

Universidad Autónoma de Querétaro Facultad de Ingeniería Ingeniería física



# ANÁLISIS DE LA RESPUESTA ELÉCTRICA DE CICLOS TÉRMICOS INDUCIDOS POR LUZ EN NANOFLUIDOS PLASMÓNICOS

Que como parte de los requisitos para obtener el título de

Ingeniero físico

# Presenta:

Oliverio Castillo Rocha

# **Director:**

Dr. Rufino Nava Mendoza

# **Codirector:**

Dr. Jorge Luis Domínguez Juárez

Dr. Rufino Nava Mendoza Presidente

Dr. Jorge Luis Domínguez Juárez Secretario

Dr. Rafael Torres Quintero Vocal

<u>Dra. Beatriz Marcela Millán Malo</u> Suplente

Dra. María Lucero Gómez Herrera Suplente Firma

Firma

Firma

Firma

Firma



# Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales de Información



Análisis de la respuesta eléctrica de ciclos térmicos inducidos por luz en nanofluidos plasmónicos

> **por** Oliverio Castillo Rocha

se distribuye bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional.

**Clave RI:** IGLIN-244534-0223-123



Universidad Autónoma de Querétaro



Facultad de Ingeniería Ingeniería Física

# ANÁLISIS DE LA RESPUESTA ELÉCTRICA DE CICLOS TÉRMICOS INDUCIDOS POR LUZ EN NANOFLUIDOS PLASMÓNICOS

Que como parte de los requisitos para obtener el título de Ingeniero Físico

Presenta:

Oliverio Castillo Rocha

**Director:** Dr. Rufino Nava Mendoza

**Codirector:** Dr. Jorge Luis Domínguez Juárez

<u>Dr. Rufino Nava Mendoza</u> Presidente

Dr\_lorge Luis Dominguez luárez Secretario

Dr. Rafael Torres Quintero Vocal

Dra. Beatriz Marcela Millán Malo Suplente

Dra. María Lucero Gómez Herrera Suplente

Firma

Firma

Firma

TROME Firma

Firma

# Agradecimientos

A mis assesses:

Dr. Jorge Luis Domínguez Juárez y Dr. Rufino Nava Mendoza.

Por la confianza y apoyo otorgado, así como la guía necesaría para llevar acabo esta tesis de licenciatura y sobre todo por su confianza brindada en todo momento.

Al Dr. Rafael Quintero Torres:

Por el apoyo otorgado tanto como sinodo, asi como en la infraestructura de los laboratorios, de la guía necesaría y de su conocimiento compartido en el grupo de trabajo del Laboratorio deÓptica y Fotónica del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM.

A mis sinodales:

Dra. María Lucero Gómez Herrera, Dra. Beatriz Millán Malo. Por sus valiosas sugerencias y comentarios para mejorar este trabajo de tesis.

A la Universidad Autónoma de Querétaro:

Por la ayuda otorgada para llevar a buen término los estudios de licenciatura, y la formación otorgada durante el transcurso de los mismos.

# Resumen

En el presente trabajo se realiza una amplia y detallada descripción de la respuesta eléctrica en distintos solventes, mezcla de estos y la respuesta al estar combinados con nanopartículas, mediante dos electrodos metálicos sumergidos en la solución al que llamamos sensor. De modo que inicialmente se describe la teoría necesaria con impedancias reales y complejas, para la comprensión de modelos simples y su comprobación mediante la espectroscopía de impedancia electroquímica. Después de validar los modelos de impedancias conocidas se busca un equivalente a dicha celda basada en electrodos metalicos y nanofluidos. Lo expuesto subsecuentemente, es el funcionamiento de cada uno de los instrumentos utilizados y lo fabricado para la realización de los experimentos.

Se realizán simulaciones que contrastan con los resultados experimentales de los mismos circuitos de referencia simulados vía MatLab, con el fin de conocer la fiabilidad del modelo de impedancias generado para el análisis de la respuesta eléctrica.

Se analiza la respuesta eléctrica en nanofluidos, así como se comparan distintas configuraciones de electrodos y de materiales de referencia. Fabricar y obtener un mejor rango de medición en nuestro sensor de medida, el cuál permite visualizar todo un completo panorama de lo que sucede en un régimen de frecuencias analizadas. Así como a su vez se analizan por separado cada respuesta eléctrica de los solventes usados en la mezcla final y también la interacción de estos con las nanopartículas.

Finalmente se realizan pruebas eléctrico-ópticas para identificar si existe algún cambio o no al momento de utilizar luz en las muestras seleccionadas.

# Índice general

A	grade	ecimientos	$\mathbf{V}$
Re	esum	nen	VII
1.	Fun	damentación Teórica	1
	1.1.	Situación energética en México	1
		1.1.1. Nuevas energías	1
		1.1.2. Celdas solares	2
		1.1.2.1. Funcionamiento de una celda solar	2
		1.1.2.2. El entendimiento de la interacción de la luz con el sistema de nano-	
		fluido	3
	1.2.	Ondas electromagnéticas y su propagación	3
		1.2.1. Espectro electromagnético	3
		1.2.2. Luz y espectro solar	3
	1.3.	Nanofluidos plasmónicos	4
		1.3.1. Nanopartículas plasmónicas	5
	1.4.	Propiedades de los nanofluidos plasmónicos	5
		1.4.1. Propiedades fototérmicas	5
		1.4.2. Propiedades ópticas	6
	1.5.	Conversión fototérmica de las nanopartículas plasmónicas	7
		1.5.1.  1.5.1  Uso de las nanopart  ``culas plasmónicas para alta eficiencia de conversión	
		fototérmica	7
	1.6.	Descripción del problema	7
	1.7.	Justificación	8
	1.8.	Hipotésis	8
	1.9.	Objetivos	8
		1.9.1. Objetivos específicos	8
2.	Gen	neralidades	9
2.1. Espectroscopía de i		Espectroscopía de impedancia electroquímica	10
	2.2.	Teoría de conductividad	10
		2.2.1. Definición de conductividad	11
		2.2.2. Principio de medición	12
		2.2.3. Importancia de la constante de celda	14

		2.2.4. Efectos de la temperatura	4
		2.2.5. Electrodos y su funcionamiento	5
	2.3.	Amplificador Lock-In	6
		2.3.1. Principio de funcionamiento Amplificador Lock-In	7
		2.3.2. Medición	8
		2.3.3. Programación y conexión con el ordenador	9
	2.4.	Celda de medición	$^{21}$
	2.5.	Formato de impedancia	2
	2.6.	Representación del plano de impedancia compleja	5
	2.7.	Circuito RC	6
	2.8.	Circuito RCR	27
	2.9.	Modelado de la celda de medición como un circuito eléctrico	28
	2.10.	Efecto de doble capa	28
3.	Met	odología 3	1
	3.1.	Desarrollo experimental	52
		3.1.1. Fabricación de electrodos	52
		$3.1.1.1. Electrodos de Cobre \dots 3.1.1.1. Electrodos de Cobre \dots 3.1.1.1. Electrodos de Cobre \dots 3.1.1.1.1. Electrodos de Cobre \dots 3.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1$	2
		$3.1.1.2. Electrodos de Plata \dots 3.1.1.2.$	3
		3.1.1.3. Limpieza y cuidado de los electrodos	4
	3.2.	Descripción del experimento	5
		3.2.1. Representación de los datos de impedancia	7
	3.3.	Mediciones de referencia. Calibración con solución estándar de conductividad 3	9
		3.3.1. Mediciones en función de la constante de celda	:0
		3.3.2. Mediciones electrico-opticas	:1
4.	Res	ultados 4	3
	4.1.	Medición del circuito RC y RCR	3
		4.1.0.1. Simulación y medición circuito RC	3
		4.1.0.2. Simulación y medición circuito RCR	6
	4.2.	Medición del modelo eléctrico de la celda de medición	8
		4.2.1. Primer simulación	9
		4.2.2. Segunda simulación	0
		4.2.3. Tercer simulación	0
		4.2.4. Cuarta simulación	<b>1</b>
	4.3.	Mediciones de referencia	4
		4.3.1. Solución de estándar de conductividad de $100\mu$ S/cm	64
		4.3.1.1. Medición electrodos de Cobre (Cu) y Plata (Ag)	64
		4.3.2. Solución de estándar de conductividad de $1413\mu$ S/cm	5
		4.3.2.1. Medición electrodos de Cobre (Cu) y Plata (Ag)	6
	4.4.	Mediciones eléctricas	8
		4.4.1. Agua Milli-Q	8
		4.4.1.1. Electrodos de Plata (Ag) configuración horizontal y vertical 5	9
		4.4.2. Etanol	<b>1</b>
		4.4.3. Solución de Etanol-Agua	64
		4.4.4. Mediciones con nanopartículas de Oro $({\rm Au})$ 6	6

	4.4.4.1. Comparativa entre nanopartículas de Oro en agua y etanol	67
	4.4.4.2. Solución de etanol, agua y nanopartículas de Oro	69
	4.4.5. Medición con nanopartículas de Plata	71
	4.4.6. Mediciones en función de la constante de celda en nanopartículas de referencia	75
4.5.	Mediciones eléctrico-ópticas	77
	4.5.1. Agua Milli-Q	77
	4.5.2. Etanol	79
	4.5.3. Medición con nanopartículas de Oro (Au)	81
	4.5.3.1. Solución de etanol, agua y nanopartículas de Oro	81
4.6.	Efectos de la temperatura	84
	4.6.1. Medición en Agua Milli-Q	84
. Cor	nclusión	87
4pénd	ice A. Ánexos	93
A.1.	Simulación del modelo eléctrico de la celda de medición	93
	A.1.1. Primer simulación	93
	A.1.2. Segunda simulación	94
	A.1.3. Tercera simulación	95
	A 1.4 Cuarta simulación	95

# Índice de figuras

1.1.	Celda solar de semiconductor	2
1.2.	Espectro solar, tomada de [1]	4
1.3.	Plasmón	5
2.1.	Diagrama del set-up y del sensor, correspondiente a dos electrodos metálicos en forma	
	horizontal	9
2.2.	Configuración de una celda de medición con electrodos en configuración vertical.	
	Adaptada de $[2]$	12
2.3.	Desplazamiento de iones DC vs AC. Adaptada de [2]	13
2.4.	Impacto de la polarización y capacitancia en la conductividad. Adaptada de [?]	14
2.5.	Conductividad y constante de celda recomendada. Adaptada de [2]	15
2.6.	Lineas de campo eléctrico idealizado (en verde) en la posible celda de medición con	
	electrodos en vertical . Adaptada de [2]	16
2.7.	Amplificador Lock-In	17
2.8.	Diagrama del arreglo experimental del amplificador Lock-In	19
2.9.	Puntas de medición del amplificador Lock-In	19
2.10.	Configuración de electrodos en posición vertical	21
2.11.	Configuración de electrodos en posición horizontal	22
2.12.	. a)Circuito en serie b)Circuito en paralelo	23
2.13.	Plano de impedancia o representación de Nyquist de los datos de impedancia para	
	$R_e = 10\Omega, R = 100\Omega \text{ y } C = 20\mu F$	25
2.14.	Circuito RC	26
2.15.	Circuito RCR	27
2.16.	Celda de medición	28
2.17.	Modelo de la celda de medición con componentes eléctricos $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	29
3.1.	Electrodos de Cobre 6mm x 6mm	33
3.2.	Electrodos de Plata	34
3.3.	Modelado de celda : Se muestran los electrodos alineados y con una separación de 1	
	cm. Solución dentro de la celda (morado)	35
3.4.	Diagrama del montaje experimental	36
3.5.	Montaje experimental	36
3.6.	Conección de la celda de medición	37
3.7.	Diagrama de medición eléctrico-óptica	41

4.1.	Circuito RC	45
4.2.	Comparativa respuesta amplitud del voltaje y fase medida entre simulación y circuito	
	RC	46
4.3.	Circuito RCR	47
4.4.	Comparativa respuesta amplitud del voltaje y fase medida entre simulación y circuito	
	RCR	48
4.5.	Comparativa respuesta amplitud del voltaje y fase medida entre simulación y circuito	
	eléctrico del modelo de la celda de medición	49
4.6.	Comparativa respuesta amplitud del voltaje y fase medida entre simulación y circuito	
	eléctrico del modelo de la celda de medición	50
4.7.	Comparativa respuesta amplitud del voltaje y fase medida entre simulación y circuito	
	eléctrico del modelo de la celda de medición	51
4.8.	Comparativa respuesta amplitud del voltaje y fase medida entre simulación y circuito	
	eléctrico del modelo de la celda de medición	52
4.9.	Representación de la impedancia total de la celda eléctrolito $100\mu$ S/cm	55
4.10	. Resistencia eléctrolito $100\mu$ S/cm	56
4.11	. Capacitancia 100 $\mu$ S/cm	57
4.12	. Representación de la impedancia total de la cel da eléctrolito $1413 \mu S/cm$	58
4.13	. Resistencia $1413\mu$ S/cm	59
4.14	. Capacitancia vs Resistencia 1413 $\mu$ S/cm	60
4.15	. Representación de la impedancia total de la celda $H_2O-MQ$	61
4.16	. Resistencia $H_2O-MQ$	62
4.17	. Capacitancia $H_2O-MQ$	62
4.18	. Representación de la impedancia total de la celda Etanol	63
4.19	Resistencia Etanol	64
4.20	. Capacitancia Etanol	65
4.21	. Representación de la impedancia total de la celda Etanol-Agua	66
4.22	. Resistencia Etanol-Agua	67
4.23	. Capacitancia Etanol-Agua	68
4.24	. Representación de la impedancia total de la celda NPAu (Etanol y Agua)	68
4.25	. Resistencia NPAu (Etanol y Agua)	69
4.26	. Capacitancia NPAu (Etanol y Agua)	70
4.27	. Representación de la impedancia total de la celda H2O/EthOH/NpAu	71
4.28	. Resistencia H2O/EthOH/NpAu	72
4.29	. Resistencia vs Capacitancia H2O/EthOH/NpAu	72
4.30	. Representación de la impedancia total de la celda H2O/NpAg	73
4.31	. Resistencia H2O/NpAg	74
4.32	. Resistencia vs Capacitancia H2O/NpAg	74
4.33	. Representación de la impedancia total de la celda H2O/EthOH/NpAu en función de	
	la variación de la constante de celda	75
4.34	. Resistencia H2O/EthOH/NpAu en función de la variación de la constante de celda .	76
4.35	. Capacitancia H2O/EthOH/NpAu en función de la variación de la constante de celda	77
4.36	. Representación de la impedancia total de la celda H2O en presencia de luz	78
4.37	. Resistencia vs Capacitancia H2O en presencia de luz	79
4.38	. Representación de la impedancia total de la celda Etanol en presencia de luz	80

4.39. Resistencia vs Capacitancia Etanol, en presencia de luz	81
4.40. Representación de la impedancia total de la cel da NPAu en presencia de luz $\ \ .\ .\ .$	82
4.41. Resistencia NPAu en presencia de luz	82
4.42. Resistencia vs Capacitancia NPAu en presencia de luz	84
4.43. Representación de la impedancia total de la celda H2O con el efecto de la temperatura	85
4.44. Resistencia H2O con el efecto de la temperatura	86
4.45. Resistencia vs Capacitancia H2O con el efecto de la temperatura	86

# Fundamentación Teórica

## 1.1. Situación energética en México

La visualización del problema energético en el mundo, necesita una respuesta de varios sectores: los civiles, los empresarios, políticos y del gobierno (Walsh, Beck, y Blomeier (2020). Gran parte del futuro en el caso de México depende de la predicción, la defensa y de cómo atacar el problema a esta situación. En cualquier país del mundo que intente vislumbrar que tan positivo puede ser su futuro, incluye la inversión en generación de energía en armonía con el cambio climático. El tratamiento de la situación energética debe tener una perspectiva a corto, mediano y largo plazo, donde se debe contribuir a la mejora continua, eficiente y protegida de los recursos energéticos y de tecnología propia, ya que representa obtener beneficios y seguridad para las sociedades.

Históricamente en México las empresas energéticas públicas han contribuido directamente a los ingresos federales y han representado el motor de crecimiento de todo el país durante muchos años. Otros factores que participan, incluyen el crecimiento económico o el precio del petróleo internacional con la producción de barriles (Valdivia, 2018, p.1). En el caso mexicano, las empresas públicas federales, Petróleos Mexicanos (Pemex) y la Comisión Federal de Electricidad (CFE), enfrentan el rápido agotamiento de reservas petroleras o la necesidad de fuentes de energia limpia (Ruiz, 2015), por lo que se requiere opciones a mediano y largo plazo con soluciones tecnologicas propias.

#### 1.1.1. Nuevas energías

La tendencia mundial de la producción de energías amigables con el ambiente, es una respuesta a la sociedad como consecuencia de los cambios del clima actualmente vividos, observados, monitorizados y por las condiciones de comunicación actuales, fácilmente divulgados. El cambio climático en combinación con el crecimiento poblacional representa un futuro incierto y preocupante para los recursos energéticos mundiales (Estrada, 2013, p.4).

Es necesario encontrar soluciones alternativas energéticas, ya que es un ámbito sumamente importante para la vida humana. Diversas propuestas están apareciendo, destacando el uso y conversión de energía solar como ocurre en la fotosíntesis. El sol proporciona en una hora a la tierra la energía necesaria para la población mundial durante un año, (Hammarström 2012). Una alternativa es la energía fotovoltaica donde la radiación solar que se convierte a energía eléctrica con celdas solares, ha tenido un impulso importante en muchos países del mundo. Por lo que las energías alternativas movidas a partir de la luz solar se presentan como una solución a insuficiencia energética futura de fuentes fosiles(Estrada 2014).

#### 1.1.2. Celdas solares

Desde su demostración por del físico Alexandre-Edmond Becquerel (Estrada 2013), se ha evolucionado en las tecnologías de fabricación, condiciones de uso y adaptación a las redes eléctricas de las ciudades con celdas solares. Las celdas solares como dispositivos capaces de convertir la radiación solar en energía eléctrica, emplean generalmente el silicio, con la tecnología de los semiconductores. Aunque también han evolucionado en las diferentes generaciones y de los tipos de celdas, usando materiales orgánicos e híbridos. Desgraciadamente la infraestructura de semiconductores para el desarrollo de estas tecnologías requiere un costo demasiado elevado, aunque la producción abundante ha bajado el precio en los últimos años. Han aparecido tambien sistemas alternativos, a partir de sistemas basados en la fotosintesis artificial, pero requiere de aumentar la eficiencia de conversión o la facilidad para su fabricación.

#### 1.1.2.1. Funcionamiento de una celda solar

Desde su creación las celdas solares principalmente de silicio, están compuestas de materiales semiconductores, uno de carga positiva (p) y otro de carga negativa (n). Cuando son expuestas a la luz permiten que un fotón de la luz solar "arranque" un electrón. El electrón libre deja un "hueco" que será llenado por otro electrón que a su vez fue arrancado de su propio átomo. La dinámica de este proceso, provoca la circulación de corriente eléctrica. Figura 2.12. Este proceso físico de generación de corrientes eléctricas a una escala diferente al igual que las celdas solares de semiconductores, pueden ser una alternativa.



Figura 1.1: Celda solar de semiconductor

La alternativa presentada en esta tesis usa un proceso de generacion de corriente con nanofluidos. Llamamos nanofluidos a mezclas de agua con alcoholes y nanopartículas metálicas rodeadas de dos electrodos. La circulación de corrientes es consecuencia del movimiento de cargas presentes en el nanofluido.

