

**UNIVERSIDAD DE SEVILLA**  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

**ASPECTOS FUNDAMENTALES EN EL DESARROLLO DE  
INSTRUMENTACIÓN ELECTROQUÍMICA AVANZADA:  
APLICACIÓN A MEDIDAS DE IMPEDANCIA Y  
ESPECTROELECTROQUÍMICAS.**

Tesis Doctoral presentada por  
Juan Daniel Mozo Llamazares  
Sevilla, Diciembre de 1997



Trabajo para optar al grado de  
Doctor en Ciencias Químicas  
(Química Física)

Fdo.: Juan Daniel Mozo Llamazares

Director

Fdo.: Emilio Roldán González  
Profesor Titular de Química Física  
de la Universidad de Sevilla



JOSÉ HIDALGO TOLEDO, Profesor Titular y Director del Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla,

INFORMA que el trabajo presentado como Tesis Doctoral por D. Juan Daniel Mozo Llamazares titulado *Aspectos Fundamentales en el desarrollo de Instrumentación Electroquímica Avanzada: Aplicación a medidas de Impedancia y Espectroelectroquímicas*, ha sido realizado en los laboratorios de este Departamento y reúne las condiciones exigidas según la legislación vigente.

Y para que conste, firmo el presente informe en Sevilla a 19 de Diciembre de 1997.

Fdo.: José Hidalgo Toledo.



EMILIO ROLDÁN GONZÁLEZ, Profesor Titular del Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla,

INFORMA que el trabajo presentado como Tesis Doctoral por D. Juan Daniel Mozo Llamazares titulado *Aspectos Fundamentales en el desarrollo de Instrumentación Electroquímica Avanzada: Aplicación a medidas de Impedancia y Espectroelectroquímicas*, ha sido realizado bajo su dirección y reúne las condiciones exigidas según la legislación vigente.

Y para que conste, firmo el presente informe en Sevilla a 19 de Diciembre de 1997.

Fdo.: Emilio Roldán González.





Quiero expresar mi más sincero agradecimiento:

Al profesor D. Emilio Roldán González por su dirección, por su labor introductoria en el ámbito de la Instrumentación para el laboratorio y por su apoyo.

Al profesor D. Manuel María Domínguez Pérez por su aportación de visión de conjunto sobre esta memoria y en particular en el capítulo quinto sobre espectroelectroquímica.

Al profesor D. Domingo González Arjona por sus consejos de estilo y sus aportaciones a los programas descritos.

A los profesores D. Rafael Andreu Fondacabe y D. Juan José Calvente Pacheco por su introducción a la espectroelectroquímica teórica y práctica.

A mis compañeros de trabajo en el laboratorio, los licenciados D. Germán López Pérez, Dña. M<sup>a</sup> Luisa Almoraima Gil Montero, D. José Luis Gracia Lara y D. Víctor Manuel Molina Romo por el agradable ambiente de trabajo creado durante todos estos años.

Al Grupo de Investigación Cinética Electrónica e Instrumentación de la Universidad de Sevilla, grupo en el que me incluyo como investigador desde el término de mis estudios de Licenciatura.

A mi familia: mi mujer, mis hijas y mis padres por su paciencia, su interés y su ayuda.



*A mi familia con cariño*

*Chari, Cristina y Marta.*



**Índices.**



# ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>1.- Introducción y objetivos</b> .....	1.1
<b>Referencias bibliográficas</b> .....	1.5
<b>2.- Potenciostato</b> .....	2.1
<b>2.1.- Criterios de estabilidad</b> .....	2.7
2.1.a.- Cálculo directo de parámetros .....	2.11
2.1.b.- Método de Nyquist .....	2.11
2.1.c.- Método de Bode .....	2.14
2.1.d.- Otros métodos .....	2.16
<b>2.2.- Programas de simulación de circuitos</b> .....	2.17
2.2.a.- Análisis PSPICE .....	2.18
2.2.b.- Cálculo de K .....	2.20
2.2.c.- Cálculo de $\beta$ .....	2.26
2.2.d.- Estudio de exactitud de medidas .....	2.46
<b>2.3.- Descripción de circuitos</b> .....	2.56
2.3.a.- Sumador y entradas auxiliares .....	2.58
2.3.b.- Etapa de potencia (Booster) .....	2.59
2.3.c.- Conexión/Desconexión de celda .....	2.60
2.3.d.- Conector de electrodos .....	2.60
2.3.e.- Medidores de corriente .....	2.61
2.3.f.- Compensación de caída óhmica .....	2.63

2.3.g.- Circuitos de acondicionamiento de la señal . . . . .	2.63
2.3.h.- Etapas de salida . . . . .	2.64
<b>Referencias bibliográficas . . . . .</b>	<b>2.65</b>
<b>3.- Generador de funciones . . . . .</b>	<b>3.1</b>
<b>3.1.- Procesador de control . . . . .</b>	<b>3.4</b>
3.1.1.- Sistema de desarrollo . . . . .	3.11
3.1.2.- Software (programa de control) . . . . .	3.16
3.1.2.a.- Generador de pulsos . . . . .	3.17
3.1.2.b.- Generador triangular de alta frecuencia . . . . .	3.20
3.1.2.c.- Generador triangular de baja frecuencia . . . . .	3.22
3.1.2.d.- Generador senoidal . . . . .	3.25
<b>3.2.- Generador de pulsos . . . . .</b>	<b>3.27</b>
<b>3.3.- Generador triangular de alta frecuencia . . . . .</b>	<b>3.28</b>
<b>3.4.- Generador triangular de baja frecuencia . . . . .</b>	<b>3.34</b>
<b>3.5.- Generador senoidal . . . . .</b>	<b>3.40</b>
<b>3.6.- Etapa de salida . . . . .</b>	<b>3.47</b>
<b>Referencias bibliográficas . . . . .</b>	<b>3.49</b>



<b>4.- Medidas de impedancia</b> .....	4.1
<b>4.1.- Descripción del sistema</b> .....	4.7
<b>4.2.- Resultados con celda simulada</b> .....	4.19
<b>4.3.- Medidas con celda real</b> .....	4.21
<b>Referencias bibliográficas</b> .....	4.27
<b>5.- Espectroelectroquímica</b> .....	5.1
<b>5.1.- Diseño de la celda electroquímica</b> .....	5.5
<b>5.2.- Programas de control de la experiencia</b> .....	5.11
5.2.1.- Control espectroscópico .....	5.11
5.2.2.- Control electroquímico .....	5.13
5.2.3.- Sincronización .....	5.16
<b>5.3.- Consideraciones prácticas</b> .....	5.24
5.3.1.- Limpieza del electrodo .....	5.24
5.3.2.- Materiales y métodos .....	5.28
<b>5.4.- Aplicación al par redox <math>\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}</math></b> .....	5.29
<b>Referencias bibliográficas</b> .....	5.35
<b>6.- Conclusiones</b> .....	6.1



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b>	Circuitos equivalentes presentando niveles de complejidad crecientes (a, c) para una celda electroquímica genérica. 2.2
<b>Figura 2.2:</b>	Potenciales de interés en el circuito equivalente de una celda electroquímica sencilla. . . . . 2.6
<b>Figura 2.3:</b>	Sistema de Control sencillo con un único Amplificador Operacional. . . . . 2.8
<b>Figura 2.4:</b>	Esquema del bucle de control de un potencióstato para sistemas de tres electrodos basado en un amplificador configurado como inversor-sumador. . . . . 2.10
<b>Figura 2.5:</b>	Diagrama de Nyquist para un sistema potencióstático estable. . . . . 2.13
<b>Figura 2.6:</b>	Diagrama de Bode de la función de transferencia del amplificador de control, de la celda y la suma de ambos para un sistema estable. . . . . 2.15
<b>Figura 2.7:</b>	Fichero PSPICE AmpOp.CIR para la obtención del parámetro K. . . . . 2.21
<b>Figura 2.8:</b>	Esquema interno del Amplificador Operacional TLE2027. . . . . 2.22
<b>Figura 2.9:</b>	Macromodelo para PSPICE del Amplificador Operacional TLE2027. . . . . 2.23
<b>Figura 2.10:</b>	Diagrama de Bode con las funciones de transferencia en bucle abierto (K) para diferentes tipos de Amplificadores Operacionales comerciales. . . . . 2.25
<b>Figura 2.11:</b>	Fichero PSPICE PotCeld.CIR para la obtención del parámetro $\beta$ . . . . . 2.26

<b>Figura 2.12:</b>	Diagramas de Nyquist para una celda sencilla sin transferencia de carga farádica. . . . .	2.29
<b>Figura 2.13:</b>	Diagrama de Nyquist para una celda sencilla sin transferencia farádica de carga. Influencia de los valores de $R_s$ y $R_u$ en la estabilidad del sistema potencioestático. . . . .	2.31
<b>Figura 2.14:</b>	Diagrama de Nyquist para una celda sencilla considerando descarga farádica sobre el electrodo de trabajo. . . . .	2.33
<b>Figura 2.15:</b>	Diagrama de Nyquist para sistemas sin (a) y con (b) descarga farádica estabilizados por un condensador puente entre los terminales de los electrodos auxiliar y de referencia. Efecto de dicho condensador en la estabilidad. . . . .	2.35
<b>Figura 2.16:</b>	Diagrama de Nyquist donde se muestran las influencias de los diferentes componentes considerados en el estudio de estabilidad. a) utilizando el amplificador LF411 y b) utilizando el amplificador LM741. . . . .	2.36
<b>Figura 2.17:</b>	Diagrama eléctrico del conjunto Potencioestato - Celda - Seguidor de corriente. Se incluye un bucle de realimentación positiva para la compensación de la caída $i.R_u$ . . . . .	2.38
<b>Figura 2.18:</b>	Fichero CELDA_IR.CIR para obtener los parámetros $\alpha$ y $\beta$ . . . . .	2.40
<b>Figura 2.19:</b>	Diagramas de Nyquist para un sistema con realimentación positiva de compensación de caída $iR$ con diferentes niveles de compensación. a) $R_i=10K$ , b) $R_i=100K$ . . . . .	2.42
<b>Figura 2.20:</b>	Diagramas de Nyquist que muestran el efecto de la constante de tiempo $C_b.R_r$ en la estabilidad del potencioestato para un 100% de compensación $iR$ . a) $R_r=100\Omega$ , b) $C_b=100pF$ . . . . .	2.43
<b>Figura 2.21:</b>	Diagrama de Nyquist que muestra la influencia del condensador $C_i$ en la estabilidad del potencioestato estando presente la red $C_b.R_r$ . . . . .	2.45

<b>Figura 2.22:</b>	Subcircuito macromodelo para un Amplificador Operacional Ideal. . . . .	2.46
<b>Figura 2.23:</b>	Error introducido por el potencióstato en la medida de la intensidad de respuesta, en función del factor de ganancia del seguidor de corriente. a) celda de alta resistencia, b) celda de baja resistencia. . . . .	2.49
<b>Figura 2.24:</b>	Influencia del condensador $C_i$ en el ancho de banda para potencióstatos contruidos con el amplificador LF411 (a) y AD840J (b). . . . .	2.50
<b>Figura 2.25:</b>	Influencia de los condensadores $C_{lp}$ (a, b y c) y $C_b$ (d) en el ancho de banda de un potencióstato con diferentes características. . . . .	2.52
<b>Figura 2.26:</b>	Efecto de los diferentes amplificadores en el ancho de banda de un potencióstato contruido con el modelo LF411 (a) y AD840J (b) para una celda de alta resistencia. . . . .	2.54
<b>Figura 2.27:</b>	Efecto de los diferentes amplificadores en el ancho de banda de un potencióstato contruido con el modelo AD840J para una celda de baja resistencia. . . . .	2.55
<b>Figura 2.28:</b>	Diagrama de bloques del sistema potencióstático contruido, indicando únicamente el circuito analógico con los conmutadores electromecánicos. . . . .	2.57
<b>Figura 2.29:</b>	Esquema detallado del circuito sumador y componentes asociados a él. . . . .	2.58
<b>Figura 2.30:</b>	Etapas de potencia a la salida del amplificador de control. . . . .	2.59
<b>Figura 2.31:</b>	Circuito de conexión/desconexión de electrodos (aquí en posición de electrodos desconectados). . . . .	2.60

<b>Figura 2.32:</b>	Conector de electrodos y su utilidad como selector del ancho de banda del potencióstato. . . . .	2.60
<b>Figura 2.33:</b>	Seguidor de corriente para la medida de la intensidad de respuesta. . . . .	2.61
<b>Figura 2.34:</b>	Sistema de medida de corrientes de gran magnitud. . . .	2.62
<b>Figura 3.1:</b>	Diagrama general de bloques del dispositivo generador.	3.3
<b>Figura 3.2:</b>	Diagrama de bloques del ordenador monoplaca. . . . .	3.10
<b>Figura 3.3:</b>	Diagrama de flujo del programa de control. . . . .	3.17
<b>Figura 3.4:</b>	Cronograma de rampa escalonada. . . . .	3.26
<b>Figura 3.5:</b>	Cronograma de pulso normal. . . . .	3.26
<b>Figura 3.6:</b>	Cronograma de pulso diferencial. . . . .	3.26
<b>Figura 3.7:</b>	Cronograma de onda cuadrada. . . . .	3.26
<b>Figura 3.8:</b>	Cronograma de onda triangular. (modo cíclico). . . . .	3.26
<b>Figura 3.9:</b>	Cronograma de onda triangular. (modo multibarrido). .	3.26
<b>Figura 3.10:</b>	Cronograma de onda triangular. (modo monobarrido).	3.26
<b>Figura 3.11:</b>	Esquema eléctrico del convertidor D/A. . . . .	3.28
<b>Figura 3.12:</b>	Diagrama de bloques del generador triangular de alta frecuencia. . . . .	3.30
<b>Figura 3.13:</b>	Circuito lógico de generación de monobarridos y cronograma asociado. . . . .	3.32
<b>Figura 3.14:</b>	Señales monobarrido obtenidas con el generador triangular de alta frecuencia en función de las señales de control: a)Q, b)-Q, c)STROBE y d)STROBE $\oplus$ Q. Trazas obtenidas con un registrador de transitorios Thurlby DSA524. . . . .	3.33

<b>Figura 3.15:</b>	Efecto del tiempo de respuesta del interruptor analógico sobre la señal generada a alta velocidad de barrido. . . . .	3.33
<b>Figura 3.16:</b>	Amplificador operacional configurado como integrador.	3.34
<b>Figura 3.17:</b>	Diagrama de bloques del generador de rampa lineal de tipo integrador. . . . .	3.37
<b>Figura 3.18:</b>	Nivel de salida de un circuito comparador con y sin histéresis. . . . .	3.40
<b>Figura 3.19:</b>	Diagrama de bloques del generador senoidal y su adaptación externa. . . . .	3.41
<b>Figura 3.20:</b>	Espectro de frecuencias de la señal obtenida por el generador senoidal (traza negra) y la generada en el módulo 1250 Frequency Response Analyser de Solartron (traza roja) para una frecuencia de 4KHz. . . . .	3.43
<b>Figura 3.21:</b>	Diagrama de bloques del generador senoidal doble para señales sincronizadas. . . . .	3.45
<b>Figura 3.22:</b>	Señales senoidales en fase y en cuadratura. . . . .	3.46
<b>Figura 3.23:</b>	Diagrama detallado de la etapa de salida del sistema generador. . . . .	3.48
<b>Figura 4.1:</b>	Sistema de correlación analógico para medidas de análisis automático de respuesta en frecuencia (FRA). . . . .	4.4
<b>Figura 4.2:</b>	Diagrama de bloques del sistema de medidas de impedancia indicando las conexiones necesarias entre los diferentes módulos. . . . .	4.8
<b>Figura 4.3:</b>	Pantalla de trabajo del programa de tratamiento de señales FAMOS. . . . .	4.10
<b>Figura 4.4:</b>	Diagrama de flujo de la <i>Secuencia</i> programada en Famos para el cálculo de la impedancia del sistema. . . . .	4.11

<b>Figura 4.5:</b>	Señal en cuadratura obtenida diferenciando la señal aplicada. --- Señal aplicada, ... Señal en cuadratura. . . . .	4.14
<b>Figura 4.6:</b>	Generación de la señal en cuadratura. --- Señal aplicada (Vsenf). ... Señal en cuadratura (Vsenc). . . . .	4.15
<b>Figura 4.7:</b>	Truncado (Cut) de las señales Vsenf y Vsenc. . . . .	4.16
<b>Figura 4.8:</b>	Funciones obtenidas al aplicar MInt a los siguientes productos:       Real=Vres·Vsenf;       Imag=Vres·Vsenc; Modu=Vsenf·Vsenf. . . . .	4.17
<b>Figura 4.9:</b>	Representación de los errores absolutos en el ángulo de desfase medido respecto de las resistencias y capacidades empleadas en la construcción de la celda equivalente y para varias frecuencias. . . . .	4.20
<b>Figura 4.10:</b>	Curva de capacidad de la interfase Hg/KCl 1M a 25°C. f=1000Hz. Amplitud de la señal 10mV <sub>p-p</sub> . . . . .	4.23
<b>Figura 4.11:</b>	Representación de los datos obtenidos con una sola medida. Se muestran los polarogramas de diferentes armónicos de la frecuencia aplicada. . . . .	4.25
<b>Figura 4.12:</b>	Estudio de la amplitud de la señal de primer armónico con el ángulo de desfase de la señal de referencia. . . . .	4.26
<b>Figura 5.1:</b>	Disposición de la bancada óptica original que presenta la cámara de muestras externa del espectrómetro Research Series 1 de Unicam. Se observa la previsión para medidas de reflectancia especular en disposición horizontal. . . . .	5.6
<b>Figura 5.2:</b>	Visión de conjunto del soporte de la celda electroquímica. La numeración de las piezas hace referencia a los planos acotados. . . . .	5.7
<b>Figura 5.3:</b>	Celda electroquímica diseñada para experiencias de espectroelectroquímica por reflexión especular externa. . . . .	5.8



<b>Figura 5.4:</b>	Celda para reflexión especular en disposición horizontal.	5.9
<b>Figura 5.5:</b>	Pantalla de trabajo en el programa para gestión de experiencias espectroscópicas por transformada de Fourier WinFIRST.	5.11
<b>Figura 5.6:</b>	Fichero MATH.MAC. Ejemplo de programa para el interprete de macros FIRSTM.	5.12
<b>Figura 5.7:</b>	Ventana de trabajo del programa de control de experiencias WinEEQ.	5.15
<b>Figura 5.8:</b>	Diagrama de flujo de la rutina de medida del programa de control de experiencias WinEEQ.	5.19
<b>Figura 5.9:</b>	Fichero ZERO.MAC.	5.20
<b>Figura 5.10:</b>	Fichero REF.MAC.	5.21
<b>Figura 5.11:</b>	Fichero SAM.MAC.	5.22
<b>Figura 5.12:</b>	Fichero MATH.MAC.	5.22
<b>Figura 5.13:</b>	Fichero END.MAC.	5.23
<b>Figura 5.14:</b>	Ventana de trabajo del programa VoltEEQ.	5.25
<b>Figura 5.15:</b>	Voltagrama de $K_2SO_4$ 0.1M sobre electrodo de oro (ECS) formando menisco con la disolución (a) y sobre la ventana de $CaF_2$ (b). Sensibilidad del potenciostato, $100\mu A$ a fondo de escala.	5.27
<b>Figura 5.16:</b>	Voltagramas de la sal potásica de hexaciano $Fe(II)$ sobre electrodo de oro formando menisco y apoyado sobre la ventana de $CaF_2$ . Concentración de especie electroactiva: 5mM (1) y 0.1M (2). Potenciales frente a electrodo de calomelanos saturado (ECS).	5.31

**Figura 5.17:** Espectro SNIFTIRS tomando como potencial de referencia -100mV y saltando a potenciales en el rango 100mV a 450mV, en pasos de 50mV en el sentido a-h. Electrodo indicador: oro pulido policristalino. Electrolito soporte:  $K_2SO_4$  0.1M. Especie electroactiva: sal potásica del hexaciano Fe(II) 5mM en el espectro (1) y 0.1M en el (2). . . . . 5.32

**Figura 5.18:** Correlación de la intensidad de pico en las frecuencias 2117 y 2037 $cm^{-1}$  con el potencial de salto para las concentraciones 0.1M y 5mM de sal potásica de hexaciano Fe(II) respectivamente. . . . . 5.33

## *ÍNDICE DE TABLAS*

<b>Tabla 3.1:</b>	Direcciones de memoria utilizadas por el dispositivo UART 65C52. . . . .	3.7
<b>Tabla 3.2:</b>	Direcciones de memoria utilizadas por el dispositivo VIA 65C22. . . . .	3.8
<b>Tabla 3.3:</b>	Uso de la memoria del sistema de desarrollo . . . . .	3.12
<b>Tabla 3.4:</b>	Mapa de memoria de las ranuras de expansión en el sistema de desarrollo . . . . .	3.13
<b>Tabla 3.5:</b>	Detalle del uso de la memoria RAM en el sistema de desarrollo . . . . .	3.15
<b>Tabla 3.6:</b>	Parámetros programables en el generador de pulsos. . .	3.20
<b>Tabla 3.7:</b>	Parámetros programables en el generador triangular de alta frecuencia. . . . .	3.22
<b>Tabla 3.8:</b>	Parámetros programables en el generador triangular de baja frecuencia. . . . .	3.24
<b>Tabla 3.9:</b>	Parámetros programables en el generador senoidal. . . .	3.25
<b>Tabla 4.1:</b>	Datos de impedancia publicados por Grahame . . . . .	4.21
<b>Tabla 4.2:</b>	Datos de impedancia obtenidos experimentalmente . . .	4.22



## **1.- Introducción y objetivos.**



## **1.- Introducción y objetivos.**

La electroquímica, más concretamente, la electroquímica electródica es una especialidad claramente diferenciada de la química, con un conjunto completo de teorías y ecuaciones cuantitativas. En muchos aspectos es una de las especialidades más antiguas de la química física clásica, ya que tiene sus orígenes en la primera mitad del S. XIX.

