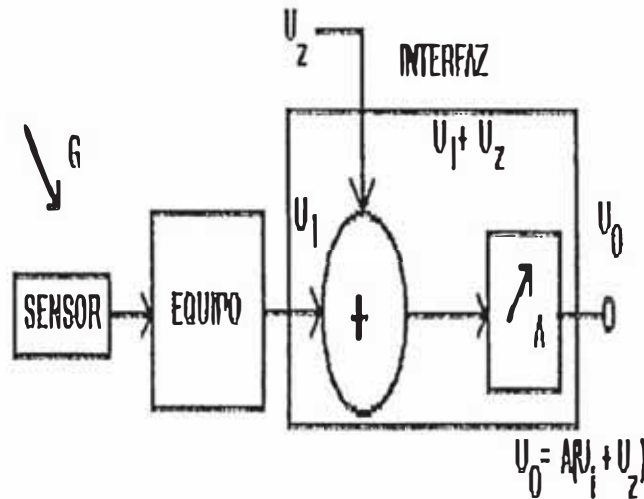


Figura III.3

Arreglo básico para la calibración de señales del equipo por ajuste del punto cero U_2 y ganancia A .

Al equipo le damos cantidades físicas de entrada conocidos y vemos la señal de salida (voltaje o corriente), de esta manera se puede saber si hay una correspondencia entre las señales de entrada y salida.

El voltaje de entrada del circuito de calibración puede expresarse en la forma:

$$U_1 = a' + m'G \quad (III.1)$$

La señal calibrada es proporcional a la cantidad medida de acuerdo con

$$U_1 = mG \quad (III.2)$$

La figura III.4 muestra las características del voltaje para una medida el equipo POS73. El circuito de calibración corrige el punto cero y la ganancia. En la figura III.3 se tiene que U_2 regula el cero, entonces:

$$U_1 = \Lambda(U_1 + U_2) \quad (III.3)$$

De las ecuaciones (III.1), (III.2) y (III.3), nos dan las condiciones de calibración:

$$\text{punto cero: } U_2 = -a' \quad (III.4a)$$

$$\text{ganancia: } \Lambda = m/m' \quad (III.4b)$$

Para el ajuste a cero, la cantidad física G esta asociado con el valor U_1 . El voltaje se ajusta a U_1 variando U_2 . Este ajuste es independiente de cualquier valor inicial de la ganancia Λ , el requisito es que solamente $\Lambda \neq 0$. Para ajuste de la ganancia, aplicamos la cantidad física G_1 y se calibra la ganancia Λ así que el valor nominal del voltaje de salida $U_{11} = mG_1$ es producido.

Para la calibración del cero de la interfaz con el equipo POS73, el equipo es puesto a 0 voltios y el voltaje de salida U_1 es ajustado a 0 por variando los potenciómetros POT1 y POT5 (Figura III.4) hasta que U_1 :

$$U_1 = -a' = +0.01V \quad (III.5)$$

La calibración del cero de la interfaz se realizó utilizando la señal triangular de voltaje generado por el POS73, que se aplicó al canal V e I, con pendiente $10 \text{ mV/s} \pm 0,25\%$. Cada una de las escalas fue calibrado en los siguientes rangos de voltajes:

-2.500V a +2.500V $\pm 0.020\text{V}$

-1.000V a +1.000V $\pm 0.008\text{V}$

-0.500V a +0.500V $\pm 0.004\text{V}$

-0.250V a +0.250V $\pm 0.002\text{V}$

y de corriente:

-2.500mA a +2.500mA $\pm 0.020\text{mA}$

-1.000mA a +1.000mA $\pm 0.008\text{mA}$

-0.500mA a +0.500mA $\pm 0.004\text{mA}$

-0.250mA a +0.250mA $\pm 0.002\text{mA}$

III.4 PROGRAMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS.

Un buen programa debe ser: simple, comprensible, puntual y adaptable [19], [20].

El software utilizado para la interfaz, ha sido desarrollado en lenguaje compilado con Borland C++ V2.0 [18] para el sistema operativo MS-DOS 6.2 y puede ser utilizado en computadoras compatibles IBM PC/AT/386/486/Pentium.

La figura III.6 muestra el diagrama de flujo del programa de adquisición de datos, cada subrutina es independiente de la otra y el programa principal esta compuesto de módulos.

Los módulos disponibles para el usuario a través de un menú de opciones son:

a. Modulo de Manejo de archivos:

- » Abrir un archivo de datos.
- » Guardar un archivo de datos.
- » Probar lectura/escritura de los puertos seriales.
- » Salir del Programa.

b. Modulo de configuración de la adquisición de datos:

- » Solicitar las escalas de I y V.
- » Solicitar gráficas V-I, V(t), I(t).
- » Dar inicio a la adquisición de datos.

La grabación se realiza en formato ASCII, para cualquier software de procesamiento de datos como el ORIGIN V2.8, SIGMAPLOT, AXUM, QPRO, etc. Los datos obtenidos con la interfaz fueron graficados utilizando el software QPRO V5.0 .

El programa de adquisición de datos tiene las siguientes funciones:

- » Inicialización de las comunicaciones, se define el puerto y los baudios de comunicación serial; inicialización de la pantalla gráfica, se define el tipo de resolución de pantalla y los colores o escalas de grises.
- » Las gráficas I-V, I(t) y V(t) grafica los datos leídos con sus respectivos ejes, unidades y escalas.
- » Transmisión RS232C, se transmiten el canal seleccionado por programa a la interfaz.
- » Recepción RS232C, se reciben los datos obtenidos de la interfaz después de cada conversión del A/D.
- » Test, se realiza un test de cada canal para saber si está recibiendo la palabra correcta desde la interfaz.
- » Grabar, se realiza la grabación como una opción después de detener o acabar la adquisición de datos. Tiene un máximo de 2000 datos por canal.

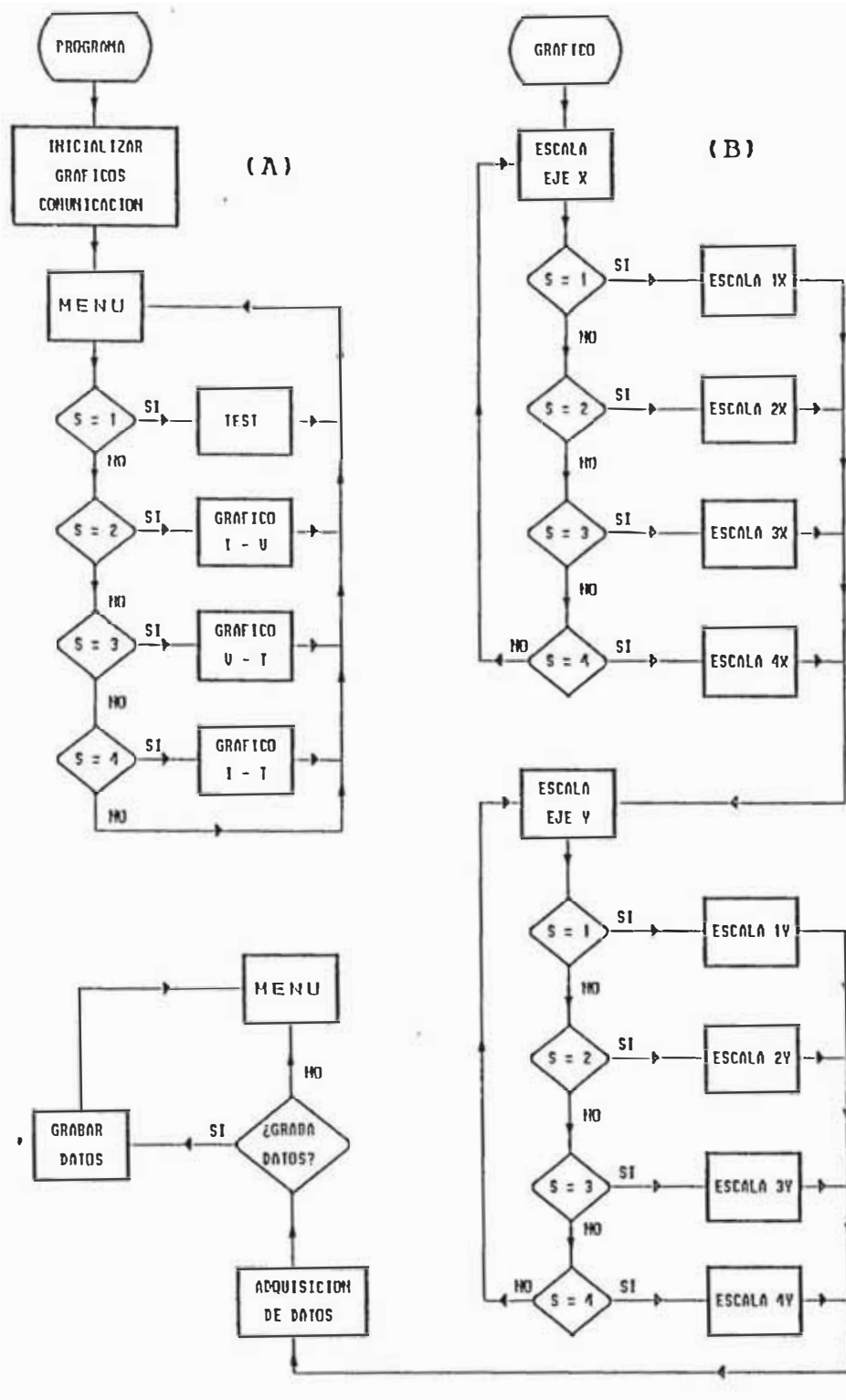


Figura III.6 Diagrama de flujo del programa de adquisición de datos: (A) programa principal, (B) subrutina de graficos.

Para el voltaje se tienen las siguientes escalas: -2.5V a +2.5V, -1V a +1V, -0.5V a +0.5V, -250mV a +250mV; y para la corriente se tienen las siguientes escalas: -2.5mA a +2.5mA, -1.0mA a +1.0mA, -0.5mA a +0.5mA, -0.25mA a +0.25mA; la salida de corriente del potencióstato da una señal de voltaje proporcional a la corriente, que tiene un factor de conversión (F.E.):

$$1\text{mA} = \frac{F.E.}{3} [1V] \quad (III.6)$$

se utiliza un F.E. 3 en el POS73, de esta manera se obtiene un equivalente de 1mA - 1V, así se convierte la señal de voltaje proporcional a corriente en unidades de corriente.