#### 1.1.2.2. El entendimiento de la interacción de la luz con el sistema de nanofluido.

La luz solar representada en energía y a su vez en una onda electromagnética o en forma de fotón, que se pueda transformar en energías alternativas para producir corrientes eléctricas. Este principio puede utilizar la ayuda de interacciones químicas, eléctricas, mecánicas o térmicas para el aumento de la conversión o de sus combinaciones. Las térmicas con procesos opto-mecánicos, electroquímicos e hidrodinámicos puedan ser controlados en estos sistemas. A continuación, una descripción de conceptos participantes en el proceso.

#### 1.2. Ondas electromagnéticas y su propagación

Las ondas electromagnéticas provenientes de la luz solar son aquellas ondas que no necesitan un medio material para propagarse. De la misma forma por su naturaleza, podría decirse que son la combinación de ondas en campos eléctricos y magnéticos producidas por cargas en movimiento. Su existencia fue predicha por Maxwell y como resultado de un análisis de las ecuaciones del campo electromagnético y del espectro electromagnético (Griffiths 1999).

#### 1.2.1. Espectro electromagnético

El espectro electromagnético solar, (National Aeronautics and Space Administration, 2019) contiene la descripción de la intensidad de radiación electromagnética en funcion de la longitud de onda. Es comun ubicar a la energía por bloques, por ejemplo: las ondas de radio, microondas, radiación infrarroja, luz visible, radiación ultravioleta, rayos X y hasta los rayos gamma (Griffiths, 1999). Las ondas electromagnéticas que depende de las propiedades del medio para ser atrapadas y almacenadas, necesita considerar la permeabilidad magnética y permitividad eléctrica del propio material para su predicción y análisis.

Ademas del espectro electromagnético como una distribución energética en forma de longitudes de onda  $\lambda$ , se puede mostrar tambien en función de la frecuencia  $\nu$  asociada. Para representarla se usa la ecuación de Max Planck, con la energía de fotón E, tal que:

$$E = h\nu \tag{1.1}$$

de donde:

$$c = \lambda \nu \tag{1.2}$$

El caso general del espectro se puede observar, que las ondas electromagnéticas de alta frecuencia tienen una longitud de onda corta y mucha energía mientras que las ondas de baja frecuencia tienen grandes longitudes de onda y poca energía.

#### 1.2.2. Luz y espectro solar

Los colores de la región del espectro visible que aparecen incluso en el espectro solar, el ojo humano es capaz de percibir y nos es algo familiar (Mignone y Barnes 2011) va de 380nm a 750nm.

El espectro característico, más del 90 % de la radiación emitida por el Sol está entre las longitudes de 150 a 2500 nm, incluida la radiación visible. La atmósfera juega un papel fundamental en estas características, como se muestra en la Figura 1.2, al interaccionar con ella. La atmosfera de la Tierra constituye un importante filtro que hace inobservable radiaciones de longitud de onda inferiores a

290 nm, por el fuerte efecto de absorción que tienen el ozono y el oxígeno. Mientras que produce las frecuencias vibracionales en el espctro infrarojo del agua y del  $CO_2$ .



Figura 1.2: Espectro solar, tomada de [1]

#### 1.3. Nanofluidos plasmónicos

Los nanofluidos son un tipo de fluidos producidos mediante ingeniería de materiales, en los que se dispersan particulas de tamaño nanométrico (menor de 100 nm) como nanofibras, nanopartículas o nanotubos (Giner-Casares y Liz-Marzán, 2014). Si nos preguntamos ¿qué cambia en el fluido cuando se le añaden los sólidos nanométricos? Los nanofluidos, en comparación con los fluidos clásicos, presentan mayor capacidad térmica y conductividad eléctrica. Esta propiedad, les otorga la capacidad de ser más eficientes en todos los procesos de transferencia de calor, controlando pérdidas y facilitando el fenómeno ocurrido como en los intercambiadores de calor, (Mallah, Mohd, Alawi, Salim y Mohamad, 2019). Las nanofluidos pueden mejorar la eficiencia en los procesos de transferencia de calor desde un 20% o 30%, (Mallah et al. 2019).

El conocimiento del comportamiento reológico de los nanofluidos resulta fundamental para decidir su idoneidad en aplicaciones de transferencia de calor por convección o conducción. También se ha observado, que los nanofluidos tienen propiedades acústicas especiales a medida que aumenta la concentración (Mallah et al., 2019, p. 13). Desde el punto de vista de la superficie de los materiales, la propagación y desplazamiento mecánico de una gota de nanofluidos se ve reforzada por la estructura de ordenación en el fluido, aunque se puede visualizar este efecto en la superficie que las soporta. Es decir, una estructura sólida con las nanopartículas ensambladas cerca de la línea de contacto reaccionan dependientes de la difusión. Esto da lugar a una presión de separación estructural dependiente del tiempo. En las proximidades de la línea de contacto (Yue et al., 2016), no se observa esto para gotas pequeñas con un diámetro de escala nanométrica, porque la escala de tiempo de humectación es mucho menor que la escala de tiempo de difusión.

#### 1.3.1. Nanopartículas plasmónicas

En nuestro caso, las nanopartículas plasmónicas son partículas metálicas de dimensiones nanométricas, cuya densidad electrónica puede acoplarse con la radiación electromagnética (luz) de cierta longitud de onda, debido a la naturaleza de la interfaz metal-dieléctrico entre el medio y las partículas (Yue et al., 2016). La interacción de la luz con las partículas metálicas se debe a un fenómeno llamado resonancia de plasmón de superficie localizado, es decir, la extensión del campo electromagnético evanescente que resulta mayor en ciertos puntos sobre la superficie de la partícula que genera resonancia de electrones, ver Figura 1.3. Esto se explica mediante este fenómeno los electrones libres de cada partícula metálica que rodean a la nanopartícula y donde se producen una nube electrónica localizada en su entorno, plasma de electrones. Cuando la radiación electromagnética incide sobre las nanopartículas, la fuerza del campo eléctrico redistribuye los electrones en dicha nanopartícula, presentando una nube con carga positiva de un lado y una carga negativa del otro, redistribuyendo el campo ahora a la forma localizada (Domínguez-Juárez, 2012, p.38). Por lo tanto, siguiendo las leyes electromagnéticas, un cambio en el tiempo del campo eléctrico, causa oscilaciones sobre la nube electrónica de la nanopartícula, llamada a esta condición de resonancia plasmónica.



Figura 1.3: Plasmón

#### 1.4. Propiedades de los nanofluidos plasmónicos

#### 1.4.1. Propiedades fototérmicas

Si los plasmones son oscilaciones coherentes y colectivas de electrones libres debido a las frecuencias de la luz incidente y a consecuencia de la formación de un dipolo en el material a nivel nanométrico. Entonces las oscilaciones colectivas de dichas nanopartículas son representadas en forma de otras frecuencias del espectro. Estas frecuencias representan la transferencia de la energía y son consecuencia de todos los efectos provocados por dicha luz incidente. El control de dicha transferencia hacia nuevas frecuencias se ha demostrado con las frecuencias generadas en forma de los ciclos térmicos inducidos por la luz. A partir de estos ciclos térmicos producidos y en consecuencia del desplazamiento de las nanopartículas, se ha demostrado también que es posible extraer corrientes a partir de la movilidad de electrones circulantes en los nanofluidos.

Esta resonancia plasmónica se transforma a energía en forma de calor y movimiento mecánico de las nanopartículas, dominadas por fuerzas electroquímicas de los solventes que las rodean. La transformación la energía en solar también es posible si las ondas electromagnéticas oscilan con el dipolo, en la resonancia plasmónica en un rango amplio. Ya que el rango solar obliga a los electrones a oscilar en la misma frecuencia que la luz entrando en un estado de resonancia, produciendo la absorción inmediata de la luz, representando a la transformación la energía en solar en electrones oscilantes, pero que para requiere la acumulación de estos procesos, para tener una respuesta lenta, como es el caso de los térmicos que aparecen con el tiempo. El acoplamiento ocurre mas facilmente y eficientemente cuando la frecuencia de la luz es igual a la frecuencia del plasma y por lo tanto se denomina frecuencia resonante de luz acoplada. Las secciones trasversales de dispersión y absorbancia describen la intensidad de una frecuencia dada para ser dispersada o absorbida." (Domínguez-Juárez, 2012, p.39).

Este proceso de absorción de luz en general se puede simplificar debido a que los fenómenos fototérmicos forman una clase muy general de fenómenos físicos en los cuales la energía luminosa modulada o pulsada, al ser absorbida por una sustancia, es transformada en calor, vía procesos de des-excitación no radiativos, que se propagan en forma de ondas térmicas. Las técnicas fototérmicas consisten en la generación y detección de las ondas térmicas en la sustancia en estudio. Mediante el análisis de las propiedades de esta onda térmica y del efecto de su propagación en las propiedades del medio y de su entorno, es posible determinar aspectos relevantes de todo el sistema (Dominguez-Juárez, 2012, p.29)

Existen muchos procesos de fabricación o métodos de síntesis para la preparación de tales nanopartículas, como la síntesis coloidal y métodos de litografía entre otros (Yue et al. (2016) (Breitenborn, et al, 2019). Estos métodos de síntesis dependen del tamaño y la geometría deseados. Es importante hacer notar que las nanopartículas han sido aprovechadas para la identificación de biomoléculas y sus interacciones con otras macromoléculas, (Khlebtsov et al. 2019). Esta identificación de biomoléculas y macromoléculas es posible debido al seguimiento de las fluctuaciones de la señal plasmónica emitida por nanopartículas metálicas tras ser funcionalizadas con moléculas orgánicas e interacciones.

#### 1.4.2. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas incluyen tanto la naturaleza de estos efectos ópticos generados como su dependencia respecto a la longitud de onda incidente, además de las propiedades de la nanopartícula como lo es su tamaño, el material y el entorno, en adición a las condiciones experimentales (Khlebtsov y Dykman, 2010). Desde el punto de vista teórico, los fenómenos de interacción entre luz y nanopartículas son argumentados con base en la resonancia plasmónica superficial localizada (Yue et al.,2016). Esta localización es generalmente abordada con la teoría de Mie, que permite obtener las frecuencias e intensidad de resonancia. Los fenómenos ópticos relacionados a la respuesta óptica de nanopartículas plasmónicas, más relevantes son los espectros de absorción, dispersión y extinción. Es importante mencionar que los plasmones como un conjunto de cargas eléctricas y de ondas resonantes, pueden exhibir comportamientos de armónicos al ser perturbados por un campo electromagnético, (Khlebtsov y Dykman, 2010). Si el concepto de plasmón se refiere a un plasma compuesto de electrones en los metales, algunos electrones pueden moverse libremente y pueden ser extraídos en forma de corrientes. El entendimiento del calor, las propiedades físicas y químicas de los solventes y de los materiales plasmónicos ayudan a esta finalidad de extracción máxima de electrones (Dominguez-Juárez, 2012).

#### 1.5. Conversión fototérmica de las nanopartículas plasmónicas

#### 1.5.1. 1.5.1 Uso de las nanopartículas plasmónicas para alta eficiencia de conversión fototérmica

La mayoría de las personas al exponer su cuerpo a la luz solar, provoca la sensación de calentamiento y en algunos casos extremos a quemaduras con consecuencias desafortunadas, por ejemplo, enfermedades de la piel. Esta energía en forma de calor si es direccionada correctamente, puede ser aprovechada. Una meta experimental de ser posible seria redireccionar dicha energía en algo aprovechable. Una de las ramas fundamentales para la utilización del recurso solar es la conversión a energía térmica, la cual se encarga de hacer uso del recurso solar para obtener energía calorífica (Mallah, et al. 2019). Esta puede ser aprovechada en calentamiento de fluidos de trabajo para diversos fines, como lo son la calefacción y la refrigeración, destilación de agua, entre otros. Los sistemas de conversión fototérmica buscan captar la energía solar para tener dicha energía a disponibilidad termodinámica (Breitenborn et al. 2019). Esta disponibilidad depende de la temperatura de operación del sistema y su transformación en calor útil. En algunos sistemas, la temperatura puede aumentar al incrementar la densidad de la energía solar a través de concentradores solares (Mallah, et al. (2019). Un concentrador solar es un tipo de colector solar capaz de concentrar la energía solar en un área reducida, aumentando la intensidad energética (Mallah et al. 2019). El concentrador utiliza un mecanismo de espejos para calentar líquidos, en estos dispositivos se obtiene alta densidad de energía (radiación concentrada) sobre un absorbedor, lo suficiente para lograr temperaturas hasta entre 200 °C y 300 °C. El aprovechamiento de las propiedades únicas que presentan las nanopartículas metálicas con las resonancias plasmónicas han sido aprovechadas para los concentradores solares.

## 1.6. Descripción del problema

Es de interés estudiar los ciclos térmicos inducidos por luz en nanofluidos de absorción plasmónica para avanzar en la comprensión del fenómeno y para las posibles aplicaciones del atrapamiento de luz y de su acoplamiento en reacciones térmicas, opto-mecánicas, electroquímicas e hidrodinámicas. La nanotecnología, actualmente tiene dos temáticas con un impulso importante: la plasmónica y las estructuras periódicas, donde la primera es fundamental en el estudio de los ciclos térmicos, (Dominguez-Juarez, 2012).

Una participación del problema de energía mexicano, que sea amigable con el ambiente y que permita una independencia energética es una tarea que nos interesa. Dichas propuestas alternativas pueden ir planteando o promoviendo soluciones a necesidades futuras. La búsqueda de alternativas energéticas es sin duda, la manera de que en la actualidad se pueda participar y realizar trabajo en el tema hasta ahora descuidado. Una investigación alternativa cuyo objetivo permita visualizar principios básicos de conversión fototérmica de forma clara, así como las propiedades ópticas de los nanofluidos plasmónicos, permitirá entender como conseguir una extracción de energía eléctrica comparado a lo que se ha mostrado hasta ahora.

La observación de generación de microcorrientes a partir de celdas con nanofluidos plasmónicos nos da oportunidad para la búsqueda de nuevas configuraciones de dichas celdas, de mezclas de solventes que rodean a la nanopartícula metálica y de la fabricación de electrodos. Con los antecedentes ya demostrados, se pretende usar nuevas combinaciones de solventes que rodean a la nanopartícula en el nanofluido y de configuraciones de electrodos. Para este objetivo se pretende llevar a cabo un análisis de referencia con su respectiva respuesta eléctrica y si es posible relacionala con los ciclos térmicos inducidos por luz en nanofluidos plasmónicos.

## 1.7. Justificación

El aprovechamiento de la energía solar, tanto para la generación de corrientes eléctricas como el calentamiento de los nanofluidos tiene que ser analizada y estudiada con mayor detenimiento para su explotación.

El problema energético que sufre México requiere alternativas y es algo que se planteó en 2015, de acuerdo con la Secretaría de Energía (Ruiz, V. 2015)). Es decir, la inversión en proyectos diferentes alternativos (Walsh, Beck, y Blomeier (2020)). Por ejemplo, los combustibles para vehículos (Walsh 2020), requiere diferentes opciones de tecnologías alternativas o inversiones del estado en propuestas posibles. Una tecnología en desarrollo, basada en nanofluidos, que ayude a establecer los principios básicos para el aprovechamiento de la energía solar de forma alternativa y de intentar entender los procesos físicos y químicos que participan en la conversión energética, se presentan en esta tesis.

#### 1.8. Hipotésis

El análisis de impedancias complejas en nanofluídos plasmónicos puede evidenciar condiciones de referencia de la respuesta electrica, es decir, donde se pueda incluir distintos solventes o mezclas de solventes con nanoparticulas metalicas y configuraciones de electrodos para obtener aumentos o comprensión de dicha respuesta eléctrica.

#### 1.9. Objetivos

Estudiar la respuesta eléctrica mediante la espectroscopía de impedancia electroquímica y los efectos de la luz en nanofluídos.

#### 1.9.1. Objetivos específicos

Los objetivos específicos de este proyecto son los siguientes:

- Diseñar celdas para nanofluidos con base en las propiedades intrínsecas de las nanopartículas metálicas.
- Generar medidas para observar los límites de la respuesta eléctrica con espectroscopía de impedancia electroquímica.
- Observar los cambios en el incremento de conversión fototérmica mediante experimentos utilizando combinaciones de nanofluidos y soluciones de estandar de conductividad.

# Generalidades

Como bien se menciona en el objetivo, se necesita realizar el análisis mediante espectroscopía electroquímica de impedancias para poder observar la respuesta eléctrica las nanopartículas. Para esto mismo se requiere implementar un montaje experimental el cual permita observar los cambios en la respuesta eléctrica en la celda que contiene nanopartículas metalicas y un solvente o una mezcla de estos.

Este montaje va a constar de varios elementos, inicialmente tendremos el amplificador Lock-In y una computadora para la adquisición de datos, nuestra celda en la cual tendremos los electrodos y la mezcla de solventes con nanopartículas metalicas, además de la resistencia de acoplamiento que usaremos para medir.





En esta tesis se realizó un análisis de sistema bajo distintas condiciones iniciales, los valores minimos medibles de dicho sistema, la posición y características de los electrodos, así como las condiciones del laser, por lo que se estudiarán según se describa en la metodología, así como las mezclas y concentraciones de los solventes.

## 2.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés "Electrochemical Impedance Spectroscopy"), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (AC) aplicada a un electrodo que se quiere caracterizar para determinar su respuesta.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial a un electrodo y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias. No obstante, en determinadas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial, corriente y tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina "espectro de impedancias".

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser simulados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitores (C), inductores (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados "circuitos equivalentes".

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna, la amplitud de la señal de potencial y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el "espectro de impedancia". El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario.

## 2.2. Teoría de conductividad

En la práctica, la conductividad eléctrica se ha medido durante más de 100 años y, todavía hoy, sigue siendo un parámetro analítico importante y muy usado. Ahora bien, la conductividad eléctrica es la capacidad de un material de conducir la corriente eléctrica.

El transporte de la electricidad por la materia siempre requiere la presencia de partículas cargadas. Los conductores pueden clasificarse en dos grupos principales según la naturaleza de la partícula cargada. Los conductores del primer grupo están formados por un entramado de átomos con una cubierta exterior de electrones. Los electrones en esta "nube de electrones" pueden disociarse libremente de su átomo y transportar la electricidad por el entramado y, por lo tanto, a través del material. El metal, el grafito y otros compuestos químicos pertenecen a este grupo. Los conductores del segundo grupo se conocen como conductores iónicos. A diferencia de los conductores del primer grupo, el flujo de corriente no está provocado por el libre movimiento de los electrones sino por los iones. Por ello, la transferencia de carga en los electrolitos siempre está vinculada con el transporte de la materia. Los conductores del segundo grupo están formados por iones móviles y cargados eléctricamente, y que se conocen como electrolitos. La ionización se produce mediante la disolución en un disolvente polar (como el agua) o a través de la fusión.

#### 2.2.1. Definición de conductividad

A partir de nuestra ley de Ohm:

$$V = IR \tag{2.1}$$

Donde:

- R = Resistencia
- V = Voltaje
- I = Corriente

R es constante para obtener el flujo de corriente medido al aplicar voltaje, donde:

$$R = \frac{V}{I} \tag{2.2}$$

Si la conductancia es lo opuesto a la resistencia:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{V} \tag{2.3}$$

Cabe destacar que la unidad de la conductancia son los siemens (S).