Con la utilización de las modernas teorías de las velocidades de reacción, la electroquímica ha encontrado nuevas aplicaciones en el estudio de reacciones químicas. Así, la combinación de medidas termodinámicas y cinéticas hace posible caracterizar la química de reacciones heterogéneas de transferencia electrónica o de adsorción, así como de las reacciones homogéneas pre- y post-transferencia que puedan estar asociadas.

El gran impulso de la electroquímica en los últimos años ha sido consecuencia de una combinación de la moderna instrumentación electrónica y el

desarrollo de nuevas teorías. En el área de la química física se han realizado numerosos estudios termodinámicos sobre intermedios de reacción inestables, se han llevado a cabo estudios intensivos sobre la cinética de procesos de transferencia electrónica tanto en medios acuosos como no acuosos, y más recientemente, en combinación con técnicas espectroscópicas y de microscopía, se realizan estudios *in situ* de la interfase electrodo-disolución.

La electroquímica se ha aplicado en áreas como la química orgánica e inorgánica, la bioquímica (estudios de mecanismos, síntesis de especies inestables o difícilmente obtenibles por otros métodos, determinación de fórmulas de complejos de coordinación o de estequiometría de organometálicos). En el campo de la analítica se han desarrollado electrodos selectivos, electrodos de membrana para gases en disolución, detectores electroquímicos para cromatografía, etc.

Desde que se utilizó por primera vez un triodo de vacío como detector de nulo en medidas de potenciales de celda (1922) la instrumentación ha evolucionado constantemente. Así, en 1942 Hickling construyó el primer potencióstato de tres electrodos<sup>[1]</sup> cuyo tiempo de respuesta era de un segundo. En 1957 Booman<sup>[2]</sup> publicó la utilización de un amplificador operacional de tubo de vacío en la construcción de un culombímetro a potencial controlado y en 1959 Kelley y colaboradores<sup>[3]</sup> diseñaron un polarógrafo de derivada basado en este dispositivo.

En la década de los sesenta se empiezan a sustituir los amplificadores de tubo de vacío por dispositivos de estado sólido, que además de mejorar los niveles de ruido, velocidad de respuesta y estabilidad, suponen un abaratamiento considerable de la instrumentación y evitan el uso de accesorios de alto voltaje e intensidad, necesarios para alimentar los circuitos de tubo de vacío.

Un nuevo salto cualitativo en la instrumentación electroquímica se produce al final de la década de los setenta con la implicación de los mini- y microordenadores en el control de los instrumentos. Surgen así los llamados sistemas híbridos en los que es posible aplicar controladores lógicos sobre las señales



analógicas que están implicadas en la experiencia electroquímica. Se desarrollan equipos en los que las señales obtenidas pueden recibir en tiempo real un tratamiento numérico (digital) para su acondicionamiento y en los que modificar el tipo de técnica de medida es tan fácil e inmediato como cambiar los códigos de un programa. Se consigue con ello una muy alta capacidad de adaptación, tanto en el control de las experiencias como en la adquisición y tratamiento de los datos obtenidos.

Actualmente se combina el control y adquisición de datos con la simulación digital de procesos electroquímicos, de tal manera que mecanismos complejos que hasta ahora habían sido sólo superficialmente estudiados, pueden ser analizados con rigor y están recibiendo una considerable atención.

Una de las líneas de trabajo de nuestro Grupo de Investigación "*Cinética Electrónica e Instrumentación*", trata sobre el diseño, desarrollo, construcción y evaluación de instrumentación en general y, concretamente en relación con esta memoria, de instrumentación electroquímica. En este sentido, los objetivos de esta Tesis Doctoral son varios:

En primer lugar se realiza un estudio exhaustivo de análisis sobre simulaciones efectuadas a partir del dispositivo general que es la base de la mayoría de las medidas electroquímicas, el potenciostato. Estos resultados nos permitirán desarrollar nuestro primer objetivo, el diseño, desarrollo, construcción y evaluación de un sistema potenciostático.

No obstante, las técnicas electroquímicas se basan en el análisis de la respuesta de un sistema químico a una perturbación del mismo. El tipo de perturbación puede ser muy variado y existen instrumentos en el mercado, los llamados *generadores de funciones*, que son capaces de aplicar perturbaciones de amplia variedad. En este sentido, nuestro segundo objetivo es el diseño, construcción y evaluación de un generador de funciones multipropósito basado en un microprocesador interno.

Con la consecución de estos dos objetivos, se puede disponer de un sistema de medida para prácticamente la totalidad de las técnicas en las que las variables son intensidad, potencial y tiempo. Sin embargo, el estudio de la propia interfase metal/disolución exige el conocimiento de aquellos factores más específicos que inciden en el núcleo de la reacción electródica, con o sin etapas químicas acopladas. Para ello puede optarse por una doble vertiente, la medida de una propiedad exclusivamente eléctrica del sistema, como es la impedancia de la doble capa; o la combinación de técnicas electroquímicas y espectroscópicas, como son las técnicas espectroelectroquímicas. Nuestro tercer objetivo en este sentido es el diseño, construcción y evaluación de un sistema de análisis de impedancias controlado por ordenador.

Siguiendo con la línea de razonamiento esbozada anteriormente, y en la segunda vía a que nos hemos referido, nuestro cuarto objetivo ha sido el diseño, construcción y evaluación de un sistema electroquímico aplicado directamente al control de datos espectroelectroquímicos. Concretamente hemos diseñado un sistema de adquisición y control, así como las celdas y dispositivos auxiliares, para experiencias de reflectancia en el infrarrojo utilizando la técnica SNIFTIRS (Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Spectroscopy).

**Referencias bibliográficas del capítulo 1.**

- [1] **A. Hickling**, Trans. Faraday Soc. 28(1942)27.
- [2] **G. L. Booman**, Anal. Chem. 29(1957)213.
- [3] **M. T. Kelley, H. C. Jones y D. J. Fisher**, Anal. Chem. 31(1959)488.



## **2.- Potenciostato.**



## **2.- Potenciostato.**

Un potenciostato es un dispositivo electrónico que se utiliza para controlar el potencial aplicado en una celda electroquímica entre los electrodos indicador (o de trabajo) y de referencia, independientemente del valor de la corriente que circula a través del electrodo indicador. La corriente se hace pasar a través de un tercer electrodo denominado auxiliar, o más impropriamente contraelectrodo, y será función del proceso electroquímico que se desarrolle en la celda. Por lo general, el diseño de un potenciostato suele completarse con algún sistema que permita medir el valor de esta corriente, respuesta del sistema electroquímico al potencial aplicado.

La celda electroquímica es una entidad de estructura compleja donde intervienen un gran número de variables (geometría, conductividad del electrolito, naturaleza de los electrodos, etc...). Debido a esta complejidad, los parámetros electroquímicos se suelen asimilar a circuitos eléctricos, formados

fundamentalmente por resistencias y condensadores, que se comportan de forma análoga ante el paso de una corriente por el circuito. A este conjunto de componentes se le da el nombre de *circuito equivalente*. A pesar de las ventajas que posee la utilización de circuitos equivalentes, nunca se debe perder de vista que se está operando con esquemas más o menos simplificados. Así, por ejemplo, los efectos de segundo orden o las variables geométricas propias de la celda son características que normalmente no se reflejan en el comportamiento del circuito equivalente.

Este circuito equivalente puede ser tan sencillo como el modelo (a) de la figura 2.1 o tan complejo como el (c) con todas las posiciones intermedias posibles.

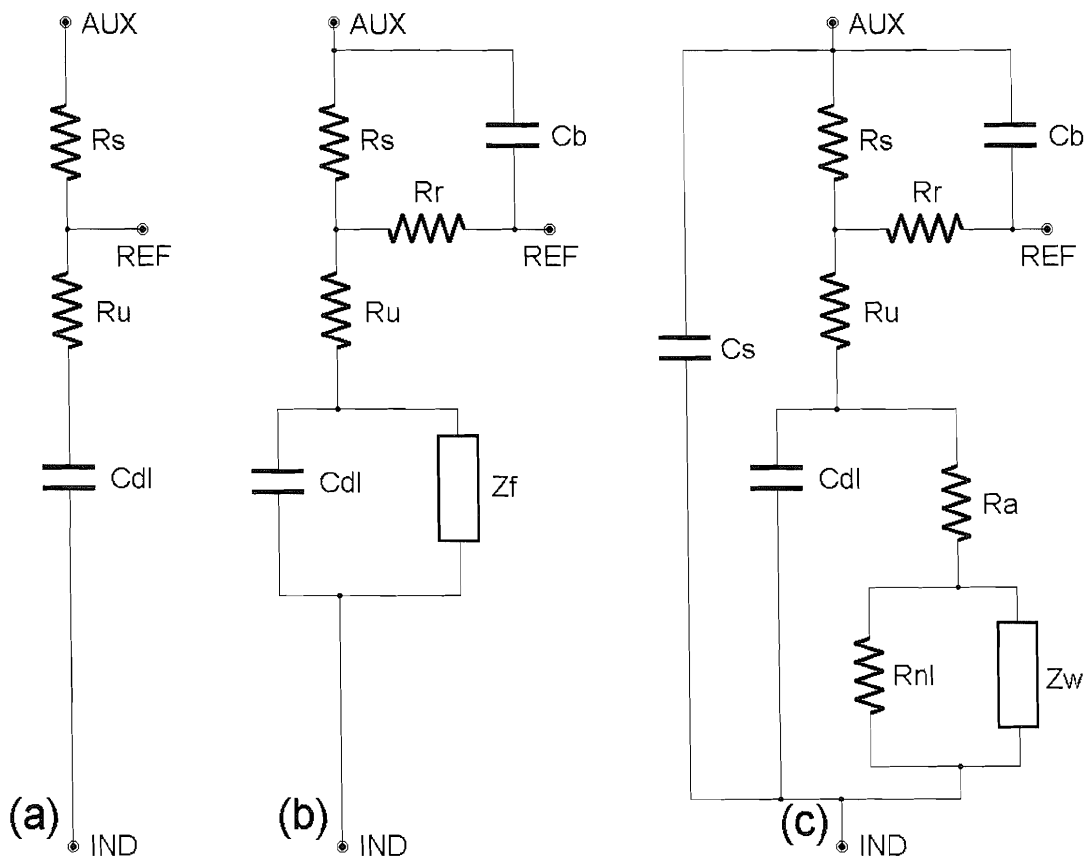


Figura 2.1: Circuitos equivalentes presentando niveles de complejidad crecientes (a, c) para una celda electroquímica genérica.



Cada componente trata de simular el efecto de un parámetro físico real en la celda y su significado se detalla a continuación:

- Cdl** representa la capacidad de la doble capa interfacial entre el electrodo indicador y la disolución. Su valor depende del tipo de electrodo indicador y de su tamaño. Los valores de capacidad varían en un amplio intervalo, entre 1nF y 10 $\mu$ F, para la mayoría de los sistemas de interés.
- Rs** es la caída óhmica de potencial en la disolución. Su valor depende del contenido salino de la disolución, del tipo de disolvente y de la distancia entre el electrodo auxiliar y el de referencia entre otros factores. Sus valores habituales, decenas de ohmios para disoluciones acuosas y varios cientos (e incluso miles) para disoluciones no acuosas.
- Ru** simula la resistencia no compensada del sistema. Esta resistencia está constituida por la caída  $iR$  entre el electrodo de referencia y el indicador, por la resistencia del propio electrodo indicador y por las producidas por los cables de conexión de la celda con el potenciostato entre otras. Su valor puede llegar a ser del mismo orden que el de  $R_s$  aunque el potenciostato debe tener previsto un sistema para su compensación ya que esta resistencia hace que el potencial aplicado a la interfase electrodo indicador/disolución no sea el deseado.
- Ra** es la resistencia de activación de la transferencia electrónica del proceso de descarga farádica en la interfase electrodo/disolución. Cuando no se produce descarga su valor es cero pero puede valer hasta diez veces el valor de  $R_s$  dependiendo de la simetría de la celda y el electrodo, del tipo

de técnica electroquímica utilizada y del régimen de transporte de masas de las especies implicadas.

$Z_w$  es la impedancia de Warburg, relacionada con el proceso de transporte de masas.

$R_{nl}$  representa la resistencia de los componentes no lineales del proceso de transporte de masa hasta el electrodo. Al igual que  $Z_w$ , su valor es difícil de determinar y depende en gran medida del proceso concreto que se desarrolla sobre la interfase. Suele englobarse junto con  $R_a$  y  $Z_w$  en la impedancia farádica  $Z_f$ , cuyo valor en la disposición indicada en la gráfica viene dado por la expresión

$$Z_f = R_a + \frac{R_{nl} \cdot Z_w}{R_{nl} + Z_w} \quad (2.1)$$

$C_s$  representa las capacidades parásitas que siempre están presentes en toda conexión eléctrica. Su valor suele ser de unos pocos pF en los casos más desfavorables. Tiene una importancia relativa en las celdas cuyo electrodo indicador es del tipo ultra-micro-electrodo o cuando el potencial aplicado varía a gran velocidad.

$R_r$  aunque el circuito de conexión del electrodo de referencia se ha diseñado para que no circule corriente por éste, no se puede despreciar en ocasiones la caída de potencial producida a través del capilar Luggin en el que se suele ubicar el electrodo o la producida por el 'frit', tabique de asbesto o similar que sirve de separación entre la camisa del electrodo

y la disolución de la celda. Su valor puede ser similar a  $R_s$  o incluso mayor según el diseño de la celda electroquímica.

El electrodo auxiliar también podría presentar una  $R_c$  similar e incluso una  $Z_c$  debida a la reacción producida en su interfase. Debido a la naturaleza de esta reacción, por lo general con el propio disolvente y a que la superficie de este electrodo suele ser grande, sus valores son despreciables frente a los presentados por  $R_s$  por lo que no se acostumbra a incluir excepto en casos muy determinados.

Cb aunque no pertenece al circuito equivalente de la celda electroquímica propiamente dicha, se incluye aquí ya que el estudio de su influencia se hace conjuntamente con el resto de los componentes de la celda. Su utilización permite estabilizar el conjunto celda-potenciostato<sup>[1]</sup> y se añade en el circuito electrónico a los terminales de conexión del potenciostato con los electrodos auxiliar y de referencia.

La característica fundamental a tener en cuenta cuando se diseña un circuito de control como el potenciostato es que debe mantener el potencial de interés electroquímico (el de la interfase electrodo indicador/disolución,  $E_c$  en la figura 2.2) igual a un valor dado, generalmente el de una fuente de señal cuya salida puede ser un valor constante o dependiente con el tiempo de una forma determinada. Además, atendiendo a criterios prácticos de utilización, deben considerarse las siguientes características:

- el circuito debe procurar control de potencial preciso y estable en todas las condiciones de trabajo posibles,

- se prefiere el uso de amplificadores operacionales estabilizados (con entrada monopolar) en lugar de diferenciales,
- es aconsejable que las entradas y salidas de los circuitos auxiliares, de medida y acondicionamiento de señal estén referidas a un punto común o tierra.

Un segundo punto a considerar para obtener una buena precisión y estabilidad, incluso con el comportamiento ideal de los amplificadores operacionales y la mejor disposición posible de los componentes auxiliares, es la propia celda electroquímica. El potencial de interés es el que afecta a la doble capa en torno al electrodo indicador ( $E_c$  si se considera que  $E_i=0$  como es el caso habitual), pero normalmente éste difiere del aplicado a la celda por el control del potenciostato ( $E_r$ ). Si las impedancias del electrodo de referencia y de entrada del amplificador de control están correctamente adaptadas, el potencial  $E_r$  es aproximadamente igual que el del electrodo de referencia ( $E_b$ ), luego:

$$E_b = E_c + i \cdot R_u \quad (2.2)$$

es decir, para aplicar en el electrodo indicador el potencial deseado es necesario minimizar el término  $i \cdot R_u$  hasta hacerlo despreciable o bien conocerlo exactamente para compensarlo. El valor de la intensidad dependerá del proceso electroquímico bajo estudio y es la respuesta que medimos. La magnitud de  $R_u$  es función del medio en el que se realice la medida y de la distancia entre los electrodos de referencia e indicador, distancia que debe ser mínima para una mayor precisión en el control. Respecto a la forma de compensar este término, existen varios métodos

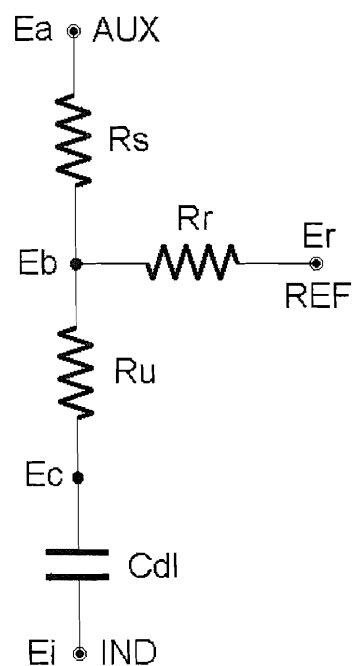


Figura 2.2: Potenciales de interés en el circuito equivalente de una celda electroquímica sencilla.

descritos<sup>[2-6]</sup> que presentan mayor o menor dificultad y que serán adecuados según las características del dispositivo de control y del sistema electroquímico bajo estudio (reactivos, disolventes, electrodos, ...).

## 2.1.- Criterios de estabilidad.

Un sistema electrónico estable debe producir una señal de salida únicamente como respuesta a una señal aplicada en su entrada. Bajo ciertas condiciones sin embargo, el sistema puede generar una salida en ausencia aparente de estímulo de entrada, en estos casos se dice que el sistema electrónico es inestable o que oscila.

Puesto que las características eléctricas de la celda electroquímica (impedancia, conductividad, ...) pueden variar en un muy amplio margen de valores (incluso varias décadas) el potenciostato debe asegurar la estabilidad y precisión del potencial aplicado en las más diversas condiciones de trabajo, sobre todo en lo referente a la intensidad que circula por la celda y respecto a su comportamiento frente a los transitorios de potencial en muy cortos períodos de tiempo.

La estabilidad de un potenciostato no debe producirse sólo en corriente continua (dc) o a bajas frecuencias sino, al menos, en todo el ancho de banda de los amplificadores operacionales implicados, determinándose así la estabilidad media del sistema de control.

Schwarz y Shain<sup>[7]</sup> realizaron un estudio exhaustivo de diferentes configuraciones para potenciostatos con uno y dos amplificadores operacionales, pero ninguna de las propuestas cumplían satisfactoriamente las condiciones impuestas a no ser que incluyeran circuitos accesorios de acondicionamiento. Estos autores estudiaron la calidad de los circuitos de control respecto a la disposición de los componentes en el circuito externo cuando los amplificadores operacionales se comportan de modo ideal. Sin embargo en los amplificadores reales la ganancia alta y el carácter inversor están asociados a dc y baja frecuencia. Un aumento de

la frecuencia de trabajo hasta el valor del ancho de banda de los amplificadores operacionales implicados hace su comportamiento menos ideal.

El estudio de estos efectos no ideales sobre las características del potenciostato fue realizado en primer lugar por Booman y Holbrook<sup>[8]</sup> considerando los principios de realimentación y la teoría de control para la construcción de un dispositivo de electrolisis a potencial controlado. Estos autores estudiaron el comportamiento medio de los amplificadores operacionales en circuitos de control realimentados, considerando factores de estabilidad, precisión y velocidad de respuesta. Como conclusión obtuvieron la máxima precisión con amplificadores operaciones de alta ganancia en bucle abierto, obteniéndose una alta velocidad de respuesta si esta ganancia se mantiene en un amplio rango de frecuencias. La ganancia puede reducirse para mejorar la estabilidad, pero esto disminuye la precisión y la velocidad de respuesta. Se trata por tanto, de buscar una situación de compromiso en la que se obtenga una estabilidad suficiente con la máxima ganancia y velocidad en base a la relación ganancia/frecuencia del sistema o de los componentes del mismo.

Un sistema de control sencillo con realimentación como el de la figura 2.3 puede considerarse formado por dos unidades esenciales: el controlador y la carga que contiene las variables a controlar. Se puede incluir una fuente de señal que describe el valor que debe tomar la variable a controlar.

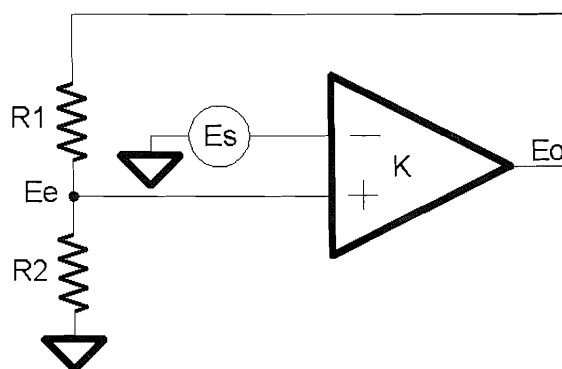


Figura 2.3: Sistema de Control sencillo con un único Amplificador Operacional.

En un experimento electroquímico a potencial controlado estos pueden ser respectivamente el potenciostato, la celda y el generador de funciones. La acción del potenciostato consiste en mantener el potencial de la celda igual al de

referencia del generador ( $E_s$ ) a base de modificar la corriente que circula por la celda. Si la señal de la celda ( $E_e$ ) es mayor que la de referencia, la salida del potenciostato llamada señal de error ( $E_o$ ) disminuye, si la señal de celda es demasiado pequeña la salida del potenciostato aumenta. En otras palabras, el control será satisfactorio mientras se mantenga la acción inversora entre la entrada negativa del amplificador y su salida. Si esta relación se invierte el amplificador aumenta la señal de error (la diferencia  $E_e - E_s$ ) en lugar de disminuirla y se pierde el control.