A continuación se dan las subrutinas de comunicación de la computadora personal con la interfaz electrónica:

» Subrutina de inicialización de comunicaciones.

```
void inirs232(int COM)
{
int DLAB_On, Lcr_Data, DLL, DLM, IER, LCR, MCR;
DLAB On - 0x80;
Lcr Data - 0x07;
DLL - 0;
DLM - 1;
IER - 1;
LCR - 3;
MCR - 4;
outport(COM+LCR,DLAB_On);      /* SET Baud rate */
outport(COM+DLL,0x0c);        /* 9600 baudios */
outport(COM+DLM,0x00);
outport(COM+LCR,Lcr_Data);
outport(COM+IER,0x00);
outport(COM+MCR,0x00);
}
```

» Subrutina de Recepción de Datos RS-232C.

```
void Rx_rs232c(int COM, int *Data_Rx)
{
    int DLAB_On, Lcr_Data, LCR, DLL, DLM, IER, MCR;
    int c, stat;
    LSR = 0x05;
    stat = inport(COM+LSR);
    while((stat & RCV_RDY)==0) { stat = inport(COM+LSR);
        }
    *Data_Rx = inport(COM); /* Leer dato */
}
```

» Subrutina de Transmisión de datos RS-232C.

```
void Tx_rs232c(int COM, int Data_Tx)
{
    int DLAB_On, Lcr_Data, LCR, DLL, DLM, IER, MCR;
    int c, stat;
    LSR = 0x05;
    stat = inport(COM+LSR);
    while(( stat & XMIT_RDY) == 0) { stat =
inport(COM+LSR);}
    outport(COM,Data_Tx); /* Enviar dato */
}
```

En la gráfica de I-V, se realiza la siguiente conversión en el programa para leer los datos binarios, transmitidos desde el conversor A/D en unidades de corriente y voltaje:

$$\text{Dato}_x = \text{numx} * (129.0 - x) / 129.0 \quad \text{VOLTAJE} \quad (\text{III.7a})$$

$$\text{Dato}_y = \text{numy} * (y - 131.0) / 131.0 \quad \text{CORRIENTE} \quad (\text{III.7b})$$

donde numx, numy son factores de escala de la interfaz y x e y son datos binarios de voltaje y corriente.

En la gráfica de V(T) y I(T), se realiza la siguiente

conversión en el programa para leer los datos binarios, transmitidos desde el conversor A/D en unidades de voltaje, corriente y tiempo:

$$\text{Dato}_x = \text{end} - \text{start} \quad \text{TIEMPO} \quad (\text{III.8a})$$
$$\text{Dato}_y = \text{numy} * (\text{y} - 129.0) / 129.0 \quad \text{VOLTAJE} \quad (\text{III.8b})$$
$$\text{Dato}_y = \text{numy} * (\text{y} - 131.0) / 131.0 \quad \text{CORRIENTE} \quad (\text{III.8c})$$

donde end y start son factores de tiempo al inicio de la adquisición de datos y al final de cada dato respectivamente, numy es factor de escala de la interfaz, y es dato binario de voltaje y o corriente.

II.5 CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DE LA INTERFAZ ELECTRÓNICA.

Las características técnicas de la interfaz son:

Entrada analógica.

Canales: 8 canales, 2 habilitados y 6 disponibles.

Resolución: 8 bits.

Impedancia de entrada: $10^{11} \Omega$.

Rangos de entrada: 0 a +5V; $\pm 2,5V$; $\pm 1,0V$; $\pm 0,5V$; $\pm 250 \text{ mV}$.

Ruido de salida: menos que $20 \mu\text{V rms}$.

Ancho de banda (-3dB): 4MHz.

Sobrevoltaje: +15V.

Convertidor A/D.

Tipo: aproximación sucesivas.

Resolución: 8 bits.

Tiempo de conversión: 100 μs .

Linearidad: $\pm 1\text{LSB}$.

Deriva cero: $5\text{ppm}/^\circ\text{C}$.

Deriva Ganancia: $45\text{ ppm}/^\circ\text{C}$.

Tiempo de Adquisición: $0,8$ a $12\ \mu\text{s}$ a $0,1\%$ de precisión.

Apertura: $0,3\ \text{ns}$.

Transmisor/receptor asíncrono.

Transmisión y Recepción: 8 bits.

Velocidad: $9600\ \text{b.p.s}$.

Estandar: RS232C.

Voltaje de salida: $0 - 5\ \text{V}$.

Voltaje de entrada: $\pm 12\text{V}$

tiempo de retardo de estado lógico: $250\ \text{ns}$.

Fuente de alimentación.

Consumo de potencia: $+5\text{V} - 300\text{mA}$; $\pm 12\text{V} - 200\text{mA}$; $-5\text{V} - 50\text{mA}$.

Ambiente.

Temperatura de operación 0° a 50°C .

Temperatura de almacenamiento: -20 a $+70^\circ\text{C}$.

III.6 FUENTE DE ALIMENTACIÓN

La figura III.7 muestra el diagrama de bloques de la fuente de alimentación para la interfaz. Cada una de las cuatro alimentaciones de c.c necesarias para la fuente de alimentación de la interfaz está constituidas por tres módulos básicos: una sección de transformador para reducir la tensión de la red de $220\ \text{V c.a}$ a la tensión más baja utilizada por el sistema; un rectificador-filtro de entrada para convertir c.a en c.c de pequeño rizado y un regulador que estabiliza la salida a un nivel de tensión determinado.

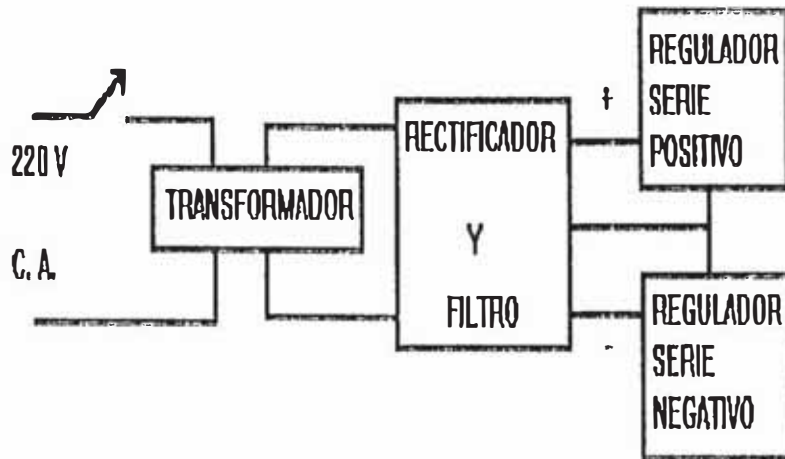


Figura III.7

Diagrama de bloques de la fuente de alimentación de la interfaz.

La interfaz electrónica requiere, para su funcionamiento cuatro fuentes de tensión continua: +12V y +5V. Los consumos de cada fuente son aproximadamente: 200 mA para la fuente de +12V, 300 mA para la fuente de +5V y 50 mA para la fuente de -5V. Sin embargo, las fuentes de +15V y +5V se diseñan para una corriente de 1A, ambas fuentes se realizan con reguladores monolíticos.

Para el diseño de todas las fuentes de tensión, se sigue el mismo procedimiento [21], utilizando las características de filtros (ver Apéndice B).

III.6.1 Fuente regulada de +5V.

Para la fuente de +5V, considerando un regulador 7805C, de las siguientes características:

$I_o = 1A$; $\Delta V_o < 3 \text{ mV}_{p-p}$; $V_{IN(MIN)} = 7V$; $V_{IN(MAX)} = 25V$; $RR = 62dB$, arroja los siguientes resultados:

$C = 2200\mu F, 25V$; $R_s = 1\Omega, 1W$; $I_{F(RMS)} = 1.05A$; $I_{F(PK)} = 3.0A$

$I_{BUAVE} = 12.5A$; $PIV = 25V$; $V_{SEC(RMS)} = 10V$; $I_{SEC(RMS)} = 1.48A$; $P = 14.8VA$.

Se utiliza un puente rectificador de las siguientes características: $I_r = 1,5A$; $I_{SURBE} = 50A$; $PIV = 600V$.

La fuente negativa se hace de igual forma, sólo considerando un regulador negativo, en este caso se utiliza un regulador 7905C.

II.6.2 Fuente regulada de +12V.

Para la fuente de +12V, considerando un regulador 7812C, de las siguientes características:

$I_o = 1A$; $\%V_r \leq 4 \text{ mV}_{p-p}$; $V_{INMIN} = 17,5V$; $V_{INMAX} = 30V$; $RR = 54dB$, arroja los siguientes resultados:

$C = 2200\mu F, 25V$; $R_s = 1\Omega, 1W$; $I_{F(INHS)} = 1.25A$; $I_{F(OUT)} = 3,5A$; $I_{SURBE} = 26.25A$; $PIV = 52.5V$; $V_{SEC(INHS)} = 20V$; $I_{SEC(INHS)} = 1,77A$; $P = 35VA$.

Se utiliza un puente rectificador de las siguientes características: $I_r = 1,5A$; $I_{SURBE} = 50A$; $PIV = 600V$.

La fuente negativa se hace de igual forma, sólo considerando un regulador negativo, en este caso se utiliza un regulador 7912C.

La configuración de reguladores se hace de acuerdo a lo recomendado por los manuales de los fabricantes. A continuación se da el circuito de la fuente de alimentación de la interfaz en la figura III.8.

