
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

ALESSANDRO FIEGNA

**Sulla utilizzazione di un memorizzatore di transienti
per lo studio di fenomeni elettrochimici rapidi**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 58 (1975), n.5, p. 755–760.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1975_8_58_5_755_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Sulla utilizzazione di un memorizzatore di transienti per lo studio di fenomeni elettrochimici rapidi.* Nota di ALESSANDRO FIEGNA (*), presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — A practical utilisation of a solid state high speed electronic memory, acting as a data acquisition device, is described. This system results to be particularly suitable for studying fast electrochemical processes. A computer elaboration of some experimental data is also reported, with the aim of showing the feasibility of the proposed technique.

INTRODUZIONE

In elettrochimica, si presenta a volte l'opportunità di dover seguire il comportamento di un elettrodo in tempi relativamente brevi: normalmente questo problema viene sperimentalmente risolto ricorrendo ad oscillografi a raggi catodici, ma l'acquisizione permanente dei dati, anche quando si utilizzino un oscillografo a lunga persistenza, deve passare attraverso il processo fotografico, processo che può risultare o poco pratico (registrazione di tipo convenzionale) o relativamente dispendioso (registrazione tipo Polaroid). In alternativa alla registrazione per mezzo di oscillografo, si propone, in questa Nota, l'utilizzazione di un memorizzatore di transienti capace di acquisire i dati analogici che interessano in tempo reale e « restituirli » in seguito, in forma analogica o digitale, in tempo relativamente lungo per permettere una registrazione tradizionale su carta o, eventualmente, su banda perforata.

PARTE SPERIMENTALE

Il memorizzatore scelto è il « 610 B Transient Recorder », Biomation, Cupertino, California; questo apparecchio si compone sostanzialmente di un convertitore analogico-digitale a 6 bit molto veloce (tempo di conversione: < 100 ns), combinato con una memoria di 6 bit \times 256 « parole » del tipo « MOS Shift Register Memory ». I dati in uscita da questo strumento sono presentati sia in forma binaria pura (2 μ s/dato, con un intervallo di tempo, tra dato e dato, che si può scegliere tra 2 μ s e 512 μ s in modo asincrono, programmabile) che in forma analogica (20.0 s per registratori Y-tempo e 0.4 ms per oscillografi, per il totale delle 256 parole memorizzate).

L'acquisizione analogica dei dati in ingresso può essere ottenuta in modo convenzionale ed in modo differenziale (Common Mode Rejection: ≥ 40 dB),

(*) Centro Studi di Chimica e Chimica Fisica Applicata alle Caratteristiche di Impiego dei Materiali, C.N.R., Piazzale J. F. Kennedy, Genova.

(**) Nella seduta del 10 maggio 1975.

su di una impedenza di ingresso di $1\text{ M}\Omega$ (25 pF in parallelo) con sensibilità comprese tra 50 mV e 50 V fondo scala in 10 campi tarati. La velocità di campionamento dei dati può essere scelta in intervalli compresi tra $0.1\ \mu\text{ s}$ se 50 ms /parola in 18 campi tarati; si possono così praticamente memorizzare segnali di durata compresa tra circa $25\ \mu\text{ s}$ e 12 s (in funzione del modo di utilizzazione dello strumento, un certo numero di parole, tra le 256 disponibili, vengono utilizzate per informazioni logiche interne e/o esterne). La precisione del fondo scala è condizionata dal sistema di conversione analogico-digitale e risulta essere di 1 parte su 64 (1.6 % del fondo scala, dell'ordine di grandezza, comunque, di un buon oscillografo a raggi catodici).