En el sistema de la figura 2.3, la relación entre las señales de entrada del amplificador (la ganancia en bucle cerrado del circuito,  $G$ ) viene dada por <sup>[9]</sup>

$$G = \frac{E_e}{E_s} = \frac{K \cdot \beta}{1 - K \cdot \beta} \quad (2.3)$$

donde  $K$  es la ganancia en bucle abierto del amplificador de control y  $\beta$  la ganancia del bucle de realimentación ( $E_e/E_o$ ). Si el producto  $K \cdot \beta$  es negativo en todo el rango de frecuencias, la relación entre las entradas tendrá un valor definido y el control del sistema será satisfactorio. Si este producto es positivo se obtendrá una situación de realimentación positiva con lo que el control no está asegurado. En el caso concreto en que el producto  $K \cdot \beta$  sea igual a la unidad la relación entre las entradas no tendrá un valor determinado y la situación será de inestabilidad.

Esta definición de la ganancia en bucle cerrado del amplificador es genérica y se cumple para cualquier configuración posible. En cada caso el valor de  $\beta$  se calcula de forma diferente en función de los componentes que configuran el bucle de realimentación, siendo su valor final el resultante de multiplicar las ganancias en bucle abierto de cada componente.

De las posibles configuraciones de sistemas potenciostáticos, la más utilizada<sup>[3-5, 10-11]</sup> por sus probadas prestaciones en cuanto a estabilidad y precisión en el control es la que se basa en un amplificador operacional configurado como inversor. Esta estructura permite la aplicación de diferentes señales (procedentes

de diferentes fuentes) que se suman en el dispositivo de control con sólo añadir una resistencia al circuito. La celda se dispone en el bucle de realimentación de forma que el electrodo auxiliar se conecta a la salida del amplificador y el de referencia sirve de retorno a la señal. Para evitar que la corriente circule por el electrodo de referencia se incluye un amplificador de alta impedancia de entrada 'buffer' que lo aísla de la red de resistencias del sumador. El electrodo indicador se conecta al común o tierra del circuito, bien directamente, o a través de algún dispositivo que permita monitorizar la corriente que circula por él.

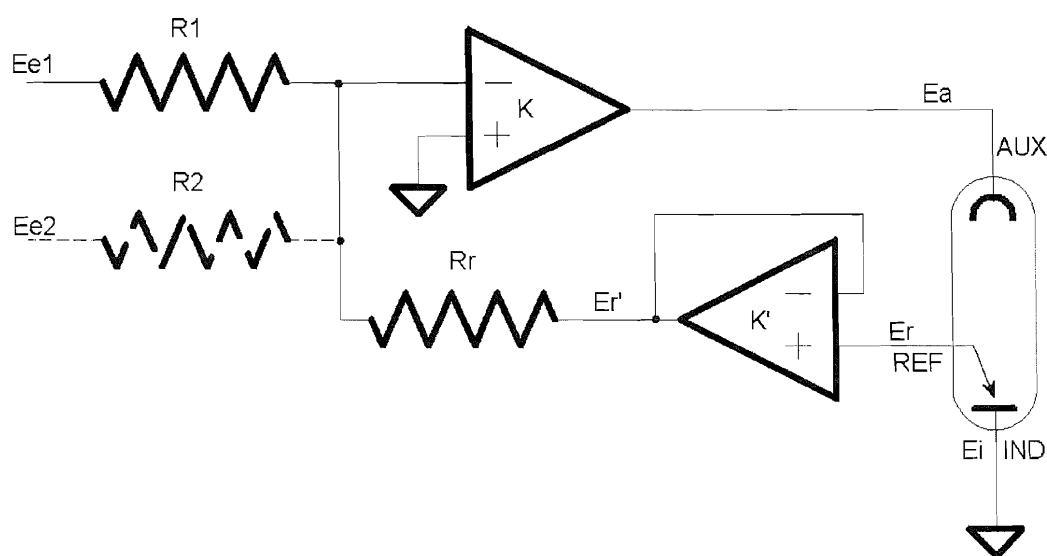


Figura 2.4: Esquema del bucle de control de un potenciostato para sistemas de tres electrodos basado en un amplificador configurado como inversor-sumador.

En un potenciostato como el de la figura 2.4 la diferencia de potencial entre los electrodos de referencia e indicador viene dada por la expresión<sup>[12]</sup>

$$E_r - E_i = \frac{R_r}{R_1} \cdot E_{e1} + \frac{R_r}{R_2} \cdot E_{e2} + \dots \quad (2.4)$$



Evitar el caso  $K\beta = 1$  es difícil ya que tanto  $K$  como  $\beta$  representan relaciones de señales (indicadas por sus módulos y fases) y son números complejos. El producto por tanto puede ser positivo, negativo o complejo a su vez. Por este motivo se han desarrollado diferentes métodos para determinar fácilmente si el producto  $K\beta$  presenta este valor, existiendo por tanto diferentes criterios de estabilidad, que se relacionan a continuación.

### 2.1.a.- Cálculo directo de parámetros.

Este método se basa en el cálculo de la ganancia en bucle cerrado ( $G$ ) del sistema, también llamada función de transferencia. En base a la ecuación (2.3) basta conocer el producto  $K\beta$  para obtener suficiente información acerca del sistema y su estabilidad. Este producto se refiere a las características de los componentes del sistema en bucle abierto por lo que su relación con la frecuencia es más fácil de calcular.

Schroeder y Shain<sup>[13]</sup> han realizado estos cálculos para sistemas sencillos, pero debido a que tienen que repetirse para cada frecuencia resultaban excesivamente tediosos y largos para ser operativos. En la actualidad podrían ser abordables gracias a los ordenadores con gran capacidad de cálculo, aunque la existencia de métodos gráficos más accesibles y que ofrecen información más directa han relegado este método a un segundo plano.

### 2.1.b.- Método de Nyquist.

Los valores del módulo y la fase del producto  $K\beta$  se representan en una gráfica polar como logaritmo de la ganancia frente al ángulo de fase. El desfase normal ( $-180^\circ$ ) corresponde a frecuencia cero y al aumentar la frecuencia aumentará el desfase hasta  $-360^\circ$  donde comienza la realimentación positiva.

El sistema será estable si en el punto  $|K.\beta| = 1$  el desfase es distinto o menor de  $-360^\circ$ . Esto implica que sobre el diagrama de Nyquist el punto ( $|K.\beta|=1, \theta=-360^\circ$ ) no debe estar cortado ni encerrado por la curva que describe el comportamiento del circuito. Por razones prácticas el desfase de  $|K.\beta|=1$  debe ser menor de  $-360^\circ$  en al menos  $35^\circ$ . Este margen da una razonable seguridad de operación estable y define un eje a  $-325^\circ$  el cual no debe sobrepasar la traza que describe el funcionamiento del sistema (zona de exclusión).

Si el eje  $-360^\circ$  no se acerca a la traza el circuito se llama incondicionalmente estable. Si este eje está cruzado por la traza pero el punto  $(1, -360^\circ)$  permanece fuera, el sistema de control se llamará condicionalmente estable.

Una ampliación de este criterio es el llamado criterio del círculo<sup>[14]</sup> que amplía la zona de exclusión al tener en cuenta las componentes no lineales de la impedancia farádica de la interfase electrodo/disolución. El radio de este círculo, centrado en el punto  $(1, -360^\circ)$ , está definido por las asíntotas que delimitan los límites de este comportamiento no lineal del sistema. De esta forma cuanto mayor sea la no linealidad, tanto mayor será el radio del círculo de exclusión.

Aunque la información que ofrece el diagrama es clara y predice la estabilidad, los datos necesarios para construirla son los que se obtienen por el método de cálculo directo, por lo que éste ha sido igualmente poco utilizado.

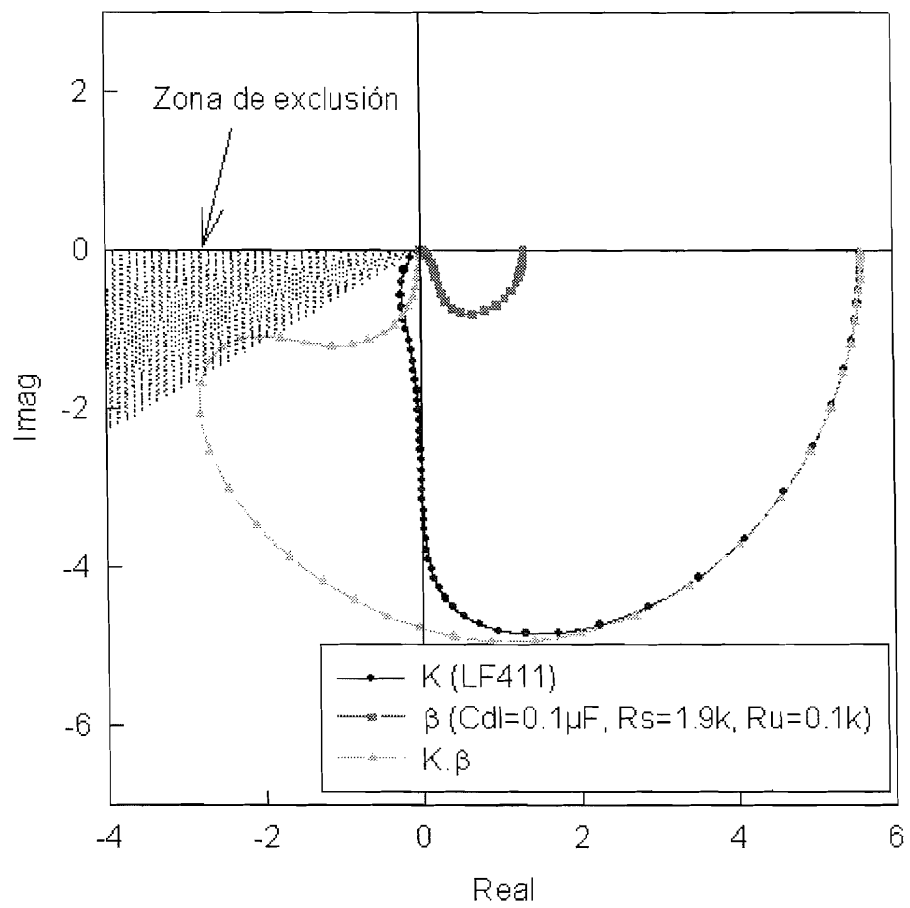


Figura 2.5: Diagrama de Nyquist para un sistema potenciostático estable.

### 2.1.c.- Método de Bode.

Es un método bastante utilizado en la bibliografía<sup>[15,16]</sup> por su sencillez de aplicación ya que ofrece una aproximación suficiente a la estabilidad del circuito. Se basa en un diagrama en el que se representa el logaritmo de la ganancia (generalmente en decibelios) frente al logaritmo de la frecuencia. La traza obtenida es la llamada función de transferencia del sistema. Este diagrama se construye únicamente con información de ganancia y frecuencia pero también ofrece información sobre el desfase, ya que éste se relaciona directamente con la pendiente de la traza de forma que una pendiente de -1dB por década corresponde con un desfase de -90° respecto del desfase normal de la inversión (-180°), una pendiente de -2dB a un desfase de -180°, etc... De hecho es habitual que la función de transferencia se acompañe con la traza de la variación del desfase con la frecuencia.

A diferencia del diagrama de Nyquist, en el de Bode las funciones de transferencia de los términos  $K$  y  $\beta$  se pueden representar individualmente y luego sumarse gráficamente.  $K$  es la ganancia en bucle abierto del amplificador operacional, los datos necesarios para obtener su traza normalmente son suministrados por el fabricante o bien se facilitan los parámetros necesarios para determinarla (ganancia a dc, frecuencia a ganancia unidad y frecuencia de corte).  $\beta$  se puede calcular basándose en el circuito equivalente de la celda electroquímica para determinar su función de transferencia representando  $E_e/E_s$ .

El criterio de estabilidad en el diagrama es que la pendiente de  $K\beta$  en la frecuencia en la que la ganancia es 1 (0dB), la llamada frecuencia de corte de ganancia unidad, sea menor de -2 (40dB/década).

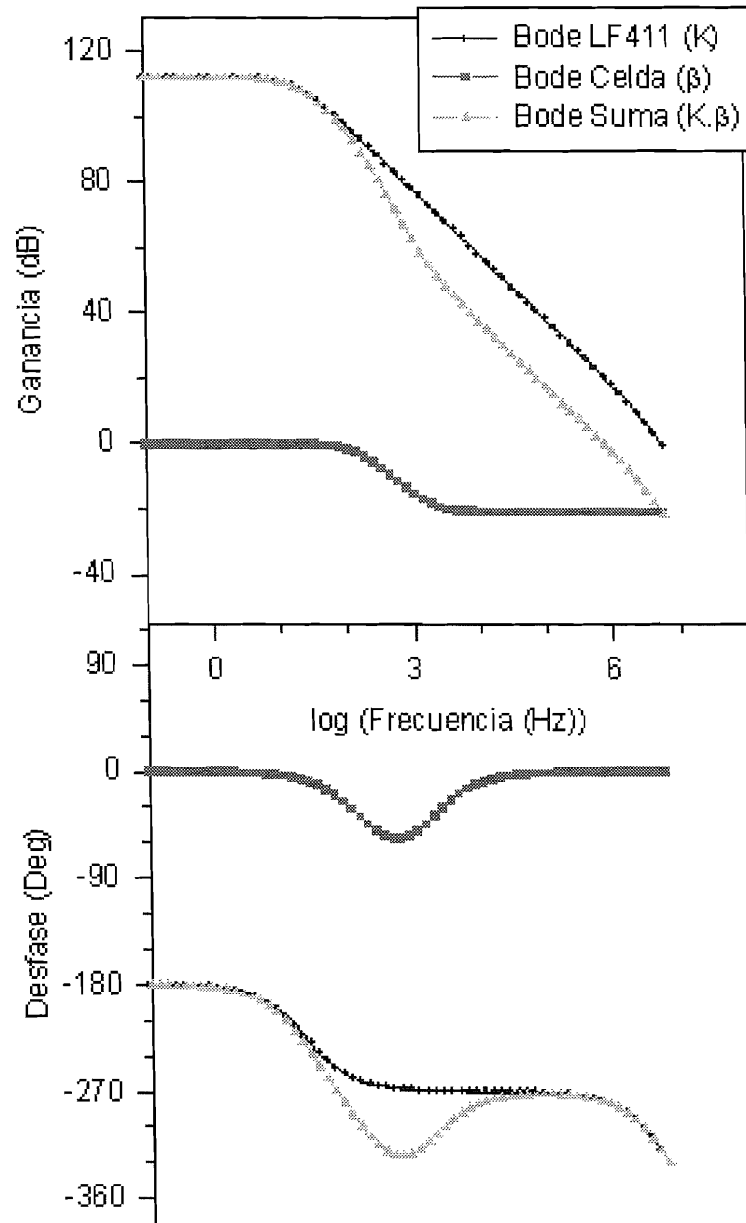


Figura 2.6: Diagrama de Bode de la función de transferencia del amplificador de control, de la celda y la suma de ambos para un sistema estable.

### 2.1.d.- Otros Métodos.

Cuando en un potenciostato están implicados varios amplificadores operacionales puede ser más conveniente medir que calcular  $K$  para cada uno de ellos. El circuito de realimentación puede verse como una suma de elementos independientes, desarrollando cada uno de ellos una operación en bucle abierto según pasa la señal por él, siendo la ganancia del bucle del sistema el producto de las ganancias en bucle abierto de cada elemento que lo compone. Se puede afirmar incluso que la medida de las funciones de transferencia de cada elemento del bucle ofrece ventajas sobre el cálculo ya que tiene en cuenta los efectos de carga de unos elementos sobre otros en las condiciones reales de funcionamiento. Sin embargo la medida de la ganancia de cada elemento implica la realización de un circuito específico en el que la señal de frecuencia variable se aplica sólo al elemento a medir, lo que supone un esfuerzo nada despreciable para la obtención de los datos necesarios.

Si la ganancia de bucle resulta en una situación de inestabilidad se debe actuar sobre el sistema para hacerlo estable. La función de transferencia de la celda electroquímica depende tanto de sus características morfológicas como de los tipos de electrodos, disoluciones y especies implicadas en la experiencia, y ésta se construirá atendiendo a la optimización de parámetros como rendimiento, facilidad de manipulación, etc... Se modificará, por lo tanto, el circuito de control para que la forma de su diagrama de Bode contrarreste la presentada por la celda, buscando una pendiente de  $-20$  dB/década para ganancia unidad. En la práctica esto se consigue incluyendo resistencias y condensadores entre determinados puntos del bucle de realimentación de forma un tanto empírica.

## 2.2.- Programas de simulación de circuitos.

Con el fin de automatizar la obtención de los datos necesarios para el estudio de estabilidad del potenciostato a desarrollar, se ha utilizado un conjunto de programas comerciales de análisis y simulación de circuitos analógicos, que permite realizar diferentes pruebas sobre circuitos electrónicos sin necesidad de que éstos sean construidos previamente.

Su utilización para el cálculo de las corrientes y potenciales presentes en diferentes puntos del circuito bajo estudio facilita en gran medida la obtención de los datos necesarios para construir los diagramas de Bode o de Nyquist, ya que con un conjunto de datos se pueden construir ambos. Para ello se utiliza un circuito correspondiente a un amplificador operacional conectado en bucle abierto para el cálculo de  $K$  (figura 2.7), y un segundo circuito para el cálculo de  $\beta$  que constituye un montaje potenciostático completo con un circuito equivalente de la celda electroquímica (figura 2.11). Los datos obtenidos en ambas simulaciones se combinan para obtener el módulo de  $K.\beta$  y su ángulo de fase.

El programa de simulación PSPICE es una versión actualizada, para ordenadores PC compatibles, del programa SPICE (Simulation Program with Integrated Circuits Emphasis) que se desarrolló en la Universidad de California, en Berkeley a principios de los años setenta, y que únicamente funcionaba en grandes estaciones de trabajo. Para aumentar la operatividad del programa de simulación, a éste le acompañan un entorno de trabajo (SHELL) que facilita la programación del circuito a simular así como la introducción de diferentes opciones de cálculo, el programa PROBE para visualizar los resultados de forma similar a un osciloscopio, STMED para sintetizar señales complejas que se aplican al circuito, PARTS para generar modelos de componentes complejos e incluso un capturador de esquemas (en las versiones de entorno Windows está incluido en el paquete de programas aunque también se puede utilizar uno externo) para diseñar gráficamente el circuito.

La forma de trabajo con el programa PSPICE es totalmente paralela a la que se llevaría a cabo cuando se desea analizar el comportamiento de un circuito real:

- Diseño del esquema eléctrico del circuito, indicándose los diferentes componentes que lo forman y sus valores.
- Montaje del circuito estableciendo las conexiones eléctricas entre sus componentes.
- Alimentación de los componentes activos y aplicación de las señales de estímulo al circuito.
- Selección de los puntos de prueba donde se realizan las lecturas de señal (voltaje o intensidad) con los medidores adecuados.
- Interpretación de los resultados.

La utilización de PSPICE imita este procedimiento de una forma virtual, los componentes son modelos de éstos, los medidores son programas de presentación de datos y el circuito es un fichero donde se relacionan los componentes y sus conexiones. Aunque los resultados dan buena cuenta del comportamiento real de un circuito electrónico, no podemos perder de vista que se trata de un circuito modelado y que sólo se obtiene una aproximación (bastante fiel) de su comportamiento.

### 2.2.a.- Análisis PSPICE.

El número de análisis que se pueden aplicar al estudio de un circuito es variado y comprende el cálculo del punto de trabajo en continua, la obtención de la función de transferencia para señales pequeñas, el análisis en continua y en alterna (respuesta en frecuencia), análisis de sensibilidad de la señal de salida respecto a la tolerancia de los diferentes componentes, análisis de transitorios



(respuesta en función del tiempo), de ruido, de la transformada de Fourier y de las peores condiciones (Worstcase). Todos ellos se pueden realizar además, de forma encadenada, para diferentes valores de un parámetro programado, que puede ser el valor de un componente determinado, con lo que el proceso de estudio del circuito se acelera de forma considerable.

La utilización de un análisis u otro implica la aparición de una línea de código, que identifica el tipo de análisis y especifica los parámetros necesarios para llevarlo a cabo, en el fichero que describe el circuito (fichero .CIR). En este fichero de entrada, las líneas que definen componentes del circuito, determinan el tipo de análisis a realizar o establecen opciones sobre el contenido del fichero de salida de resultados (fichero .OUT) pueden estar en cualquier posición sin necesidad de orden establecido.

En nuestro caso deseamos conocer la variación de respuesta de un circuito con la frecuencia de una señal aplicada a su entrada, debemos hacer por tanto un análisis .AC, que se especifica con la línea [.AC DEC 8 .1 1E12]. En ella se indica que se va a calcular la respuesta del circuito en diez puntos por década y para frecuencias que van desde 0.1Hz hasta  $5 \times 10^6$ Hz en la fuente de potencial.

Para obtener los datos de este análisis debemos incluir además las sentencias .PROBE, .PRINT o .PLOT en el fichero .CIR. La primera provoca la generación de un fichero de datos (PROBE.DAT) que utilizará el programa visualizador de resultados PROBE. Las otras dos sentencias especifican qué datos deseamos que se reflejen en el fichero .OUT y de qué forma queremos que aparezcan, como tabla de valores en el primer caso y como gráfica en el segundo.