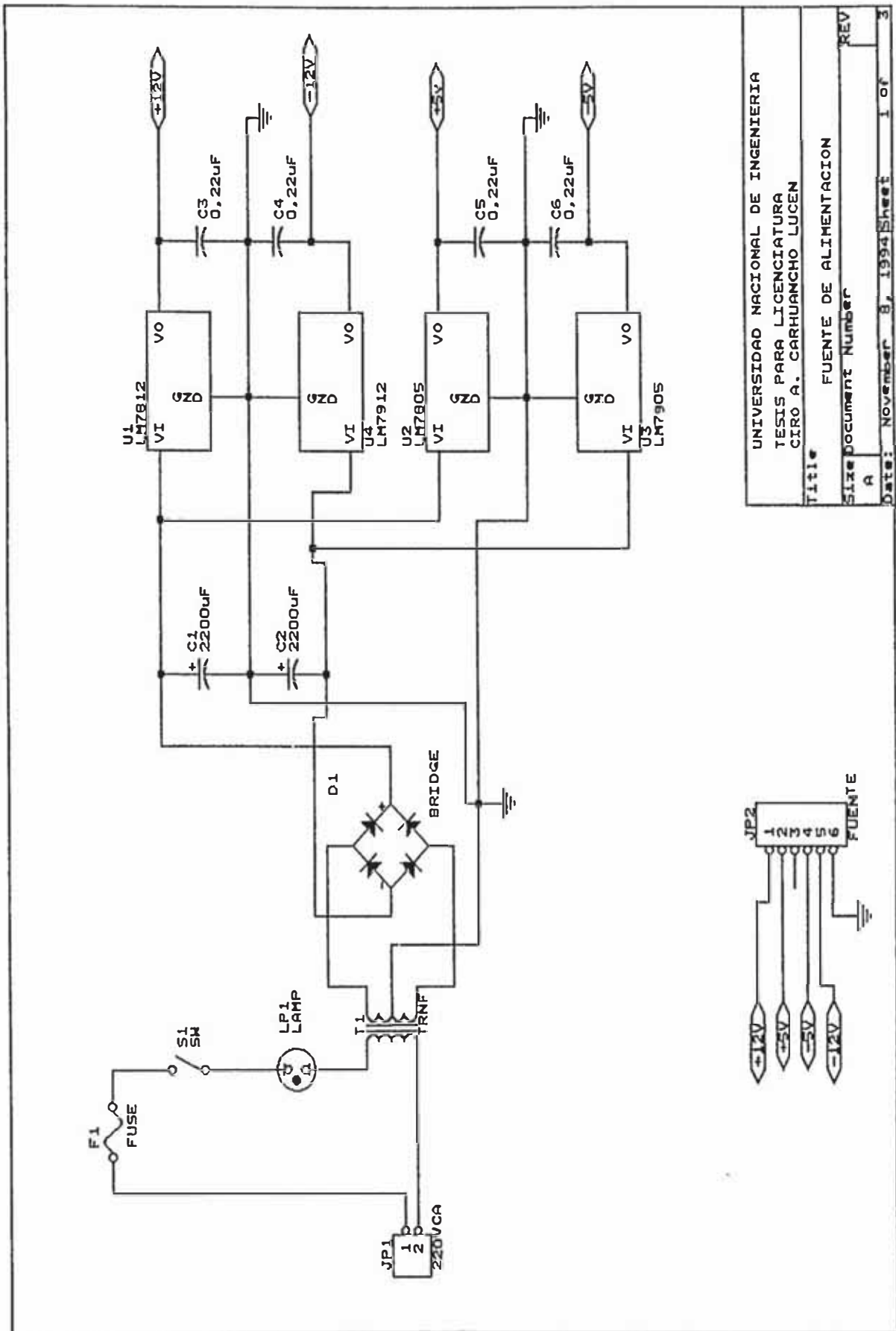


Figura III.8
Circuito de la fuente de alimentación de la interfaz electrónica.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA	
TESIS PARA LICENCIATURA	
CIRO A. CARHUANCHO LUCEN	
Title	FUENTE DE ALIMENTACION
Size	Document Number
A	REV
Date: November 8, 1994	Sheet 1 of 3

IV. PRUEBAS DE LA INTERFAZ EN LA CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA DE PELICULAS ELECTROCROMICAS.

Para verificar el funcionamiento de la interfaz y su versatilidad en la adquisición de datos, aplicaremos a un problema físico: la caracterización electroquímica de películas electrocromáticas.

En la figura IV.1 se tiene el esquema de una celda electroquímica. En el apéndice E se tiene más sobre el electrocromismo y la descripción de la película [23], [24] y [25]. El electrodo de trabajo es la película electrocromática, el electrodo de referencia es un electrodo de calomel en un capilar de Luggin, el contraelectrodo es de platino. Aquí obtendremos los voltamogramas de los siguientes materiales electrocromáticos [26]: WO_3 , TiO_2 , V_2O_5 y Co_3O_4 .

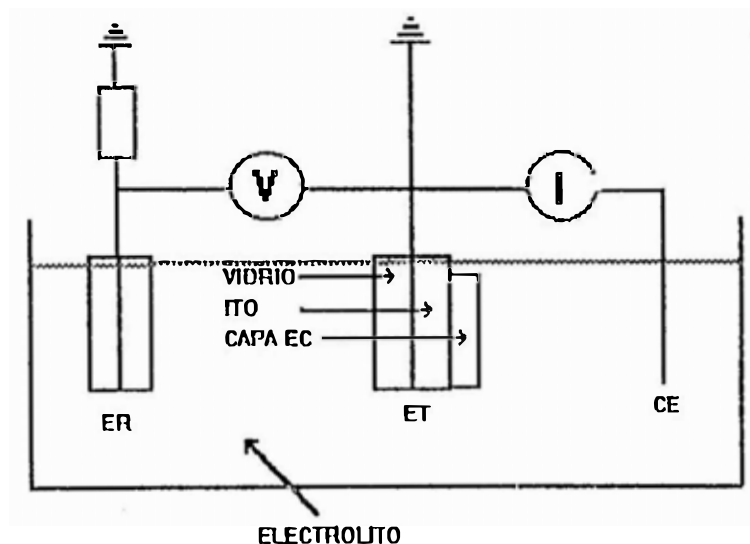


Figura IV.1
Una celda electroquímica de tres electrodos: contraelectrodo (CE), electrodo de trabajo (ET), electrodo de referencia (ER).

Las películas electrocrómicas utilizadas fueron obtenidas por las técnica de rocío pirolítico (Spray pirolisis) [27]. Esta técnica llamada también pulverización reactiva en fase de vapor (PRFV), consiste en pulverizar la solución hasta formar un aerosol fino de gotas que poseen un diámetro del orden de micrones; éstas gotas llegan hasta la proximidad de un sustrato caliente donde tiene lugar una reacción química endotérmica, producto de la cuál se va depositando material sobre el sustrato formándose una película delgada (ver figura IV.2).

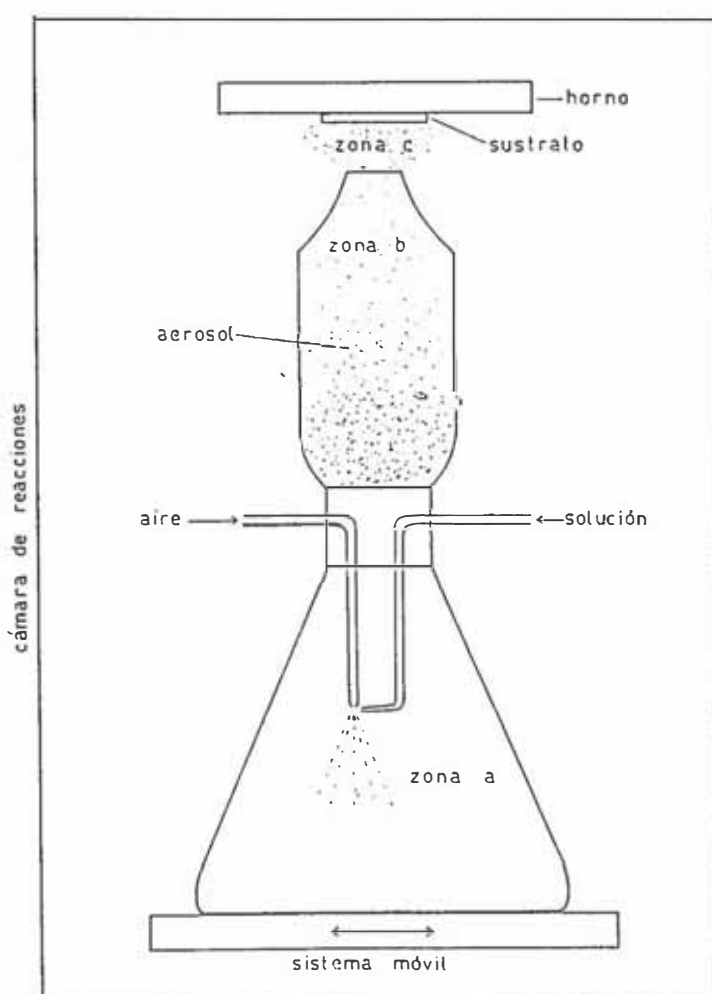


Figura IV.2
Sistema utilizado para la obtención de las películas por la técnica de Spray pirolisis.

Las películas electrocrómicas fueron depositadas en un sustrato transparente conductor (vidrio cubierto con SnO_2). Para las medidas electroquímicas se utilizó un

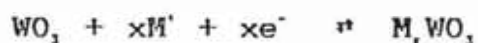
potenciostato Wenkin Potencioscan modelo POS73 y la interfaz electrónica y una computadora IBM compatible AT-286.

Las muestras de las películas electrocrómicas fueron fabricadas en el Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería.

IV.1 Trióxido de Tungsteno (WO_3).

El trióxido de tungsteno (WO_3) tiene una excelente estructura para un proceso de intercalación y desintercalación de iones [28].

El proceso electrocrómico en el WO_3 se lleva a cabo según la siguiente reacción:



donde M^+ puede ser: H^+ , Li^+ , Na^+ .

El cambio de color de transparente del WO_3 , a un color azul bronce M_xWO_3 está ligado a la inserción de iones; el estado oscuro (azul) corresponde al proceso de reducción y el estado claro (transparente) corresponde al proceso de oxidación. Se tiene así que la coloración del WO_3 ocurre cuando la película tiene función de un cátodo. Se dice entonces que la película de WO_3 colorea catódicamente. Se colorea y decolora la película insertando iones Li^+ .

La voltametría cíclica fue realizada usando una celda electroquímica con una película de WO_3 sobre SnO_2 /vidrio y como electrolito una solución de perclorato de litio diluido en carbonato de propileno, $LiClO_4 + PC$, con una

concentración igual a 0.1M. El perclorato de litio y el carbonato de propileno utilizado son de Aldrich Chemical Co. Inc.

Las figuras IV.3 y IV.4 muestran las curvas del voltamograma obtenido con la interfaz electrónica, la rama cíclica varia de -0.8V a +0.8V siendo la velocidad de barrido igual a 20 mV/s.

En la figura IV.3A se observa la rama cíclica de barrido de potencial aplicado a la celda electroquímica, se tiene más de dos ciclos aplicado. En la figura IV.3B, se tiene la respuesta de la corriente de la celda electroquímica de -2.5 mA hasta +0.65mA. La corriente es máximo negativo para un potencial cerca de -0.6V, cosa que no ocurre para +0.6V.

La figura IV.4A, muestra la curva I-V del voltamograma con potenciales ubicados entre -0.8V y +0.8V se lleva un proceso electrocrómico. Y la figura IV.4B como se puede observar es la curva que aparece en la referencia [28] de otra película de WO_3 , tiene una forma parecida a la figura obtenida por la interfaz, como se puede observar la corriente es mayor. En los potenciales catódicos se colorea y a potenciales anódicos se hace transparente. Las muestras de la figura IV.4A y B fueron fabricadas con la misma técnica y en condiciones parecidas.

En la interfaz electrónica se selecciona por software las escalas: [-.25,+2.5]mA para la corriente y [-1.0,+1.0]V para el voltaje.