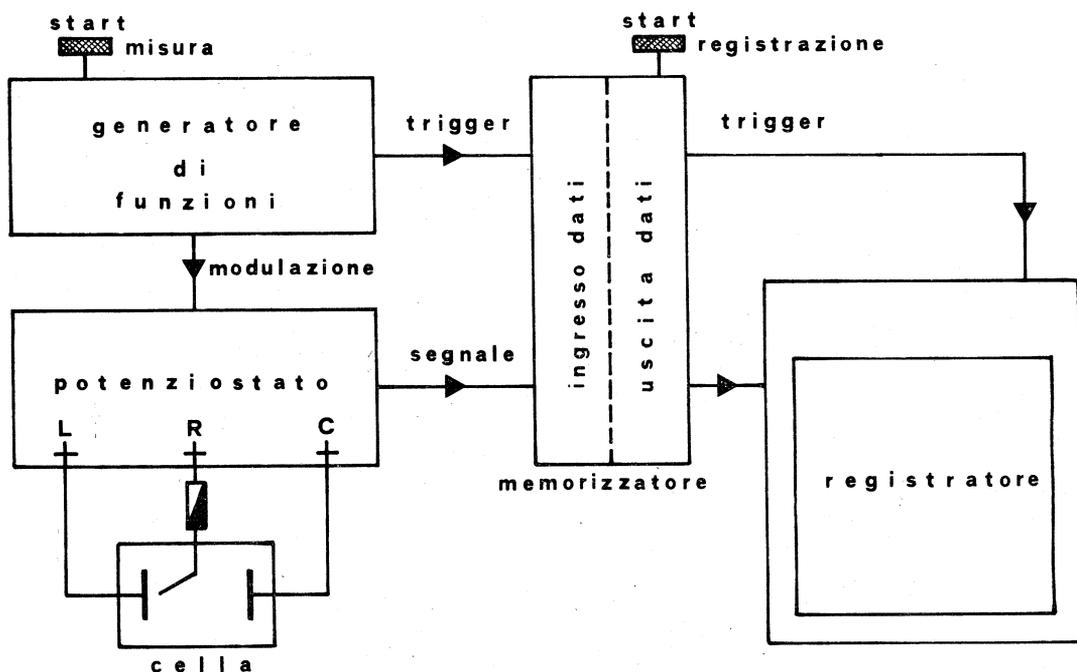


Fig. 1. - Schema « a blocchi » del circuito sperimentale di misura.

L'ampiezza del fondo scala del segnale analogico in uscita è di 1 volt picco-picco, mentre l'uscita digitale in codice binario puro lavora su 6 linee e logica negativa di tipo TTL (0 Volt = 1 logico).

Tutta una serie, infine, di possibilità di « trigger » in ingresso (avvio del campionamento) ed in uscita (inizio della emissione dei dati memorizzati ed eventuale messa in moto del registratore), rendono questo apparecchio estremamente flessibile ed inseribile praticamente in ogni sistema convenzionale di misura elettrochimica.

In fig. 1 è rappresentato schematicamente il circuito elettrico utilizzato per ottenere, a titolo di esempio e di prova, delle curve di polarizzazione elettrochimica ad alta velocità di scansione. Come sistema è stato scelto il platino in acido solforico 1.0 N.

In una cella convenzionale è stato immerso l'elettrodo di lavoro, costituito da una laminetta di platino di circa 2 cm^2 di superficie; il contro-elettrodo, anch'esso di platino, è stato sistemato attorno all'elettrodo di lavoro, ed è costituito da un cilindro con circa 20 cm^2 di superficie.

Il potenziale dell'elettrodo di lavoro è stato rilevato, attraverso una sonda di tipo Luggin, tramite un riferimento al calomelano saturo. La soluzione della cella (circa 1 litro) è stata mantenuta agitata, aerata con gorgogliamento e termostata ($25,0 \text{ }^\circ\text{C}$).