Usamos la celda de medición para medir la resistencia o al mismo tiempo la conductancia de una muestra. La celda de medición consta de minimo dos polos con carga opuesta.

La geometría utilizada influye en la medición, por lo que existe la constante de celda (K). La distancia de separación de los electrodos y el área de los mismos se relaciona:

$$K = \frac{l}{A} \tag{2.4}$$

Donde:

- $K = Constante de celda (cm^{-1})$
- l = Distancia de separación entre los electrodos (cm)
- A = Area de la sección transversal efectiva del electrolito entre los electrodos (cm<sup>2</sup>)

La conductancia puede transformarse en la conductividad estandarizada  $\kappa$ , que es independiente de la configuración de la celda de medición. Para ello, se multiplica la conductancia por la constante de celda, siendo así:

$$\kappa = G\left(\frac{l}{A}\right) = GK \tag{2.5}$$

la conductividad estandarizada  $\kappa$  tiene unidades (S/cm)

Los disolventes puros no son conductores y, por lo tanto, disponen de una conductividad cercana al valor cero. Solo los sólidos disueltos con enlaces iónicos o muy polares permiten que la solución pueda conducir la electricidad. El agua totalmente pura contiene algunos iones y, por lo tanto, es conductora de la electricidad.

#### 2.2.2. Principio de medición

Con lo anterior, en teoría, una celda de medición para la conductividad, consta del par de electrodos, se puede aplicar un voltaje constante, en el sistema el medidor cuantifica la corriente de flujo y por lo tanto calcula la conductividad.



Figura 2.2: Configuración de una celda de medición con electrodos en configuración vertical. Adaptada de [2]

Aplicando corriente continua (CC) o en directa (DC) a los electrodos, los iones positivos se desplazan al electrodo con carga negativa, el cátodo. De la misma forma, los iones negativos se mueven al ánodo. Una acumulación de iones cerca de la superficie del electrodo ocurre y tambien reacciones químicas que afectan el flujo de corriente.

Reacciones como la electrolisis afecta a la composición de la solución y, afecta también a la conductividad a medir. Se puede evitar esto con la corriente alterna (AC) en la medición de la

conductividad, donde los iones no se desplazan en una dirección si no que oscilan con el ritmo de la frecuencia aplicada.



Figura 2.3: Desplazamiento de iones DC vs AC. Adaptada de [2]

Usar AC no elimina por completo la acumulación de iones principalmente en la superficie de los electrodos y con la corriente eléctrica se observa el efecto llamado polarización, con la formación de una doble capa en esta superficie que afecta a la movilidad de los iones y provoca una resistencia pequeña a considerar.

Evitar los efectos de la polarización en cualquier medición limitan la linealidadpor lo que pueden reducirse si:

- Sintonizar la frecuencia de medición: Cuanto mayor sea la frecuencia de medición, se tiene menos tiempo de que los iones se acumulen en el electrodo para formar la doble capa. Más frecuencia es menos efectos de la polarización.
- Optimización de superficie en el electrodo: área mayor, densidad de la corriente cae y se reduce la polarización

A frecuencias bajas tambien la medición se ve afectada por el impacto de la capacitancia. Dos electrodos con un medio no conductivo se comporta como un capacitor de placas paralelas al acomulularse la electrostática. Al aplicar AC a frecuencias bajas, por un tiempo no puede fluir la electricidad o es muy lenta. produciendo una resistencia capacitiva intrinseca alta tendiendo la conductancia a cero. Al aumentar la frecuencia en los electrodos, la conductancia aumenta proporcionalmente ya que dicha resistencia capacitiva se reduce. Los limites de esta resistencia capacitiva, el rango de frecuencias y los limites del equipo son parametros a considerar en la medición.

De la misma manera que la polarización, los efectos de la capacitancia se puede reducir al:

- Ajustar la frecuencia de medición: Encontrar el limite menor de la frecuencia de medición, para el impacto de la capacitancia.
- Encontrar celda de conductividad con capacitancia baja: Diseñar con el area (A) y la distancia

   de los electrodos. Reducir area significa menor la capacitancia. Pero también la medida
   de conductividad pequeñas esta limitada, por que se requiereen este caso celdas con una
   constante de celda baja. Y por ultimo, la capacitancia del cable para la medición.



Figura 2.4: Impacto de la polarización y capacitancia en la conductividad. Adaptada de [?]

En conclusión, para nuestras medidas la frecuencia de medición óptima depende del rango de medición. En el caso de los solventes usados, como el agua y los alcoholes organicos, la frecuencia debe adaptarse a la conductividad de la muestra. En general, para poder observar los limites, se aplican frecuencias bajas a conductividades bajas, en las que los efectos de la polarización son insignificantes. Mientras que as frecuencias altas se aplican a conductividades altas lo que permite la disminución de los efectos de la polarización y una medida más cercana a la realidadad y repetibilidad en los solventes organicos.

#### 2.2.3. Importancia de la constante de celda

Siguiendo con lo anerior, algo que debe tomarse en cuenta para seleccionar la celda de medición adecuada, desde el punto de vista geometrico es la constante de celda. Entendiendo que la constante de celda apropiada se correlaciona con la conductividad de la muestra. Cuanto más baja sea la conductividad esperada de la muestra, menor debe ser la constante de celda. Tal como se muestra en la figura 2.5.

Para nuestro caso con celdas basadas en cubetas de vidrio con geometrias de un centimetro cuadrado en ancho y largo, por cuatro y medio centimetros de altura. Nuestros electrodos que representarian a nuestro sensor, tienen que considerar eso para la constante de celda adecuada. Por lo tanto, sensores especiales con una constante de celda muy baja tendria una medición de gran precisión de conductividad en vasos de muestra pequeños, es decir en espacios muy reducidos.

#### 2.2.4. Efectos de la temperatura

Por otro lado, las mediciones de conductividad dependen de la temperatura. Aumento de la temperatura de una muestra, reduce la viscosidad de esta y produce un aumento de la movilidad



Figura 2.5: Conductividad y constante de celda recomendada. Adaptada de [2]

de los iones, aumentando también la conductividad medida.

Si la temperatura aumenta la conductividad observada de la muestra, y si la concentración de iones permanece constante, observar los efectos debido a la temperatura es tambien un efecto a considerar. Es comun describir la conductividad a una temperatura dada. Por ejemplo, la conductividad de 0,01 molar de cloruro potásico a 20 °C es de 1278  $\mu$ S/cm, pero a 25 °C es de 1413  $\mu$ S/cm. Esto significa como analísis observar mediciones llevadas a cabo en la misma muestra, si existe un cambio en la temperaturas. Por este motivo, las mediciones requieren una temperatura de referencia.

Se requiere un sistema de control para ajustar la temperatura de todas las muestras. Por lo que si no se tiene, se puede recurrir a algorítmos de corrección para la temperatura para obtener la temperatura de referencia deseada.

#### 2.2.5. Electrodos y su funcionamiento

Un electrodo es un extremo de un conductor eléctrico que recibe una corriente eléctrica de un medio o que se la transfiere al mismo. Los electrodos entablan contacto con electrolitos, semiconductores, gases y otros elementos que no son metálicos.

Los electrodos se encuentran en celdas electroquímicas. Pueden ser ánodos (electrodos positivos, donde tiene lugar una reacción de oxidación y se produce una pérdida de electrones) o cátodos (electrodos negativos, registran una reacción de reducción y se genera una ganancia de electrones). Según el voltaje aplicado a la celda, un electrodo actúa como cátodo o como ánodo.

Algo que cabe mencionar es que los sólidos sin disolver o precipitándose lentamente en la muestra pueden generar un revestimiento en los electrodos de la celda de medición. Esta capa puede producir una mala respuesta de los electrodos y que sus lecturas erróneas. Un ejemplo conocido es el bioensuciamiento de la celda, lo cual puede evitarse con una limpieza correcta.

La parte activa de la medición de conductividad del electrolito dentro y alrededor de la celda se describe en las líneas de campo eléctrico(lineas verdes de la siguiente figura). Cualquier interferencia con estas líneas de campo afecta a la medición de la conductividad. La principal fuente de interferencia es la pared o la parte inferior del vaso de la muestra, en el caso de que el sensor sean los propios electrodos que se encuentran demasiado cerca de las mismas.



Figura 2.6: Lineas de campo eléctrico idealizado (en verde) en la posible celda de medición con electrodos en vertical . Adaptada de [2]

## 2.3. Amplificador Lock-In

El amplificador Lock-In es una de las herramientas más empleadas en los laboratorios de investigación en Física; tiene aplicaciones en el estudio de propiedades de materiales, evaluación de sistemas acústicos, instrumentación en astronomía, propagación de ondas electromagnéticas, etc.

Este instrumento a igual que la mayoría de instrumentos indicadores de AC (corriente alterna), nos entrega una salida en DC (corriente directa) proporcional a la señal bajo investigación.

Es un instrumento de medición de señales de corriente alterna de frecuencia fija, la amplitud de las señales que puede medir el instrumento puede ser inclusive de unos cientos de nano volts y para realizar esta medición se requiere de una señal de referencia de corriente alterna cuya frecuencia es igual a la señal a medir. El principio de operación del instrumento permite realizar la medición de la señal de interés aun cuando esta se encuentra alterada por la presencia de otras señales no deseadas.

El principio de operación del amplificador Lock-In se basa en la técnica de detección sensible a la fase (PSD, Phase Sensitive Detection), esta técnica puede hacer una medición a partir de un



Figura 2.7: Amplificador Lock-In

desfasamiento entre señales, la señal de interés a medir y la señal de referencia. Las señales cuya frecuencia es diferente de la señal de referencia son filtradas y no afectan la medición.

#### 2.3.1. Principio de funcionamiento Amplificador Lock-In

El equipo requiere de una señal de referencia para realizar las mediciones, esto es porque esa señal es una señal de excitación de la prueba a realizar y mediante el amplificador Lock-In se mide la respuesta de la prueba.

Considerando una señal de referencia sinusoidal y una señal de respuesta de la misma naturaleza sinusoidal pero desfasada respecto a la otra, estas señales toman la forma de:

$$V_{\rm señal} = V_m \sin(\omega_m t + \phi_m) \tag{2.6}$$

$$V_{\rm ref} = V_r \sin(\omega_r t + \phi_r) \tag{2.7}$$

Tal que:

- $V_m$  Amplitud de la señal del experimento.
- $\omega_m$  Frecuencia angular de la señal del experimento
- $\phi_m$  Fase de la señal del experimento
- $V_r$  Amplitud de la señal de referencia.
- $\omega_r$  Frecuencia angular de la señal de referencia
- $\phi_r$  Fase de la señal de referencia

La técnica de detección sensible a la fase consiste en multiplicar la señal a detectar y la señal de referencia y después obtener el voltaje promedio mediante un filtro pasa bajas. Al multiplicar las señales 2.6 y 2.7 se obtiene por identidades trigonométricas:

$$V_{\text{señal}}V_{\text{ref}} = \frac{V_m V_r \cos(\phi_m - \phi_r)}{2} - \frac{V_m V_r \cos(2\omega_m t + (\phi_m + \phi_r))}{2}$$
(2.8)

De 2.8 se observa una componente de corriente alterna dada por la suma de frecuencias  $\omega_m + \omega_r$ y una componente de corriente directa resultado de la diferencia de fases  $\phi_m - \phi_r$ , suponiendo que la fase de las señales es constante debido a que las señales tienen la misma frecuencia.

Es necesario usar un filtro pasa bajas, para eliminar la componennte de corriente alterna, tal que:

$$V_{\rm PB} \simeq \frac{1}{T} \int_0^T V_{\rm señal}(t) V_r(t) dt$$
(2.9)

$$V_{\rm PB} \simeq \frac{V_m V_r \cos(\phi)}{2} \tag{2.10}$$

Como se observa  $\phi = \phi_m - \phi_s$  es la fase entre la señal de referencia y la señal a medir. El valor de  $V_{\rm PB}$  tiene un máximo cuando las señales están en fase, es decir, cuando  $\phi = 0$ , en ese punto se puede calcular la amplitud de la señal a medir mediante un despeje ya que se conoce la amplitud de la señal de referencia  $V_r$  y se puede medir el voltaje promedio resultante  $V_{\rm PB}$ 

#### 2.3.2. Medición

El amplificador Lock-In emplea señales de referencia sinusoidales puras, es decir, que tienen solo la componente fundamental. Este mismo multiplica las señales de referencia con todas las componentes de la señal de entrada.

La salida del filtro pasa bajas es una componente de corriente directa que es proporcional a la componente cuya frecuencia es igual a la frecuencia de la señal de referencia. Dado que se utilizan señales de referencia puras, el amplificador Lock-In mide la componente fundamental de la señal de entrada que tenga la frecuencia de la señal de referencia. De esta componente el instrumento otorga la amplitud y la fase respecto a la señal de referencia.

La amplitud que mide el amplificador Lock-In es el voltaje pico de la componente fundamental de la señal de entrada y por lo tanto la fase representa el desfasamiento de la señal de respuesta del experimento respecto a la señal de referencia en grados.

Se debe dejar en claro que el amplificador no recupera una forma de onda a medir, el instrumento solo entrega estos valores de amplitud y fase.

En este caso particular, los puertos del Lock-In usados son A/I para la medición de la señal, este posee dos puntas, la tierra de medición (color negro) y la medición (color rojo). Por otro lado se utiliza también el puerto "SINE OUT", con dos puntas de igual manera, la tierra de la señal de que aplicaremos a nuestro sistema (color negro) y la entrada de la señal (color rojo).

Es muy importante y algo de destacar, siempre se tiene que verificar el estado de las puntas usadas en el lock-in dado que estás tienen una estructura muy frágil lo cual puede ocasionar que se rompan o errores en las mediciones. Así como verficar que queden totalmente sujetas a la resistencia, en la cual mediremos en un extremo y en el otro tendremos la tierra en común, así como la entrada de señal la cual va conectada a uno de los electrodos seleccionados para el experimento.



Figura 2.8: Diagrama del arreglo experimental del amplificador Lock-In



Figura 2.9: Puntas de medición del amplificador Lock-In

#### 2.3.3. Programación y conexión con el ordenador

Para realizar el barrido en frecuencias de 10 Hz a 100KHz, es necesario realizar una conexión entre el interprete, en este caso MatLab, el cual nos permitirá realizar la adquisición de datos. Lo anterior se realiza mediante el codigo presentado a continuación.

```
1
2 clc
3 linew = visa('ni', 'GPIB0::8::0::INSTR');
4 pause(5)
5 fopen(linew)
6 ¼¼
7 tic
8 p=200;
9 data = zeros(p,2);
10 fprintf(linew,strcat("FREQ 10"));
11 pause(2)
12 freq = logspace(1,5,p);
13 for i=1:1:p;
14 fprintf(linew,strcat("FREQ ", num2str(freq(i))));
```
```
pause(0.5)
15
     fprintf(linew,"SNAP? 3,4");
16
     data(i,1:2) = str2num(fscanf(linew));
17
18
19
20 end
21
22 dataSalida = [freq.', data(:,1),data(:,2)];
23 writematrix(dataSalida,"Nombre del archivo.txt")
24 toc
25
26 fclose(linew)
27 delete(linew)
28 clear linew
```



# 2.4. Celda de medición

Una vez definido todo lo anterior, se describe a lo que para este fin se llamará la "celda de medición". Es decir, un arreglo experimental el cuál consta de una cubeta de cuarzo de 1cm x 1 cm con una altura de 4.5cm, en la cual tendremos los dos electrodos, los cuales estaran acomodados según la configuración deseada.

Se tienen varias configuraciones de los electrodos, en posición vertical u horizontal y sumergidos en el fluído seleccionado, una resistencia de acoplamiento y el amplificador Lock-In para realizar el barrido en frecuencias. El haz de luz puede ser incidido en la celda proveniente del laser.



Figura 2.10: Configuración de electrodos en posición vertical

Tal como muestra la figura 2.10, el diagrama de nuestro set-up tiene los electrodos en posición vertical, tal que el haz de luz debe estar de igual manera en posición vertical para que este mismo pase através de del espacio de separación que tienen las placas de los electrodos una de otra. Esto se hará en contraste con la configurción en horizontal, dado que intuimos que el hecho de la posición del haz incrementa la interacción con el fluído.



Figura 2.11: Configuración de electrodos en posición horizontal

En contraste como muestra la figura 2.11, el diagrama de nuestro set-up para este caso tiene los electrodos en posición horizontal, por lo tanto el haz de luz debe estar de igual manera en posición horizontal para que como en el caso anterior, este mismo pase através de del espacio de separación que tienen las placas de los electrodos una de otra.

# 2.5. Formato de impedancia

La impedancia de un circuito o de un componente representa la cantidad de ohm con la cual se opone a la circulación de corriente. Es la suma vectorial de la resistencia más la reactancia.

La impedancia es un número complejo. La parte real es la resistencia del circuito y la parte imaginaria la reactancia, tal que:

$$Z = R + jX \tag{2.11}$$

Recordando que vez de usar la i para la parte imaginaria se emplea la j para no confundirla con el símbolo de la corriente.

Por definición sabemos que las reactancias capacitiva e inductiva son:

$$X_C = -j\frac{1}{\omega C} \qquad \text{y} \qquad X_L = j\omega L \tag{2.12}$$

Dado que las dos reactancias están en el eje imaginario del plano complejo, podemos hacer una suma directa:

$$X = X_L - X_C = j(\omega L - \frac{1}{\omega C})$$
(2.13)

Por lo tanto, si un circuito tiene resistencias y reactancias, la ley de Ohm se generaliza incluyendo la impedancia compleja.

$$v = iZ \tag{2.14}$$

Vamos a hacer enfásis en que la impedancia puede ser expresada como la relación compleja entre las contribuciones del potencial y la corriente

$$Z = \frac{\vec{U}}{\vec{I}} \tag{2.15}$$

Considerando dos arreglos, uno en serie y otro en paralelo se puede hacer la descripción de la impedancia respectiva de cada uno.



Figura 2.12: a)Circuito en serie b)Circuito en paralelo

La impedancia para un arreglo en serie de elementos pasivos es aditiva, es decir:

$$Z = Z_1 + Z_2 \tag{2.16}$$

El inverso de la impedancia o admitancia es aditiva para elementos en paralelo, tal que:

$$Z = \left[\frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2}\right]^{-1}$$
(2.17)

Para el caso partícular de un resistor  $R_e$  y un capacitor C en serie, la impedancia está dada por:

$$Z = R_e - j \frac{1}{\omega C} \tag{2.18}$$

La parte real de la impedancia es independiente de la frecuencia y la parte imaginaria tiende a  $-\infty$  cuando la frecuencia tiende hacia cero de acuerdo a  $1/\omega$ , por lo tanto:

$$-\omega Z_j = \frac{1}{C} \tag{2.19}$$

para todas las frecuencias  $\omega$ .

La comprensión del sistema que involucra a la resistencia y el capacitor en serie proporciona un ejemplo de una clase de sistemas para los cuales a una frecuencia de 0 Hz o en el límite DC, la corriente no puede fluir. Algunos de estos sistemas se consideran que tienen un efecto de bloqueo o idealmente un electrodo polarizable.