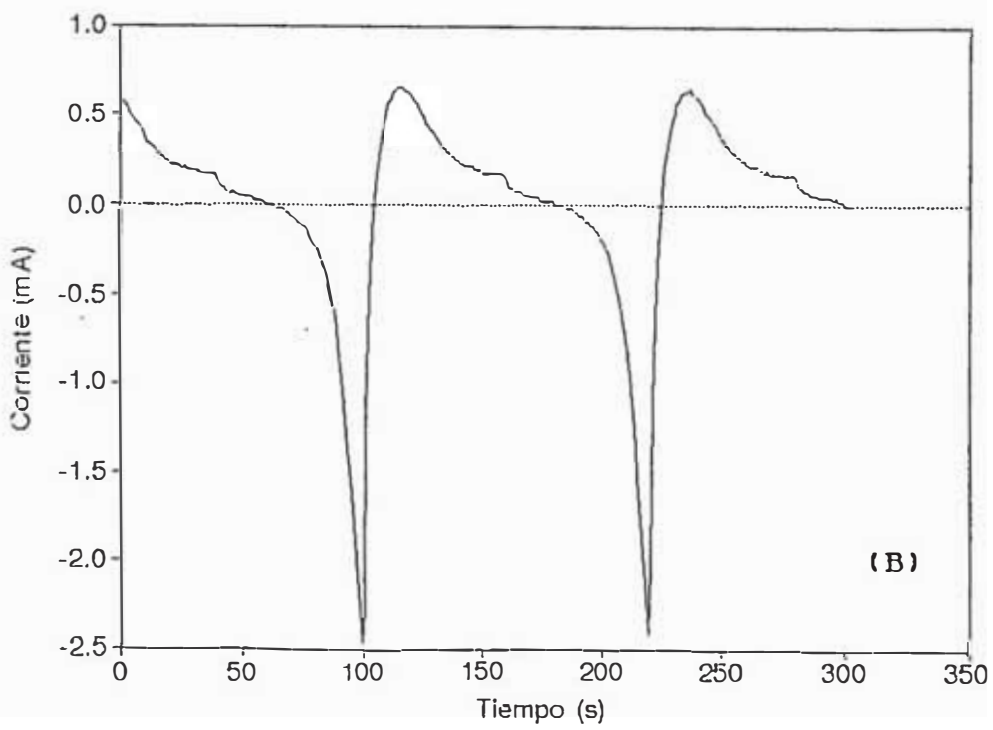
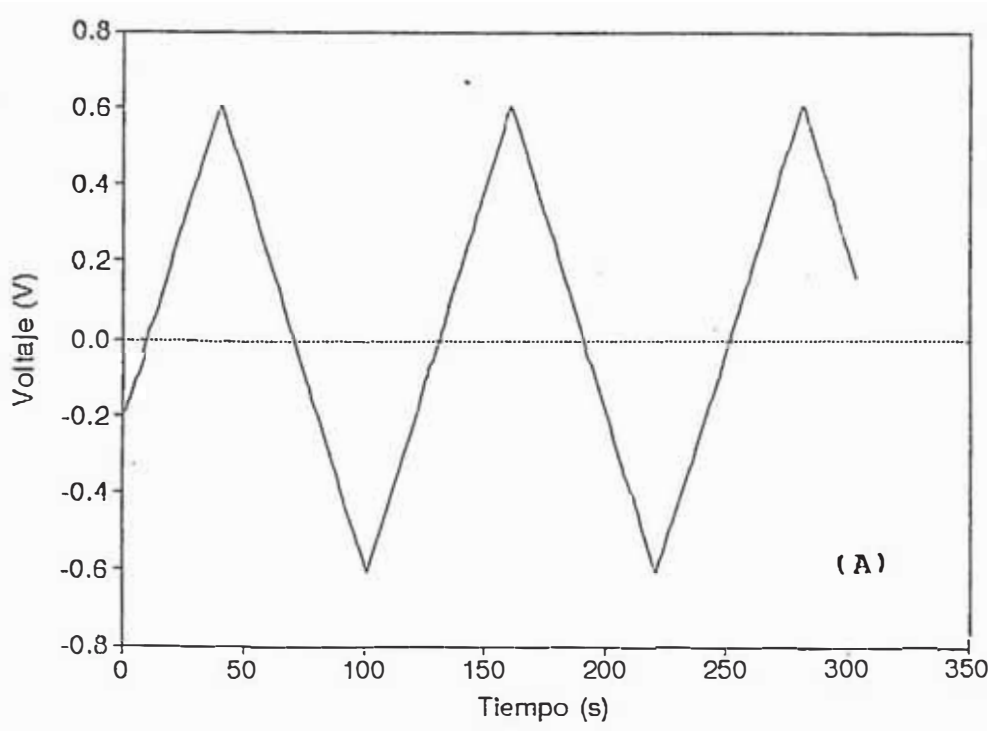


Figura IV.3
 Voltamograma de WO_3 : (A) rampa ciclica , (B) respuesta de corriente.

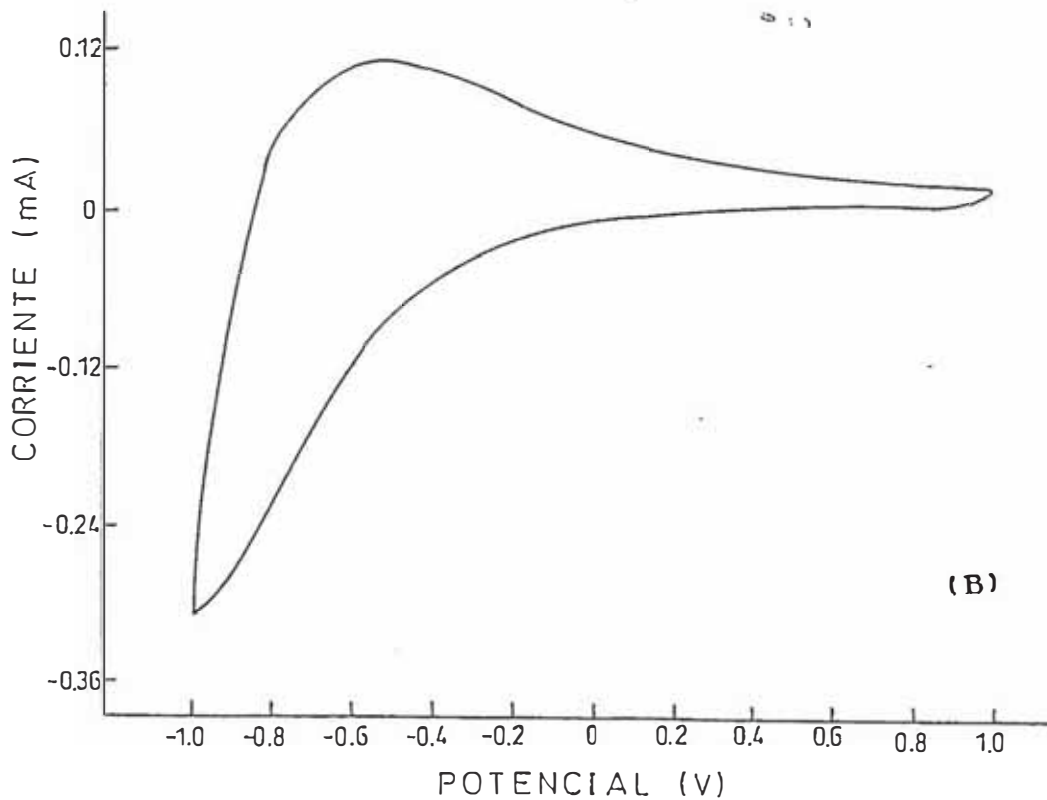
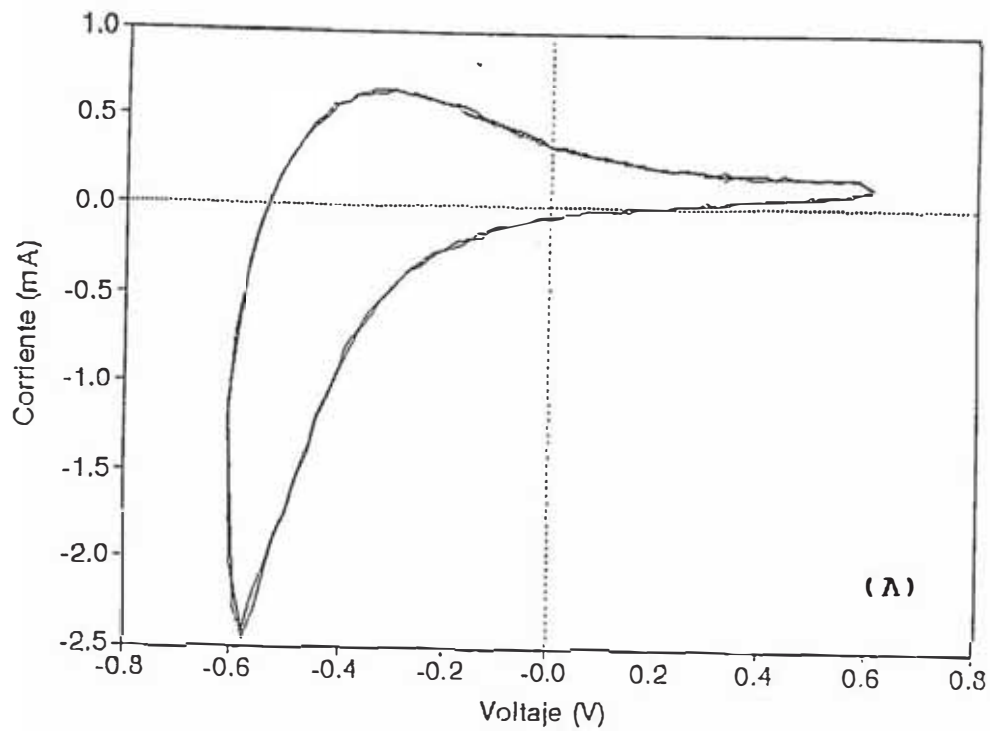
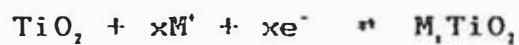


Figura IV.4
 Gráfico I-V de WO_3 : (A) obtenido con la interfaz, (B) obtenido de la referencia [28].

IV.2 Dióxido de Titanio (TiO₂).

El Dióxido de Titanio (TiO₂) es un semiconductor tipo n cuya estructura es excelente para un proceso de intercalación y desintercalación de iones [29].

El proceso electrocrómico en el TiO₂ se lleva a cabo según la siguiente reacción:



donde M' puede ser: H', Li', Na'.

El cambio del color transparente del TiO₂ a un color azul M'_xTiO₂, está ligado a la inserción de iones; el estado oscuro (azul) corresponde al proceso de reducción y el estado claro (transparente) corresponde al proceso de oxidación. Se tiene así que la coloración del TiO₂ tiene función de un cátodo, entonces la película de TiO₂ se colorea catódicamente, así se colorea y decolora la película insertando iones Li'.