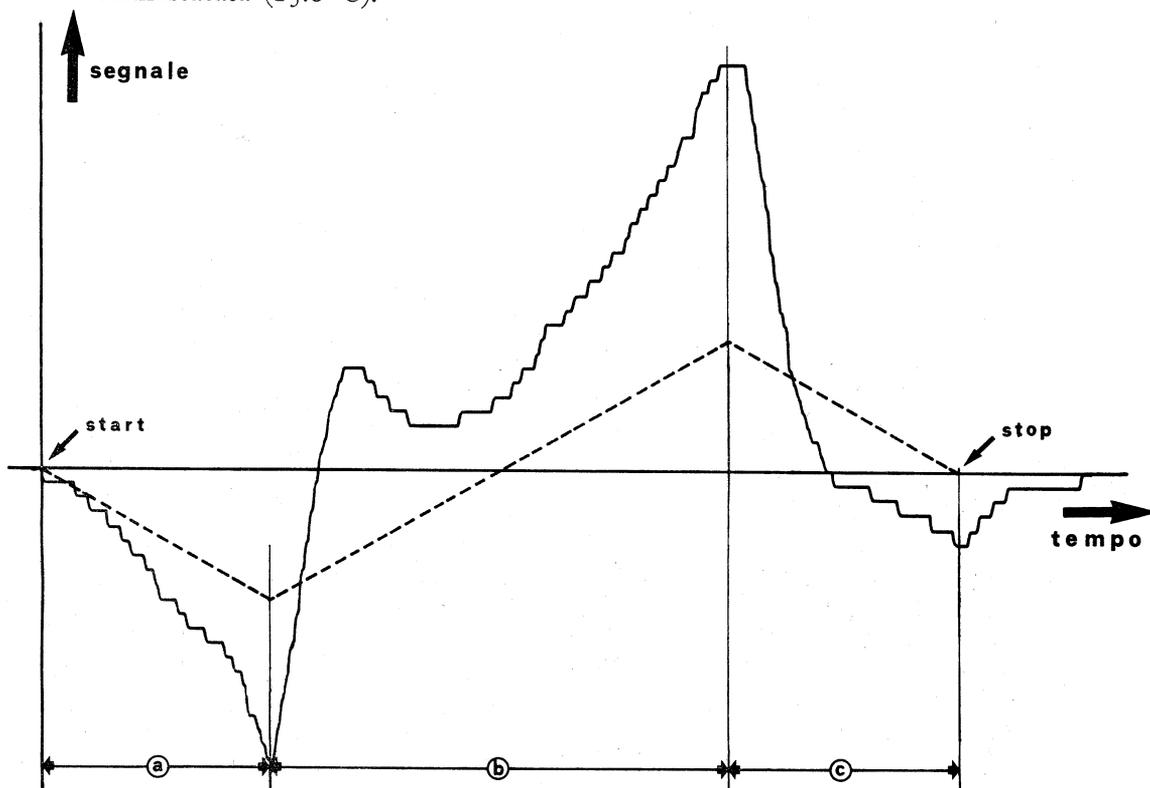


Fig. 2. - Fac-simile della registrazione ottenuta in uscita del memorizzatore. La linea tratteggiata mostra l'andamento sincrono del segnale di modulazione del potenziostato.

Il potenziostato utilizzato è stato un AMEL, Milano, mod. 551: questo strumento è molto rapido e quindi adatto al tipo di misure effettuate; in particolare l'apparecchio è fornito di uscita analogica proporzionale alla corrente circolante tra elettrodo di lavoro e contro-elettrodo (100 mV per ognuno dei 7 campi di misura).

La modulazione del potenziostato, per la quale è stata scelta, nell'esempio che si presenta, una forma d'onda triangolare di ampiezza di 2 volt picco-picco, è stata ottenuta per mezzo di un generatore di funzioni Wavetek, San Diego, California, mod. 133: questo generatore provvede anche, attraverso il circuito di «trigger», ad attivare il memorizzatore all'istante in cui inizia la scansione potenziodinamica.

La registrazione dei dati in uscita dal memorizzatore è stata fatta con un registratore X-Y Hewlett-Packard, San Diego, California, mod. 7001 AM, con l'asse X posizionato in modo da utilizzare la scansione interna alla velocità di 1 cm s^{-1} . L'avvio della trasmissione dei dati al registratore, ed eventualmente la messa in marcia dello stesso, è ottenuta per mezzo del «trigger» sul memorizzatore.

La fig. 2 riporta un fac-simile di registrazione ottenuta attraverso il memorizzatore, ed è relativa ad un ciclo di polarizzazione potenziodinamica triangolare partente dal potenziale di equilibrio, con sequenza catodica-anodica.