Ahora si consideramos un resistor  $R_e$  en serie con la combinación en paralela de R y un capacitor C, la impedancia está dada por:

$$Z = R_e + \frac{R}{1 + j\omega RC} \tag{2.20}$$

$$Z = R_e + \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{wCR^2}{1 + (\omega RC)^2}$$
(2.21)

La parte real de la impedancia tiende hacía  $R_e + R$  cuando la frecuencia tiende hacía cero. La parte imaginaria de la impedancia tienda hacía cero cuando la frecuencia tienda hacía cero, tal que:

$$-\lim_{\omega \to 0} \frac{Z_j}{\omega} = CR^2 \tag{2.22}$$

Una frecuencia ángular característica  $\omega_{RC} = 1/(RC)$  puede ser identificada porque la parte imaginaria de la impedancia tiene un valor máximo:

$$-Z_j(\omega_{RC}) = \frac{R}{2} \tag{2.23}$$

La parte real de la impedancia tiende hacía  $R_e$ , cuando la frecuencia tiende a  $\infty$  y la parte imaginaria tiende a cero tal que:

$$-\lim_{\omega \to \infty} \omega Z_j = \frac{1}{C} \tag{2.24}$$

Por lo tanto, el límite en alta frecuencia de la parte imaginaria de la impedancia está dado por la ecuación (2.24), el cual es el mismo dado por el arreglo en serie según la ecuación (2.19) para todas las frecuencias.

El sistema descrito con el arreglo en paralelo podemos considerarlo como un ejemplo de la clase de sistemas para los cuales a la frecuencia de cero o el límite en DC, la resistencia al paso de la corriente es finito, por lo tanto esta misma puede pasar. El resistor R y el capacitor C de los cuales hemos estado hablando, pueden tomar distintas interpretaciones para diferentes sistemas electroquímicos; la resistencia por ejemplo puede estar asociada con la resistencia a la transferencia de carga de una reacción electroquímica, con la resistencia de un óxido o una capa porosa. El capacitor C es asociado al efecto de doble capa para un electrodo en en un electrolito, una capacitancia superficial de una película, o con región de carga de un semiconductor. El resistor  $R_e$  puede ser asociado con la resistencia ohmica del electrolico o con la resistencia independiente de la frecuencia de un sólido.

# 2.6. Representación del plano de impedancia compleja

Los métodos gráficos proporcionan una primera aproximación hacia la interpretación y evaluación de los datos de impedancia. Se aborda las tecnica gráfica de una forma la cual permita llegar al objetivo de obtener una interpretación cualitativa del fenónemno estudiado, en este caso mediante las impedancias.

Usualmente los datos de impedancia son representados en el plano de impedancia compleja o formato de Nyquist tal y como nostramos en la figura 2.13.



Figura 2.13: Plano de impedancia o representación de Nyquist de los datos de impedancia para  $R_e = 10\Omega$ ,  $R = 100\Omega$  y  $C = 20\mu F$ 

Los datos son presentados como una zona de puntos, donde cada punto corresponde a una diferente medición de frecuencia. La mayor desventaja de la representación de impedancia compleja, es que la dependencia de la frecuencia es opacada; esto puede ser mitigado con etiquetar agunas frencuencias características.

Por lo tanto, las frecuencias características deben ser etiquetadas para permitir un mejor entendimiento de las constantes de tiempo o del fenómeno en cuestión.

Los gráficos del plano de impedancia compleja son muy populares porque la forma del lugar de puntos nos da una idea de los posibles mecanismos o el fenómeno predominante. Si los puntos trazan un semicirculo perfecto, por ejemplo, la impedancia responsable corresponde a un solo proceso controlado por energía de activación. Un semicirculo deprimido indica que se necesita un modelo más detallado, y multiples picos nos da una clara premisa de que mas de una constante de tiempo es necesaria para poder describir el proceso. Por lo tanto, las desventajas significantes son que la dependencia de la frecuencia es opacada, los valores pequeños de impedancia son opacados y el aparente acuerdo entre el modelo y los datos experimentales en el plano de impedancia pueden opacar grandes diferencias en frecuencia y en valores pequeños de impedancia. Para esta tesis utilizamos modelos sencillos ya conocidos para iniciar la refrencia y la busqueda del modelo mejor adapado para la celda con nanofluidos.

# 2.7. Circuito RC

Un circuito RC es un circuito eléctrico compuesto de resistencias y capacitores. La forma más simple de circuito RC es el circuito RC de primer orden, compuesto por una resistencia y un capacitor. Estos mismos pueden usarse para filtrar una señal alterna, al bloquear ciertas frecuencias y dejar pasar otras.

Los filtros RC más comunes son el filtro paso alto, filtro paso bajo, filtro paso banda, y el filtro de rechazo de banda. Entre las características de los circuitos RC está la de ser sistemas lineales e invariantes en el tiempo.



Figura 2.14: Circuito RC

El circuito RC más simple que existe consiste en un capacitor y una resistencia en serie. Cuando un circuito consiste solo de un capacitor cargado y una resistencia, el capacitor descargará su energía almacenada a través de la resistencia. El voltaje o diferencia de potencial eléctrico a través del capacitor, que depende del tiempo, puede hallarse utilizando la ley de Kirchhoff de corriente, donde la corriente a través del capacitor debe ser igual a la corriente a través de la resistencia. Esto resulta en la ecuación diferencial lineal:

$$C\frac{dV}{dt} + \frac{V}{R} = 0 \tag{2.25}$$

Resolviendo para V, obtenemos el decaimiento exponencial:

$$V(t) = V_0 \exp{-\frac{\tau}{RC}}$$
(2.26)

Donde  $V_0$  es la tensión o difrencia de potencial electrico en el capacitor en el tiempo t = 0El tiempo requerido para que el voltaje caiga hasta  $\frac{V_0}{e}$  es denominado constante de tiempo RC y está dado por  $\tau = RC$ 

# 2.8. Circuito RCR

El circuito RCR, generalmente es de menor interés que el circuito en RC. Esto es en gran parte debido a que la tensión de salida  $V_f$  es igual a la tensión de entrada  $V_i$  como resultado, el circuito no actúa como filtro de la señal de entrada si no es alimentado por una fuente de corriente. En este caso tenemos casi el mismo circuito que en el caso RC, sin embargo vamos a tener una resistencia en paralelo con el capacitor, tal como muestra la figura 2.15, por lo cual vamos a derivar una expresión para la impedancia del circuito eléctrico en cuestión.



Figura 2.15: Circuito RCR

La contribución de la resistencia en la impedancia son  $R_e$  y R, respectivamente. La impedancia del capacitor está dada por:

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \tag{2.27}$$

Tal que como definimos anteriormente en las ecuaciones 2.16 y 2.17, la impedancia del circuito por lo tanto está dada:

$$Z = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C} \tag{2.28}$$

Lo que podemos reescribir como:

$$Z = R_e + \frac{R}{1 + j\omega RC} \tag{2.29}$$

Algo que podemos notar es que las unidades de  $\omega$  están en  $s^{-1}$  y que RC representa la constante de tiempo característica del sistema.

# 2.9. Modelado de la celda de medición como un circuito eléctrico

Habiendo explicado el circuito RC y RCR, además de la celda de medición que se ocupará durante los experimentos, es hora de buscar un equivalente físico de dicha celda con un circuito eléctrico de varios elementos.

Tal y como se puede observar en las figura 2.16, dentro de la cubeta de cuarzo se tiene un eléctrolito, el cual varia dependiendo el experimento, sin embargo este mismo tiene propiedades intrínsecas, en este caso, la capacitancia y la resistencia, por lo tanto, vamos a considerar para el armado de nuestro circuito físico, que el eléctrolito representa un capacitor y un resistor en paralelo.



Figura 2.16: Celda de medición

Posteriormente se consideran dos capacitores en serie con el equivalente eléctrico de las propiedades intrinsecas del electrolito, se toman dos capacitores dado que tenemos la capacitancia generada por las placas paralelas y el electrolito, tal y como lo describe la electrostática, además de la capacitancia intrínseca del cable utilizado, quedando como tal el circuito de la figura 2.17

# 2.10. Efecto de doble capa

La doble capa eléctrica es la estructura que comprende la región de interfase entre dos fases. Contiene una distribución compleja de carga eléctrica que proviene de la transferencia de carga entre las fases, adsorción de los iones positivos y negativos, orientación de las moléculas con momento dipolar y polarización de la carga eléctrica en las moléculas.



Figura 2.17: Modelo de la celda de medición con componentes eléctricos

En la interfase entre un electrodo y el electrolito de disolución que lo rodea existe una doble capa eléctrica. Este efecto se origina cuando los iones procedentes de la disolución se absorben en la superficie del electrodo. El electrodo cargado se separa de los iones cargados por un espacio que actúa de aislante, habitualmente del orden de angstroms. Las cargas separadas por aislamiento forman una capacidad de tal forma que si un metal sin revestimiento se sumerge en el electrolito se comportará como una capacitancia parásita.

Se puede estimar que dicha capacidad es alrededor de 20 a 60  $\mu F$  por cada  $cm^2$  de área del electrodo. Sin embargo, el valor real de la capacitancia de la doble capa dependerá de muchos factores, tales como el potencial del electrodo, la temperatura, tipos y concentraciones de iones, capas de óxido, aspereza del electrodo, absorción de impurezas, etc.

# Metodología

Para realizar este trabajo, y llegar a este punto con las pruebas a realizar durante esta investigación constan de varias fases;

1.- Inicialmente, se realiza la búsqueda de bibliografía para la comprensión de los nanofluidos binarios a utilizar, sus propiedades, la teoría electromagnética, la respuesta electrica, es decir, la extracción de corrientes eléctricas por medio de electrodos metalicos, lo cual se ha explicado con anterioridad para la juztificación de este trabajo.

2.- Se realizó un montaje experimental de espectroscopia de impedancia electroquímica mediante el amplificador lock-in con mediciones y calibración con impedancias de referencia, incluida la adquisición de datos de manera automatica y su posterior análisis y representación.

3.- Se realizo la simulación de circuitos conocidos y se verifico las correcta respuesta electrica usando el montaje experimental de espectroscopia de impedancia electroquímica.

4.- Se realizó la fabricación de electrodos para la celda de medición o sensor. Dicho proceso de fabricación se ha bosquejado con anterioridad, así como el cuidado que deben tener estos para su correcto desempeño. Se midió la respuesta del sensor usando el montaje experimental de espectroscopia de impedancia electroquímica con la calibracion usando un solucion estandar de referencia.

5.- Con los valores medidos de dicho sensor inicial, se realizó una optimización y el modelado de la celda con nanofluidos equivalente con impedancias de referencia conocidos. El modelo generado y el circuitos equivalente se verifico usando el montaje experimental de espectroscopia de impedancia electroquímica.

6.- Ya verificado, finalmente se realizarón las mediciones con espectroscopia de impedancia electroquímica con configuraciones de electrodos diferentes, es decir, configuraciones de sensor, diferentes solventes, nanoparticulas metalicas, y su posterior análisis con el cuál se podrá evidenciar el cambio en la respuesta eléctrica y sus limites.

A continuación se muestra la fabricación de electrodos para la celda de medición o sensor y el montaje experimental de espectroscopia de impedancia electroquímica usada. Finalmente las medidas y calibraciones de referencia para la verificación de los resultados. La representación de datos en graficas se presenta en el siguiente capítulo de Resultados.

# 3.1. Desarrollo experimental

Con la finalidad de realizar una adecuada comparativa entre los resultados que se pueden obtener al variar alguno de los parametros en los experimentos, se precisan tener referencias las cuales sirvan para dar cuenta de la correcta operación durante la adquisición de datos, así como poder comprobar que estamos realizando los experimentos y sus mediciones de manera adecuada.

Por otro lado para lo anterior también es necesario tener el nuestro montaje en optimas condiciones, estable y además que sea el adecuado para el fin deseado.

#### 3.1.1. Fabricación de electrodos

De manera inicial es necesario conocer cuáles electrodos son los más adecuados, es decir con cuál podemos tener una mayor sensibilidad a los cambios eléctricos detectables, para lo cuál se dispone la fabricación de electrodos de distintos materiales, como puede ser Cobre (Cu) y Plata (Ag); por lo cuál de primer estancia se esperaría que los electrodos fabricados a base de plata sean más adecuados para esto, dado que posee una conductividad eléctrica de  $6.3 \times 10^7 \ \mu S/cm$  a diferencia del cobre con  $5.9 \times 10^7 \ \mu S/cm$ , además de que según las propiedades físicas de la plata, es inoxidable y presenta menos resistencia eléctrica, lo cuál para nuestro fin sería lo idóneo.

La fabricación de los electrodos consta de varios pasos, los cuales varian en función del material con el cual se van a hacer estos mismos.

#### 3.1.1.1. Electrodos de Cobre

Para comenzar, se describe el proceso de fabricación de electrodos de Cobre (Cu) recubiertos con estaño para evitar la oxidación o degradación al interacionar con agua o algún solvente organico.

- Se cortan dos rectángulos de 2x1 cm de Cu.
- De un cable de cobre se cortan dos fragmentos, uno cuya longitud sea 12 cm y otro de 10 cm
- El cable de cobre se solda a la placa de cobre con Estaño (Sn)
- Se dobla el electrodo por la mitad para tener la medida de 1x1 cm
- Se realiza el recubrimiento de todo el electrodo con Sn
- Con la prensa hidráulica se aplica presión al electrodo para compactarlo y así poder manipularlo de una mejor manera
- Se rectifica el electrodo cortandolo para obtener las dimensiones requeridas
- La superficie del electrodo es pulida con lija de agua fina.

- Se recubre el cable del electrodo con termoencogible.
- Teniendo el electrodo casi terminado, recubrimos una parte del termoencogible con plastico para poder tener una mayor firmeza en el cable

Una vez terminado el proceso de fabricación de un electrodo, se procede a realizar la fabricación del otro electrodo, quedando como resultado final un par de electrodos listos para realizar mediciones vía nuestro montaje, tal como se muestra a continuación.



Figura 3.1: Electrodos de Cobre 6mm x 6mm

#### 3.1.1.2. Electrodos de Plata

El proceso para la fabricación de los electrodos de Ag difiere un poco del anterior, sin embargo tiene muchas similitudes, a continuación se describe.

- Se cortan dos rectángulos de 2x1 cm de Ag.
- De un alambre de Ag se cortan dos fragmentos, uno cuya longitud sea 12 cm y otro de 10 cm
- El alambre de plata se coloca a la mitad de la placa de Ag
- Se dobla el electrodo por la mitad para tener la medida de 1x1 cm
- Con la prensa hidráulica se aplica presión al electrodo para compactarlo y así unir el el alambre de plata a la placa mediante presión
- Es preciso repetir el proceso con la prensa para que el alambre de Ag se una de manera correcta con la placa
- Se rectifica el electrodo cortandolo para obtener las dimensiones requeridas
- La superficie del electrodo es pulida con lija fina.

De igual manera que con los electrodos de cobre, una vez finalizado el proceso de un electrodo se repite para la fabricación del segundo y así tener como resultado un par de electrodos listos para realizar mediciones. Una optimización usada fue que el electrodo se recubre con un capilar de vidrio y se une con adhesivo epóxico a una distancia de 0.4 cm, y teniendo un área de 0.36 cm<sup>2</sup>, se tiene un facto de celda  $K = 1.11 cm^{-1}$ .



(a) Electrodos de Plata 6mm x 6mm

(b) Electrodos recubiertos y unidos



#### 3.1.1.3. Limpieza y cuidado de los electrodos

Al finalizar cada medición es necesario realizar una limpieza de nuestro instrumento de medición, en este caso son los electrodos, para esto, procedemos a realizar un par de pasos con la finalidad de mantenerlos en óptimas condiciones.

- Retirar ambos electrodos de la solución
- Limpiar con un trozo de papel
- En un una cubeta de cuarzo limpia, agregamos Etanol, Metanol o Acetona
- Sumergimos los electrodos en la cubeta y agitamos
- Una vez retirados los electrodos de la cubeta, se dejan secar y de ser posible se aplica aire comprimido.

Para resguardarlos, se pueden colocar en alguna caja de plastico o vidrio, esto con el fin de protegerlos del polvo. Repetir cada vez que sea necesario.

# 3.2. Descripción del experimento

Es preciso detallar de que consta el experimento de medición y como se realiza, el proceso es general, cada medición realizada en este trabajo fue siguiendo el mismo procedimiento, sin embargo sólo se cambia la composición de la solución a medir.

1. Para una futura comparación, es necesario establecer el contenido y composición de la solución, puede ser algún solvente, alcohol, una mezcla de nanopartículas, la concentración de referencia, esto dependerá de la medición que se busque tomar y con un volumen constante.



Figura 3.3: Modelado de celda : Se muestran los electrodos alineados y con una separación de 1 cm. Solución dentro de la celda (morado)

2. Mediante el montaje experimental, se procede al armado del mismo, el cual consta del Amplificador Lock-In, la compturadora que hará conexión con el mismo para adquisición de datos de impedancia, la resistencia donde haremos la medición desde el Lock-In y la celda de medición, la cual consta de la cubeta de cuarzo con el contenido de 1ml de la solución y los electrodos de medición.



Figura 3.4: Diagrama del montaje experimental

Tal como muestra la figura 3.5, y como se puede intuir de la figura 3.4, tenemos una resistencia, en la cual se realiza la medición y a su vez la adquisición de los datos de impedancia mediante el amplificador Lock-In y la computadora que se encuentra conectada.



Figura 3.5: Montaje experimental

3. Se conectan las dos puntas de medición del lock in, la tierra en común y la medición en la resistencia, así como a su vez se conectan las puntas de señal de entrada del lock in con la celda, recordando que tenemos la tierra en común, la otra punta necesita estar colocada en uno de los electrodos.



(a) Resistencia

(b) Cubeta de cuarzo con electrodos y solución

Figura 3.6: Conección de la celda de medición

- 4. Se establece la conexión entre el amplificador Lock-In y la computadora, mediante el codigo descrito en el funcionamiento del lock-in.
- 5. Una vez establecida la conexión y teniendo montada la celda de medición, se procede a realizar la prueba de impedancia yendo de 10 Hz a 100KHz mediante el amplificiador Lock-In y se almacenan los datos (0.1 de voltaje de referencia).

#### 3.2.1. Representación de los datos de impedancia

Una vez habiendo realizado la medición de la muestra, necesitamos una manera de visualizar los datos de impedancia, esto lo realizaremos mediante la representación del plano de impedancia compleja.

Para esto partimos de la impedancia total de la celda, del circuito b) de la fig 2.12, esto dado a el modelo del circuito RCR será fundamental para describir las respuestas eléctricas de nuestro sistema. Dentro de la celda de medición, de manera teórica tenemos una resistencia y un capacitor, dado que los dos electrodos y la solución funciona como un capacitor de placas paralelas, donde evidentemente la solución es el dieléctrico y a su vez consideramos una resistencia intrínseca, por lo tanto:

$$Z = R_e + \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{wCR^2}{1 + (\omega RC)^2}$$
(3.1)

De donde la capacitancia es:

$$C = \frac{1}{\omega \operatorname{Imag} Z} \tag{3.2}$$

Recordemos que una vez calculada la Z de la celda, mediante MatLab podemos tomar la parte real e imaginaria de materia directa con los comandos real(Z) e imag(Z).