La voltametría cíclica fue realizada usando una celda electroquímica con una película de TiO₂ sobre SnO₂:ITO y como electrolito una solución de perclorato de litio diluido en carbonato de propileno, LiClO₄ + PC, con una concentración igual a 0.1M. El perclorato de litio y el carbonato de propileno utilizados son de Aldrich Chemical Co. Inc.

Las figuras IV.5 y IV.6 muestran las curvas del voltamograma obtenido con la interfaz electrónica, la rampa cíclica varía de -1.6V a +0.6V siendo la velocidad de barrido igual a 20 mV/s.

En la figura IV.5A se observa la rampa cíclica de barrido de potencial aplicado a la celda electroquímica, se tiene más de dos ciclos aplicado. En la figura IV.5B, se tiene la respuesta de la corriente de la celda electroquímica de -1.00mA hasta $+0.35\text{mA}$. La corriente es máximo negativo para un potencial -1.7V , cosa que no ocurre para potenciales $+0.3\text{V}$.

La figura IV.6A, muestra la curva I-V del voltamograma con potenciales ubicados entre -1.6V y $+0.6\text{V}$ se lleva un proceso electrocrómico, en la zona anódica es transparente y en la zona catódica es de color azul. Y la figura IV.6B como se puede observar es la curva que aparece en la referencia [30] de otra película de TiO_2 , tiene una forma parecida a la figura obtenida por la interfaz, como se puede ver la corriente es mayor además esta en unidades de densidad de corriente, y es similar al voltamograma de un WO_x amorfo. La diferencia puede ser debido a varios factores como el área de la película, la forma de preparación, etc.

En la interfaz electrónica seleccionamos mediante el programa las escalas: $[-1.0,+1.0]\text{mA}$ para la corriente y del mismo modo la escala $[-2.5,+2.5]\text{V}$ para el voltaje.

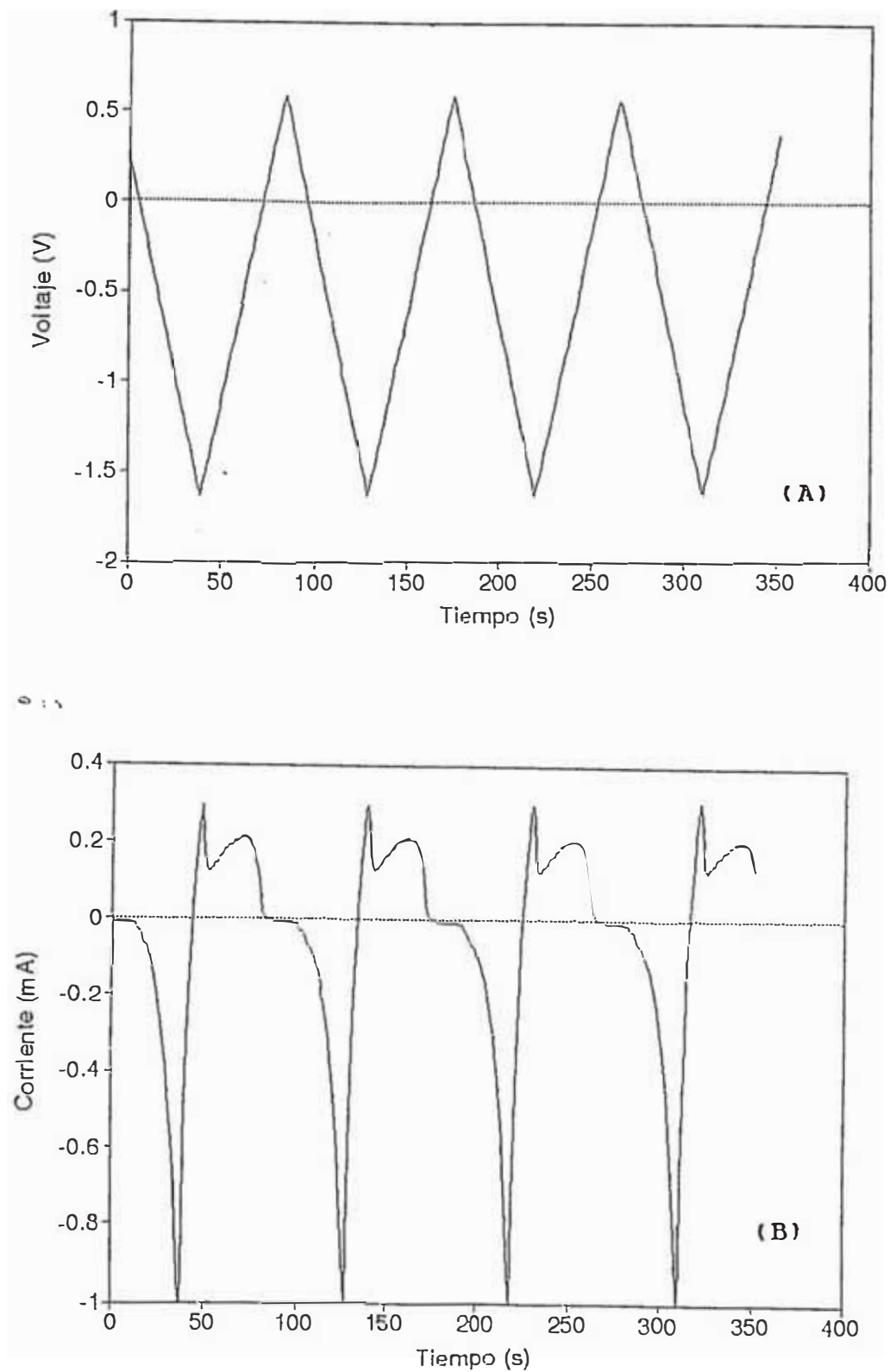


Figura IV.5
 Voltamograma de TiO_2 : (A) rampa cíclica , (B) respuesta de corriente.

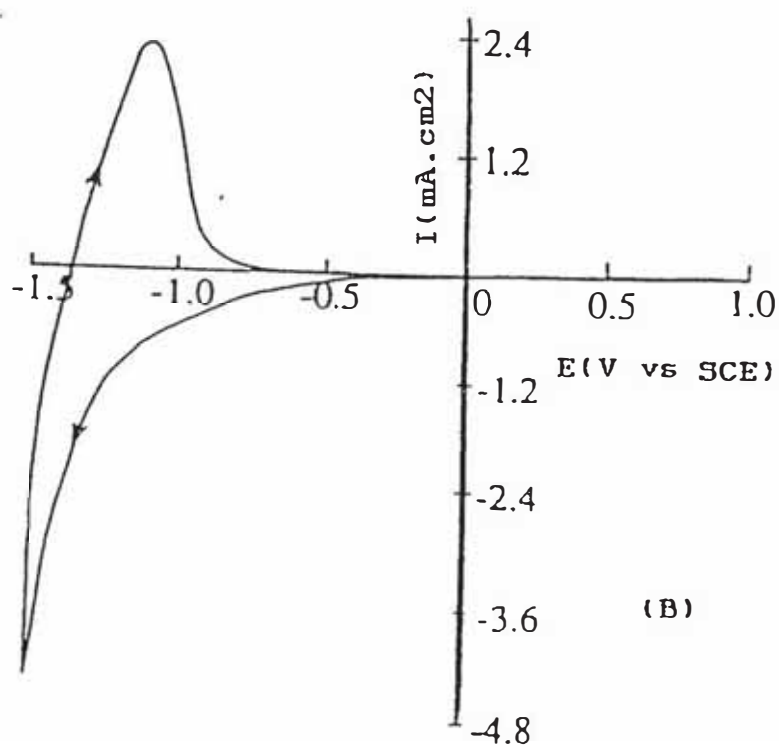
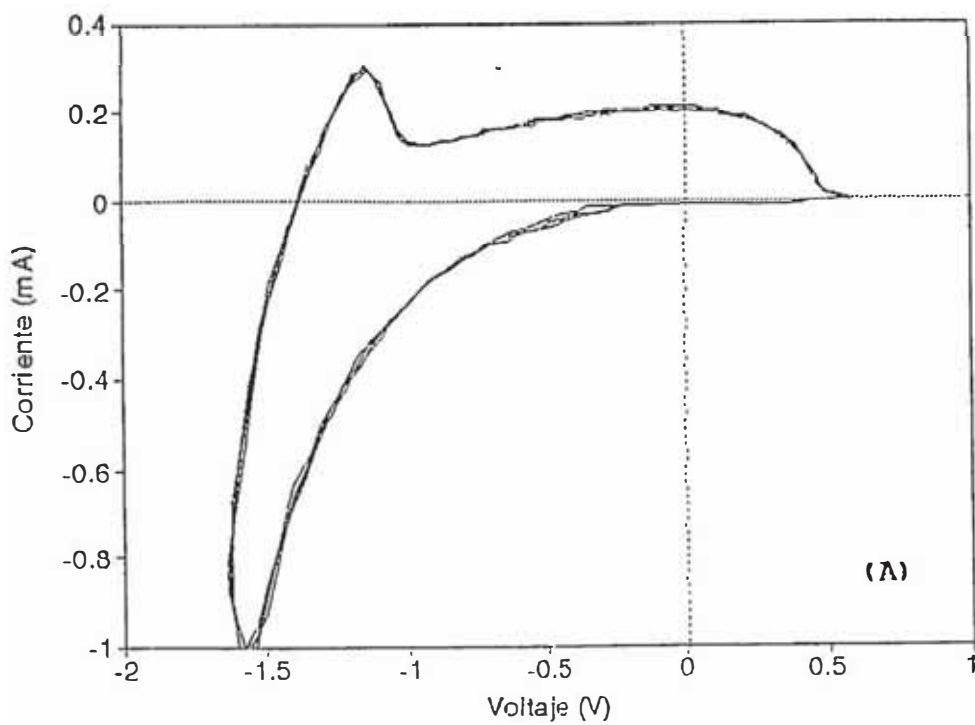


Figura IV.6
 Gráfica I-V de TiO_2 : (A) obtenida con la interfaz, (B) obtenida de la referencia [30].

IV.3 Oxido de Vanadio (V_2O_5).

El óxido de vanadio es también un material electrocrómico que tiene una estructura para un proceso de intercalación y desintercalación de iones [31].

El proceso electrocrómico en el V_2O_5 , se lleva a cabo según la siguiente reacción:



donde M' puede ser: H^+ , Li^+ , Na^+ .