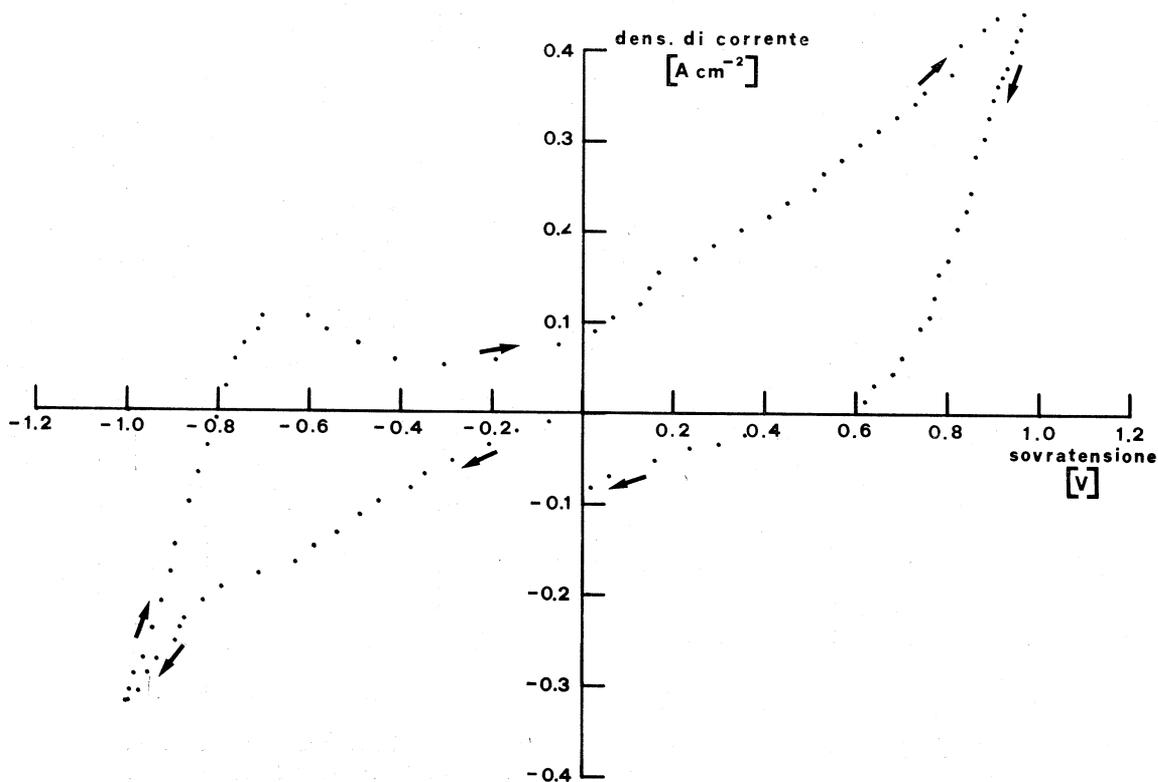


Fig. 3. - Trasposizione « punto per punto », sul piano coordinato sovratensione-densità di corrente, dei dati sperimentali ricavati dal diagramma di fig. 2.

La linea « a scalini » di fig. 2 si riferisce al segnale in uscita dal memorizzatore, mentre la linea tratteggiata è stata riportata per rappresentare l'andamento sincrono della modulazione potenziostatica. Nel caso rappresentato la frequenza di modulazione è di 50 Hz : essendo, come detto, l'ampiezza di 2 volt picco-picco, la velocità di scansione risulta pari a 200 V s^{-1} .

L'andamento « a scalini » della registrazione è dovuto, come intuibile, al fatto che la memorizzazione, essendo in forma digitale, si realizza a livelli discreti: evidentemente una maggiore capacità della memoria comporterebbe un infittimento di questi livelli e quindi « scalini » più frequenti e più piccoli;

comunque, per la maggior parte delle esigenze elettrochimiche, una risoluzione ottenibile quale quella mostrata, risulta sufficiente.

La rappresentazione di una curva potenziostatica, come quella di fig. 2, può non essere familiare agli elettrochimici: la trasposizione sul piano coordinato sovratensione-densità di corrente è però facilmente ottenibile con l'ausilio di un piccolo calcolatore munito di «plotter». Se si divide, infatti l'asse del tempo di fig. 2 in tre intervalli (*a*, *b* e *c*) e si determinano le coordinate di un certo numero di punti significativi della curva (nel caso esposto, e ove possibile, sono state rilevate le coordinate corrispondenti al