Como puede verse posteriormente en los ficheros .CIR que se muestran, se han incluido dos de estas sentencias: la primera de ellas, [.PRINT AC VP(in) VP(out) VDB(in) VDB(out)] nos da la posibilidad de guardar los datos del análisis para tratamientos posteriores en forma de fase de las señales de entrada y salida del circuito y de magnitud en decibelios de ambas señales en

función de la frecuencia. [.PROBE] nos permite de forma rápida verificar que los resultados del análisis son correctos después de realizarlo ya que la activación del programa PROBE se puede hacer automática al terminar el análisis e incluso se pueden programar las señales a representar y la forma de hacerlo.

La sentencia [.STEP DEC PARAM CDLVAL 1N 10U 1] permite que el análisis de alterna definido por .AC se repita para valores del parámetro CDLVAL (el valor del condensador Cdl) en el intervalo 1nF hasta 10 $\mu$ F tomándose un valor por década. El parámetro se define en dos líneas del programa: la que indica las conexiones del condensador en sí [C1 IN N0002 {CDLVAL}] y otra en la que se asigna un valor de partida a la variable {CDLVAL} para el cálculo del punto de trabajo en continua del circuito [.PARAM CDLVAL=100N].

### 2.2.b.- Cálculo de K.

El circuito utilizado para evaluar la función de transferencia del amplificador operacional de control (figura 2.7), únicamente consta del subcircuito descriptor del propio amplificador operacional y de la fuente de potencial cuya frecuencia se irá modificando para el análisis .AC. En dicha figura, la resistencia R2 y el condensador C1 constituyen la carga o consumo que supondría aplicar una sonda de osciloscopio a la salida del amplificador. La fuente V2 que se conecta a la entrada no inversora del amplificador permite aplicar cero voltios a dicha entrada y mantenerla aislada de la tierra del circuito, es decir, evita el bucle entre la entrada no inversora y la carga de la sonda a la salida del amplificador operacional.

```

AMPLIFICADOR OPERACIONAL
.OPTIONS NOECHO
.LIB OPLTC.LIB
.PROBE
VCC VCC 0 15V
VSS VSS 0 -15V
.PRINT AC VP([EA]) VP([INP]) VDB([EA]) VDB([INP])
.AC DEC 8 .1 1E12
.OPTIONS NOBIAS NOMOD
V2 N00002 0 0V
R2 0 EA 100K
C1 EA 0 100P
V1 INP 0 AC 10M
X1 INP N00002 VCC VSS EA LT1028AL

```

Figura 2.7: Fichero AmpOp.CIR para la obtención del parámetro K.

La sentencia [.LIB OPLTC.LIB] permite evitar que el subcircuito del amplificador operacional esté incluido en el fichero. Su ubicación real es en el fichero OPLTC.LIB indicado en la sentencia .LIB. Este fichero es en realidad una librería de 'macromodelos' para diferentes tipos de amplificadores operacionales, considerando las variedades de características técnicas que suelen formar las familias de amplificadores de un tipo definido (p.ej. OP27AL, OP27EL, OP27CL, ...). Este tipo de ficheros librería vienen incluidos para los amplificadores más comunes con el propio PSPICE. Para modelos más específicos se puede acudir a paquetes de librerías que suministran casas comerciales o bien a los macromodelos que mediante INTERNET distribuyen gratuitamente las marcas fabricantes de los propios amplificadores<sup>[17-21]</sup>. También se puede fabricar el modelo del amplificador operacional gracias al programa generador de modelos PARTS.

El amplificador operacional no es un componente propio de PSPICE ni un modelo interno del programa, ya que en realidad no se trata de un componente discreto sino de un circuito integrado por un gran número de transistores. PSPICE prevé la posibilidad de construir un subcircuito, llamado con la clave X?, que se comporte igual que un amplificador y que esté formado por varios componentes

discretos (fuentes controladas en voltaje o en corriente, diodos, condensadores, transistores, etc...).

Para obtener un circuito cuyo comportamiento sea lo más parecido posible al amplificador operacional, se pueden elegir dos formas de trabajo: reproducir fielmente el circuito interno del amplificador o hacer una especie de circuito simplificado cuyo comportamiento simule las características principales del amplificador (el macromodelo). La primera alternativa es, en muchas ocasiones, inviable ya que la construcción interna del amplificador no es facilitada por el fabricante; por otro lado su magnitud puede ser

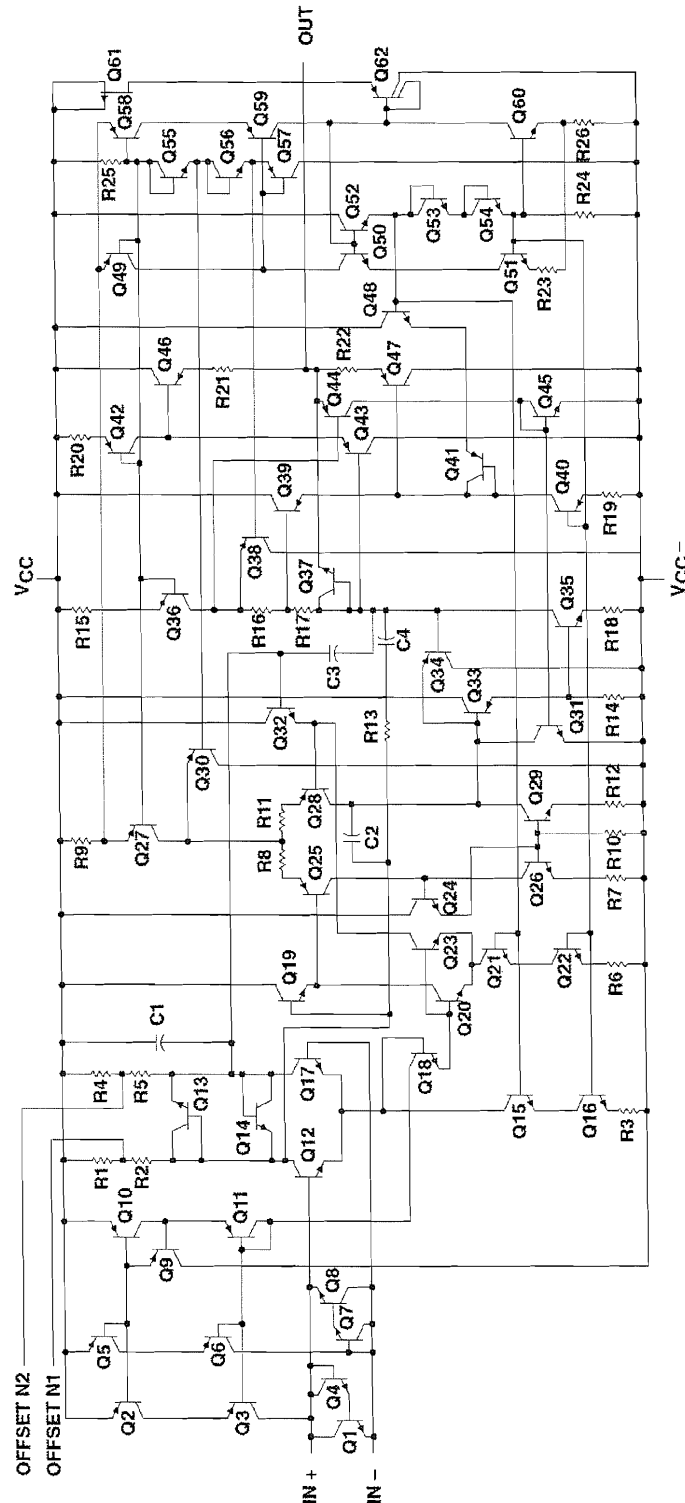


Figura 2.8: Esquema interno del Amplificador Operacional TLE2027<sup>[22]</sup>.

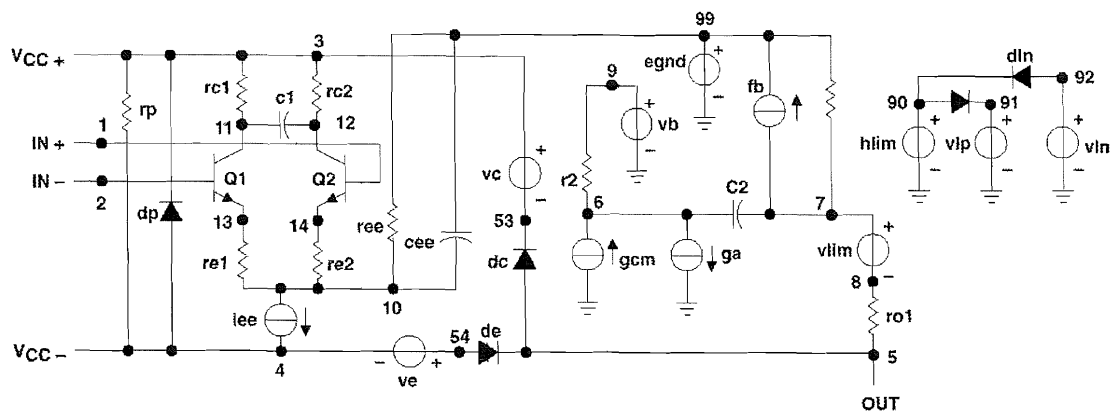


Figura 2.9: Macromodelo para PSPICE del Amplificador Operacional TLE2027<sup>[22]</sup>

tal (figura 2.8) que la simulación del circuito puede necesitar gran cantidad de recursos y de tiempo de cálculo. El macromodelo, por el contrario, busca reproducir el comportamiento del amplificador en sus terminales frente a estímulos externos; para ello utiliza componentes elementales (fuentes controladas, etc...) a ser posible lineales, en un número muy inferior al del modelo real del amplificador (figura 2.9). Esto favorece que el tiempo de cálculo se reduzca considerablemente y que los recursos del ordenador puedan ser mucho menores. El nivel de complejidad del macromodelo estará en función de la precisión deseada en la simulación de las características del amplificador operacional, por ello se han definido dos niveles estándar que se utilizarán según las necesidades de cada caso.

La utilización de este subcircuito se realiza con la sentencia [X1 IN N0002 VCC VSS EA LT1028AL] en la que se indica el nombre asignado al subcircuito, las conexiones de los diferentes terminales (por convenio el orden establecido para ellas es entrada inversora, entrada no inversora, alimentación positiva, alimentación negativa, salida) y el tipo utilizado de entre los incluidos en la librería.

Los datos obtenidos por el análisis .AC se han representado para diferentes tipos de amplificadores operacionales, de entre los más comúnmente utilizados en los laboratorios de instrumentación, en el diagrama de Bode mostrado a continuación (figura 2.10). Entre ellos se encuentran amplificadores de uso

común (LF411, OP27), de amplio ancho de banda (RC4558T), de propósito general (TL072T), ...

De ningún modo deben tomarse estos datos como válidos *a priori* y debe consultarse la bibliografía al respecto<sup>[22-28]</sup> para verificar la forma de la función de transferencia obtenida mediante el programa PSPICE con la especificada por los fabricantes. En el caso concreto de los modelos AD711 y LT1028AL puede observarse cómo la ganancia en dc es sensiblemente diferente a la presentada por el resto de amplificadores, sin embargo al revisar las especificaciones del fabricante se observa una clara discordancia, con independencia de la fuente de la que se obtenga el macromodelo empleado. Es pues lógico pensar que el comportamiento de los macromodelos utilizados para estos amplificadores operacionales no es correcto y por ello no serán utilizados para los cálculos posteriores.

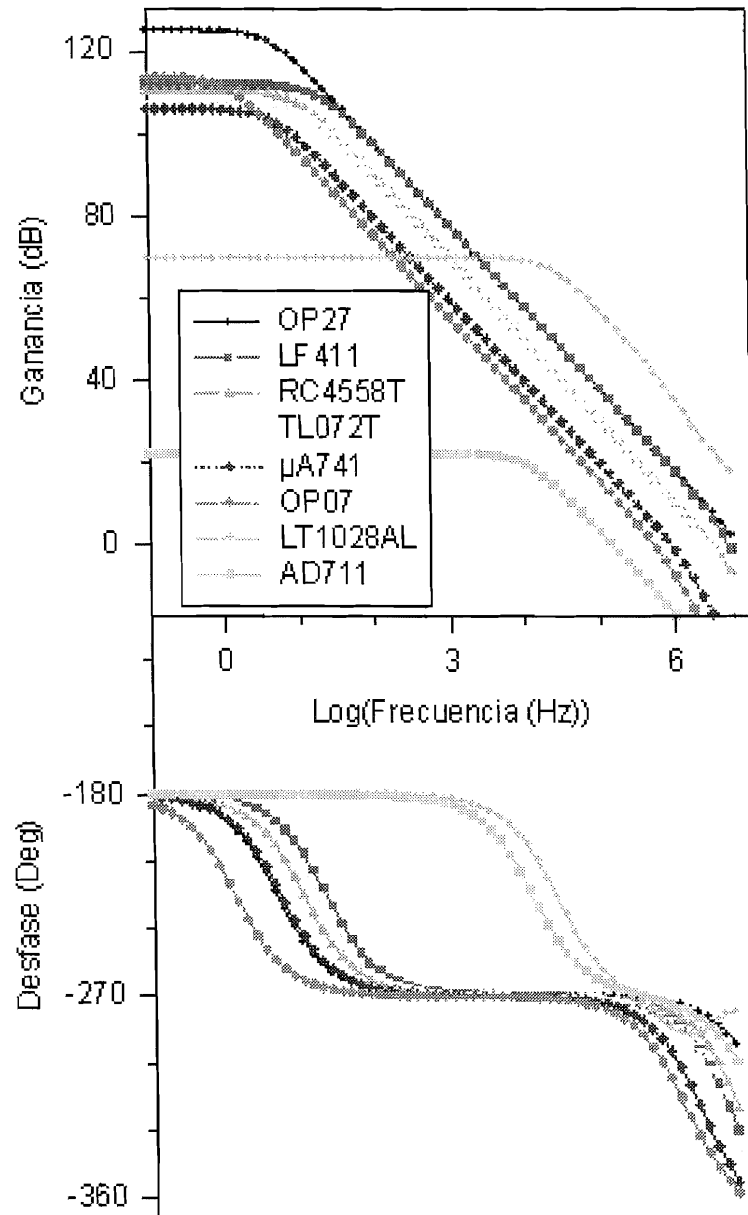


Figura 2.10: Diagrama de Bode con las funciones de transferencia en bucle abierto (K) para diferentes tipos de Amplificadores Operacionales comerciales.

2.2.c.- Cálculo de  $\beta$ .

Para el cálculo de la función de transferencia de la celda electroquímica se ha utilizado un circuito equivalente de la misma basado en diferentes componentes pasivos (resistencias y condensadores) que trata de simular su comportamiento eléctrico en las más diversas condiciones <sup>[29]</sup>.

```
POTENCIOSTATO
.PROBE
.PRINT AC VP([EA]) VP([RE]) VDB([EA]) VDB([RE])
.AC DEC 8 .1 1E12
.OPTIONS NOBIAS NOMOD
.LIB LINEAR.LIB
VCC VCC 0 15V
VSS VSS 0 -15V
*
*AMPLIFICADOR DE CONTROL
V1 INP 0 AC 10M
X1 N0002 SUM VCC VSS EA LF411
V3 N0002 0 0V
RIN INP SUM 10K
RLP VR SUM 10K
X2 RE VR VCC VSS VR LF411
*
*CELDA ELECTROQUÍMICA
V2 IN 0 0V
R2 EA RE {RSVAL}
R1 RE N0001 {RUVAL}
C1 N0001 IN {CDLVAL}
R3 N0001 IN {RAVAL}
.PARAM RSVAL=100
.PARAM RUVAL=10
.PARAM CDLVAL=1U
.PARAM RAVAL=.1
.STEP DEC PARAM CDLVAL 10N 10U 1
```

Figura 2.11: Fichero PotCeld.CIR para la obtención del parámetro  $\beta$ .

El estudio de la influencia de los diferentes componentes del circuito equivalente de la celda electroquímica sobre la estabilidad del sistema se hace de forma secuencial comenzando con el esquema más sencillo y añadiendo posteriormente nuevos componentes al circuito equivalente. Se utiliza el fichero



.CIR que se muestra en la figura 2.11, el cual incluye también al amplificador de control y a un seguidor de voltaje configurando un potenciostato completo. De esta forma se tienen en cuenta las posibles influencias del resto del circuito sobre la celda en lugar de considerar ésta de forma aislada.

En una primera etapa se considera la influencia de los valores de  $R_s$  y  $R_u$  en la función de transferencia de la celda electroquímica. Para ello se asigna a cada una de las resistencias un valor determinado y se realiza un estudio del valor de  $\beta$  al modificar la capacidad de  $C_{dl}$  en el rango  $1\text{nF} - 10\mu\text{F}$ . El circuito equivalente de la celda electroquímica está formado únicamente por las resistencias  $R_s$  y  $R_u$  en serie y el condensador  $C_{dl}$ , a su vez en serie con ellas.

En los diagramas de Nyquist que se muestran a continuación (figura 2.12) puede observarse la influencia de estas resistencias en la función de transferencia de la celda ( $\beta$ ). En ellos la traza comienza en el punto (0,0) que corresponde a baja frecuencia, y a medida que ésta aumenta la respuesta presenta un cierto desfase que se refleja en un aumento en la parte imaginaria de la ganancia en la celda hasta un mínimo (indicativo de una situación de desfase negativo máximo). Una vez superada la frecuencia del mínimo, la respuesta de la celda vuelve a disminuir en su parte imaginaria hasta anularse para un cierto valor de frecuencia. El módulo de la ganancia para esta frecuencia viene reflejado por el valor en el que la traza corta el eje X. Se acostumbra a denominar este valor como el diámetro de la traza dada su apariencia semicircular, su magnitud tiene que ver con la impedancia resistiva equivalente del circuito a frecuencia cero.

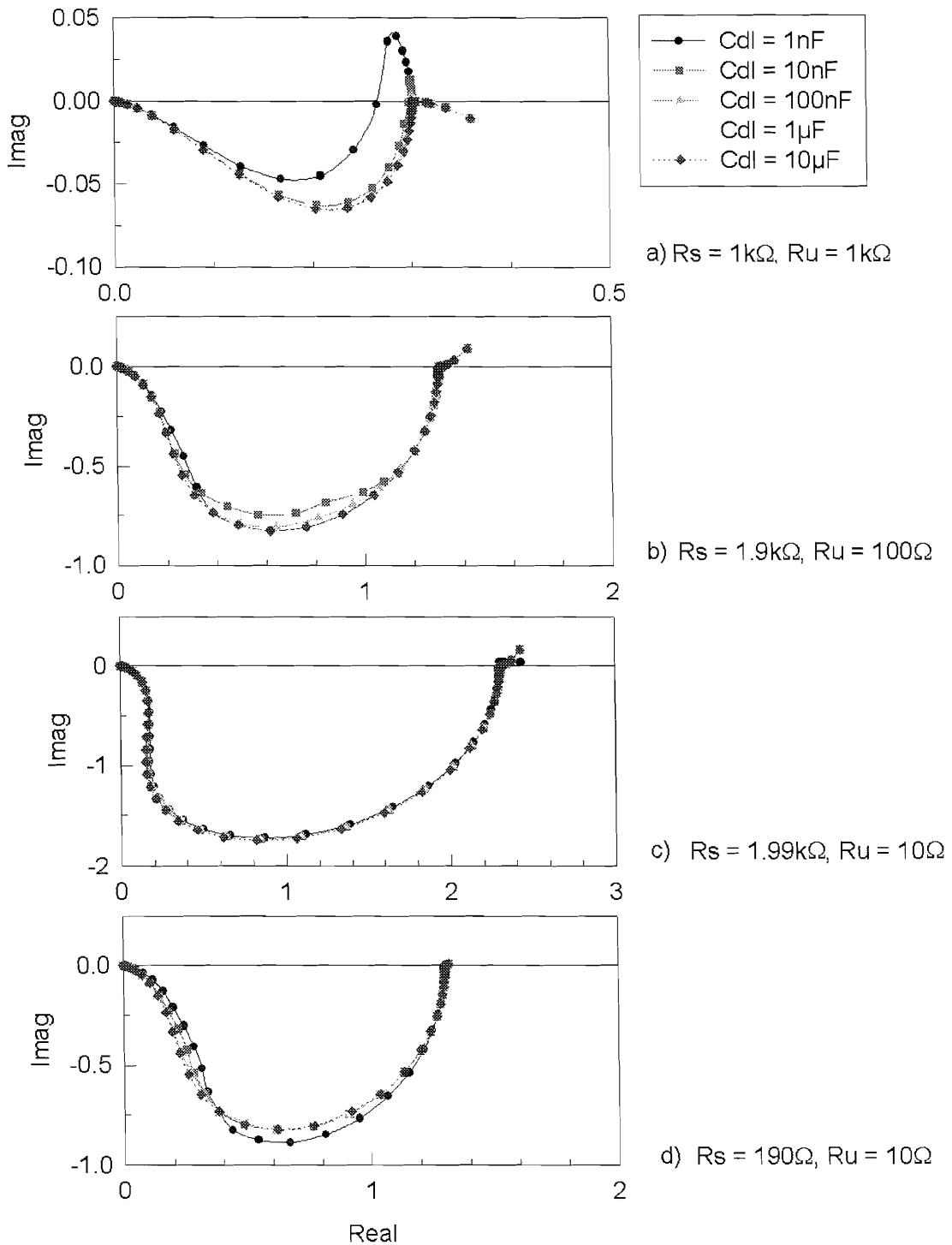
Puede observarse que cuando el valor de  $R_u$  es del mismo orden que el de  $R_s$  (en el primer caso  $1\text{k}\Omega$ , valor que puede considerarse del orden del que se presentaría con disolventes orgánicos y poca concentración de electrolitos) el diámetro de la traza es menor que 0.3 (figura 2.12.a). La frecuencia característica del mínimo de la celda depende del valor de  $C_{dl}$  disminuyendo al aumentar éste, aunque esto sólo se puede apreciar al examinar los datos con que se obtiene la traza.