Es conocido que una película de V_2O_5 , muestra multicromismo de azul-verde-amarillo, es decir va a través de varios estados coloreados. El cambio de color del V_2O_5 , a otro color está ligado a la inserción de iones; el estado oscuro (azul) corresponde al proceso de reducción y el estado claro (amarillo) corresponde al proceso de oxidación. Se tiene así que la coloración del V_2O_5 , ocurre cuando la película tiene función de un cátodo. Se dice entonces que la película de V_2O_5 , colorea catódicamente, y tiene alta capacidad de carga. Se cambia de color la película insertando iones Li^+ . En la muestra utilizada el color del estado oscuro era plumizo y no se notaba el color verde en el cambio de color, en el estado claro era amarillo.

La voltametría cíclica fue realizada usando una celda electroquímica con una película de V_2O_5 , sobre $SnO_2:ITO$ y como electrolito una solución de perclorato de litio diluido en carbonato de propileno, $LiClO_4 + PC$, con una concentración igual a 0.1M. El perclorato de litio y el carbonato de propileno utilizados son de Aldrich Chemical Co. Inc.

Las figuras IV.7 y IV.8 muestran las curvas obtenidas con la interfaz electrónica, la rampa cíclica varía de -0.8V a $+0.8\text{V}$ siendo la velocidad de barrido igual a 20mV/s .

En la figura IV.7A se observa la rampa cíclica de barrido de potencial aplicado a la celda electroquímica, se tiene más de dos ciclos aplicado. En la figura IV.7B, se tiene la respuesta de la corriente de la celda electroquímica de -0.48mA hasta $+0.45\text{mA}$.

La figura IV.8A, muestra la curva I-V del voltamograma con potenciales ubicados entre -0.9V y $+1.0\text{V}$ se lleva un proceso electrocrómico. La película de V_2O_5 , exhibe picos arriba y abajo de electrocromismo de dos pasos, en esta muestra hay tres picos anódicos (-0.38V , -0.08V y $+0.45\text{V}$) y dos picos catódicos (-0.01V y -0.42V) de corriente, si aumentamos el rango de barrido de potencial puede aparecer un tercer pico. Y en la figura IV.8B como se puede observar es la curva que aparece en la referencia [30] de otra película de V_2O_5 , tiene una forma parecida a la figura obtenida por la interfaz, tiene dos picos anódicos y dos catódicos de corriente.

En la interfaz electrónica se selecciona las escalas: $[-.25,+2.5]\text{mA}$ para la corriente y $[-1.0,+1.0]\text{V}$ para el voltaje.

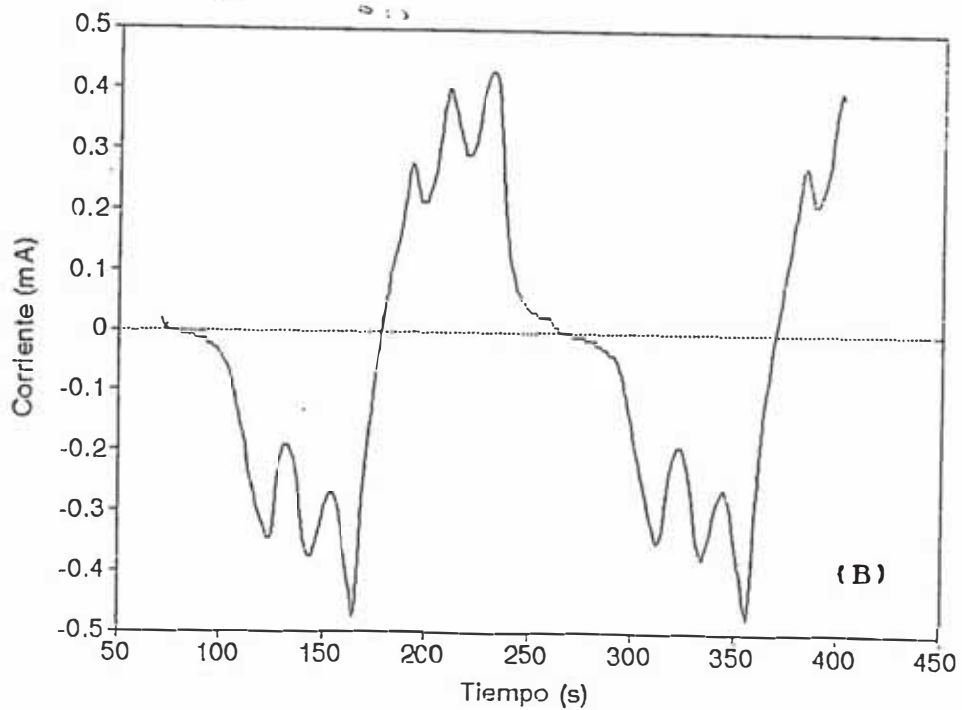
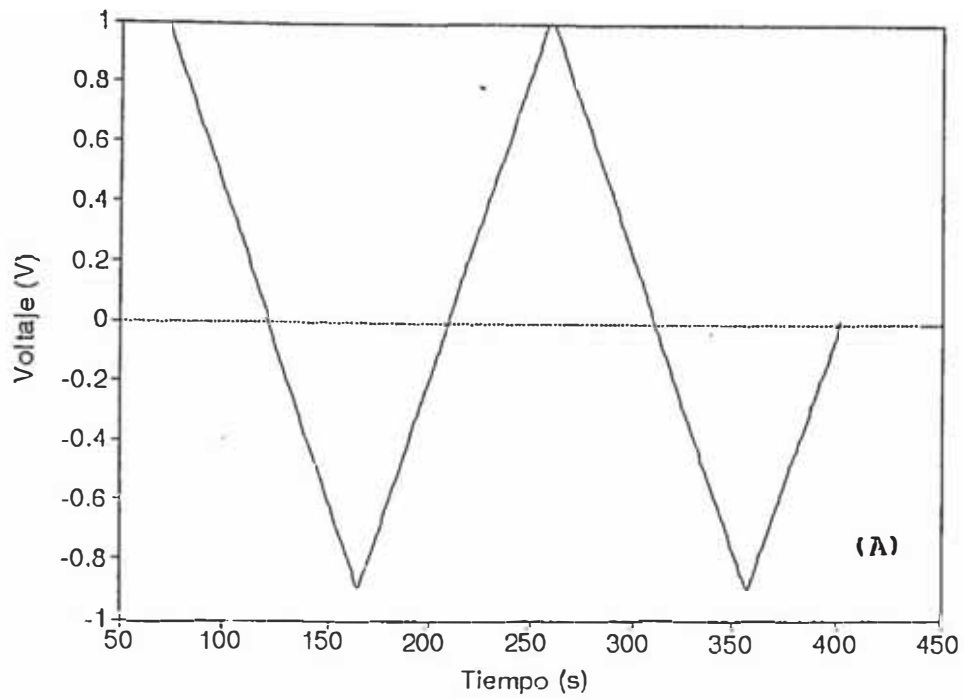


Figura IV.7
 Voltamograma de V_2O_5 : (A) rampa cíclica, (B) respuesta de corriente.

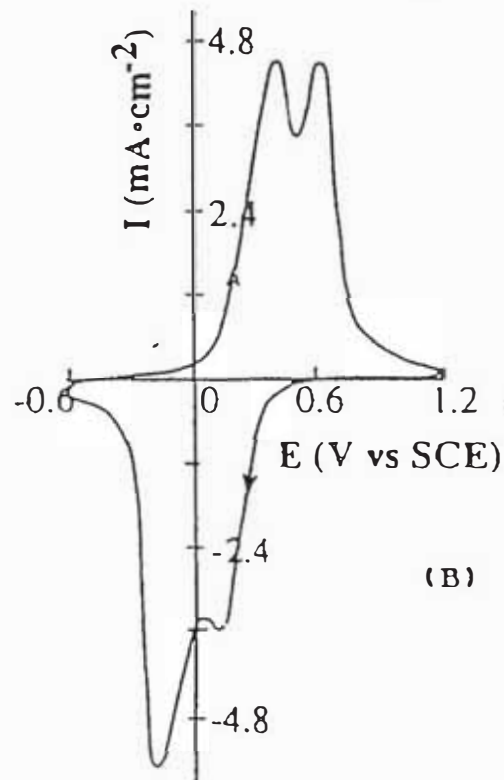
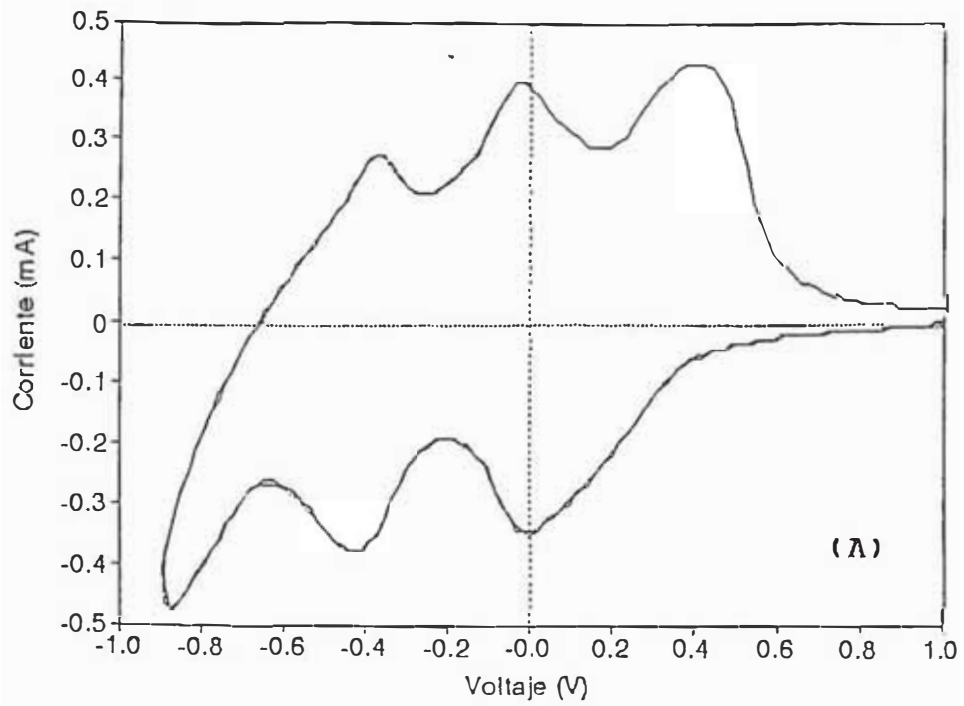


Figura IV.8
 Grafica I-V de V_2O_5 : (A) obtenida con la interfaz, (B) obtenida de la referencia [30].

IV.4 Oxido de Cobalto (CoOx).