Cabe destacar, el cálculo de la impedancia total de la celda, Z, se realiza mediante MatLab, tomando los datos de Lock-In, es decir el voltaje medido, frecuencia medida y la fase. De donde la frecuencia (en Hz) la convertimos a frecuencia ángular ( $\omega$ ) como indica la representación compleja de impedancia, y a su vez la fase medidida desde el Lock-In que es medida en grados, se convierte a radianes, tal que:

$$\omega = 2\pi f \tag{3.3}$$

$$\phi_{\rm rad} = \frac{\phi_{\rm degree}(\pi)}{180} \tag{3.4}$$

Esto lo vamos a realizar mediante el programa en MatLab:

```
30
31 clc
32 clear all
33
34 Fase=(dataSalida(:,3)*pi/180); %Fase le da desde lock-in
35 Vr=dataSalida(:,2); %Voltaje del Resistor
36 freq=dataSalida(:,1);%Frecuencia del lock-in
37 V=0.1; %Voltaje de referencia
38 R=330000; %Resistencia
39 Rs = 147;
40 Cp=0.00000000025;
  w=2*pi*freq; %Angular Freq
41
42
43 K=Vr.*exp(1i.*Fase);
44
45 Zm = (1./(1i*w*Cp));
46
47 Z = (((V./K)) - ((Rs/R) - (Rs./Zm)) - 1) . / (((((1./Zm) + (1/R))));
48
49 C=1./((w).*imag(Z));
```

Listing 3.1: Código para realizar el cálculo de la impedancia total de la celda

Una vez habiendo generado los datos de la impedancia total de la celda y la capacitancia, es preciso representarlos de manera grafica, por lo que usaremos la representación del plano de impedancia compleja, tal que vamos a graficar:

- Frecuencia ángular vs Real(Z)
- Frecuencia ángular vs Abs(Z)
- Real(Z) vs Imag(Z)
- Real(Z) vs Abs(C)

A su vez esto se realizará mediante MatLab, siendo el programa:

52 53 figure 54 semilogx(w,real(Z),'DisplayName', 'H2OMQ') 55 grid on 56 xlabel('\omega/ rad/sec') 57 ylabel('Z\_r/\Omega cm^2') 58 title('Resistencia vs Frecuencia Agua y Alcohol') 59 legend 60 hold on 61 62 figure 63 loglog(w,abs(C),'DisplayName', 'H2OMQ') 64 grid on 65 xlabel('\omega/ rad/sec') 66 ylabel(' C/ F cm<sup>--2</sup>') 67 title('Capacitancia vs Frecuencia Agua y Alcohol') 68 legend 69 hold on 70 71 figure 72 plot(real(Z), imag(Z), 'DisplayName', 'H2OMQ') 73 grid on 74 xlabel('Z\_r/\Omega cm^2') 75 ylabel('Z\_i/\Omega cm^2') 76 title('Plano de impedancia Agua y Alcohol') 77 legend 78 hold on 79 80 81 figure 82 loglog(real(Z), abs(C), 'DisplayName', 'H2OMQ') 83 grid on 84 xlabel('Z\_r/\Omega cm^2') 85 ylabel('C/ F cm<sup>--2</sup>') 86 title('Resistencia vs Capacitancia Agua y Alcohol') 87 legend 88 hold on

51

Listing 3.2: Ejemplo código para realizar representaciones en el plano de impedancia compleja de una muestra de Agua y Alcohol

# 3.3. Mediciones de referencia. Calibración con solución estándar de conductividad

Después de la fabricación de los electrodos y la caracterización de los mismos, el siguiente paso a seguir es realizar mediciones de referencia, a una solución la cuál tenga una conductividad ya conocida, dado que a su vez podremos conocer demás parámetros como la resistencia de la misma y contrastarlo con la resistencia teórica. El contraste de la medición tiene como finalidad probar los límites de nuestra celda, precisión y no menos importante, verificar si se está realizando correctamente dicha medición. Como referencia se toma las soluciones de estandar de conductividad de la marca Thermo-Sientific, 1413  $\mu$ S/cm la cual contiene 692 ppm de NaCl y 100  $\mu$ S/cm la cual contiene 47 ppm de NaCl.

Se establece el set-up experimental, de tal modo que se incluye 1ml de la solución de estandar de conductividad en la cubeta de cuarzo, se conectan los electrodos y el circuito descrito anteriormente. Se realiza la conexión entre la computadora y el amplificador Lock-In.

En este caso en particular de la solución de estandar de conductividad se realiza la prueba con resistencias de distinto valor, para analizar la respuesta del circuito eléctrico y observar cuál es la resistencia que permite tener un mejor rango de medición.

- 1 KOhm
- **1**0 KOhm
- 100 KOhm
- 1 MOhm

Es preciso hacer notar que las mediciones de referencia son una de las partes más importante de este trabajo, dado que será el nivel de comparativa respecto a la mezcla de solventes, nanopartículas, agua, etc. Sin embargo todo esto será discutido en los resultados, puesto que se ha descrito de manera extensa el funcionamiento del set-up y el cómo se realizan las mediciones.

#### 3.3.1. Mediciones en función de la constante de celda

Tal y como se mencionó en el capítulo 2, la constante de celda es algo que debe tomarse en cuenta al momento de fabricar/seleccionar la celda de medición, lo cuál viene ligado con la geometría de la misma.

Según la teoría de conductividad analizada anteriormente:

$$K = \frac{l}{A} \tag{3.5}$$

Tenemos la dependencia directa de la distancia de separación entre los electrodos y el área, sin embargo el área de los electrodos será estándar, lo único que queda por variar es la distancia entre los mismos para poder modificar la constante de celda.

Idealmente se necessita una distancia de separación de 4mm, considerando un área de electrodo de 36 mm<sup>2</sup>, es decir un factor de celda de  $0.11 \ cm^{-1}$ , sin embargo es preciso realizar

mediciones variando el factor de celda, es decir cambiando la distancia entre los electrodos para observar cuánto puede cambiar la medición de nuestra respuesta eléctrica.

#### 3.3.2. Mediciones eléctrico-ópticas

La trascendencia de conocer el comportamiento y la respuesta eléctrica de las nanopartículas, radica en su potencialidad para ser utilizados como sensores y la excitación que la luz puede producir en ellas.

Al ser irradiados con luz, los electrones de las nanopartículas de oro comienzan a moverse y generan una oscilación colectiva similar a las olas en el mar. Así generan un campo electromagnético amplificado, muy próximo a su superficie, que las convierte en extremadamente sensibles a su entorno inmediato. La intensidad de este campo evanescente, como se lo denomina, depende tanto de la forma que posee la nanopartícula así como del color de luz que la ilumina.

Tratándose del oro tiene el pico de absorción máximo en la lóngitud de onda  $\lambda = 532$ nm, la cual conincide con la luz verde, por lo tanto en las mediciones eléctrico-ópticas se usa un laser de la longitud de onda ya mencionada para analizar si existe o no un cambió en la respuesta eléctrica con la interacción de la misma, ya sea para disminuirla o aumentarla.



Figura 3.7: Diagrama de medición eléctrico-óptica

# CAPÍTULO 4

# Resultados

Se presenta la medición y simulación de circuitos conocidos y se verifico las correcta respuesta electrica usando el montaje experimental de espectroscopia de impedancia electroquímica.

Se realizó una optimización y el modelado de la celda con nanofluidos equivalente con impedancias de referencia conocidos. El modelo generado y el circuitos equivalente se verifico usando el montaje experimental de espectroscopia de impedancia electroquímica. También se presenta la calibracion usando un solucion estandar de referencia usando diferentes electrodos.

Se realizarón las mediciones de la respuesta electrica de diferentes solventes. Por un lado estas mediciones se inician con la medida del agua usada en el laboratorio, con electrodos en diferentes configuraciones, despues solventes organicos como el etanol y su mezcla con agua. También se realizaron mediciones de nanofluidos con nanoparticulas de oro y plata.

Dentro de los parametros de óptimizacion se realizaron mediciones en función de la constante de celda, es decir de la posición de los electrodos. Finalmente las mediciones cuando aplicamos luz proveniente de un laser se realizaron con nanoparticulas de oro y de los solventes organicos.

# 4.1. Medición del circuito RC y RCR

Como ya se ha descrito anteriormente el funcionamiento del amplificador Lock-In, el primer paso en las mediciones mediante con el mismo, es realizar un barrido en frecuencias del circuito RC y RCR para ver su respuesta eléctrica durante el especto de frecuencias que comprende de 10 Hz a 100 KHz, con el fin de comparar que tan "buena" medición se puede realizar y empatar la teoría con la práctica.

#### 4.1.0.1. Simulación y medición circuito RC

En este punto se realiza la compración entre la respuesta en amplitud y fase del circuito RC. Cabe destacar que en este tipo de mediciones no estamos comparando la impedancia del circuito.Tal y como su nombre lo indica, sólo hay dos componentes, una resistencia y un capacitor, tal y como se muestra en la figura 2.14. Se realiza la simulación del circuito mediante MatLab, tomando el valor de una resistencia de  $100\Omega$  y un capacitor de  $20\mu$ F, tal y como se puede ver en el código siguiente.

```
90
91 %Circuito RC
92
93 %Definiendo variables
94 syms s;
95 r=100;
96 c = 0.00002;
97 vf = 0.1;
98
99 H1 = ((vf/(r*c))/(s+1/(r*c)));
100 b = [1 \ 1/(r*c)];
101 a=[(vf) 0];
102 cc=[1];
103 d=[vf*r];
104
105 figure
106 omega = logspace(1,5,200);
107 Hw = freqs(a, b, omega);
108 HwA = freqs(d, cc, omega);
109 phase1 = angle(HwA);
110 phasedeg1 = phase1*180/pi;
111 loglog(omega/(2*pi), abs(Hw))
112
113 figure
114 phase = angle(Hw);
115 phasedeg = phase*180/pi;
116 semilogx(omega/(2*pi),phasedeg)
117
118 %%
119 %Impedancia RC
120 for i=1:1:length(omega);
121
       r = abs(Hw(i));
       coordenadasReal(i) = vf*11000*(r*cosd(phasedeg(i)))/(((r*cosd(phasedeg(i)))^2)
122
      +((r*sind(phasedeg(i)))^2));
       coordenadasImaginarias(i) = -vf*11000*(r*sind(phasedeg(i)))/((((r*cosd(phasedeg
123
       (i)))^2)+((r*sind(phasedeg(i)))^2));
   end
124
126 figure
127 plot(vf*r*coordenadasReal,-vf*r*coordenadasImaginarias)
```

Listing 4.1: Codigo de simulación del circuito RC

Del mismo modo como se indica en la simulación, el circuito físico se armó con un capacitor de 20  $\mu$ F y una resistencia de 100  $\Omega$  tal y como se puede ver en la figura 4.1.



Figura 4.1: Circuito RC

Una vez armado, mediante el amplificador Lock-In se realizó el bararido de frecuencias, y a su vez se corrió el programa de simulación del circuito RC de tal como que puede realizar la comparativa y ver que tan cercano se encuentra el modelo teórico a la simulación.

El voltaje de refencia tanto en la simulación como en el circuito experimental es el mimsmo,  $100 \ mV$ .

De tal modo que tal y como se puede notar de la figura 4.2, el modelo teórico empata casi a la perfección con la simulación, sin embargo en la respuesta en fase se puede notar que a bajas frecuencias existe una diferencia de aproximadamente 10 grados, lo cual es un pequeño margen de error, lo cuál se atribuye al error intrínseco de medición.



Figura 4.2: Comparativa respuesta amplitud del voltaje y fase medida entre simulación y circuito RC

#### 4.1.0.2. Simulación y medición circuito RCR

Del mismo modo que en el punto anterior, se realiza la simulación de un circuito RCR, el cuál contiene dos resistencias, una 100  $\Omega$  y otra de 10  $\Omega$ , además de un capacitor de 20 $\mu$ F, tomando como voltaje de referencia 100 mV, tal como se puede ver en el siguiente código.

```
%Circuito RCR
130
131
   %Definiendo variables
132
   syms s
133
134
   r = 100;
   c = 0.00002;
135
136 r2 = 10;
   vf = 0.1;
137
138
H1 = ((vf/(r*c))/(s+(r+r2)/(r2*r*c)));
140 b=[1 (r+r2)/(r2*r*c)];
   a=[vf vf*(r2/(c*r*r2))];
141
142 cc=[1 1/(c*r2)];
143 d=[0 vf/c];
```

```
144 figure
145 omega = (2*pi)*logspace(1,5,200);
146 Hw = freqs(a, b, omega);
147 HwA = freqs(d, cc, omega);
148 phase1 = angle(HwA);
149 phasedeg1 = phase1*180/pi;
150 loglog(omega/(2*pi), abs(Hw),'r')
151 hold on
153 figure
154 phase = angle(Hw);
155 phasedeg = phase*180/pi;
156 semilogx(omega/(2*pi),phasedeg)
157 hold on
158 grid on
159 for i=1:1:length(omega);
       r = abs(Hw(i));
160
       coordenadasReal(i) = (r*cosd(phasedeg(i)))/(((r*cosd(phasedeg(i)))^2)+((r*sind
161
       (phasedeg(i)))^2));
       coordenadasImaginarias(i) = -(r*sind(phasedeg(i)))/(((r*cosd(phasedeg(i)))^2))
162
       +((r*sind(phasedeg(i)))^2));
163 end
164 figure
165
   plot(vf*r2*coordenadasReal, -vf*r2*coordenadasImaginarias)
166 hold on
```

Listing 4.2: Codigo de simulación del circuito RCR

Para realizar la comparativa, de igual manera que con el circuito RC, se realiza el armado del circuito de manera física, tomando dos resistencias, una 100  $\Omega$  y otra de 10  $\Omega$ , además de un capacitor de 20 $\mu$ F, tal como se muestra en la figura 4.3.



Figura 4.3: Circuito RCR

Finalmente se realiza el barrido en frecuencia mediante el amplificador Lock-In y su adquisición de datos con el PC para el circuito físico, lo que a su vez implica correr la simulación del RCR para poder realizar la comparativa entre la respuesta en fase y respuesta en amplitud.

Tal y como se puede notar de la figura 4.4, el modelo teórico empata a la perfección con la simulación, sin embargo es evidente que hay un factor de escala el cuál al momento de replicarlo, tendremos con exactitud la misma gráfica.



Figura 4.4: Comparativa respuesta amplitud del voltaje y fase medida entre simulación y circuito RCR

Después de una inspección de datos se pudo notar que el factor es 1.1, lo cuál nos indica que la simulación representa exactamente el comportamiento físico de un circuito RCR, a su vez obtenemos la información de que las mediciones realizadas mediante el amplificador Lock-In son correctas. Por lo tanto de las mediciones del RC y RCR se puede notar el correcto uso del equipo amplificador Lock-In para lo toma de mediciones, lo cual implica que se pudo seguir usando para tomar las mediciones de los experimentos consecuentes.

# 4.2. Medición del modelo eléctrico de la celda de medición

Una vez realizadas las mediciones de los circuitos RC y RCR, se realizó del mismo modo que con las mediciones anteriores, el armado del circuito eléctrico y la simulación correspondiente vía MatLab del circuito descrito en la figura 2.17, para comprobar finalmente la paridad entre las respuestas eléctricas del modelo que fue usado para la representación en el plano de impedancia compleja en los subsecuentes experimentos.

Se realizaron 4 bloques de simulaciones con su respectivo circuito eléctrico, en cada uno cambian-

do los valores de capacitancia o resistencia según sea el caso, tal y como se detalla a continuación.

#### 4.2.1. Primer simulación

Se realizó la simulación y el armado del circuito eléctrico considerando 3 capacitores 103, con valor de 10 nF (nanofarads), la resitencia en paralelo con el capacitor, tal y como se puede observcar en la figura 2.17, es de 1 KOhm, la resistencia de medición tien un valor de 100 KOhm. Tal y como se describe en el condigo A.1 se simula dicho circuito con los valores dados.

Una vez realiazada la simulación, se compara con la medición experimental del circuito eléctrico tomada vía el amplificador Lock-In, como se puede notar en la figura 4.5.



Figura 4.5: Comparativa respuesta amplitud del voltaje y fase medida entre simulación y circuito eléctrico del modelo de la celda de medición

Es notable que se tiene la misma respuesta eléctrica tanto en amplitud de voltaje medido en el resistor tanto como en la fase medida, sin embargo en altas frecuencias hay una pequeña diferencia la cuál es ocasionada por el instrumento de medición, el amplificador Lock-In, tal que y como se mencionó antes, el rango máximo de medición es de 100 KHz.

#### 4.2.2. Segunda simulación

Nuevamente se realizó la simulación y el armado del circuito eléctrico considerando 2 capacitores 822, con valor de 8.2 nF, un 103 con valor de 10 nF, la resitencia en paralelo con el capacitor, tal y como se puede observcar en la figura 2.17, es de 200 Ohm, la resistencia de medición tien un valor de 100 KOhm. Tal y como se describe en el condigo A.2 se simula dicho circuito con los valores dados.



Figura 4.6: Comparativa respuesta amplitud del voltaje y fase medida entre simulación y circuito eléctrico del modelo de la celda de medición

Una vez realiazada la simulación, se compara con la medición experimental del circuito eléctrico tomada vía el amplificador Lock-In, como se puede notar en la figura 4.6.

Tal y como en la primer simulación/medición, se puede observar que se tiene la misma respuesta eléctrica tanto en amplitud de voltaje medido en el resistor tanto como en la fase medida, sin embargo en altas frecuencias hay una pequeña diferencia la cuál es ocasionada por el instrumento de medición, el amplificador Lock-In, tal que y como se mencionó antes, el rango máximo de medición es de 100 KHz.

#### 4.2.3. Tercer simulación

En el tercer bloque de experimentos se realizó la simulación y el armado del circuito eléctrico considerando 2 capacitores 104, con valor de 100 nF, un 103 con valor de 10 nF, la resitencia

en paralelo con el capacitor, tal y como se puede observcar en la figura 2.17, es de 200 Ohm, la resistencia de medición tien un valor de 100 KOhm. Tal y como se describe en el condigo A.4 se simula dicho circuito con los valores dados.



Figura 4.7: Comparativa respuesta amplitud del voltaje y fase medida entre simulación y circuito eléctrico del modelo de la celda de medición

Una vez realiazada la simulación, se compara con la medición experimental del circuito eléctrico tomada vía el amplificador Lock-In, como se puede notar en la figura 4.7.

Nuevamente, como en las simulaciones/mediciones anteriores, se puede observar que se tiene la misma respuesta eléctrica tanto en amplitud de voltaje medido en el resistor tanto como en la fase medida, sin embargo en altas frecuencias hay una pequeña diferencia la cuál es ocasionada por el instrumento de medición, el amplificador Lock-In, tal que y como se mencionó antes, el rango máximo de medición es de 100 KHz.

#### 4.2.4. Cuarta simulación

Finalmente en el último experimento se realizó la simulación y el armado del circuito eléctrico considerando 2 capacitores 822, con valor de 8.2 nF, un 103 con valor de 10 nF, la resitencia en paralelo con el capacitor, tal y como se puede observoar en la figura 2.17, es de 200 Ohm, la

resistencia de medición tien un valor de 100 KOhm. Tal y como se describe en el condigo **??** se simula dicho circuito con los valores dados.



Figura 4.8: Comparativa respuesta amplitud del voltaje y fase medida entre simulación y circuito eléctrico del modelo de la celda de medición

Posteriormente la última simulación, se compara con la medición experimental del circuito eléctrico tomada vía el amplificador Lock-In, como se puede notar en la figura 4.8.

Tal y como era de esperarce en contraste con las simulaciones/mediciones anteriores, se puede observar que se tiene la misma respuesta eléctrica tanto en amplitud de voltaje medido en el resistor tanto como en la fase medida, sin embargo en altas frecuencias hay una pequeña diferencia la cuál es ocasionada por el instrumento de medición, el amplificador Lock-In, tal que y como se mencionó antes, el rango máximo de medición es de 100 KHz.