En la figura 2.12.b, donde  $R_u$  es del orden del 5% del valor total de la resistencia de la celda  $R_c$  (suma de  $R_s$  y  $R_u$ ) mientras se sigue manteniendo el valor de dicha suma igual a  $2k\Omega$ , el diámetro de la respuesta de la celda es apreciablemente mayor (aprox. 1.3) aunque las frecuencias características de los mínimos para cada valor de  $C_{dl}$  se mantienen. Este caso puede diferir del anterior, en una experiencia real, en un mejor diseño o disposición de los electrodos.

Este efecto se acentúa aún más cuando  $R_u$  tiene un valor del 0.5% de la resistencia total de la celda  $R_c$  (figura 2.12.c), ya que el diámetro aumenta más de una unidad (aprox. 2.3). Sin embargo las frecuencias características de los mínimos permanecen invariables, aún en esta situación tan extrema.

Finalmente (figura 2.12.d) estudiamos los resultados obtenidos cuando el valor de  $R_c$  disminuye una década mientras que el valor de  $R_u$  constituye un 5% de este total. El diámetro de la traza es del mismo orden que el presentado por la celda en el caso de la figura 2.12.b, cuando  $R_u$  representaba el mismo porcentaje del total, sin embargo la frecuencia característica de los polos ha aumentado respecto de la serie anterior en una década.

Se puede concluir que la frecuencia característica del mínimo en la respuesta de una celda electroquímica de este tipo depende, no solo del valor de  $C_{dl}$  sino también de la suma de los valores de  $R_s$  y  $R_u$ , aumentando esta frecuencia característica al disminuir el valor de  $C_{dl}$  y los valores de las resistencias. Por otro lado la magnitud del diámetro de la traza depende únicamente de la proporción entre los valores de  $R_s$  y  $R_u$  siendo mayor cuanto mayor es la relación  $R_s/R_u$  en el caso de que la suma de ambas resistencias permanezca constante.



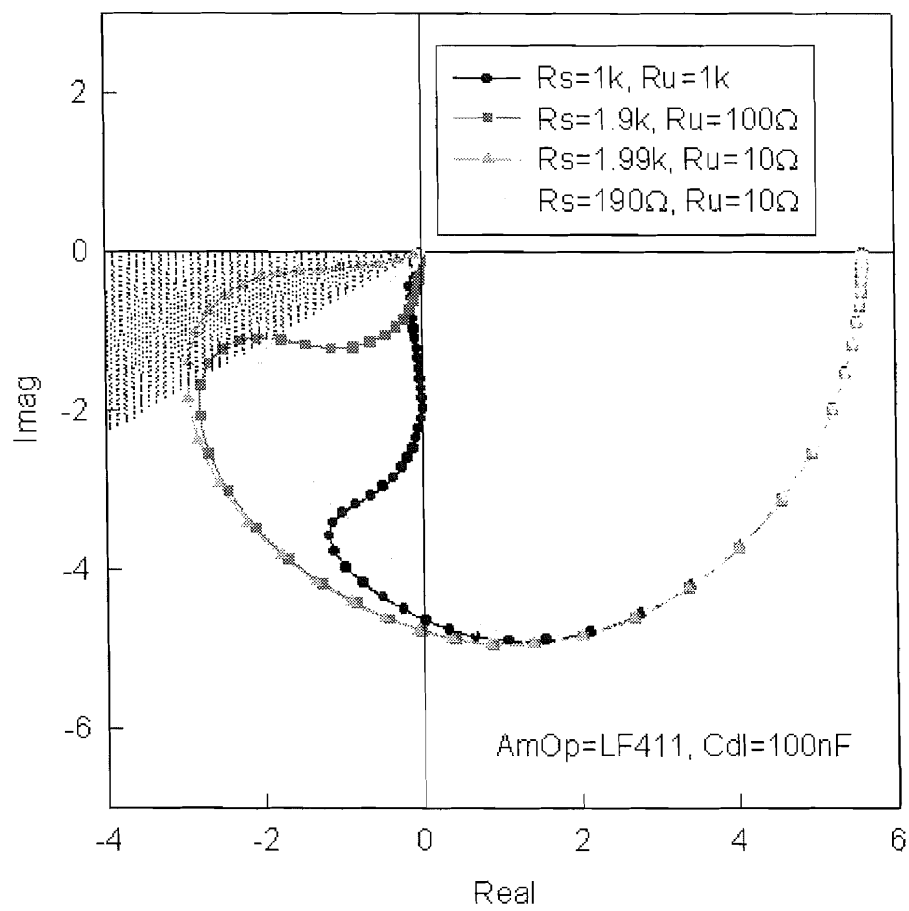
**Figura 2.12:** Diagramas de Nyquist para una celda sencilla sin transferencia de carga farádica.

Para apreciar mejor como afectan estos cambios a la estabilidad de un potenciostato se ha creado un diagrama de Nyquist (figura 2.13) en el que se representa el producto  $K\beta$  para un sistema formado por una celda cuyo condensador  $C_{dl}$  presenta un valor intermedio (100nF) y un amplificador operacional de bajo offset y rapidez de respuesta relativamente alta (LF411).

Se observa cómo la traza del caso  $R_s=1k$ ,  $R_u=1k$  es la más alejada de la zona de exclusión y la que se considera más estable<sup>[16]</sup>. A medida que el valor de  $R_u$  va disminuyendo en favor de  $R_s$  la traza representativa del circuito potenciostático se va acercando a la zona de exclusión, llegando incluso a atravesarla en el caso en el que  $R_u$  representa el 0.5% de la resistencia total de la celda. Este efecto desestabilizador debido a la disminución de  $R_u$  ya ha sido descrito por diferentes autores<sup>[2, 30]</sup>.

En el caso en el que  $R_c=200\Omega$  el sistema es inestable incluso cuando  $R_u$  representa un 5% del valor de  $R_c$  lo que ilustra el efecto en la estabilidad no sólo de la relación entre  $R_u$  y  $R_s$  sino también de sus valores absolutos.

En la siguiente etapa de estudio se considera el efecto de la transferencia de carga farádica sobre la estabilidad. Para ello se incluye, en paralelo al condensador de la doble capa  $C_{dl}$ , una resistencia  $R_a$ . Esta resistencia, como ya se apuntó con anterioridad, representa el paso de corriente a través de la interfase electrodo/disolución y cuanto menor sea el valor de  $R_a$  mayor será la corriente debida al proceso de transferencia farádica para un potencial dado. Para ser absolutamente precisos  $R_a$  debería ser una impedancia  $Z_f$  pero en una primera aproximación se considerará que dicha impedancia es puramente resistiva y que no contiene elementos no lineales.



**Figura 2.13:** Diagrama de Nyquist para una celda sencilla sin transferencia farádica. Influencia de los valores de  $R_s$  y  $R_u$  en la estabilidad del sistema potenciostático.

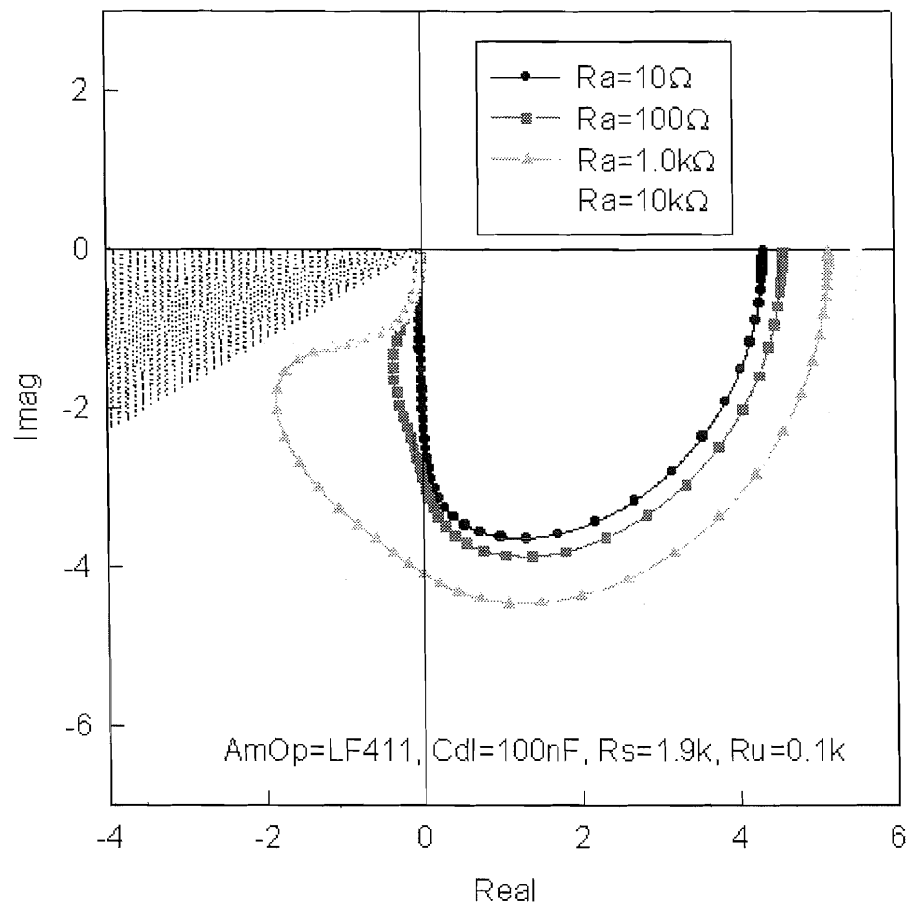
En el diagrama de Nyquist presentado (figura 2.14) se observa como, el efecto de incluir dicha resistencia en el modelo eléctrico de la celda electroquímica, es el de estabilizar el circuito, tanto más cuanto menor sea el valor de  $R_a$ .

Si se incluyen componentes no lineales en  $Z_f$  ( $R_{nl}$ ) habría que utilizar la extensión del modelo de Nyquist, llamado el modelo del círculo<sup>[14]</sup>, que se basa en considerar los límites de alcance de dichas componentes no lineales y ampliar la zona de exclusión, que nosotros hemos trazado con consideraciones prácticas de estabilidad frente a transitorios, hasta dichos límites.

Por otra parte, la inclusión de resistencias en serie o paralelo a  $R_a$  y de condensadores en paralelo a  $C_{dl}$  únicamente harían que la resistencia y la capacidad resultante de dicha red RC fuera diferente, pero las consecuencias en la estabilidad serían en el sentido expresado para una resistencia  $R_a$  por lo que no se consideran esos casos.

En lo sucesivo, la no inclusión de  $R_a$  constituye la consideración del caso más desfavorable respecto a la estabilidad del sistema, por este motivo no se volverá a incluir en el modelo eléctrico de celda electroquímica utilizado para posteriores estudios.

En un paso posterior se podría considerar la influencia de un condensador  $C_r$  incluido en el terminal del electrodo de referencia (representando la capacidad de carga del tabique poroso de separación entre la disolución de trabajo y la propia del electrodo de referencia), o bien una resistencia  $R_r$  en serie con él que se identifica con la caída de potencial en la disolución dentro del capilar Luggin. Sin embargo la presencia de estos dos elementos sólo modifica la función de transferencia de la celda en una zona de frecuencias muy superiores al ancho de banda de los amplificadores utilizados por lo que su influencia puede ser despreciada y no se considera.



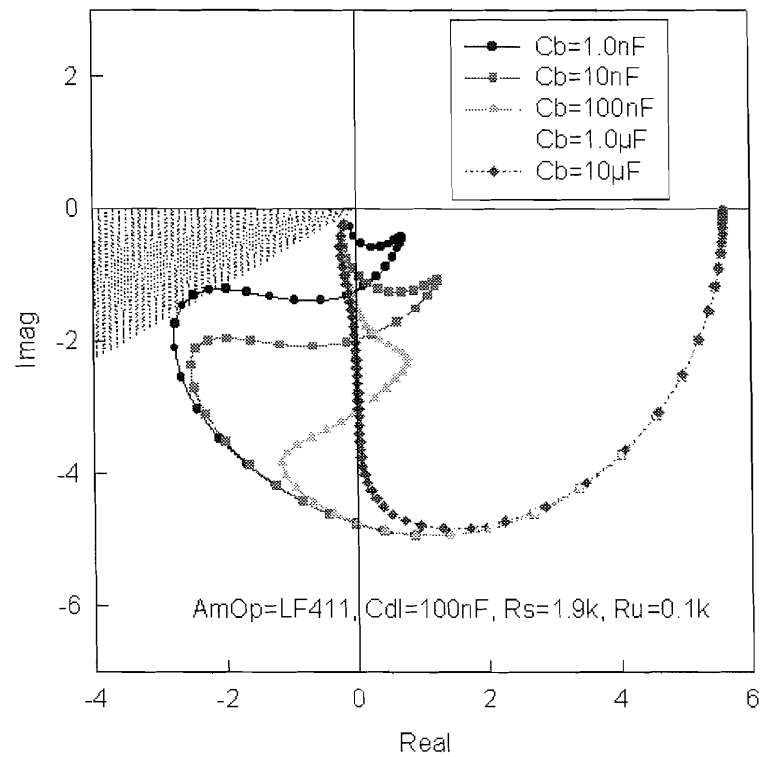
**Figura 2.14:** Diagrama de Nyquist para una celda sencilla considerando descarga farádica sobre el electrodo de trabajo.

Algunos autores<sup>[1, 30, 31]</sup> introducen, como medida de estabilización del sistema potenciostático, un condensador  $C_b$  entre los terminales de conexión de los electrodos auxiliar y de referencia (ver figura 2.1). Por este motivo se va a considerar su presencia, como si de un elemento de la propia celda se tratara, aunque no se debe perder de vista que en realidad se trata de un componente electrónico que se añade a propósito en el circuito. Su presencia efectivamente estabiliza el circuito, como puede observarse en los diagramas de Nyquist de la figura 2.15, ya que al aumentar su capacidad la traza que describe el comportamiento del sistema potenciostático tiende a alejarse de la zona de exclusión.

Puede observarse también que para valores superiores a  $1\mu\text{F}$  el comportamiento del sistema no varía apreciablemente por lo que aumentar su capacidad por encima de este valor únicamente haría al sistema tener un tiempo de respuesta mayor sin aumentar su estabilidad. En el caso de celdas con transferencia farádica (figura 2.15.b), el aumentar el valor de  $C_b$  en exceso introduce efectos de realimentación positiva a bajas frecuencias que podrían desestabilizar el potenciostato.

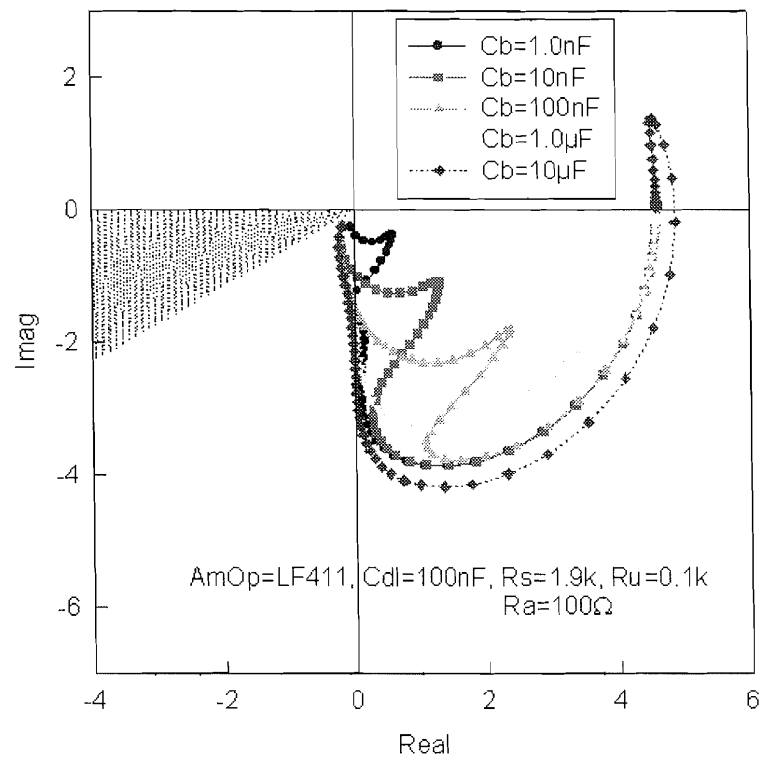
Finalmente se representa (figura 2.16.a) la influencia de la adición de los diferentes elementos que se han considerado sobre la traza de un sistema potenciostático mientras los valores del resto de componentes permanecen inalterables. Se observa, como conclusión, que el potenciostato es más estable cuando se produce descarga farádica, también lo estabiliza la introducción del condensador  $C_b$ .



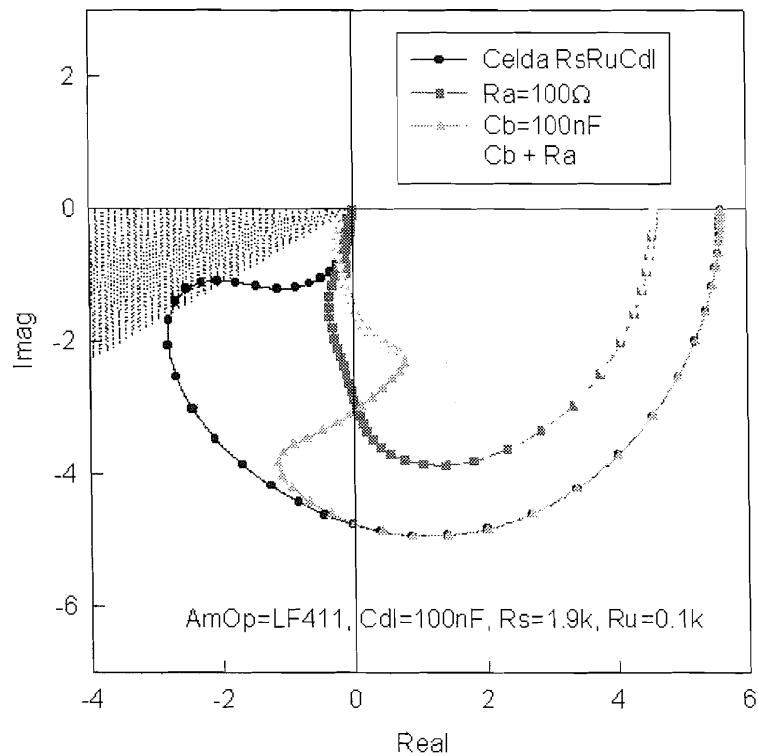


a)

**Figura 2.15:** Diagrama de Nyquist para sistemas sin (a) y con (b) descarga farádica estabilizados por un condensador puente entre los terminales de los electrodos auxiliar y de referencia. Efecto de dicho condensador en la estabilidad.

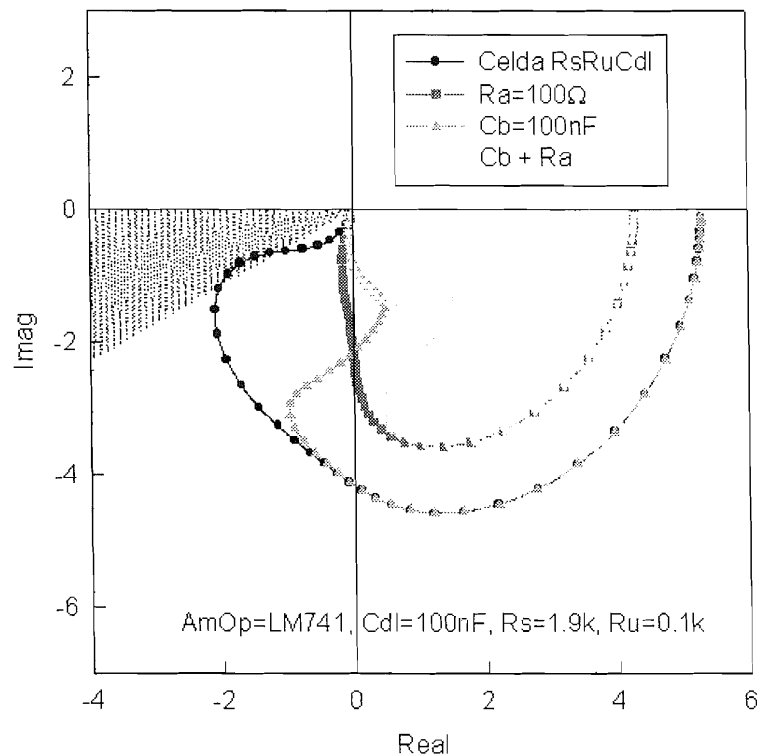


b)



a)

Figura 2.16: Diagrama de Nyquist donde se muestran las influencias de los diferentes componentes considerados en el estudio de estabilidad. a) utilizando el amplificador LF411 y b) utilizando el amplificador LM741.