El metal cobalto posee tres óxidos bien definidos: CoO, Co₂O₃ y Co₃O₄. El CoO presenta una estructura cubica, el Co₂O₃ una estructura hexagonal y el Co₃O₄ una estructura tipo spinela, los picos de corriente observados para este oxido en voltamogramas son procesos reversibles redox acompañados por transferencia de protones, dentro o fuera de la película, se ha propuesto las siguientes reacciones [32] :



El cambio de color de oscuro del CoOx a un color amarillo palido está ligado a la extracción de iones, así se colorea y decolora la película extrayendo iones H⁺. el estado oscuro (pardo) corresponde al proceso de oxidación y el estado claro (amarillo palido) corresponde al proceso de reducción. Se tiene así que la coloración del CoOx ocurre cuando la película tiene función de un ánodo, entonces la película de CoOx se colorea anódicamente.

La voltametría cíclica fue realizada usando una celda electroquímica con una película de CoOx y como electrolito una solución de KOH, con una concentración igual a 0.1M. Se uso un contraelectrodo de platino y un electrodo de Calomel saturado como electrodo de referencia (SCE), el electrodo de trabajo fue CoOx/SnO₂/vidrio. Se colorea y decolora la película insertando iones H⁺.

Las figuras IV.9 y IV.10 muestran las curvas del voltamograma obtenido con la interfaz electrónica, la rampa

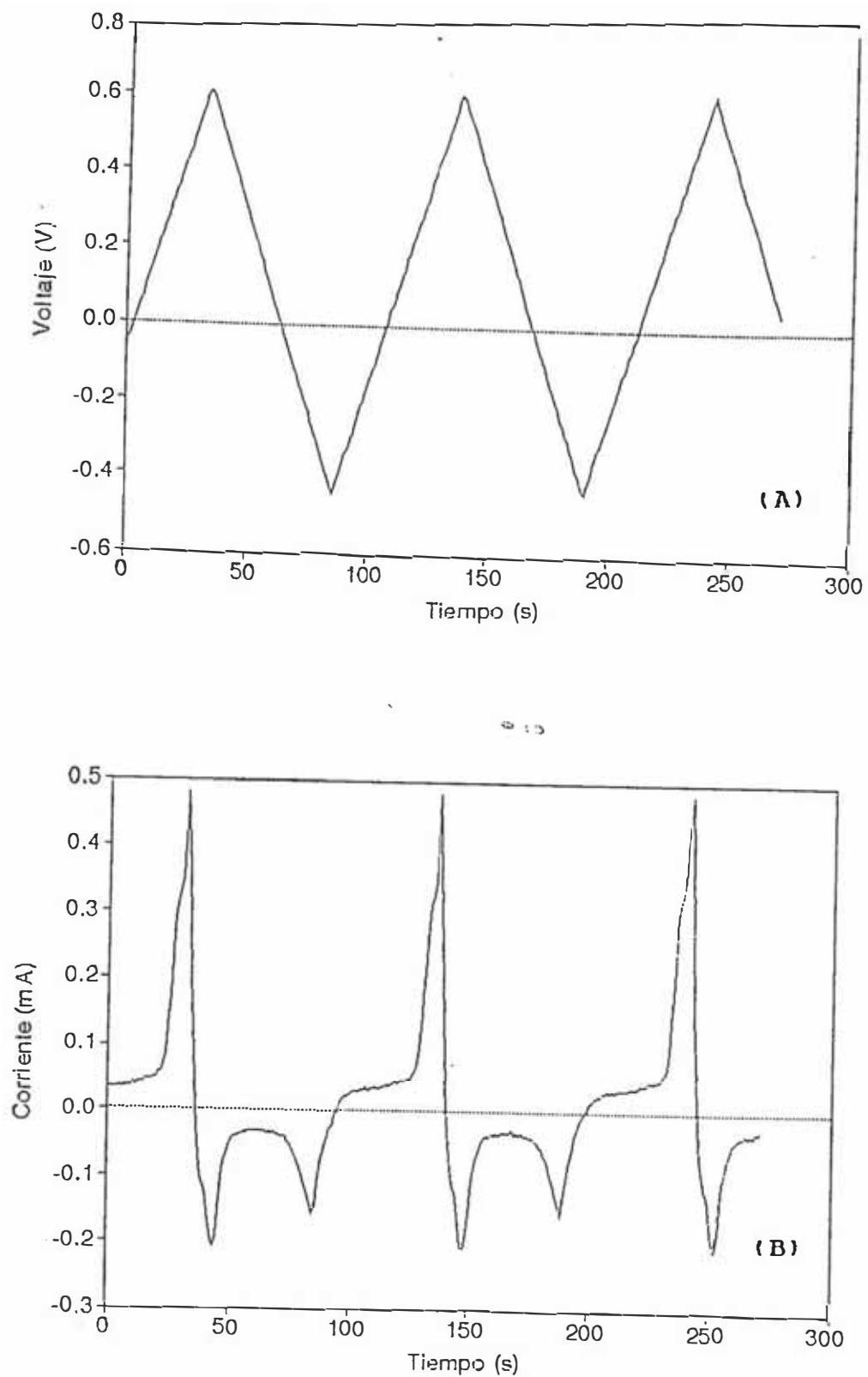


Figura IV.9
 Voltamograma de CoO_x : (A) rampa ciclica , (B) respuesta de corriente.

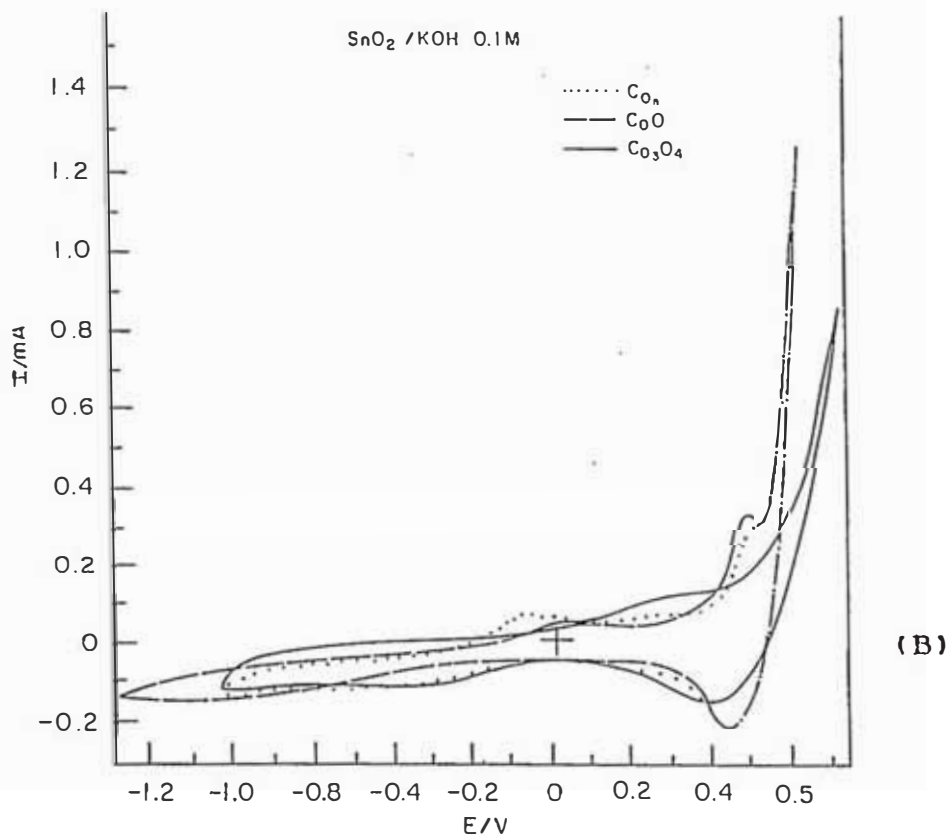
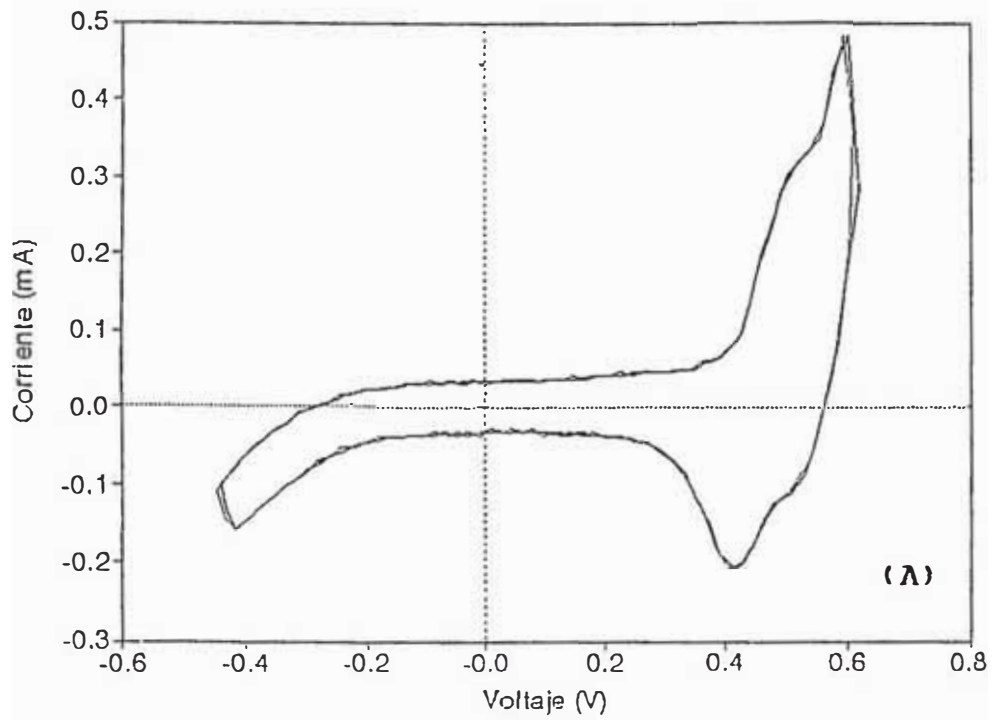


Figura IV.10
 Gráfica I-V de CoO_x: (A) obtenida con la interfaz, (B) obtenida de la referencia [33].

CAPITULO V. DISCUSION.

En esta parte discutiremos los resultados obtenidos con la interfaz electrónica.

En el diseño se utilizaron dispositivos versátiles y fáciles de conseguir en el mercado nacional, la interfaz fue diseñada para trabajar con el Potenciostato dentro de los rangos establecidos para el uso en películas electrocrómicas. Se diseñó y construyó el circuito electrónico de procesamiento de señales analógicas, el conversor A/D, el circuito de transmisión/recepción digital y la fuente de poder.