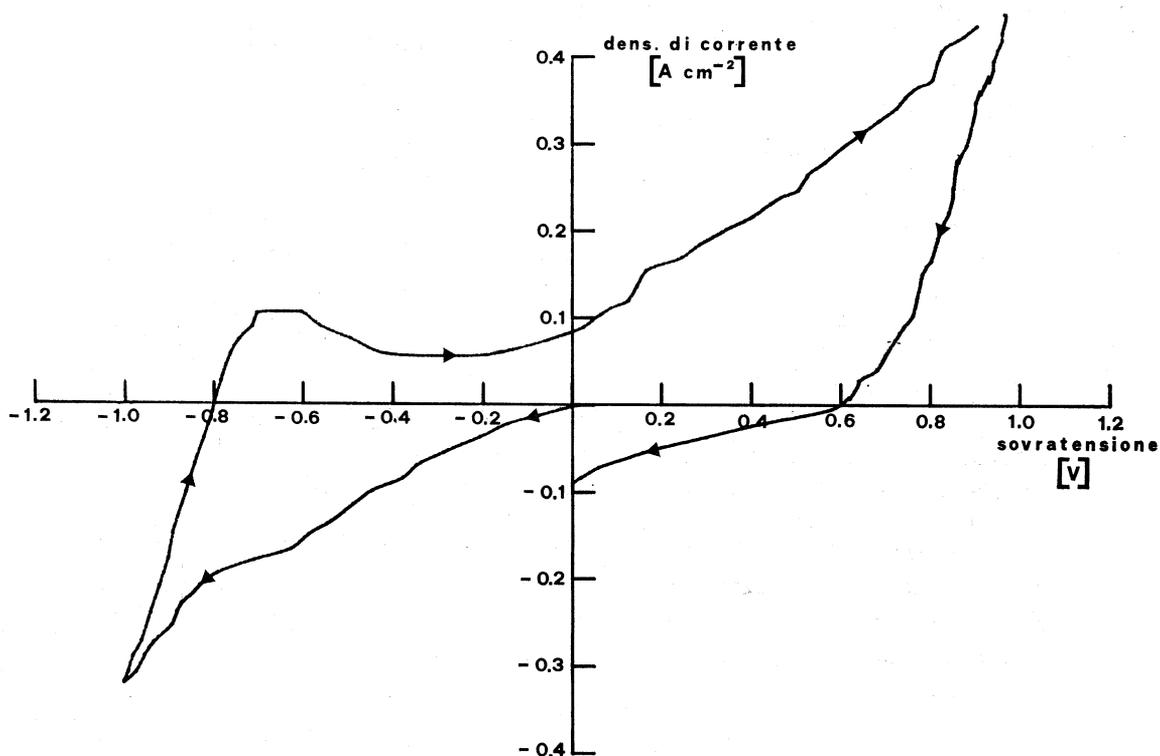


Fig. 4. - Tracciato della curva di polarizzazione ottenuta direttamente per mezzo della elaborazione al calcolatore dei dati sperimentali ricavati dal diagramma di fig. 2.

punto indicante la metà di ogni gradino) è semplice dare istruzioni tali al calcolatore da far sì che la trascrizione dei punti sul plotter, partendo dai valori delle coordinate degli stessi, avvenga coerentemente alla raffigurazione sul piano coordinato sovratensione-densità di corrente. Questo tipo di trascrizione è rappresentato in fig. 3; i punti sono quelli sperimentali ricavati dalla fig. 2.

Per rendere più pratico e meno tedioso l'inserimento nel calcolatore dei numerosi dati sperimentali, questi stessi sono stati trascritti, una volta per tutte, su banda perforata in codice ASCII, con una telescrivente (Teletype), e trasmessi al calcolatore, opportunamente programmato, per mezzo di un lettore di nastro (Hawlett-Packard mod. 9104 A). Volendo, è possibile anche far

tracciare dal calcolatore direttamente la curva di polarizzazione: la fig. 4 mostra appunto il risultato di questa operazione, riferita sempre alla elaborazione dei dati sperimentali presentati in questa Nota. La curva passa attraverso tutti i punti sperimentali, ed è ottenuta facendo opportunamente elaborare al calcolatore i valori delle coordinate dei punti sperimentali stessi [1].

CONCLUSIONI

L'utilizzazione di un memorizzatore di transienti, sembra quindi molto interessante per lo studio dei fenomeni elettrochimici veloci. La possibilità di elaborare i dati con un calcolatore, permette inoltre la trascrizione, in forma tradizionale, delle curve di polarizzazione. Dal momento, inoltre, che il memorizzatore utilizzato ha una uscita digitale asincrona (o interrogata), sarebbe possibile, attraverso un'interfaccia di conversione binario puro-codice ASCII, trascrivere direttamente i dati sperimentali memorizzati su nastro perforato, eliminando quindi sia le operazioni manuali di lettura del grafico tracciato per mezzo del memorizzatore che la trascrizione su nastro perforato dei dati sperimentali [2].

Numerose altre esperienze, condotte in varie condizioni operative, mutando, per esempio, la velocità di scansione e/o la ampiezza della polarizzazione, hanno mostrato la validità pratica e l'affidabilità del sistema sperimentale presentato in questa Nota; al limite, quando si disponga già della necessaria attrezzatura per la elaborazione dei dati, questo tipo di memorizzazione può risultare anche più economico dei sistemi fotografici normalmente utilizzati.

Si ringrazia il prof. V. Lorenzelli, Direttore di questo Centro, per l'interesse mostrato alla realizzazione del sistema sperimentale presentato e per il suo incoraggiamento. Si ringrazia pure l'ing. A. Passerone per la collaborazione data per la programmazione del calcolatore.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Hewlett-Pickard 9101 A Program Library, Extended Memory Program IV (modificato).
- [2] G. FIEGNA e A. PASQUARELLI – Istituto di Fisica Tecnica del Politecnico di Torino, comunicazione privata.