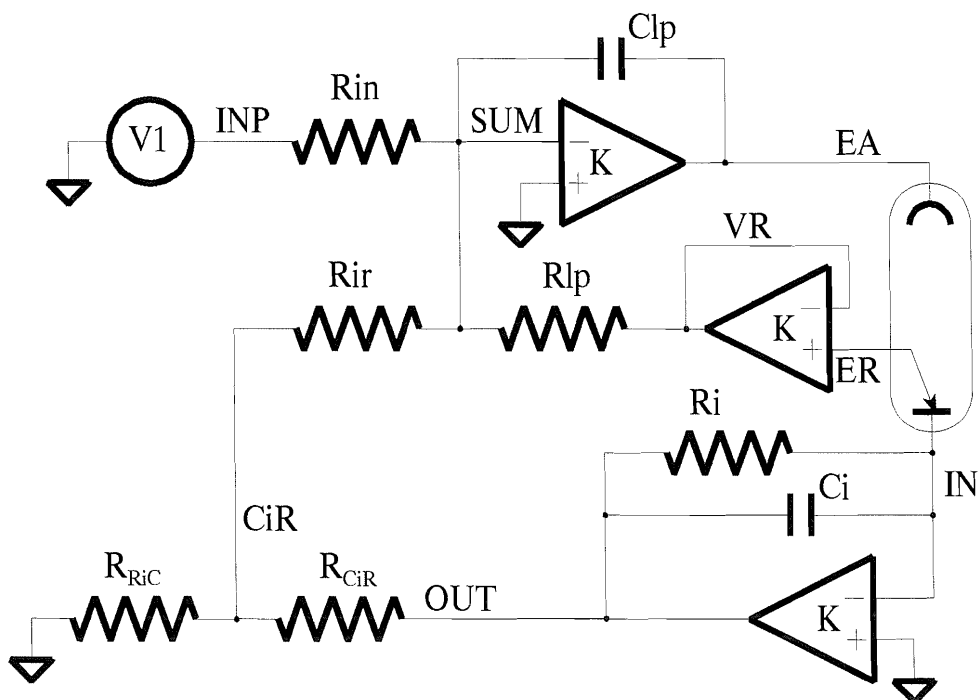


b)

La figura 2.16.b muestra los resultados obtenidos para un amplificador operacional de propósito general como el LM741. Aunque la forma de las trazas del diagrama de Nyquist es similar y los efectos de cada componente de la celda sobre la estabilidad son los mismos, nos encontramos que situaciones en las que con el LF411 eran de estabilidad, ahora no lo son. Es necesario, por lo tanto, tener en cuenta las características dinámicas de los amplificadores para elegir el más adecuado de manera que se mantengan las condiciones estables en el rango de frecuencias deseado.

En todo circuito potencioestático interesa conocer cual es la respuesta de la interfase electrodo indicador/disolución ante el potencial fijado. Para ello se incluyen diferentes circuitos de medida de corriente basados en la obtención de la caída de potencial a través de una resistencia incluida en el bucle de control<sup>[10]</sup>, o fuera de él<sup>[8, 32]</sup>; o en la conexión de un amplificador operacional en configuración de seguidor de corriente en el terminal del electrodo indicador<sup>[11]</sup>.

Esta última opción es la más adecuada en la mayoría de los casos en los que no se requiere monitorizar grandes cantidades de corriente y el factor de ganancia del dispositivo de medida necesite ser lo suficientemente alto como para detectar pequeñas magnitudes. Además hay que considerar que al no introducir nuevos elementos en el bucle de control no se afectará a la estabilidad del potencioestato, cumpliendo además con las condiciones propuestas por Schwarz y Shain sobre señales de entrada y salida referidas a tierra, amplificadores estabilizados en los circuitos externos de medida y acondicionamiento de señal en los dispositivos de control.



**Figura 2.17:** Diagrama eléctrico del conjunto Potenciostato - Celda - Seguidor de corriente. Se incluye un bucle de realimentación positiva para la compensación de la caída  $i.R_u$ .

Por otra parte ya se ha mencionado la necesidad de compensar de alguna manera la diferencia de potencial existente entre el aplicado por el potenciostato en la celda y el existente en la interfase bajo estudio. El método más utilizado para corregir esta diferencia es el de la realimentación positiva. Este consiste en tomar una fracción de la señal de salida del seguidor de corriente y aplicarla al punto de suma del amplificador de control mediante una resistencia que fija el factor de ganancia de esta señal respecto de las otras aplicadas al sumador, como se muestra en la figura 2.17.

La inclusión del circuito medidor de corriente y la conexión del electrodo indicador a través de su entrada inversora, así como la creación de un nuevo bucle de realimentación en el circuito, hace que la definición de la función de transferencia de la celda deba ser revisada. Booman y Smith<sup>[1]</sup> proponen una

definición de la función de transferencia del circuito potenciostático que bajo determinadas circunstancias puede simplificarse según la ecuación

$$G = K \cdot (\alpha + \beta) \quad (2.5)$$

donde  $K$  y  $\beta$  representan las ganancias de bucle abierto del amplificador de control ( $V_{EA}/V_{INP}$ ) y del bucle del electrodo de referencia ( $V_{VR}/V_{EA}$ ) respectivamente y  $\alpha$  la ganancia de bucle abierto del nuevo bucle de realimentación positiva ( $V_{CIR}/V_{EA}$ ).

En la figura 2.17 se representa el esquema eléctrico del circuito completo, que también se describe en el cuadro siguiente (figura 2.18) mediante el fichero utilizado por PSPICE para obtener los voltajes necesarios para los cálculos de la función de transferencia de la celda. En él puede observarse la inclusión de un seguidor de voltaje X4 en el bucle de realimentación positiva que actúa como adaptador de impedancias, su función es aislar la red de resistencias que simulan el potenciómetro de ajuste del nivel de compensación de la formada por el conjunto de resistencias a la entrada del amplificador de control y que constituyen la red de suma de señales del potenciostato. Además se introducen las fuentes de voltaje V2 y V3 cuyo propósito es aplicar cero voltios a las entradas no inversoras de los amplificadores de control y seguidor de corriente sin conectarlas directamente a la línea de tierra.

Basándonos en la nueva definición de la función de transferencia de la celda podemos estudiar la estabilidad del sistema en función del grado de compensación  $iR$ . Para ello se modifican los valores de  $R_{CIR}$  y  $R_{RIC}$  de forma que su suma sea constante e igual a  $10k\Omega$ , simulándose de esta forma el funcionamiento de un potenciómetro con el que se ajusta el nivel de compensación (o fracción de señal realimentada). Sin embargo, para una misma fracción de señal realimentada,

la magnitud de dicha realimentación dependerá de la resistencia  $R_i$  en el bucle del seguidor de corriente ya que, para una corriente dada en celda, el voltaje a la salida del seguidor es mayor cuanto mayor sea el valor de dicha resistencia.

Se muestran por tanto dos diagramas de Nyquist (figura 2.19) que representan los resultados obtenidos para dos series de simulaciones en las que la única diferencia es el valor de dicha resistencia  $R_i$ . En ellos el nivel de compensación es mayor cuanto menor es el valor de  $R_{CIR}$ .

En ambos casos se observa que para frecuencias intermedias el sistema potenciostático tiende a desestabilizarse a medida que se aumenta el nivel de compensación siendo esta tendencia más acentuada cuando la magnitud de la señal realimentada es mayor. Sin embargo, para

```

CELDA POTENCIOSTATO CIR
.PROBE
.PRINT AC VM([EA]) VM([VR]) VM([CIR])
.AC DEC 8 .1 1E12
.OPTIONS NOBIAS NOMOD
.LIB LINEAR.LIB
VCC VCC 0 15V
VSS VSS 0 -15V
*
*AMPLIFICADOR DE CONTROL
V1 INP 0 AC 10M
X1 N0002 SUM VCC VSS EA LF411
V2 N0002 0 0V
RIN INP SUM 10K
RLP VR SUM 10K
X2 N0005 VR VCC VSS VR LF411
*
* CELDA ELECTROQUÍMICA
R1 EA RE {RSVAL}
R2 RE N0001 {RUVAL}
C2 N0001 IN {CDLVAL}
R3 RE N0005 {RRVAL}
C1 N0005 EA {CBVAL}
.PARAM RSVAL=1.9K
.PARAM RUVAL=0.1K
.PARAM CDLVAL=100N
.PARAM RRVAL=10K
.PARAM CBVAL=0.1N
.STEP DEC PARAM CBVAL 1P 10N 1
*
* SEGUIDOR DE CORRIENTE
X3 N0003 IN VCC VSS OUT LF411
V3 N0003 0 0V
R4 IN OUT {RIVAL}
C5 IN OUT {CIVAL}
C3 OUT 0 22P
.PARAM RIVAL=100K
.PARAM CIVAL=1N
*
* COMPENSACIÓN DE CAÍDA ÓHMICA
RCIR OUT N0004 0.5
RRIC N0004 0 9.9995K
X4 N0004 CIR VCC VSS CIR LF411
RIR CIR SUM 10K

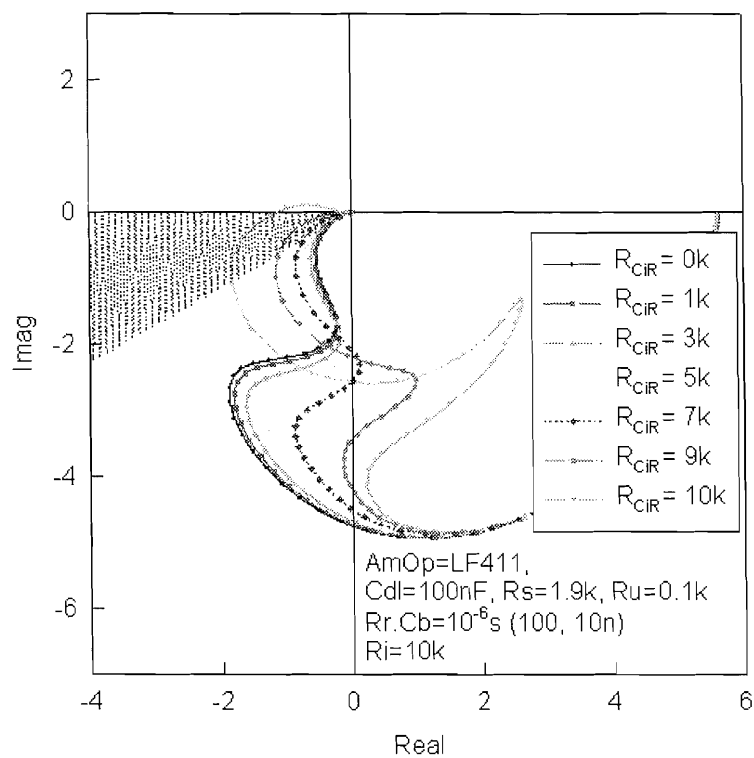
```

Figura 2.18: Fichero CELDA\_IR.CIR para obtener los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$ .

frecuencias más próximas al valor del ancho de banda del potenciostato, éste se va haciendo más estable al aumentar la compensación, es necesario incluso un mínimo de compensación ya que el conjunto se hace incondicionalmente inestable para valores de  $R_{RiC}$  muy bajos.

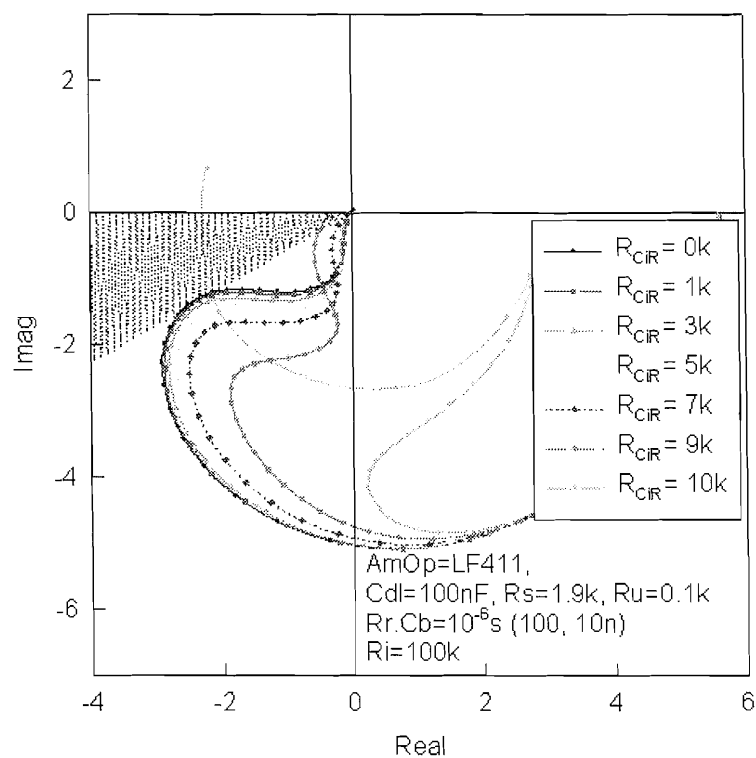
A continuación realizaremos un estudio de la estabilidad del circuito para 100% de compensación, observando el efecto de la inclusión de determinados componentes, sobre todo condensadores, en el potenciostato. Booman y colaboradores<sup>[1]</sup> realizaron un estudio similar en base a diagramas de Bode, en este informe el estudio será en base a diagramas de Nyquist y los datos necesarios para confeccionar dichos diagramas se obtienen mediante la simulación en PSPICE de los circuitos.

Como se observa en el fichero CELDA\_IR.CIR (figura 2.18), en el circuito equivalente de la celda electroquímica se ha incluido un condensador  $C_b$ , que junto a la resistencia  $R_r$  forma una red RC cuya constante de tiempo influye de forma decisiva en la estabilidad del sistema potenciostático. Booman postula que una constante de tiempo de cuatro veces la obtenida entre  $C_{dl}$  y  $R_s$  marca el valor máximo del condensador  $C_b$  que debe incluirse en el sistema para una  $R_r$  dada. Esto puede observarse claramente en la figura 2.20.a en la que  $C_{dl} \cdot R_s \approx 8 \times 10^{-4}$  s y la traza del sistema entra en la zona de exclusión para constantes de tiempo iguales o superiores a  $10^{-5}$  segundos.



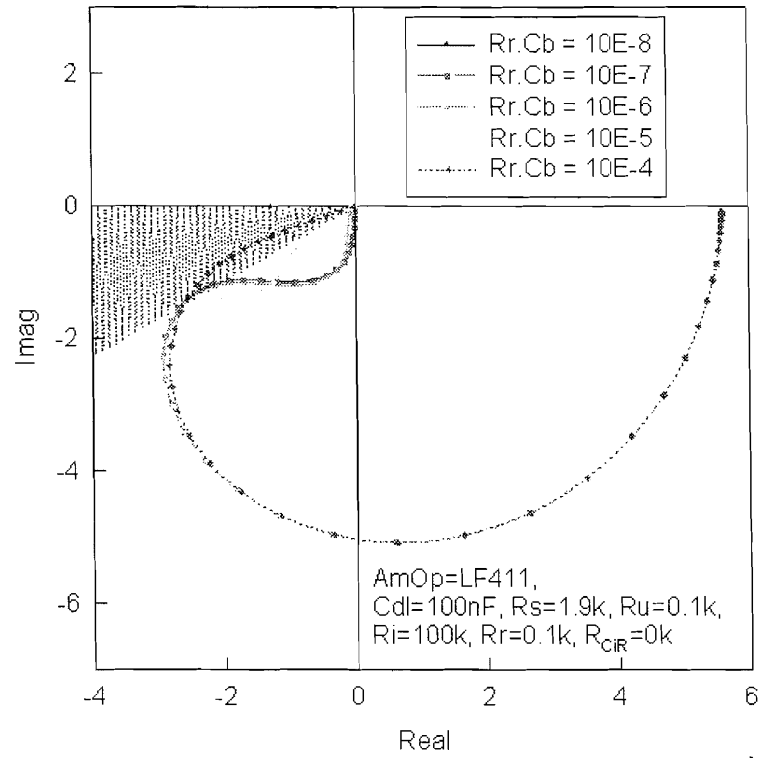
a)

Figura 2.19: Diagramas de Nyquist para un sistema con realimentación positiva de compensación de caída iR con diferentes niveles de compensación. a) Ri=10K, b) Ri=100K.



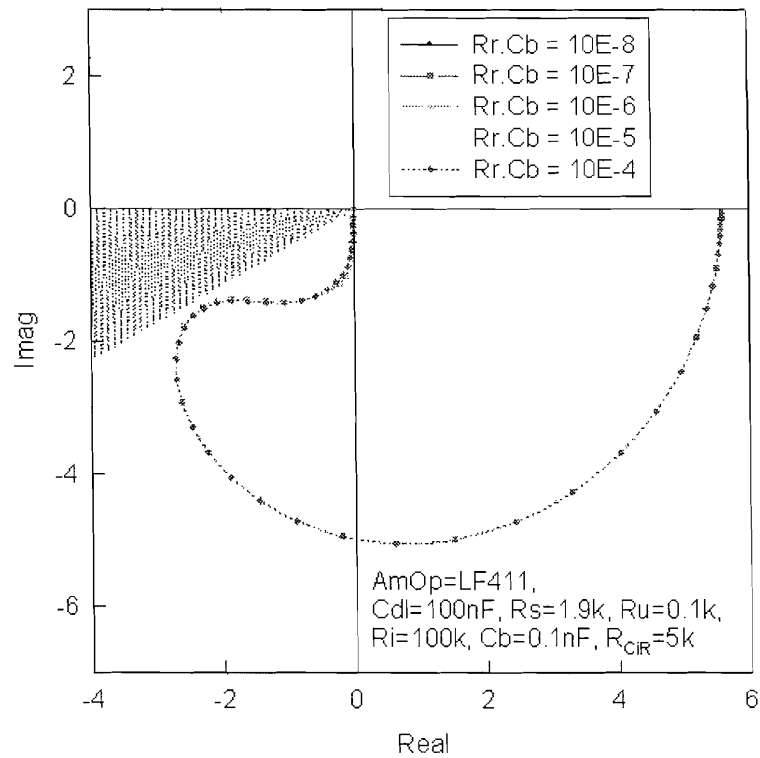
b)





a)

Figura 2.20: Diagramas de Nyquist que muestran el efecto de la constante de tiempo  $C_b.R_r$  en la estabilidad del potenciostato para un 100% de compensación iR. a)  $R_r=100\Omega$ , b)  $C_b=100pF$ .



b)

En la figura 2.20.b se ha modificado la constante de tiempo manteniendo constante el valor de  $C_b$  en lugar del de  $R_r$ . En este caso no se aprecian diferencias importantes, lo que indica que tiene mayor influencia el condensador. Por otra parte, en un sistema real no se podrá modificar a nuestra conveniencia el valor de  $R_r$ , que vendrá dado en función de la morfología del electrodo de referencia y de las disoluciones que lo componen.

Es práctica habitual, cuando se trata de estabilizar un sistema potenciostático, la inclusión de un condensador entre la entrada inversora y la salida del amplificador de control. Según Booman y colaboradores el efecto de este condensador es desestabilizador para valores de algunos pF y sólo estabiliza al potenciostato cuando su valor aumenta considerablemente y a costa de reducir sensiblemente el ancho de banda del circuito. En la simulación PSPICE la inclusión de este condensador en el fichero CELDA\_IR.CIR no produce ningún efecto en el diagrama de Nyquist ya que a partir de dicho fichero se obtiene la función de transferencia de la celda ( $\alpha + \beta$ ). Sería posible considerar la obtención de la ganancia en bucle abierto del amplificador de control ( $K$ ) incluyendo este condensador en el fichero AmpOp.CIR mostrado con anterioridad (figura 2.7), sin embargo el valor de  $K$  obtenido ya no refleja el comportamiento en bucle abierto del amplificador por lo que no es viable esta forma de estudio.

Comúnmente se suele introducir otro condensador  $C_i$  en paralelo a la resistencia del bucle del seguidor de corriente  $R_i$ . En la figura 2.21 se observa como la influencia de este condensador es claramente estabilizadora para valores mayores de 1nF aumentando este efecto al aumentar el valor de  $C_i$ .

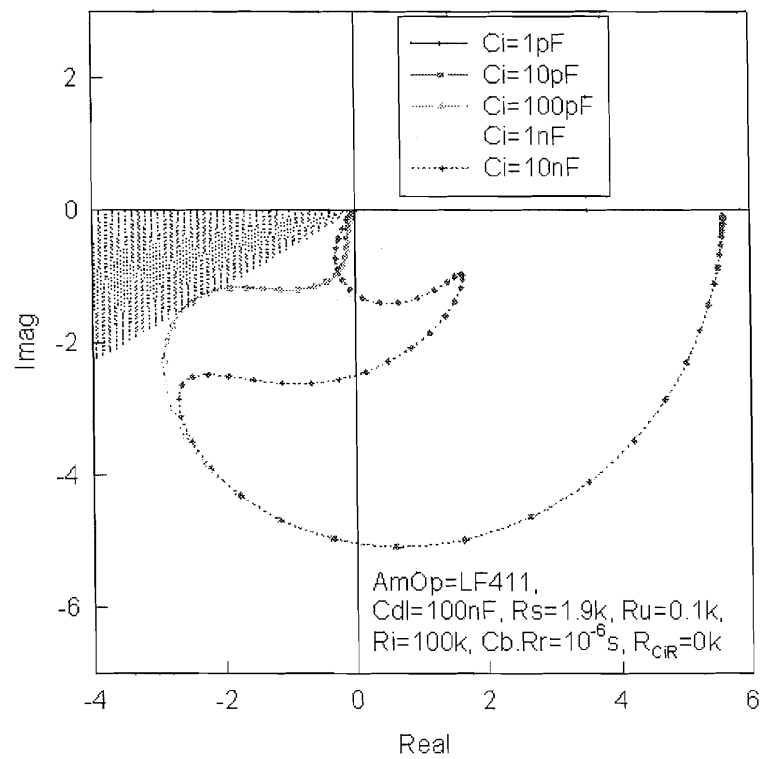


Figura 2.21: Diagrama de Nyquist que muestra la influencia del condensador  $C_i$  en la estabilidad del potenciostato estando presente la red Cb.Rr.

### 2.2.d.- Estudio de exactitud de medidas.

Para tener una idea lo más completa posible sobre el comportamiento de un potenciostato no es suficiente conocer su estabilidad en las diferentes condiciones de trabajo, también es importante conocer qué posibles errores en la medida de la intensidad se producen en el circuito y como evitarlos.

La mayor parte de estos errores se deben al comportamiento no ideal de los amplificadores operacionales que constituyen el circuito electrónico de control y medida, dicho comportamiento no ideal se traduce, sobre todo, en variaciones de ganancia respecto de la frecuencia de las señales implicadas y, por lo tanto, en desfases asociados a estas pérdidas de ganancia.