Se utilizó para reducir el ruido de la interfaz, los amplificadores operacionales: LF351 y LF356 que tienen bajo ruido de entrada ($25\text{nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ y $12\text{nV}/\sqrt{\text{Hz}}$), amplio ancho de banda (4MHz y $4,5\text{MHz}$), con un bajo voltaje offset de entrada (5mV y 1mV) y alta impedancia de entrada ($10^{12}\Omega$); la velocidad del barrido de potencial contribuye a no trabajar en frecuencias altas y procesos muy rápidos.

Uno de los problemas fue la "mala tierra" que existe en el Laboratorio, también las cargas electrostáticas que generan el equipo POS73 y la computadora personal. Se conecta la tierra del chasis del equipo a un pozo de tierra, también se conecta el equipo POS73 y la PC para eliminar las cargas electrostáticas, así como un blindaje metálico de la interfaz.

Las muestras de películas electrocrómicas se caracterizaron electroquímicamente, y se trabajaron en las siguientes escalas de potencial y corriente:

WO_3 : $[-1.000,+1.000]\text{V}$ $+0.008\text{V}$; $[-2.500,+2.500]\text{mA}$ $+0.020\text{mA}$.

TiO_2 : $[-2.500,+2.500]\text{V}$ $+0.020\text{V}$; $[-1.000,+1.000]\text{mA}$ $+0.008\text{mA}$.

V_2O_5 : [-1.000,+1.000]V +0.008V; [-2.500,+2.500]mA +0.020mA.
CoOx: [-1.000,+1.000]V +0.008V; [-0.500,+0.500]mA +0.004mA,
la limitación en utilizar otros rangos es por la respuesta de cada película, y por obtener los picos de corrientes anódicas y catódicas (indicadores de la evolución de la película en la voltametría cíclica).

El programa de adquisición de datos en la gráfica I-V, graba los datos de I-V-T, de tal manera que podemos además graficar I-T y V-T. En procesos lentos (3 a 30 minutos) la adquisición de datos es en tiempo real, la única limitación es la velocidad de transmisión de 9600 baudios.

La interfaz electrónica es un sistema no inteligente de adquisición de datos, no usa microprocesador ni memorias, la ventaja es el menor costo de fabricación y su fácil reproducción. Tiene el objetivo de recibir la selección del canal, digitalizar la señal analógica y enviarla a la PC. Un sistema en base a un microprocesador generalmente se utiliza para sistemas remotos, además de ser caros consumen más corriente por la cantidad de dispositivos electrónicos que contiene.

Debido a los bajos costos de las microcomputadoras personales (PC), se hace cada vez más factible adaptar la PC a sistemas pequeños no inteligentes para la adquisición y control de datos [22].

Las curvas obtenidas I-V (voltamogramas) de cada una de las muestras por medio de la interfaz no requieren un ajuste de curvas y pueden ser analizados directamente por cualquier software de procesamiento de datos.

CAPITULO VI. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS.

En esta parte se dan las conclusiones y sugerencias para trabajos futuros en el mejoramiento y utilización de la interfaz electrónica.

» Con la interfaz electrónica se digitaliza los datos provenientes de cualquier equipo de salida +2.5V, y son enviados a cualquier micromputadora mediante el puerto serial con formato RS-232C. El circuito electrónico es de bajo costo y se pueden conseguir los componentes en el mercado nacional.

» Como se ha visto en los voltamogramas I-V obtenidos, la deriva (drift) de la interfaz es pequeña y el ruido es mínimo. La interfaz descrita es fácil de reproducir para otras aplicaciones en electroquímica tales como el estudio de la corrosión en metales o en experimentos que proporcionan señales analógicas no mayores de $\pm 2.5V$.

» La aplicación hecha a una película electrocrómica muestra la importancia de la construcción de una interfaz para la automatización del Laboratorio, aplicado en esta tesis a la caracterización de películas electrocromicas.

» Para la fabricación del circuito impreso del prototipo se utilizó la técnica del sensibilizado y revelado fotográfico positivo, se utilizó programas CAD (diseño asistido por computador): Orcad SDT V3.22 y SMARTWORK V3.0 para el diseño del esquema y del circuito impreso. Para la calibración se utiliza un generador de señales (del potencióstato), y luego con muestras conocidas se procede a la adquisición de datos para su caracterización.

» La interfaz transmite una conversión de datos de 8 bits, para mejorar la resolución del conversor A/D, se tendría que trabajar en el futuro en un sistema de transmisión de datos con un conversor A/D de 12 bits, tal vez enviando primero los 8 bits menos significativos y luego los 4 bits más significativos. Con el aumento de la resolución de 8 a 12 bits podríamos disminuir las escalas construidas en la etapa analógica y así tener sólo una escala continua de -2V a +2V con resolución de 1 mV.

» La ventaja en la velocidad de transmisión es que los computadores actuales tienen velocidades de hasta 19200 baudios. Si se emplea para la comunicación serial entre la interfaz y la PC, cables de fibra óptica se puede aumentar en el futuro los baudios utilizando el formato RS-232C con UART más rápidos, o el formato RS-422 de 56 KiloBaudios a distancias de hasta 1.2 Km.

» El programa esta hecho en base al funcionamiento de la interfaz y la PC, pero es posible modificarlo para cualquier otro uso. También se puede crear un programa de procesamiento de datos. Mientras que el factor de escala del potencióstato era F.E.= 3 se podía leer directamente $1\text{mA} = 1\text{V}$, para otros factores de escala los datos obtenidos de corriente tienen que ser convertidos de acuerdo a la ecuación III.6 para poder ser graficados.

» Se esta viendo posible en el futuro adicionarle un tercer canal C2, para medir la transmitancia en las películas electrocrómicas, y modificar el programa para leer I-V-Transmitancia-Tiempo.

» La interfaz electrónica es una muestra del desarrollo tecnológico nacional y de la investigación en el área de la Instrumentación Científica. Espero que esta tesis sea de vía para futuras tesis en esta área.

REFERENCIAS.

- [1] MUNDO ELECTRONICO. Transductores y Medidores Electrónicos, Marcombo S.A., España, 1983.
- [2] Mc DONALD, Digby. Transient Techniques in Electrochemistry, Plenum Press, New York, 1977.
- [3] BARD, Allen J. Electrochemical Methods, Jhon Wiley & Sons Inc., USA, 1980.
- [4] GARREAU, D. Instrument for fast voltammetry at ultramicroelectrodes stability and bandpass limitations, J. Electroanal. Chem, 272 (1989) pp. 1 - 16.
- [5] FIDLER, John C., A Potenciostat based on a Voltage-Controlled Current Source for Use with Amperometric Gas Sensors, IEEE Transaccions on Instrumentation and Measurement Vol. 41, No 2, pp. 308 - 310, April, 1992.
- [6] KIRKUP, L., Simple computer-controlled potentiostat for the characterization of electrochromic films, Rev. Sci. Instrum. 63 (4), April 1992, pp. 2328 - 2329.
- [7] NATIONAL SEMICONDUCTOR. General Purpose Linear Data Book, USA, 1989.
- [8] CARR, Joseph J., Interfacing your Microcomputer to Virtually Anything, Tab books Inc., USA, 1984.
- [9] COUGHLIN, Robert F. Operational Amplifiers and Linear, Prentice Hall International Inc., USA, 1987.
- [10] TIETZE, U., Electronic Circuits, Springer-Verlag Berlin, Germany, 1991.

- [11] ANGULO, Jose M., Microprocesadores, editorial Paraninfo, España, 1983.
- [12] NATIONAL SEMICONDUCTOR, CMOS Logic Databook, USA, 1988.
- [13] RONY, Peter. Interfacing and Scientific Data Communications Experiments, USA, Howard W. Sams & Co, 1982, pp. 9 - 59.
- [14] SARGENT, Murray. The I.B.M. Personal Computer from the Inside Out, Addison-Wesley Publishing Company Inc., USA, 1986.
- [15] TOMPKINS, Willis J. Interfacing Sensors to the IBM PC, Prentice Hall Inc., USA, 1988.
- [16] GATES, Stephen C., Laboratory Automation using the IBM PC, Prentice Hall Inc., USA, 1989.
- [17] MOORE, Jhon H. Building Scientific Apparatus, Ed. Addison-Wesley Publishing Company. USA, 1983.
- [18] KASSAB, Vicent. Technical C Programing, Prentice Hall Inc., USA, 1989.
- [19] SCHILDT, Herbert. Programación en Turbo C, Borland-Osborne/Mc Graw-Hill, España, 1988.
- [20] CEVALLOS, Javier. Curso de Programación C++, Editorial RA-MA, Madrid, 1991.
- [21] CIARCIA, Steve. Construya una Microcomputadora basado en el Z-80, Byte Books/Mc Graw-Hill, España, 1984.
- [22] HORDESKI, Michael F., Control System Interfaces, USA, Prentice - Hall Inc., 1992.

[23] ANDERSON, Anne M. , Electrochromic Materials, PhD thesis, Department of Physics, University Göteborg, Suecia 1992.

[24] STEFANT, J. Svensson, E. M., Electrochromic coatings for energy efficient "Smart Windows", PhD thesis, Department of Physics, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Suecia, 1986.

[25] CARPENTER, Michael K., Proceedings of the Symposium on Electrochromic Materials, vol 90-2, The electrochemical Society Inc., USA, 1990.

[26] BENI, G., Electrochromic effects and materials; in Electrochromis and electrochromic display, Istituto di Chimica Fisica, University of Rome, Italy, 1982. pp 1 - 38.

[27] C. STEVES, J. Arakaki y W. Estrada, Electrochromismo en el óxido de níquel: técnicas de fabricación y caracterización optica. Revista TECNIA, vol 5 No 1, pag. 61 - 66, Universidad Nacional de Ingenieria, Lima PERU, 1992.

[28] REYES, Reynaldo, Oxido de Tungsteno pirolitico: caracterización electroquímica, electrocromica y estructural, Tesis de Licenciatura, Lima - PERU, 1993.

[29] A. GUTARRA, a. Azens and B. Stjernn, Electrochromism of sputtered fluorinated titanium oxide thin films, App. Phys. Lett. 64(130), March 1994, pp 1604 - 1606.

[30] K. NAGASE, Y. shimizu, Electrochromism of vanadium-titanium oxide thin films prepared by spin-coating method, Appl. Phys. Lett. 61(3), July 1992, pp 243-245, USA.

[31] TALLEDO, Arturo, Vanadium pentoxide-based thin films, optical, structural y electrophysical characterization,

Tesis de Doctorado, Lima-PERU, 1992.

[32] POLO DA FONSECA, Carla M., Electrocromismo em filmes finos do oxi-hidróxido de cobalto, tesis de Maestría, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, octubre 1992.

[33] W. ESTRADA, M.C.A. Fantini, R.F. sputtered electrochromic cobalt oxide coating structural, optical and electrochemical characterization, J. Appl. Phys. 74(9), November 1993, pp 5835-5841, USA.