# 4.3. Mediciones de referencia

Habiendo comprobado los modelos y simulaciones descritas con anterioridad, una de las partes más importantes del trabajo son las mediciones de referencia con la solución de estandar de conductividad, tal y como se refiere en el capítulo 3. Por lo tanto siguiendo el montaje experimental descrito con anterioridad, se realiza el barrido en frecuencia mediante el amplificador Lock-In.

#### 4.3.1. Solución de estándar de conductividad de $100\mu$ S/cm

De una muestra de 1ml colocada en la cubeta de cuarzo, se colocaron los electrodos de medición y tal y como se ha explicado con anterioridad se conecta el circuito eléctrico con las puntas del lock-in, tal y como se muestra en la figura 3.6.

#### 4.3.1.1. Medición electrodos de Cobre (Cu) y Plata (Ag)

Habiendo colocado la solución de  $100\mu$ S/cm, se realizó la medición en bloques distintos, se realizaron 3 pruebas distintas, con las mismas condiciones, con cada par de electrodos, es decir 6 pruebas en total, tomando 3 mediciones con electrodos de cobre y 3 mediciones con electrodos de plata, los datos se promediaron para obtener un mejor panorama de la respuesta eléctrica.

Se utiliza el plano de impedancia compleja y las representaciones subsecuentes del mismo para presentar la información.

Tal y como se puede notar en la figura 4.9, que es la representación en el plano de impedancia compleja, de los datos obtenidos experimentalmente; al comparar las curvas de impedancia, observamos que mediante la utilización de eléctrodos de cobre tenemos una menor resolución de la respuesta eléctrica en comparación con los eléctrodos de plata, lo cuál nos da un indicio de que son más adecuados para este tipo mediciones incluso tomando en cuenta que se midió una conductividad muy baja.

Teóricamente se tiene que el valor de la resistencia intrínseca del eléctrolito es de 10 KOhm en base lo definido en la teoría de conductividad, tal que:

$$R = \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{0.0001} = 10 \text{KOhm}$$
(4.1)

En comparación con el valor de la resistencia medida mediante el amplificador Lock-In que es 6KOhm con los electrodos de Cu y 6.44 KOhm con los electrodos de plata, se puede obtener la conductividad de manera que:

$$\kappa = \frac{1}{R} \tag{4.2}$$

Porlo tanto se tiene una conductividad medida con los electrodos de cobre  $1.66 \times 10^{-4}$  S/cm y con los electrodos de plata  $1.55 \times 10^{-4}$  S/cm, de modo que ambas mediciones distan del valor de conductividad de la solución, sin embargo esto se debe a que es una conductividad muy pequeña,



Figura 4.9: Representación de la impedancia total de la celda eléctrolito  $100 \mu S/cm$ 

la cual requiere un instrumento de medición mucho más preciso, sin embargo en conductividades más altas funcioana la perfección.

Tal y como notamos en la figura 4.10 la curva generada por la medición con eléctrodos de plata es la que describe de mejor dicha resistencia en comparación con los electrodos de cobre.

Para este caso en particular la capacitancia medida en la figura 4.11 es despreciable en ambos bloques de experimentos tomando para la comparación los electrodos de plata y cobre, sin embargo posteriormente al momento de realizar mediciones con otro tipo de soluciones esta será tomada en cuenta y se profundizará en la misma.

#### 4.3.2. Solución de estándar de conductividad de $1413\mu$ S/cm

De igual manera que con la solución de  $100\mu$ S/cm, en este caso de  $1413\mu$ S/cm la solución de se tomó una muestra de 1ml colocada en la cubeta de cuarzo, se coloron los electrodos de medición y se conectó el circuito eléctrico.

Se tomó la medición de las medidas de impedancia de la celda mediante el amplificador Lock-In, de manera que los datos se presentan mediante la representación de impedancia compleja.


Figura 4.10: Resistencia eléctrolito  $100 \mu S/cm$ 

## 4.3.2.1. Medición electrodos de Cobre (Cu) y Plata (Ag)

Nuevamente, una vez colocada la solución, ahora  $1413\mu$ S/cm, se realizó la medición en bloques distintos, se realizaron 3 pruebas distintas, con las mismas condiciones, con cada par de electrodos, es decir 6 pruebas en total, tomando 3 mediciones con electrodos de cobre y 3 mediciones con electrodos de plata, los datos se promediaron al igual que en el caso anterior.

Como se puede notar en la figura 4.12, que es la representación en el plano de impedancia compleja, de los datos obtenidos experimentalmente; al comparar las curvas de impedancia, se observa la mejor resolución en la respuesta eléctrica al momento de utilizar electrodos de plata, lo cual en adición a la medición de  $100\mu$ S/cm, em ambos casos los electrodos fabricados con plata nos permiten ver de mejor manera la respuesta, sin importar que se midió una concutividad 14 veces más grande que en el caso anterior.

Teóricamente se tiene que el valor de la resistencia intrínseca del eléctrolito es de 707 Ohm en base lo definido en la teoría de conductividad, tal que:

$$R = \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{0.001413} = 707 \text{ Ohm}$$
(4.3)



Figura 4.11: Capacitancia 100  $\mu$ S/cm

Directamente del gráfico 4.12 se puede notar que el valor experimental medido por los electrodos Ag de la resistencia es de 705 Ohms, lo cual coincide perfectamente con el valor teórico presentado en la ecuación 4.3, en contraste con el par de electrodos de Cu en el cual se miden 483 Ohms, lo cual dista del valor teórico.

Tal y como se observa en la figura 4.13 la curva generada por la medición con eléctrodos de plata es la que describe de mejor dicha resistencia, la cual como se mencionó anteriormente empata perfectamente con el valor teórico calculado.

Nuevamente en este caso en particular la capacitancia medida en la figura 4.14 es despreciable en ambos bloques de experimentos tomando para la comparación los electrodos de plata y cobre, sin embargo se presenta la perspectiva de la capacitancia vs resistencia de manera que directamente se observa que ambas capacitancias medidas está en el orden de  $10^{-5}$ .

A su vez podemos comprobar que con los electrodos fabricados con Plata, tenemos una mejor resolución de la capacitancia, dado que al ser la misma solución, la capacitancia debe ser la misma, sin embargo observamos lo contrario, esto se debe a la sensibilidad de nuestro sensor de medición, es decir nuestros electrodos, siendo superiores los fabricados con Ag.



Figura 4.12: Representación de la impedancia total de la celda eléctrolito  $1413\mu$ S/cm

## 4.4. Mediciones eléctricas

Después de la descripción de los modelos, simulaciones y mediciones de referencia, este punto se describen los resultados obtenidos de mediciones electricas las distintas soluciones según sea el caso de cada experimento.

Por lo analizado anteriormente, en todas las mediciones subsecuentes sólo se presentan mediciones tomadas con los electrodos fabricados con plata, dado que estos tienen una mejor respuesta y estabilidad eléctrica.

## 4.4.1. Agua Milli-Q

Una de las primeras medidas que se tomaron, dejando de lado las soluciones de referencia es el agua, dado que es preciso ver su respuesta eléctrica cuando se encuentra sola, es decir sin algún solvente, nanopartículas, etc.

Se colocó 1ml de agua en la cubeta de cuarzo, posterior a esto se colocaron los electrodos de medición, se conectó el circuito eléctrico con las puntas del lock-in, tal y como se muestra en la figura 3.6.



Figura 4.13: Resistencia  $1413\mu$ S/cm

### 4.4.1.1. Electrodos de Plata (Ag) configuración horizontal y vertical.

Habiendo colocado la muestra de agua, se realizó la medición en bloques distintos, se realizaron 3 pruebas distintas, con las mismas condiciones, con cada par de electrodos, es decir 6 pruebas en total, tomando 3 mediciones con electrodos de Ag en posición horizontal y 3 en posición vertical, nuevamente se promediaron los datos obtenidos para tener una mejor perspectiva, minimizando el error de medición.

Tal y como se puede notar en la figura 4.15, la representación en el plano de impedancia compleja, de los datos obtenidos experimentalmente; al comparar las curvas de impedancia, observamos que mediante la utilización de eléctrodos en posición horizontal tenemos una menor resolución de la respuesta eléctrica en comparación con los eléctrodos en posición vertical, además de que en el rango de bajas frecuencias se mide mas ruido eléctrico dado por la sensibilidad que nos proporciona la geometría de la celda, lo cual es un indicador de que la mejor configuración es donde los electrodos están en posición vertical.

La resistencia teórica del agua está en el orden de 20MOhm, sin embargo tal y como se observa en la figura 4.16, estámos en el orden de los 10KOhm, esto varía dependiendo de la muestra de agua utilizada y su procedencia, sin embargo por las mediciones realizadas se concluye se tiene ese rango de valor de resistencia por la sensibilidad del sensor y el nivel de contaminación que tiene el agua.



Figura 4.14: Capacitancia vs Resistencia 1413  $\mu$ S/cm

De modo que la resistencia medida con los electrodos en configuración horizontal es de 13.89KOhm y con los electrodos en vertical es de 14.35 KOhm, lo cuál no es una diferencia muy significativa, tal que:

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{1}{13890} = 7.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$$
(4.4)

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{1}{14350} = 6.98 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$$
(4.5)

Se puede notar de las ecuaciones 4.4 y 4.5 que la conductividad medida con ambos electrodos no es muy distinta, sin embargo la configuración en vertical muestra tener una mayor afinidad.

En este caso tal y como se muestra en la figura 4.17, se puede observar la capacitancia generada en la celda, esto dado que se tiene un capacitor de placas paralelas donde el electrolito es el agua, nuevamente se puede tomar una mejor lectura de la capacitancia en la medición tomada con electrodos de Ag en comparación con los electrodos de Cu.

Dado que el efecto capacitivo se produce a altas frecuencias, es decir cuando estamos en un rango superior a 50KHz, tal y como se aprecia en la figura 4.17, tenemos una capacitancia medida con los eléctrodos en posición horizontal de 0.2 nF a comparación de los 12.5 nF medidos con los electrodos en posición vertical, nuevamente se atribuye esto a la geometría de la celda, tal que como se ha descrito anteriormente esta juega un papel fundamental al momento de realizar una medición.



Figura 4.15: Representación de la impedancia total de la celda H<sub>2</sub>O-MQ

## 4.4.2. Etanol

Después de realizar mediciones del H2O, antes de medir las diferentes combinaciones de nanopartículas, se realizó la medición del alcohol, en este caso etanol, un solvente polar aprótico el cuál también se combinó con nanopartículas, sin embargo se presenta posteriormente.

Se colocó 1ml de etanol (CH3-CH2-OH) en la cubeta de cuarzo, posterior a esto se colocaron los electrodos de medición, se conectó el circuito eléctrico con las puntas del lock-in, tal y como se muestra en la figura 3.6.

Una vez colocada la muestra de etanol, nuevamente se realizó la medición en bloques distintos, se realizaron 3 pruebas distintas, con las mismas condiciones, con cada par de electrodos, 6 pruebas en total, tomando 3 mediciones con electrodos con los mismos electrodos de Ag en las dos posiciones características, en posición horizontal y 3 en posición vertical, como anteriormente, se promediaron los datos obtenidos para tener una mejor perspectiva, minimizando el error de medición.

Se puede observar en la figura 4.18, la representación en el plano de impedancia compleja, la diferencia entre las curvas de impedancia nos da como resultado que mediante la utilización de



Figura 4.17: Capacitancia  $H_2O-MQ$ 



Figura 4.18: Representación de la impedancia total de la celda Etanol

eléctrodos en posición horizontal tenemos una menor resolución de la respuesta eléctrica en comparación con los eléctrodos en posición vertical, por otro lado, directamente se puede observar que estamos en el rango de KOhms, lo cuál coincide con el dato teórico.

La resistencia teórica del etanol está en el orden de 10KOhm, y talcomo se observa en la figura 4.19, estámos en el orden de los 10KOhm, esto varía presenta una ligera variación en comparación del dato teórico, no es exacta, sin embargo tiene una muy buena aproximación, en comparación con el dato teórico es un 9% de error.

En este caso tal y como se muestra en la figura 4.17, se puede observar la capacitancia generada en la celda, esto dado que se tiene un capacitor de placas paralelas donde el electrolito es el agua, nuevamente se puede tomar una mejor lectura de la capacitancia en la medición tomada con electrodos de Ag en comparación con los electrodos de Cu.

De manera contraria que con la medición del agua, el efecto capacitivo se produce a bajas frecuencias, es decir cuando estamos en un rango inferior a 20KHz, tal y como se aprecia en la figura 4.20, tenemos una capacitancia medida con los eléctrodos en posición horizontal de 2.6  $\mu$ F a comparación de los 17.2  $\mu$ F medidos con los electrodos en posición vertical, nuevamente se atribuye esto a la geometría de la celda, tal que como se ha descrito anteriormente esta juega un papel fundamental al momento de realizar una medición.



Figura 4.19: Resistencia Etanol

## 4.4.3. Solución de Etanol-Agua

Una vez analizada la respuesta eléctrica del agua y etanol por separado, se realizó el análisis de de una solución de etanol y agua, esta fue preparada en partes iguales, es decir 50% agua y 50% etanol, de un total de 1ml.

Se colocó 1ml de la solución compuesta por etanol (CH3-CH2-OH) y agua (H2O) en la cubeta de cuarzo, posterior a esto se colocaron los electrodos de medición, se conectó el circuito eléctrico con las puntas del lock-in, tal y como se muestra en la figura 3.6.

Una vez colocada la muestra de la solución, se realizó la medición en bloques distintos, se realizaron 3 pruebas distintas, con las mismas condiciones, con cada par de electrodos, se tomaron 3 mediciones con electrodos con los mismos electrodos de Ag en las dos posiciones características, en posición horizontal y 3 en posición vertical, de igual manera, nuevamente se promediaron los datos obtenidos para tener una mejor perspectiva, minimizando el error de medición.

En la figura 4.21 se puede observar la representación en el plano de impedancia compleja, tal y como se puede observar para este caso en partícular, no hay una diferencia muy significativa



Figura 4.20: Capacitancia Etanol

entre las dos configuraciones de electrodos, la parte de impedancia compleja no varia, que como ya vimos es la que puede representar la capacitancia o inductancia, en la parte real que representa la resistencia tenemos un cambio muy pequeño de aproximadamente el 4%.

La resistencia medida está en el orden de 20KOhm, y tal como se observa en la figura 4.22, se miden 23.1 KOhm con los electrodos en horizontal y 21.5 KOhm con los electrodos en vertical, lo cual nos indica que es menos resistivo, por lo tanto es más conductivo y eso es lo que se está buscando en este trabajo de investigación.

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{1}{23151} = 4.31 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$$
(4.6)

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{1}{21529} = 4.69 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$$
(4.7)

Se puede notar de las ecuaciones 4.12 y 4.13 que la conductividad medida con los electrodos en configuración vertical es mayor, dado que la resistencia es menor.

En este caso tal y como se muestra habia mencionado anteriormente, la parte de la impedancia imaginaria no cambió mucho, en este caso en la figura 4.17 se observa que la medición de la capacitancia es practicamente la misma sin importar la configuración de electrodos seleccionada, en



Figura 4.21: Representación de la impedancia total de la celda Etanol-Agua

ambos caso tenemos una capacitancia de 100 nF.

De manera contraria que con la medición del etanol, el efecto capacitivo se produce a altas frecuencias, es decir cuando estamos en un rango superior a 50KHz, tal y como se aprecia en la figura 4.23, tenemos una capacitancia medida con los eléctrodos en posición horizontal de 1.28  $\mu$ F a comparación de los 1.31  $\mu$ F medidos con los electrodos en posición vertical, esto es efecto de la geometría de la celda de medición, a pesar de que la distancia de separación es la misma, sin embargo tal y como se ha descrito anteriormente esta juega un papel fundamental al momento de realizar una medición.

## 4.4.4. Mediciones con nanopartículas de Oro (Au)

El paso siguiente una vez analizada la respuesta eléctrica de el alcohol, el agua y la mezcla de ambos, ahora se analiza en detenimiento la respuesta eléctrica de las nanopartículas de Oro (Au) disueltas en varios solventes/soluciones, de tal modo que posteriormente se puedan analizar las respuestas eléctrico-ópticas de las mismas.



Figura 4.22: Resistencia Etanol-Agua

#### 4.4.4.1. Comparativa entre nanopartículas de Oro en agua y etanol

En este punto se tienen nanopartículas de oro, disueltas en agua y etanol, por separado, es decir se tienen dos muestras, para realizar la compativa entre la respuesta eléctrica de ambas soluciones, de igual manera que en las mediciones anteriores se realizaron bloques de 3 mediciones para promediar estas mismas y disminuir el error de medición.

Posteriormente se colocaron 1ml de la solución compuesta por etanol (CH3-CH2-OH) y nanopartículas, agua (H2O) y nanopartículas en una cubeta de cuarzo respectivamente, después de esto se colocaron los electrodos de medición, se conectó el circuito eléctrico con las puntas del lock-in, tal y como se muestra en la figura 3.6.

Una vez obtenidos los datos de impedancia, tal y como se puede ver en la figura 4.24 es la representación en el plano de impedancia compleja, se puede notar que para este caso en partícular, hay una diferencia muy significativa entre las dos muestras medidas, la parte de impedancia compleja no varia, que como ya vimos es la que puede representar la capacitancia o inductancia, sin embargo en la parte real que representa hay resistencia tenemos un cambio muy grande de aproximadamente el 37 % en el cambio de la resistencia del alcohol respecto del agua con nanopartículas.

La resistencia medida está en el orden de los KOhm, y tal como se observa en la figura 4.25, se



Figura 4.23: Capacitancia Etanol-Agua



Figura 4.24: Representación de la impedancia total de la celda NPAu (Etanol y Agua)

miden 4.9 KOhm con la solución de agua y nanopartículas, se miden 6.4 KOhm con la solución de etanol y nanopartículas, lo cual nos indica que la segunda es más resistiva, por lo tanto es menos conductiva a comparación del agua con nanopartículas.

Por lo tanto se puede obtener el valor de la conductividad de la misma manera que anteriormente se ha explicado,  $\kappa$  de modo que:

$$\kappa = \frac{1}{R} \tag{4.8}$$

De la solución de agua con nanopartículas se tiene una conductividad  $2.04 \times 10^{-4}$  S/cm y para la solución de alcohol con nanopartículas se tiene una conductividad de  $1.56 \times 10^{-4}$  S/cm dando cuenta que la solución con agua es más conductiva.



Figura 4.25: Resistencia NPAu (Etanol y Agua)

El efecto capacitivo generado a altas frecuencias de igual manera que en las mediciones anteriores, para este experimento no presenta variación considerable, tal y como se puede ver en la figura 4.26. Lo anterior ya se veía desde la representación de impedancia de las dos muestras, en la parte compleja no hay un cambio significativo.

#### 4.4.4.2. Solución de etanol, agua y nanopartículas de Oro

La ultima medición de este apartado es el análisis de la respuesta eléctrica de la solución compuesta en parte 50% agua y 50% etanol; de igual manera que en las mediciones anteriores se



Figura 4.26: Capacitancia NPAu (Etanol y Agua)

realizaron 3 mediciones para promediar estas mismas y disminuir el error de medición.

Se colocó 1ml de la solución compuesta por etanol (CH3-CH2-OH), agua (H2O) y nanopartículas de AU en la cubeta de cuarzo, posterior a esto se colocaron los electrodos de medición, se conectó el circuito eléctrico con las puntas del lock-in, tal y como se muestra en la figura 3.6.