Una magnitud que permite realizar un seguimiento adecuado de los errores producidos en el potenciostato es la diferencia de fase entre la señal aplicada a la entrada del amplificador sumador (INP) y la señal que se obtiene a la salida del seguidor de corriente (OUT). Por lo general estos desfases pueden deberse tanto al comportamiento no ideal de los amplificadores, como a la impedancia capacitativa de la propia celda. Para aislar estos dos efectos, la magnitud que se representará en lo sucesivo, error de fase, es la diferencia de las fases obtenidas en un potenciostato cuyos amplificadores se han modelado para un comportamiento ideal ( $\text{fase}_{\text{ideal}}$ ) y en otro cuyos amplificadores se ajustan a un modelo real de comportamiento ( $\text{fase}_{\text{real}}$ ).

```
*AMP OP IDEAL
.SUBCKT IDEAL 1 2 3 4 5
RX1 1 2 1E20
RX2 5 0 1E-3
G1 0 5 2 1 1E10
DX1 4 7 DOP
DX2 6 3 DOP
.MODEL DOP D
VCON+ 6 5 DC 1.2
VCON- 5 7 DC 1.2
.ENDS IDEAL
```

**Figura 2.22:** Subcircuito macromodelo para un Amplificador Operacional Ideal.

El macromodelo mostrado en la figura anterior es el utilizado para simular el comportamiento ideal de los amplificadores operacionales (impedancia de entrada infinita, impedancia de salida nula, ganancia infinita, ...). En él RX1 representa la impedancia de entrada del amplificador, RX2 la impedancia de salida,

G1 la ganancia en bucle abierto y los diodos DX2 y DX1 así como las fuentes VCON+ y VCON- modelan el comportamiento del amplificador frente a la saturación de señal positiva o negativa respectivamente. Este modelo tiene un comportamiento lineal con la frecuencia.

Los modelos de amplificadores reales utilizados han sido el LF411<sup>[33]</sup> y el AD840J<sup>[34]</sup>. El primero de ellos se ha elegido por sus buenas características medias de comportamiento, que lo hacen muy adecuado para su uso en circuitos de propósito general por sus niveles más que aceptables de ancho de banda, offset de entrada y bajo ruido. El AD840J representa un amplificador de comportamiento rápido (ancho de banda de 400MHz) lo que permite comparar el comportamiento de esta familia de amplificadores con el de otros de uso más extendido.

El circuito equivalente de la celda electroquímica se ha formado con las resistencias  $R_s$  y  $R_u$  y el condensador  $C_{dl}$  en serie, sus valores respectivos se indican en cada caso, así como los valores del resto de los componentes de interés y el tipo de los amplificadores utilizados. Si no se indica lo contrario los condensadores de estabilización  $C_i$ ,  $C_{lp}$  y  $C_b$  no se incluyen en el circuito bajo estudio.

En una primera etapa de estudio se ha observado la influencia del factor de ganancia del circuito seguidor de corriente en el error cometido. El factor de ganancia viene determinado por el valor de la resistencia  $R_i$ , siendo mayor cuanto más alto es el valor de esta resistencia ya que:

$$V_{OUT} = i_{IN} \cdot R_i \quad (2.6)$$

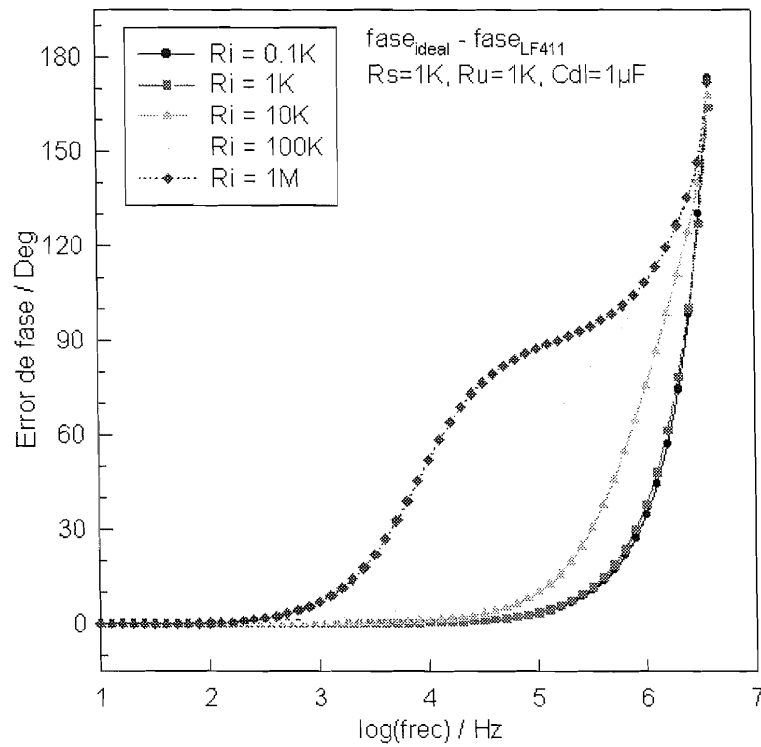
Puede observarse en la figura 2.23 que cuanto mayor es el factor de ganancia, tanto menor es la frecuencia en la que el error cometido es mayor de 15°.

Además, si se comparan las dos figuras entre sí, se observa que tanto la magnitud del error cometido, como la frecuencia que limita el funcionamiento óptimo del potenciostato (que podemos denominar como el ancho de banda del potenciostato) dependen de las características eléctricas de la celda ( $R_s=R_u=1K$  en la figura 2.23.a y  $R_s=R_u=0.1K$  en la figura 2.23.b).

Es claro, a partir de los resultados anteriores, que se debe elegir un factor de ganancia en el seguidor de corriente lo más pequeño posible, y posteriormente, amplificar la señal obtenida para que su manipulación en circuitos auxiliares de filtrado, integración, cálculo logarítmico, etc. no implique una relación señal/ruido desfavorable que enmascare la información contenida en la señal.

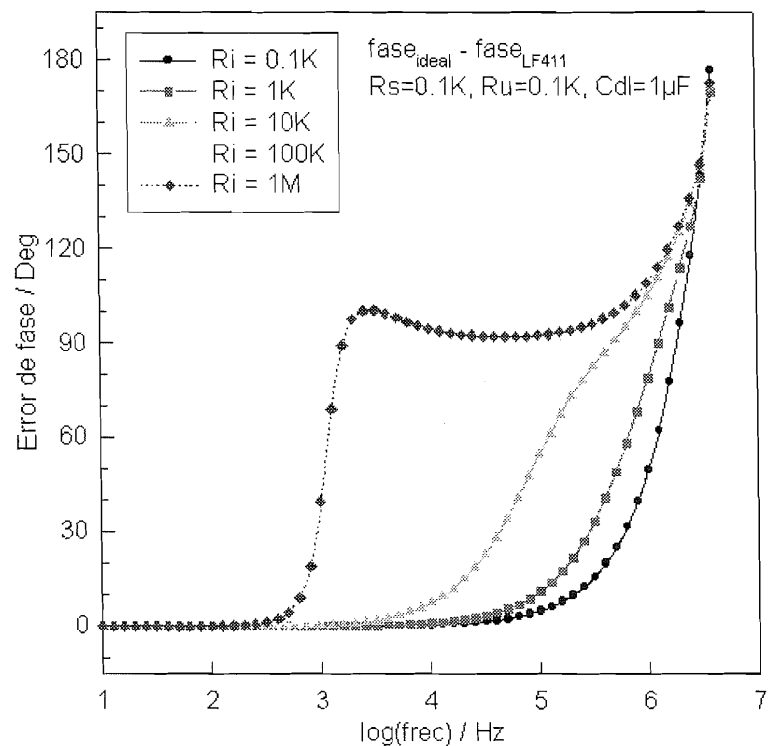
A continuación se estudiará el efecto producido por la incorporación de los diversos condensadores de estabilización  $C_i$ ,  $C_{lp}$  y  $C_b$  en el circuito potenciostático. En todos los casos se ha utilizado una resistencia  $R_i$  igual a  $1K$  ya que el ancho de banda del potenciostato para este valor es máximo.

En la figura 2.24 se observa cómo la introducción del condensador  $C_i$  en paralelo a la resistencia  $R_i$  del seguidor de corriente, reduce el ancho de banda del potenciostato tanto más cuanto mayor es el valor del condensador. Este efecto es independiente del tipo de amplificador operacional utilizado (LF411 en la figura 2.24.a y AD840J en la figura 2.24.b), como puede observarse por comparación entre ambas figuras.

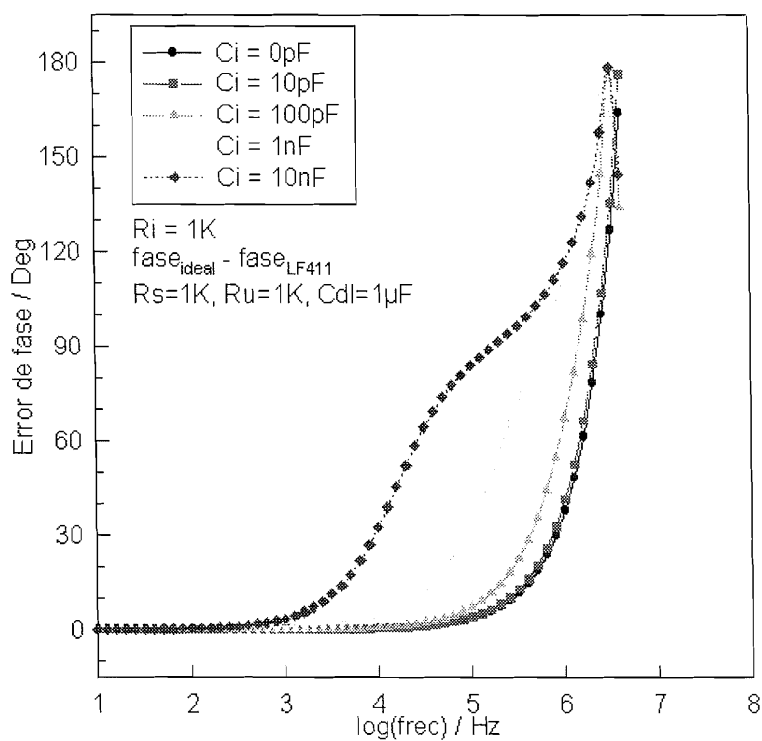


a)

Figura 2.23: Error introducido por el potenciostato en la medida de la intensidad de respuesta, en función del factor de ganancia del seguidor de corriente. a) celda de alta resistencia, b) celda de baja resistencia.

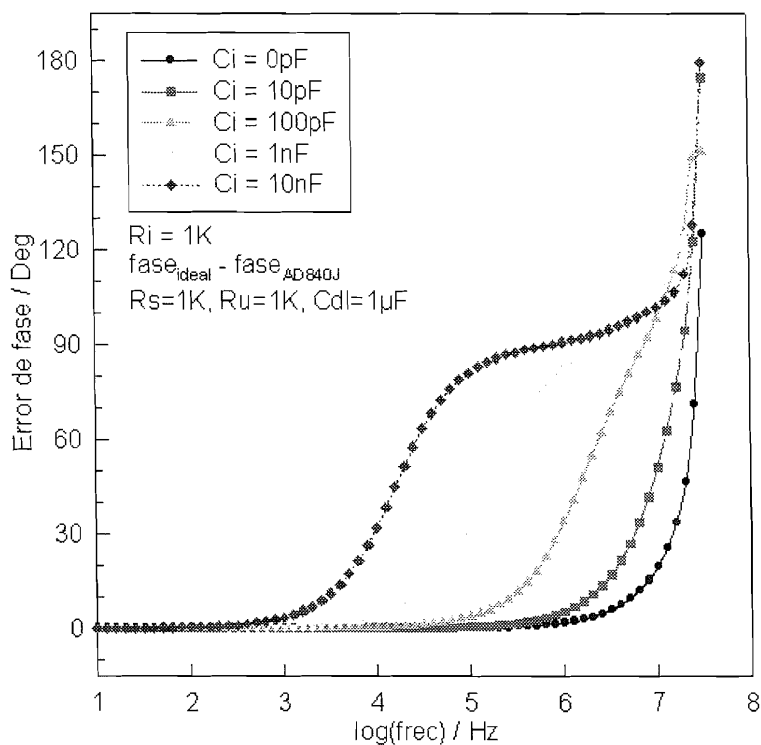


b)



a)

Figura 2.24: Influencia del condensador  $C_i$  en el ancho de banda para potenciostatos construidos con el amplificador LF411 (a) y AD840J (b).



b)



La inclusión del condensador  $C_{lp}$  conectado entre la entrada inversora y la salida del sumador tiene un efecto similar al producido por  $C_i$  respecto a la tendencia del aumento de error, sin embargo el valor de  $C_{lp}$  necesario para originar un error similar al producido por  $C_i$  es una década menor por lo que la influencia de  $C_{lp}$  en el ancho de banda del potenciostato es claramente más pronunciada.

Esta disminución del ancho de banda del potenciostato debida a  $C_{lp}$  es independiente del tipo de amplificadores operacionales utilizados, como se desprende de la comparación de las figuras 2.25.a y 2.25.b. Además tampoco está afectada por las características eléctricas de la celda, según se observa en las figuras 2.25.b y 2.25.c.

La figura 2.25.d da cuenta de la nula influencia de la introducción del condensador  $C_b$  en el ancho de banda del potenciostato. Por analogía con los estudios de estabilidad del circuito de control, el valor de  $C_b$  se ha expresado como constante de tiempo, en segundos, de la red RC formada por el condensador y una resistencia de 10K que emula la resistencia del electrodo de referencia.

Hasta el momento se ha considerado que todos los amplificadores del potenciostato tienen las mismas características. Esta no es la situación habitual que se presenta en los circuitos reales, en los que se combinan diferentes circuitos integrados. Por este motivo se ha estudiado también la influencia de la inclusión de diferentes combinaciones de amplificadores operacionales reales en un potenciostato con amplificadores de comportamiento ideal.

En todos los casos los potenciostatos no incluyen condensadores de estabilización y el factor de ganancia del seguidor de corriente es bajo con una resistencia de 1K.

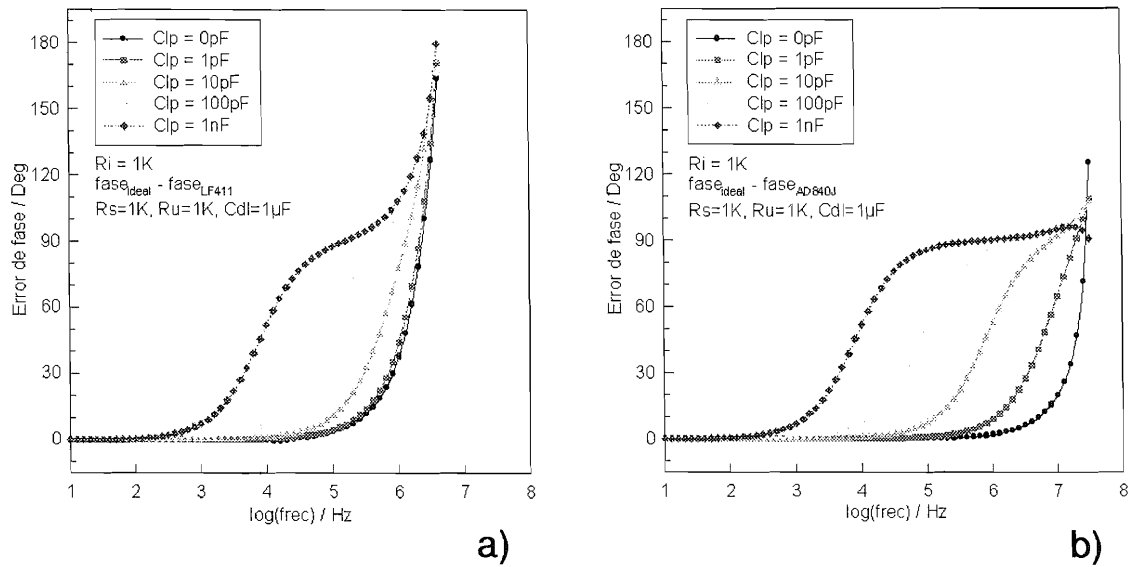
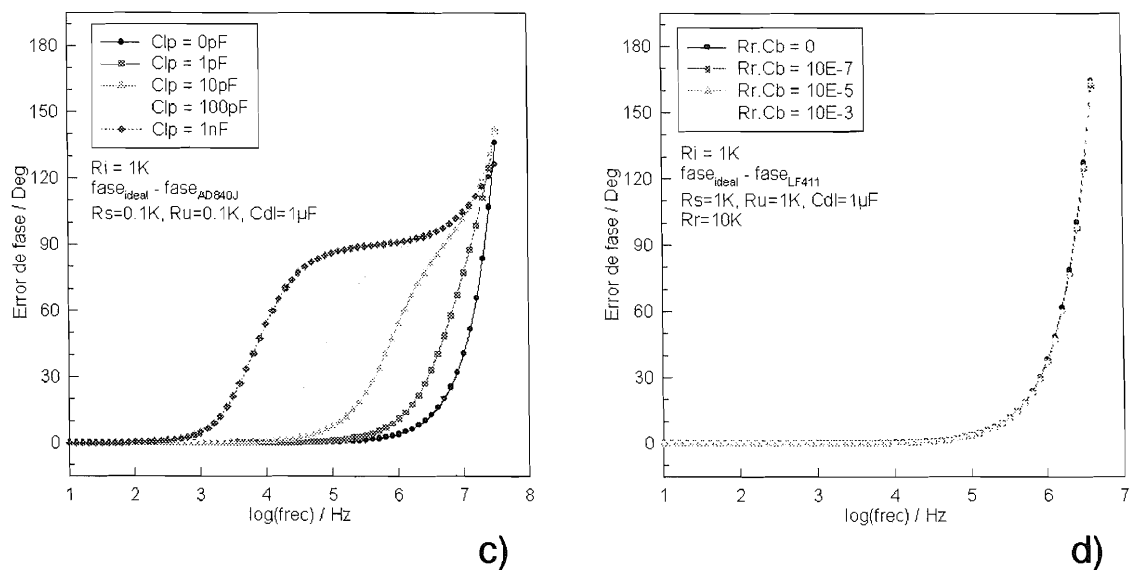


Figura 2.25: Influencia de los condensadores  $C_{lp}$  (a, b y c) y  $C_b$  (d) en el ancho de banda de un potenciostato con diferentes características.

- a) LF411, celda de alta resistencia.
- b) AD840J, celda de alta resistencia.
- c) AD840J, celda de baja resistencia.
- d) LF411, celda de alta resistencia.

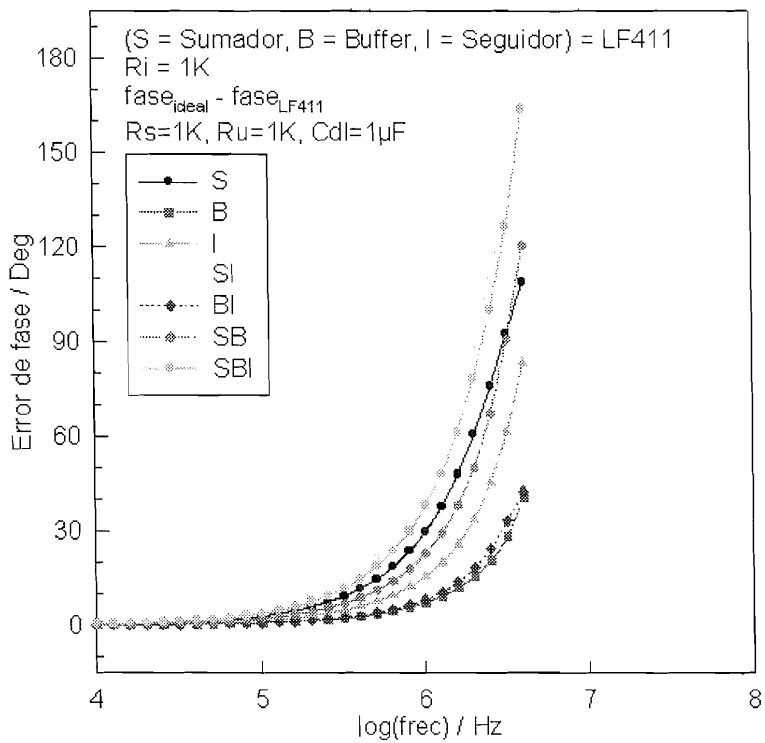


Las diferentes trazas de las figuras 2.26 y 2.27 expresan qué amplificadores, de los tres que constituyen el potenciostato (S=sumador, B=adaptador de impedancias o buffer del electrodo de referencia e I=seguidor de corriente) tienen características reales, así en la traza SBI todos son reales y en la traza S sólo el sumador es real.

En la figura 2.26.a, en la que el amplificador utilizado es el LF411, se observa que cuando sólo uno de los amplificadores es real, el que más influye en el error es el sumador seguido del seguidor de corriente y el de menor influencia el buffer. En las trazas en las que se hacen combinaciones binarias, la que indica un desfase mayor es SI ya que en ella se acumulan los errores producidos por cada amplificador por separado. En las otras trazas la inclusión de B en el circuito reduce el error producido por el resto de amplificadores, incluso cuando se comparan las trazas SI y SBI.