Después de tomar los datos de impedancia, tal y como se puede ver en la figura 4.27 se puede notar que es una curva de impedancia de alguna manera un poco similar a la del agua, dado que en este caso no se está comparando ninguna respuesta, es una única curva que se observa en la gráfica, la parte de impedancia compleja recuerda a la misma pero del alcohol medido con electrodos de plata.

La resistencia medida está en el orden de los KOhm, y tal como se observa en la figura 4.28, se miden 4.01 KOhm en esta solución, el efecto tomado a bajas frecuencias. Algo que cabe destacar según la figura 4.29 se tiene una capacitancia en la celda de 15 nF. Este grafico es de gran utilidad dado que se puede visualizar de manera directa el valor de la capacitancia y la resistencia sin un análisis muy extenso, tal y como se ha mencionado anteriormente.

Una vez conocido el valor de la resistencia se puede obtener el valor de la conductividad  $\kappa$  de tal manera que:

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{1}{4112\Omega} 2.49 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$$
(4.9)



Figura 4.27: Representación de la impedancia total de la celda H2O/EthOH/NpAu

Por lo anterior se describe que esta solución tiene tiene una conductividad  $2.5 \times 10^{-4}$  S/cm, lo cual en comparación con las mediciones de las nanopartículas con agua o alcohol demuestra tener una mejor conducitividad, dado que la resistencia se reduce en gran manera.

De este modo se espera que al momento de realizar las mediciones con los efectos de la luz sobre la muestra se incremente la respuesta eléctrica de la misma, incrementando su conductividad, de modo que de manera inversa la resistencia se reduzca.

## 4.4.5. Medición con nanopartículas de Plata

En este apartado se analiza la respuesta eléctrica de la solución compuesta por agua y nanopartículas de Ag, tal como en las mediciones anteriores, en este caso se realizaron 3 pruebas para promediar los datos obtenidos de estas mismas estas mismas y disminuir el error de medición. Además de que realiza la comparativa con el agua sola.

Se colocó 1ml de la solución compuesta por agua (H2O) y nanopartículas de Ag en la cubeta de cuarzo, y después de colocó la muestra de agua para realizar su medición, posterior a esto se colocaron los electrodos de medición, se conectó el circuito eléctrico con las puntas del lock-in, tal y como se muestra en la figura 3.6.

Después de tomar los datos de impedancia, tal y como se puede ver en la figura 4.30 se puede notar que ambas curvas describen el mismo fenómeno, sin embargo una de ellas, la cual pertenece



Figura 4.28: Resistencia H2O/EthOH/NpAu



Figura 4.29: Resistencia v<br/>s Capacitancia H2O/EthOH/NpAu

a la medición en la cual se ocuparon nanopartículas de Ag, nos da una gran vista de que tanto se reduce la resistencia, dado que se incrementó la conductividad de la solución con estas nano-



Figura 4.30: Representación de la impedancia total de la celda H2O/NpAg

partículas metálicas.

La resistencia medida está en el orden de los KOhm, y tal como se observa en la figura 4.31, se miden 12.27 KOhm en la solución con nanopartículas y 15.2 KOhm, nuevamente el efecto tomado a bajas frecuencias. Algo que cabe destacar según la figura 4.32 se tiene una capacitancia en la celda de 9.04 nF para la solución con nanopartículas de Ag y 10.6 nF para el agua sola y este efecto es tomado a altas frecuencias.

Una vez conocido el valor de la resistencia de ambas resistencia se puede obtener el valor de la conductividad  $\kappa$  de tal manera que:

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{1}{12274\Omega} 8.14 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$$
(4.10)

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{1}{15236\Omega} 6.56 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$$
(4.11)

Por lo anterior se describe que la solución con nanopartículas de Ag tiene tiene una conductividad mayor que la del agua sola siendo  $8.14 \times 10^{-5}$  S/cm, lo cual en comparación con las medicion de agua es un 21% mayor, por lo tanto demuestra tener una mejor conducitividad, dado que la resistencia se reduce en gran manera.







Figura 4.32: Resistencia v<br/>s Capacitancia  $\rm H2O/NpAg$ 

## 4.4.6. Mediciones en función de la constante de celda en nanopartículas de referencia

Un efecto bastante interesante e importante que se puede ver y analizar es el impacto en la varación de la distancia entre los electrodos de medición, es decir el cambio en la constante de celda, que tal y como se explicó anteriormente, esta depende totalmente de la separación de los electrodos.

Se colocó 1ml de la solución compuesta por etanol (CH3-CH2-OH), agua (H2O) y nanopartículas de AU de referencia en la cubeta de cuarzo, posterior a esto se colocaron los electrodos de medición, se conectó el circuito eléctrico con las puntas del lock-in, tal y como se muestra en la figura 3.6.

Las mediciones comenzaron con una distancia de separación entre electrodos de 3500 micras, posterior a esto se fue incrementando en 500 micras, con el fin de observar que cambio produce este incremento en la distancia y poder compararlo.



Figura 4.33: Representación de la impedancia total de la celda H2O/EthOH/NpAu en función de la variación de la constante de celda

Habiendo colocado la muestra de la solución, se realizó la medición en bloques distintos, en cada distancia de separación se realizaron 3 pruebas distintas, con las mismas condiciones, de igual manera que anteriormente, se promediaron los datos obtenidos para tener una mejor perspectiva, minimizando el error de medición. Esto se repitió cada vez que se cambiaba la distancia entre electrodos.

Una vez obtenidos los datos de impedancia, tal y como se puede ver en la figura 4.33, la representación en el plano de impedancia compleja hace notar que no hay una diferencia estructural



Figura 4.34: Resistencia H2O/EthOH/NpAu en función de la variación de la constante de celda

entre las curvas de impedancia, dado que la parte imaginaría y la parte real son la misma.

La resistencia medida está en el orden de los KOhm, y tal como se observa en la figura 4.34, se desde un rango de 13.14 KOhm hasta los 23.6 KOhm, se puede observar que al incrementar la distancia entre los electrodos de medición, es decir al variar el factor de celda se incrementa la resistencia de la celda de medición.

Es decir el rango de conductividad en el que se está operando va de:

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{1}{13147} = 7.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$$
(4.12)

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{1}{21529} = 4.64 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$$
(4.13)

 $2.5\times 10^{-4}~{\rm S/cm}$ 

En la figura 4.35 se puede observar que el efecto capacitivo generado a altas frecuencias no presenta gran diferencia al incrementar la distancia de separación de los electrodos, esto está directamente ligado a la capacitancia generada por placas paralelas, se están manejando distancias muy pequeñas, por lo tanto el incremento es muy pequeño, se tiene una capacitancia en el rango de 2.15 a 5.9 nF. No hay un efecto significativo en este caso.



Figura 4.35: Capacitancia H2O/EthOH/NpAu en función de la variación de la constante de celda

## 4.5. Mediciones eléctrico-ópticas

Una vez descrita la respuesta eléctrica de las soluciones, solventes ya mencionados anteriormente este punto se describen los resultados obtenidos de mediciones electrico-ópticas.

De igual manera, por lo analizado anteriormente, en todas las resultados subsecuentes sólo se presentan mediciones tomadas con los electrodos fabricados con plata en posición vértical y a su vez se realiza la comparativa contra la ausencia de luz.

## 4.5.1. Agua Milli-Q

Poco queda decir de la respuesta eléctrica, sin embargo la primer medida con la influencia de la luz, con la configuración tal y como se puede observar en la figura 3.7.

Se colocó 1ml de agua en la cubeta de cuarzo, posterior a esto se colocaron los electrodos de medición, se conectó el circuito eléctrico con las puntas del lock-in, tal y como se muestra en la figura 3.6.

Habiendo colocado la muestra de agua, se realizó la medición en 2 bloques distintos, teniendo el láser encendido y apagaddo, se realizaron 3 pruebas cuando este estaba apagado, el cuál se representa en las gráficas subsecuentes como OFF y 3 pruebas distinta cuando el láser estaba encendido, el cual se denota como ON, cabe mencionar que se realizaron con las mismas condiciones, de igual manera que anteriormente, se promediaron los datos obtenidos para tener una mejor perspectiva, minimizando el error de medición.



Figura 4.36: Representación de la impedancia total de la celda H2O en presencia de luz

Como se puede notar en la figura 4.36, al comparar las curvas de impedancia, observamos que mediante la utilización del láser de 532 nm, se puede notar un cambio muy pequeño entre la parte compleja y real de cada una de las configuraciones, sin embargo es muy pequeño, se tiene un 5 % de incremento al aplicar luz.

La resistencia teórica del agua está en el orden de 20MOhm, sin embargo tal y como se observa en la figura 4.16, estámos en el orden de los 10KOhm, anteriormente ya se dieron los motivos por los cuales esto puede pasar (Mediciones eléctricas H2O).

De modo que la resistencia medida con el láser apagado es de 13.7KOhm y en presencia de luz es de 13.55 KOhm, lo cuál no es una diferencia muy significativa, tal que:

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{1}{13790} = 7.25 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$$
(4.14)

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{1}{13550} = 7.33 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$$
(4.15)

Se puede notar de las ecuaciones 4.14 y 4.15 que la conductividad incremento, no en gran medida pero hay un cambio. El efecto capacitivo, como ya se sabe, se produce a altas frecuencias, es decir cuando estamos en un rango superior a 50KHz, tal y como se aprecia en la figura 4.37, se tiene una capacitancia medida de la celda de 10nF, sin embargo el efecto de la luz no produce cambió alguno tratándose de agua.



Figura 4.37: Resistencia vs Capacitancia H2O en presencia de luz

### 4.5.2. Etanol

Posteriormente habiendo realizado mediciones del H2O, antes de medir la combinación de nanopartículas, se realizó la medición del alcohol, nuevamente etanol.

Se colocó 1ml de etanol (CH3-CH2-OH) en la cubeta de cuarzo, posterior a esto se colocaron los electrodos de medición, se conectó el circuito eléctrico con las puntas del lock-in, tal y como se muestra en la figura 3.6.

Habiendo colocado la muestra de alcohol, se realizó la medición en 2 bloques distintos, teniendo el láser encendido y apagaddo, se realizaron 3 pruebas cuando este estaba apagado, el cuál se representa en las gráficas subsecuentes como OFF y 3 pruebas distinta cuando el láser estaba encendido, el cual se denota como ON, cabe mencionar que se realizaron con las mismas condiciones, de igual manera que anteriormente, se promediaron los datos obtenidos para tener una mejor perspectiva, minimizando el error de medición.

Se puede observar en la figura 4.38,el plano de impedancia compleja, la cuál hace notar que el cambio entre las curvas de impedancia es muy poco al aplicar luz, exactamente es de un 3%.



Figura 4.38: Representación de la impedancia total de la celda Etanol en presencia de luz

La resistencia medida tal y como indica la figura 4.39, es de 3KOhm, sin embargo no hay cambio alguno entre la respuesta medida con el láser encendido y apagado, lo mismo pasa con el valor de la capacitancia, recordando que el efecto capacitivo se produce a altas frecuencias, es decir cuando estamos en un rango superior a 20KHz para este caso, se tiene una capacitancia medida de 2.6 nf, sin embargo la luz no realiza algun cambio en la capacitancia de la celda utilizando este solvente.



Figura 4.39: Resistencia vs Capacitancia Etanol, en presencia de luz

## 4.5.3. Medición con nanopartículas de Oro (Au)

Una de las ultimas mediciones de este apartado es el análisis de la respuesta eléctrica de la solución compuesta en parte 50% agua, 50% etanol y nanopartículas; de igual manera que en las mediciones anteriores se realizaron 3 mediciones para promediar estas mismas y disminuir el error de medición.

#### 4.5.3.1. Solución de etanol, agua y nanopartículas de Oro

Se colocó 1ml de la solución compuesta por etanol (CH3-CH2-OH), agua (H2O) y nanopartículas de AU en la cubeta de cuarzo, posterior a esto se colocaron los electrodos de medición, se conectó el circuito eléctrico con las puntas del lock-in, tal y como se muestra en la figura 3.6.

Habiendo colocado la muestra, nuevamente se realizó la medición en 2 bloques distintos, teniendo el láser encendido y apagaddo, se realizaron 3 pruebas cuando este estaba apagado, el cuál se representa en las gráficas subsecuentes como OFF y 3 pruebas distinta cuando el láser estaba encendido, el cual se denota como ON, cabe mencionar que se realizaron con las mismas condiciones, de igual manera que anteriormente, se promediaron los datos obtenidos para tener una mejor perspectiva, minimizando el error de medición.

Después realizar las mediciones y tomar los datos de impedancia, tal y como se puede ver en



Figura 4.40: Representación de la impedancia total de la celda NPAu en presencia de luz



Figura 4.41: Resistencia NPAu en presencia de luz

la figura 4.40 se puede observar en el gráfico de representación de impedancia compleja, que la luz genera un cambio en la resistencia y la capacitancia, es decir entre la respuesta eléctrica al momento

de contar con la presencia y la ausencia de luz, este cambio es lo que se buscaba.

La resistencia medida está en el orden de los KOhm, y tal como se observa en la figura 4.42, se miden 4.5 KOhm en esta solución en ausencia de luz, y en presencia de luz tenemos 4 KOhm. que cabe destacar que se tiene una capacitancia en la celda de 8.23 nF en ausencia de luz a comparación de 9.12 nF en presencia de luz. Nuevamente este grafico es de gran utilidad dado que se puede visualizar de manera directa el valor de la capacitancia y la resistencia sin un análisis muy extenso, tal y como se ha mencionado anteriormente.

Una vez conocido el valor de la resistencia se puede obtener el valor de la conductividad  $\kappa$  de tal manera que:

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{1}{4056\Omega} \tag{4.16}$$

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{1}{4523\Omega} \tag{4.17}$$

Por lo anterior se describe que esta solución tiene tiene una conductividad  $2.46 \times 10^{-4}$  S/cm en presencia de luz, y  $2.21 \times 10^{-4}$  S/cm en ausencia de luz, lo cual en comparación se incrementó la conductividad eléctrica al momento de aplicar luz.

De este modo se comprueba lo que era esperado, que al momento de realizar las mediciones con los efectos de la luz sobre la muestra se incrementara la conductividad de la misma es decir o que de manera inversa la resistencia se redujera.

La naturaleza de las nanopartículas incrementaron la conductividad eléctrica de la solución, esto puede ser usado para futuros trabajos, dado que ya se ha demostrado su viabilidad y eficacia en pequeña escala.



Figura 4.42: Resistencia vs Capacitancia NPAu en presencia de luz

## 4.6. Efectos de la temperatura

Tal y como ya se ha descrito anteriormente, el efecto de la luz genera un impacto positivo en lo que para el fin de este trabajo refiere, se notó una disminución en la resistencia y un incremento en la conductividad, por lo tanto en este caso se espera que al incrementar la temperatura se disminuya la resistencia y se incremente la conductividad, esto dado que de manera análoga el efecto de la luz induce un cambio en la temperatura.

## 4.6.1. Medición en Agua Milli-Q

Finalmente la ultima medición de este trabajo es la comparativa a distintas temperaturas de la respuesta eléctrica en una celda con H2O.

Se colocó 1ml de agua en la cubeta de cuarzo, posterior a esto se colocaron los electrodos de medición, se conectó el circuito eléctrico con las puntas del lock-in, tal y como se muestra en la figura 3.6.

Habiendo colocado la muestra de agua, se realizó la medición en 3 bloques distintos, a una temperatura de 26 °C, 27 °C y 30 °C, cabe mencionar que se realizaron con las mismas condiciones, de igual manera que anteriormente, se promediaron los datos obtenidos para tener una mejor perspectiva, minimizando el error de medición.



Figura 4.43: Representación de la impedancia total de la celda H2O con el efecto de la temperatura

Como se puede notar en la figura 4.43, al comparar las curvas de impedancia, observamos que mediante el incremento de la temperatura, se puede notar un cambio muy pequeño entre la parte compleja y real según sea el cambio de la misma.

La resistencia teórica del agua está en el orden de 20MOhm, sin embargo tal y como se observa en la figura 4.16, nuevamente estámos en el orden de los 10KOhm. De modo que la resistencia medida a la temperatura de 26 °C es 18.9 KOhm, a 27 °C es 17.4 KOhm y a 30 °C es de 16.07 KOhm, de tal modo que:

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{1}{18910} = 5.28 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$$
(4.18)

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{1}{17417} = 5.74 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$$
(4.19)

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{1}{13550} = 6.22 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$$
(4.20)

Se puede notar de las ecuaciones 4.18, 4.19 y 4.20 que la conductividad incrementó, de mismo modo que se produce con la incidencia de luz, dado que esta también genera un incremento pequeño en la temperatura.

En el efecto capacitivo, tal y como se aprecia en la figura 4.45, se tiene una capacitancia medida de la celda a la temperatura de 26 °C de 11.9 nF, a 27 °C es 10.2 nF y a 30 °C es de 9.65 nF. De modo que el efecto de la temperatura disminuye la capacitancia de la celda.



Figura 4.44: Resistencia H2O con el efecto de la temperatura



Figura 4.45: Resistencia vs Capacitancia H2O con el efecto de la temperatura

## CAPÍTULO 5

## Conclusión

En el presente trabajo se propuso y se logró realizar el diseño y fabricación de una celda de medición (sensor) para estudiar la respuesta eléctrica de distintos solventes, y soluciones de los mismos, incluyendo nanopartículas metálicas. Se realizó una extensa investigación experimental, comenzando por identificar el material adecuado para la fabricación de electrodos el cual permitiera obtener: a) el mejor rango de medición, b) la respuesta eléctrica, d) que además no fuera reactivo con los solventes utilizados, e) dando como resultado el uso homogeneo de Plata (Ag) para la fabricación de los mismos en su totalidad, desde la superficie del electrodo la cuál entra en contacto con la solución, así como el cable que sale de ellos, f) dejando de lado al Cobre (Cu); todo esto usando la representación del plano de impedancia compleja.

Se demostró por medio de siumulaciones en comparativa con resultados experimentales de circuitos eléctricos. Los circuitos eléctricos empleados para modelar la respuesta electrica son capaces de representar con relativa precisión a los datos experimentales. Y los datos obtenidos permitieron realizar las mediciones subsecuentes con la certeza de lo que se estaba realizando era correcto y la manera de representarla era la indicada.

Se realizó una optimización y el modelado de la celda con nanofluidos equivalente con impedancias de referencia conocidos. El modelo generado y el circuito equivalente se verifico usando el montaje experimental de espectroscopia de impedancia electroquímica. También se presenta la calibracion usando un solución estandar de referencia con diferentes electrodos. Se realizarón las mediciones de la respuesta electrica de diferentes solventes. Por un lado estas mediciones se inician con la medida del agua usada en el laboratorio, con electrodos en diferentes configuraciones, despues solventes organicos como el etanol y su mezcla con agua. También se realizaron mediciones de nanofluidos con nanoparticulas de oro y plata. Dentro de los parametros de óptimizacion se realizaron mediciones en función de la constante de celda, es decir de la posición de los electrodos. Finalmente las mediciones cuando aplicamos luz proveniente de un laser se realizaron con nanoparticulas de oro y de los solventes organicos.

Mediante el uso de las dos configuraciones en las posiciones de los electrodos de medición, se logró comparar la configuración, es decir, cuál permitía tener una mejor sensibilidad ante la respuesta eléctrica de las muestras en cuestión, tal que como resultado se obtuvo que la configuración con los electrodos en posición vertical permitían tener una medición adecuada así como la estabilidad eléctrica al momento de realizar los experimentos. La realización de un diseño o sensor fijo en configuración horizontal con los mismos parametros que el sensor vertical se requiere en un futuro para su comparación

Una vez identificado el mejor material para la fabricación de los electrodos, se lograron realizar mediciones eléctricas en presencia de luz de la solución compuesta por nanopartículas de oro, etanol y agua, para este caso se uso un laser de 532nm tal y como se explicó con anterioridad durante la descripción del experimento y los resultados del mismo, teniendo como resultado el incremento de la conductividad, lo cual a su vez implica una disminución en la resistencia de la muestra, lo cuál hace notar que el uso las nanopartículas plasmónicas incrementa en manera considerable la respuesta eléctrica.

Cabe destacar que se demostró de manera experimental que la temperatura juega un papel fundamental en el incremento de la conductividad y por ende la disminución de la resistencia de la celda, dado que, como bien se explicó en el análisis de resultados, produce un efecto similar que al momento de utilizar luz y hacerla incidir en la muestra, dado que esta ultima también realiza un cambió pequeño en la temperatura.

Esto mismo puede ser aprovechado de manera en que, se puede tratar de combinar el efecto de ocasionado con la temperatura con el efecto ocasionado por la luz, de tal manera que se podría incrementar aún más la conductividad de la celda, y más aún en conjunto con nanopartículas metálicas.

Además de las pruebas realizadas con nanopartículas de Oro, tal y como se detalló, también se realizarón pruebas con nanopartículas de Plata, tal que el fenómeno en la respuesta eléctrica es similar al que sucede al momento de usar Au, es decir se midió un incremento en la conductividad y una reducción en la resistencia, lo cual no da indicios de que este tipo de montaje experimental podría incluir nanopartículas de algún otro metal y se esperaría un fenómeno similar.

El proceso de obtención e interpretación de los datos ha tenido que enfrentarse a las siguientes limitaciones:

- Muchas veces se encontraba con la dificultad de poder eliminar parcial o totalmente el efecto del ruido eléctrico generado por los cables de todo el set-up, así sea del amplificador lock-in, conexión entre la resistencia de medición o incluso los cables de los electrodos.
- Las curvas generadas presentan la dificultad de que ya al ser un sistema no ideal, dista mucho de lo ya conocido, lo cuál dificulta su interpretación. Por lo cual se usó la representación resistencia vs capacitancia que facilita la visualización y el seguimiento de la respuesta de los nanofluídos.
- Algo que se sabe es que en toda medición experimental simpre, por más pequeño sea hay una incertidumbre en la medición, esto puede ser por instrumento utilizado, por el operador del mismo o ambos.

• Los modelos de circuitos equivalentes simulan a los sistemas reales a través de su simplificación, de forma que la respuesta de impedancia que proporcionan a veces es sólo una aproximación de la impedancia experimental.

El presente trabajo de tesis se puede emplear para otros trabajos de investigación o proyectos futuros siguiendo la linea de la espectroscopía de impedancias electroquímica y las mediciones vía amplificador lock-in, mediante el empleo de las pruebas sistemáticas para poder analizar respuestas eléctricas de alguna solución muestra, e incluso siguiendo el mismo objetivo de este trabajo, se podría encontrar el seguimiento de la concentración con el uso de los nanofluidos donde hay una mayor respuesta eléctrica de la solución en presencia de luz hasta llegar a la saturación.

Una linea de trabajo futuro, podría ser realizar pruebas de espectroscopía electroquímica de impedancias con nuevas combinaciones de solventes, nuevas combinaciones con nanopartículas de distintos materiales, tales como la plata, el cobre, u otras tipos de nanoparticulas donde se requiera la respuesta electrica.

# Bibliografía

- Estrada, C.: Transición energética, energías renovables y energía solar de potencia. Revista Mexicana de Física, 59(1):15–30, 2013. Recuperado 10 de Marzo de 2021 de: https://www.redalyc.org/pdf/570/57030971010.pdf.
- [2] Analytical, Mettler Toledo GmbH: Conductividad. 1:64, 2016.
- [3] Breitenborn, H., Dong J. Piccoli R. Bruhacs A. Besteiro L. Skripka A. Wang Z. Govorov A.: Quantifying the photothermal conversion efficiency of plasmonic nanoparticles by means of terahertz radiation. APL Photonics, 4(4):15–30, 2019. https://doi.org/10.1063/1.5128524.
- [4] Cassini, A., Levinas M.: El éter relativista: un cambio conceptual inconcluso. APL Photonics, 41(123):3–38, 2009. https://doi.org/10.22201/iifs.18704905e.2009.912.
- [5] Chang, Byoung Yong y Su Moon Park: *Electrochemical impedance spectroscopy*. Annual Review of Analytical Chemistry, 3(1):207, 2010.
- [6] Calderón, J.: *Técnicas Fototérmicas*. Cicata, 41, 2017. Recuperado el 07 de Marzo de 2021 de: ttps://www.cicata.ipn.mx/recursos-e-infraestructura/laboratorio-de-técnicas-fototérmicas.
- [7] Dominguez-Juarez, J. L., Vallone S. Lempel A. Moocarme M. Oh J. Gafney H. D. Vuong L. T.: Influence of solvent polarity on light-induced thermal cycles in plasmonic nanofluids. Optica, 2(5):447–453, 2015.
- [8] Ferry, Vivian: Design Considerations for Plasmonic Photovoltaics. Advanced Materials, 22:4794–4808, 2010. doi:10.1002/adma.201000488.
- [9] Giner-Casares, J., Liz Marzán L.: Plasmonic nanoparticles in 2D for biological applications: Toward active multipurpose platforms. Nano Today, 9(3):365–377, 2014. doi:10.1016/j.nantod.2014.05.004.
- [10] Griffiths, D.: Introduction to Electrodynamics. Prentice Hall, 3<sup>a</sup> edición, 1999. New Jersey, USA.
- [11] Hammarström, L.: Overview: Capturing the Sun for Energy Production. Royal Swedish Academy of Sciences, 41(2):103–107, 2012. doi: 10.1007/s13280-012-0263-8.
- [12] Juárez, Estudio de procesos resonantes en arreglos bidimensionales J.: denaof Sciences, Doctonopartículas. Roval Swedish Academy 2012.Tesis de Óptica y Electrónica] Nacional de Astrofísica, Recuperado rado, Instituto de https://inaoe.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1009/291/1/JuarezMoJC.pdf.
- [13] Khlebtsov, N, Dykman L.: Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 111(1):1–35, 2010. doi:10.1016/j.jqsrt.2009.07.012.
- [14] Mallah, A., Mohd N. Alawi O. Salim M. Mohamad A.: Plasmonic nanofluids for high photothermal conversion efficiency in direct absorption solar collectors: Fundamentals and applications. Solar Energy Materials and Solar Cells, 201(11), 2019. doi:10.1216/j.jqgqcrt.2019.07.012.
- [15] Mignone C., Barnes, R.: More than meets the eye: the electromagnetic spectrum. Science in School, 20(1):53, 2011. Recuperado el 17 de Marzo de 2022 de: https://www.scienceinschool.org/sites/default/files/teaserPdf/issue20em.pdf.
- [16] Aeronautics, National y Space Administration: The Electromagnetic Spectrum. 2019. Recuperado el 22 de Marzo de 2022 de https://hubblesite.org/contents/articles/the-electromagneticspectrum.
- [17] Aeronautics, National y Science Mission Directorate. Space Administration: Visible Light.
   2010. Recuperado el 15 de Marzo de 2012 de: http://science.nasa.gov/ems/09visiblelight.
- [18] Society, National Geographic: Energía removable para abastecer a todo el planeta. 2018. Recuperado el 10 de Abril de 2022 de: https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/grandesreportajes/energia-renovable-para-abastecer-a-todo-planeta\_11706.
- [19] Ejecutivo., Poder: Reforma Energética. 2013. Recuperado el 01 de Febrero de 2022 de: dasf.
- [20] Ruiz, V.: Los pros y los contras de la reforma energética de acuerdo con el paradigma del desarrollo sustentable. Revista digital universitaria, 21(1):23–34, 2015. Recuperado el 12 de Marzo de 2022 de: http://www.revista.unam.mx/vol.16/num1/art8/art8.pdf.
- [21] S. Shrestha, J. L. Dominguez Juarez y L. T. Vuong: Light-induced electrohydrodynamic instability in plasmonically absorbing gold nanofluidos. Phys. Rev. Fluids, 2(6), 2017. https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.2.064201.
- [22] Valdivia, G.: El sector energético en México., Situación actual y perspectivas. Archivo Este País., 2018. Recuperado el 01 de Febrero de 2021 de: https://archivo.estepais.com/inicio/historicos/133/10\_Ensayo7\_El.
- [23] Yue, Zengji; Cai, Boyuan; Wang Lan; Wang Xiaolin; Gu Min: Intrinsically core-shell plasmonic dielectric nanostructures with ultrahigh refractive index. Science Advances, 2(3):12–21, 2016. doi:10.1126/sciadv.1501536.

# Ánexos

## A.1. Simulación del modelo eléctrico de la celda de medición

#### A.1.1. Primer simulación

Primer simulación del modelo eléctrico de la celda de mediciíon mediante MatLab.

```
169
170 %% SIM 1
171 syms s;
172 r = 100000;
173 c1=0.00000001;
174 c2=0.0000001;
175 c3=0.00000001;
176 r2 = 1000;
177 \text{ vf} = 0.1;
178
179 H1 =vf*((1/(r*c2*r2*c3)+1/(r*c2*r2*c1)+s*((c2*c1+c3*c2+c1*c3)/(r*c2*c1*c3)))/(s<sup>2</sup>+
       s*((1/(c2*r2)+(c2*c1+c2*c3+c1*c3)/(c2*r*c1*c3)))+(1/(r*c2*r2)*(1/c3+1/c1))));
180 b = [1 (1/(c2*r2)+(c2*c1+c2*c3+c1*c3)/(c2*r*c1*c3)) ((1/(r*c2*r2))*(1/c3+1/c1))];
181 a=[0 vf*(c2*c1+c3*c2+c1*c3)/(r*c2*c1*c3) vf*((1/(r*c2*r2*c3)+1/(r*c2*r2*c1)))];
182 figure
183 zplane(a,b)
184 title('Bode Simulaci n 1')
185 figure
186 subplot(2,1,1)
187 omega = logspace(1,6,200);
188 Hw = freqs(a, b, omega);
189
190 phase = angle(Hw);
191 phasedeg = phase*180/pi;
192 semilogx(omega/(2*pi),90+phasedeg,'DisplayName','Simulaci n')
193 xlabel('Frecuencia')
194 ylabel('Fase')
195 title('Respuesta en Fase 1')
196 grid on
197 hold on
198 semilogx(A(:,1),90+A(:,3), 'DisplayName','3*103 1K 100K')
199 lgd = legend;
200
```

```
201 subplot(2,1,2)
202 loglog(omega/(2*pi), abs(Hw),'DisplayName','Simulaci n')
203 xlabel('Frecuencia')
204 ylabel('Amplitud')
205 title('Respuesta en Amplitud 1')
206 grid on
207 hold on
208 plot(A(:,1),A(:,2), 'DisplayName','3*103 1K 100K')
209 lgd = legend;
```

Listing A.1: Codigo 1 de simulación del modelo eléctrico de la celda de medición

#### A.1.2. Segunda simulación

Segunda simulación del modelo eléctrico de la celda de mediciíon mediante MatLab.

```
211
212 %% SIM 2
213 r = 100000;
214 c1=0.000000082;
215 c2=0.0000001;
216 c3=0.000000082;
217 r2 = 178;
218 vf = 0.1;
219
220 H1 =vf*((1/(r*c2*r2*c3)+1/(r*c2*r2*c1)+s*((c2*c1+c3*c2+c1*c3)/(r*c2*c1*c3)))/(s<sup>2</sup>+
      s*((1/(c2*r2)+(c2*c1+c2*c3+c1*c3)/(c2*r*c1*c3)))+(1/(r*c2*r2)*(1/c3+1/c1))));
221 b=[1 (1/(c2*r2)+(c2*c1+c2*c3+c1*c3)/(c2*r*c1*c3)) ((1/(r*c2*r2))*(1/c3+1/c1))];
222 a=[0 vf*(c2*c1+c3*c2+c1*c3)/(r*c2*c1*c3) vf*((1/(r*c2*r2*c3)+1/(r*c2*r2*c1)))];
223 figure
224 zplane(a,b)
225 title('Bode Simulaci n 2')
226 figure
227 subplot(2,1,1)
228 omega = logspace(1,6,200);
229 Hw = freqs(a, b, omega);
230
231 phase = angle(Hw);
232 phasedeg = phase*180/pi;
233 semilogx(omega/(2*pi),90+phasedeg,'DisplayName','Simulaci n')
234 xlabel('Frecuencia')
235 ylabel('Fase')
236 title('Respuesta en Fase 2')
237 grid on
238 hold on
239 semilogx(B(:,1),90+B(:,3), 'DisplayName','2*822 103 200 100K')
240 lgd = legend;
241
242 subplot(2,1,2)
243 loglog(omega/(2*pi), abs(Hw), 'DisplayName', 'Simulaci n')
244 xlabel('Frecuencia')
245 ylabel('Amplitud')
246 title('Respuesta en Amplitud 2')
247 grid on
248 hold on
249 semilogx(B(:,1),B(:,2), 'DisplayName','2*822 103 200 100K')
```

250 lgd = legend;

Listing A.2: Codigo 2 de simulación del modelo eléctrico de la celda de medición

#### A.1.3. Tercera simulación

Tercera simulación del modelo eléctrico de la celda de mediciíon mediante MatLab.

```
252
253 %% SIM 3
254 r=100000;
255 c1=0.0000001;
256 c2=0.0000001;
257 c3=0.0000001;
258 r2 = 178;
259 \text{ vf} = 0.1;
260
261 H1 =vf*((1/(r*c2*r2*c3)+1/(r*c2*r2*c1)+s*((c2*c1+c3*c2+c1*c3)/(r*c2*c1*c3)))/(s<sup>2</sup>+
       s*((1/(c2*r2)+(c2*c1+c2*c3+c1*c3)/(c2*r*c1*c3)))+(1/(r*c2*r2)*(1/c3+1/c1))));
_{262} b=[1 (1/(c2*r2)+(c2*c1+c2*c3+c1*c3)/(c2*r*c1*c3)) ((1/(r*c2*r2))*(1/c3+1/c1))];
263 a=[0 vf*(c2*c1+c3*c2+c1*c3)/(r*c2*c1*c3) vf*((1/(r*c2*r2*c3)+1/(r*c2*r2*c1)))];
264 figure
265 zplane(a,b)
266 title('Bode Simulaci n 3')
267 figure
268 subplot(2,1,1)
_{269} \text{ omega} = \log \text{space}(1, 6, 200);
270 Hw = freqs(a, b, omega);
271
272 phase = angle(Hw);
273 phasedeg = phase*180/pi;
274 semilogx(omega/(2*pi),90+phasedeg,'DisplayName','Simulaci n')
275 xlabel('Frecuencia')
276 ylabel('Fase')
277 title('Respuesta en Fase 3')
278 grid on
279 hold on
280 semilogx(C(:,1),90+C(:,3), 'DisplayName', '2*104 103 200 100K')
281 lgd = legend;
282
283 subplot(2,1,2)
284 loglog(omega/(2*pi), abs(Hw), 'DisplayName', 'Simulaci n')
285 xlabel('Frecuencia')
286 ylabel('Amplitud')
287 title('Respuesta en Amplitud 3')
288 grid on
289 hold on
290 semilogx(C(:,1),C(:,2), 'DisplayName', '2*104 103 200 100K')
291 lgd = legend;
```

Listing A.3: Codigo 3 de simulación del modelo eléctrico de la celda de medición

### A.1.4. Cuarta simulación

Cuarta simulación del modelo eléctrico de la celda de mediciíon mediante MatLab.

```
293
294 %% SIM 4
295 r = 100000;
296 c1 = 0.000001;
297 c2=0.0000001;
298 c3=0.000001;
299 r2 = 1000;
300 \text{ vf} = 0.1;
301
302 H1 =vf*((1/(r*c2*r2*c3)+1/(r*c2*r2*c1)+s*((c2*c1+c3*c2+c1*c3)/(r*c2*c1*c3)))/(s<sup>2</sup>+
       s*((1/(c2*r2)+(c2*c1+c2*c3+c1*c3)/(c2*r*c1*c3)))+(1/(r*c2*r2)*(1/c3+1/c1))));
303 b = [1 (1/(c2*r2)+(c2*c1+c2*c3+c1*c3)/(c2*r*c1*c3)) ((1/(r*c2*r2))*(1/c3+1/c1))];
304 a=[0 vf*(c2*c1+c3*c2+c1*c3)/(r*c2*c1*c3) vf*((1/(r*c2*r2*c3)+1/(r*c2*r2*c1)))];
305 figure
306 zplane(a,b)
307 title('Bode Simulaci n 4')
308 figure
309 subplot(2,1,1)
310 \text{ omega} = \log \text{space}(1, 6, 200);
311 Hw = freqs(a, b, omega);
312
313 phase = angle(Hw);
314 phasedeg = phase*180/pi;
315 semilogx(omega/(2*pi),90+phasedeg,'DisplayName','Simulaci n')
316 xlabel('Frecuencia')
317 ylabel('Fase')
318 title('Respuesta en Fase 4')
319 grid on
320 hold on
321 semilogx(D(:,1),90+D(:,3), 'DisplayName', '2*104 103 1K 100K')
322 \text{ lgd} = \text{ legend};
323
324 subplot(2,1,2)
325 loglog(omega/(2*pi), abs(Hw),'DisplayName','Simulaci n')
326 xlabel('Frecuencia')
327 ylabel('Amplitud')
328 title('Respuesta en Amplitud 4')
329 grid on
330 hold on
331 semilogx(D(:,1),D(:,2), 'DisplayName', '2*104 103 1K 100K')
332 \, lgd = legend;
333
334 %%
335 %Respuesta 1
336
337 figure
338 loglog(A(:,1),A(:,2), 'DisplayName','3 103 1K 100K')
339 grid on
340 xlabel('Frecuencia')
341 ylabel('Amplitud')
342 title('Experimental Comparativa - Amplitud')
343
344 hold on
345
346 plot(B(:,1),B(:,2), 'DisplayName','2*822 103 200 100K')
347
```

```
348 plot(C(:,1),C(:,2), 'DisplayName', '2*104 103 200 100K')
349
  plot(D(:,1),D(:,2), 'DisplayName', '2*104 103 1K 100K')
350
351
352 lgd = legend;
353
354 %Respuesta en Fase
355
356
357 figure
358 semilogx(A(:,1),90+A(:,3), 'DisplayName','3 103 1K 100K')
359 grid on
360 xlabel('Frecuencia')
361 ylabel('Fase')
362 title('Experimental Comparativa- Fase')
363
364 hold on
365 semilogx(B(:,1),90+B(:,3), 'DisplayName','2*822 103 200 100K')
366 semilogx(C(:,1),90+C(:,3), 'DisplayName', '2*104 103 200 100K')
367
368 semilogx(D(:,1),90+D(:,3), 'DisplayName', '2*104 103 1K 100K')
369
370 lgd = legend;
```

Listing A.4: Codigo 4 de simulación del modelo eléctrico de la celda de medición