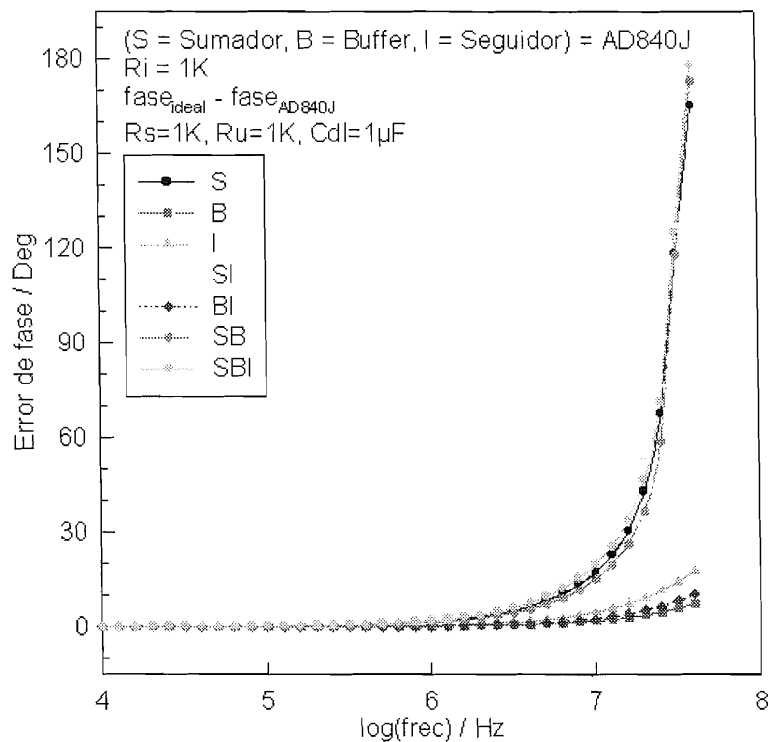
En la figura 2.26.b se ha utilizado el amplificador AD840J en lugar del LF411. El efecto de los diferentes amplificadores en el ancho de banda del potenciostato sigue la misma pauta observada, aunque la influencia del seguidor de corriente es mucho menor, y en general el ancho de banda es una década mayor.

Esta influencia del seguidor puede verse modificada por las características eléctricas de la celda electroquímica. De esta forma, si la resistencia total de la celda disminuye una década, el error producido por este amplificador puede ser similar al generado por el sumador como puede apreciarse en la figura 2.27.

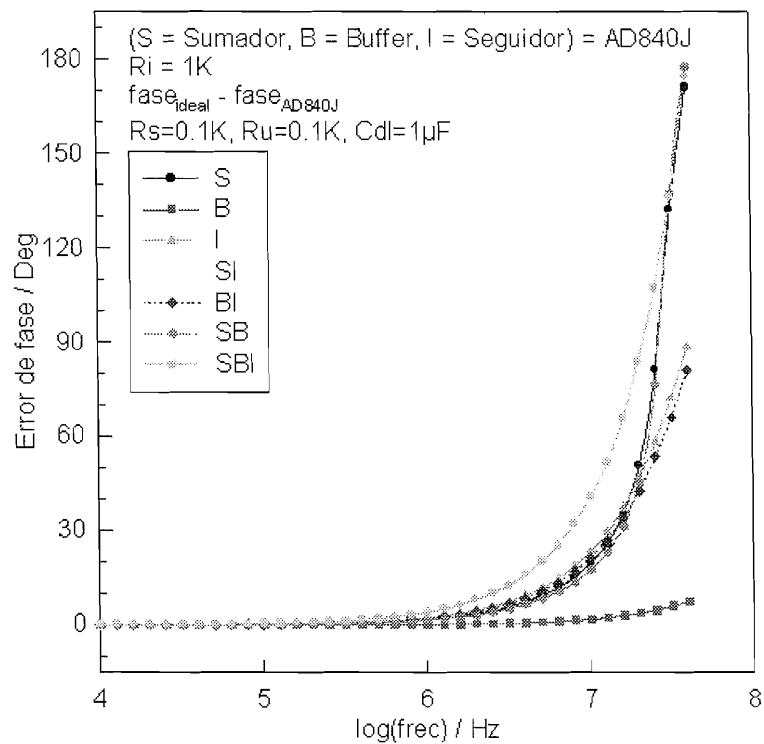


a)

Figura 2.26: Efecto de los diferentes amplificadores en el ancho de banda de un potenciostato construido con el modelo LF411 (a) y AD840J (b) para una celda de alta resistencia.



b)



**Figura 2.27:** Efecto de los diferentes amplificadores en el ancho de banda de un potenciostato construido con el modelo AD840J para una celda de baja resistencia.

Como conclusión, se ha demostrado la eficacia del programa de simulación de circuitos PSPICE como herramienta para el estudio de estabilidad y exactitud en la medida de sistemas potenciostáticos. Por otro lado los resultados obtenidos mediante diagramas de Nyquist y simulación de circuitos son análogos a los obtenidos por cálculo directo y diagramas de Bode en cuanto a efecto estabilizador y valores de los condensadores utilizados. También se ha establecido la importancia del tipo de los amplificadores operacionales empleados en el ancho de banda del potenciostato, así como el efecto negativo de los condensadores de estabilización y la importancia del factor de ganancia del seguidor de corriente en este ancho de banda.

### **2.3.- Descripción de circuitos.**

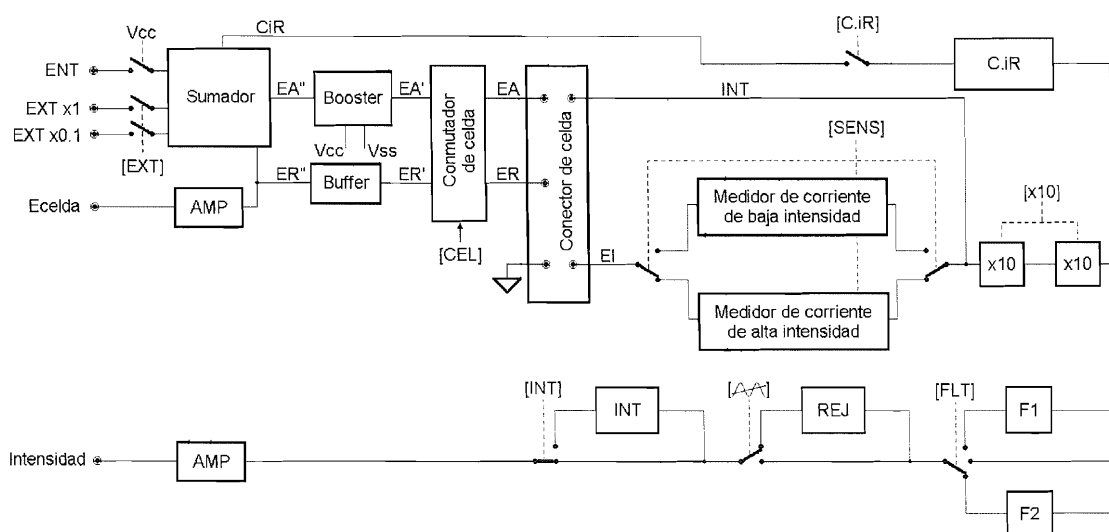
Atendiendo a los resultados obtenidos en las simulaciones efectuadas sobre circuitos potenciostáticos, se ha diseñado un sistema de control basado en las siguientes características:

- La configuración de sumador, ya introducida, se ha preferido por sus características respecto a las señales implicadas en el circuito (referidas a tierra, no diferenciales, ...).
- Se pueden utilizar dos sistemas de medida de la corriente en función de la magnitud de intensidad a medir: un seguidor de corriente para los valores más bajos y la medida de la caída de potencial a través de una resistencia para los valores mayores.
- Se ha implementado un circuito manual de compensación de caída óhmica por realimentación positiva.

- El ancho de banda del potenciostato se puede modificar externamente mediante la inclusión de diferentes condensadores entre determinados puntos del circuito.

- La señal de salida, proporcional a la corriente que circula por la celda, puede recibir diferentes tratamientos analógicos para ser acondicionada al tipo de medida electroquímica que se desee realizar.

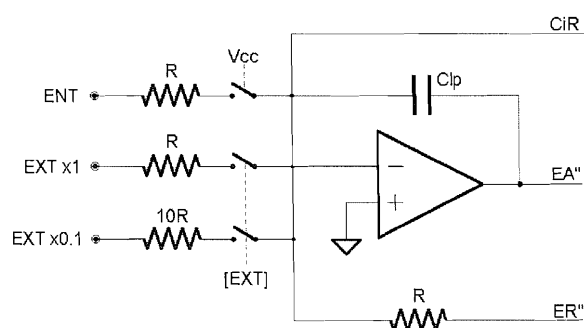
Para permitir modificar la configuración del circuito (en base a las diferentes sensibilidades, circuitos de acondicionamiento, etc.) y activar/desactivar los diferentes circuitos auxiliares, se ha implementado un teclado de control, con un circuito digital asociado e indicadores luminosos LED, que comanda una serie de conmutadores electromecánicos situados en el circuito analógico a tal efecto. El potenciostato está compuesto, por tanto, por un circuito mixto analógico que se controla digitalmente. Un esquema, extremadamente simplificado, se muestra en la figura 2.28.



**Figura 2.28:** Diagrama de bloques del sistema potenciostático construido, indicando únicamente el circuito analógico con los conmutadores electromecánicos.

### 2.3.a.- Sumador y entradas auxiliares.

Como ya se ha comentado, el núcleo del potenciostato es el amplificador de control. Para que las características dinámicas del potenciostato sean óptimas, este amplificador debe ser seleccionado con suma atención, por este motivo se ha optado por el AD840J que



**Figura 2.29:** Esquema detallado del circuito sumador y componentes asociados a él.

presenta excelentes cualidades, especialmente en lo que respecta a su velocidad de respuesta, ancho de banda, etc... Además se ha configurado su red de resistencias para una ganancia unidad, lo que extiende al máximo el ancho de banda de funcionamiento, y se ha incluido un condensador  $C_{lp}$  para favorecer su estabilidad.

La red de resistencias que constituyen el sumador permiten la combinación de tres señales externas a la vez, cuya aplicación al circuito se realiza mediante sendos conectores tipo BNC denominados ENT, ENT EXT x1 y ENT EXT x0.1 respectivamente. Los terminales tipo BNC están diseñados específicamente para la conexión de líneas de señal en las que se desea evitar en lo posible la influencia de ruidos debidos al ambiente. Estas líneas suelen estar construidas con cable coaxial en el que una malla externa, conectada a la tierra o nivel de referencia de tensiones del circuito, protege al conductor de la señal.

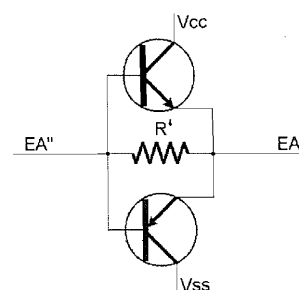
La entrada principal (ENT) está protegida por un conmutador que sólo se activa cuando el potenciostato está alimentado por la tensión de red, evitándose de esta forma la aplicación de señales a circuitos no activos. Las otras dos entradas no están activas por lo general y pueden seleccionarse mediante el pulsador EXT en el panel frontal del dispositivo. La posición del conmutador entre la resistencia asociada y el punto de suma del amplificador no es arbitraria ya que, al aislar



ambos puntos cuando está abierto el conmutador, se evita el efecto de antena de la resistencia, lo que introduciría ruidos indeseados en el potenciostato.

### 2.3.b.- Etapa de potencia (Booster)<sup>[35]</sup>.

Para aumentar la corriente de salida del amplificador de control se incluye, en serie con su salida, un circuito compuesto por una pareja de transistores complementarios que evitan que la corriente derivada al electrodo auxiliar esté limitada por las características de la etapa de salida del propio amplificador (normalmente unos 20mA como máximo), ya que esta corriente se amplifica a conveniencia a partir de las tensiones de alimentación del circuito. La



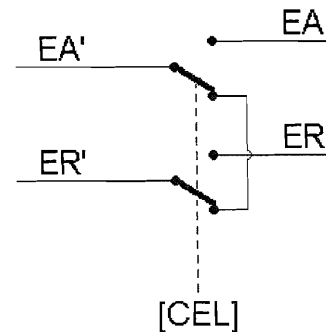
**Figura 2.30:** Etapa de potencia a la salida del amplificador de control.

resistencia  $R'$  determina el valor de corriente a partir del cual la etapa de potencia comienza a funcionar, si la caída de tensión a través de esta resistencia es mayor que los 600mV correspondientes a la tensión de polarización de la unión base-emisor del transistor, éste suministra la corriente solicitada.

El efecto de este dispositivo sobre el ancho de banda del potenciostato debe ser considerado, ya que su contribución es claramente restrictiva. Sin embargo esto sólo es cierto cuando el régimen de corrientes de trabajo es elevado, en estas condiciones no suelen emplearse señales de alta frecuencia por lo que esta disminución no afecta de forma importante a las características del potenciostato, que se beneficiará de la velocidad del amplificador de control para señales de baja amplitud y a la vez permite hacer medidas con corrientes considerables.

### 2.3.c.- Conexión/Desconexión de celda.

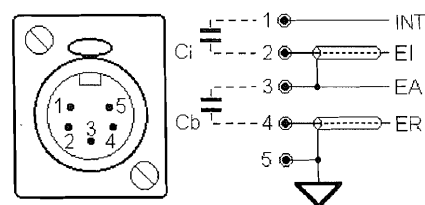
El circuito de conexión/desconexión de los electrodos a la celda electroquímica consiste en un conmutador electromecánico que actúa sobre dos circuitos y se activa directamente desde el panel frontal del instrumento. Con la celda conectada los electrodos están directamente unidos al sistema potenciostático. Con la celda desconectada la salida del amplificador de control se cortocircuita con la entrada del seguidor de potencial del circuito de referencia, y los electrodos auxiliar y de referencia quedan flotantes mientras el electrodo indicador permanece conectado a tierra. Así los electrodos tomarán el potencial de equilibrio que presente el sistema electroquímico bajo estudio, y el bucle de control se cierra sin incluir a la celda electroquímica.



**Figura 2.31:** Circuito de conexión/desconexión de electrodos (aquí en posición de electrodos desconectados).

### 2.3.d.- Conector de electrodos.

Para facilitar la conexión de los electrodos con el potenciostato se ha utilizado un conector único de cinco polos del tipo XLR, cuyo emplazamiento en el frontal del equipo potenciostático permite un rápido acceso y evita totalmente los posibles errores de conexión que pueden producirse cuando se utilizan múltiples conectores monopolares. En



**Figura 2.32:** Conector de electrodos y su utilidad como selector del ancho de banda del potenciostato.

este terminal se conectan simultáneamente los tres electrodos, la tierra que aísla las señales de los electrodos de referencia e indicador del ruido ambiente y la salida del seguidor de corriente utilizado para medir la respuesta del sistema

electroquímico. Algunos autores aconsejan proteger la señal del electrodo de referencia con la salida del seguidor de potencial del propio electrodo<sup>[15]</sup> o con la señal aplicada al electrodo auxiliar, ambas señales son de baja impedancia y están por tanto bien protegidas del ruido ambiente de 50Hz.

La inclusión de la salida del seguidor de corriente en los contactos de este conector permite intercalar, externamente al equipo, un condensador  $C_i$  entre dicha salida y el electrodo indicador. Como ya se ha visto, este condensador tiene un claro efecto estabilizador en la respuesta del potenciostato e influye decisivamente en el ancho de banda del instrumento. Su accesibilidad es importante ya que su valor puede ser modificado según las características del sistema electroquímico bajo estudio o de la técnica de medida que se desee emplear. También se puede incluir en este conector el condensador puente  $C_b$  entre los electrodos auxiliar y de referencia, cuyo efecto es similar a  $C_i$  y merece consideraciones idénticas a él.

### 2.3.e.- Medidores de corriente.

El potenciostato dispone de un selector de sensibilidades que permite elegir la ganancia de salida del dispositivo medidor de corriente desde  $1\mu\text{A}$  por voltio (la salida máxima del dispositivo es de 10V) hasta 10mA por voltio, en una escala 1:3.

Las ganancias inferiores a 3mA/V utilizan un seguidor de corriente para medir la respuesta del sistema. En él se ha incluido una batería de resistencias, de las cuales sólo está activa una para cada sensibilidad, que se seleccionan mediante unos interruptores

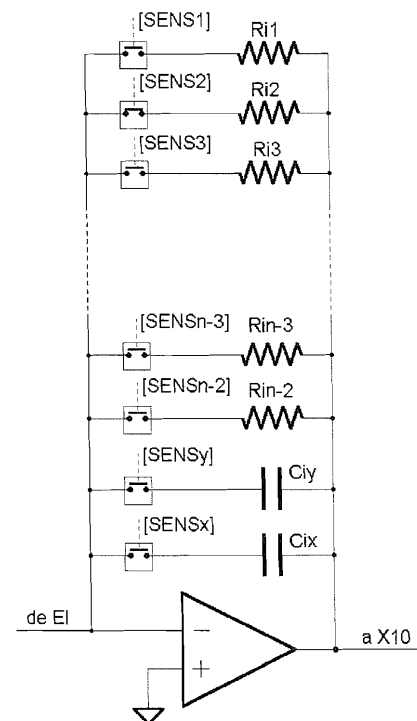


Figura 2.33: Seguidor de corriente para la medida de la intensidad de respuesta.

analógicos CMOS del tipo DG411 o DG211. Estos interruptores están integrados de cuatro en cuatro en un único circuito por lo que su coste en espacio y circuitería es mínimo. Sin embargo hay que tener en cuenta que, según la familia a que pertenezcan, poseen una resistencia residual que puede llegar a ser comparable a las de los circuitos en los que actúan. Por este motivo se utiliza el DG411 (cuya resistencia residual  $R_{on}$  es de 35 ohmios) para las resistencias menores que actúan en sensibilidades  $100\mu\text{A/V}$  a  $1\text{mA/V}$  y el DG211 ( $R_{on} = 175\Omega$ ) para las sensibilidades mayores ( $1\mu\text{A}$  a  $30\mu\text{A}$ ).

El seguidor de corriente llega a su saturación cuando la corriente que circula a su salida es del orden de unos 10-20mA. Por este motivo se ha incluido un segundo dispositivo de medida de corriente que se activa cuando la sensibilidad elegida es de  $3\text{mA/V}$  o de  $10\text{mA/V}$ . Este sistema de medida consiste en determinar la caída de potencial entre los contactos de una resistencia conectada en serie con el electrodo indicador<sup>[8,32]</sup>. Para compensar dicha caída de potencial, el potencial medido se realimenta al punto de suma del potenciostato. La elección de una sensibilidad u otra implica el uso de diferentes resistencias que, debido a su bajo valor óhmico, se seleccionan mediante un conmutador electromecánico.

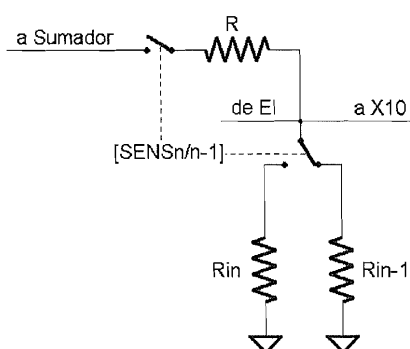


Figura 2.34: Sistema de medida de corrientes de gran magnitud.

En términos generales, es buena práctica elegir una sensibilidad tal, que la señal de salida máxima a obtener en una experiencia dada, no supere los dos tercios del fondo de escala del sistema de medida de intensidades. De esta forma el comportamiento del potenciostato será óptimo y la exactitud en las medidas realizadas no se verá afectada por las características dinámicas de los amplificadores operacionales utilizados.

Para minimizar en lo posible el uso de los sistemas de medida de corriente en condiciones extremas de paso de señal, se ha incluido un conjunto de

dos amplificadores X10 conectados en serie con la salida de intensidad, que pueden ser activados a voluntad por el usuario para conseguir una amplificación de 10 ó 100 veces en la señal de salida sin forzar así el régimen de funcionamiento de los sistemas de medida.

### 2.3.f.- Compensación de caída óhmica.

El potenciostato también incluye un circuito de compensación de la caída óhmica por realimentación positiva. Este circuito toma la señal de salida después de los amplificadores X10 y realimenta una fracción al punto de suma del amplificador de control. El sistema de compensación es totalmente manual y la fracción de realimentación queda definida por una resistencia variable accesible para el operador. Este sistema puede ser desactivado manualmente desconectando la resistencia de suma del punto de entrada del potenciostato.

### 2.3.g.- Circuitos de acondicionamiento de la señal.

En algunas ocasiones puede ser interesante realizar un tratamiento de la señal de respuesta obtenida para, por ejemplo, eliminar el posible ruido que la acompañe o realizar algún tipo de operación matemática como integración, logaritmación, etc.

Con este motivo se han incluido, a la salida de los dispositivos de medida diferentes módulos de tratamiento que el usuario puede activar o desactivar y entre los que se encuentran:

- Dos circuitos de filtrado analógico paso-bajo de tipo Bessel (orden cinco) con diferentes frecuencias de corte.
- Un filtro de rechazo de banda ajustado para 50Hz.

- Un circuito integrador con reset automático que permite obtener medidas de carga en lugar de intensidad.

Todos estos circuitos están montados en serie y se encuentran siempre funcionando. La señal de intensidad se toma de su salida o no en función de la posición del conmutador electromecánico asociado. De esta forma se evita que la señal de salida presente diferentes niveles de ruido en función de la selección de estos circuitos de acondicionamiento.

### 2.3.h.- Etapas de salida.

Tanto la impedancia de las señales de salida de intensidad/carga, como de potencial en celda, se encuentran adaptadas mediante un seguidor de potencial. De esta forma se evita que un exceso de consumo en el dispositivo externo de registro de datos distorsione las señales de salida.

La señal de intensidad está disponible después del conjunto de circuitos de acondicionamiento incluidos en el potenciostato. La señal de potencial en celda se puede registrar a partir de la salida del seguidor de potencial del electrodo de referencia. Se considera que el potencial de celda es la diferencia de potencial entre el electrodo indicador y el de referencia (la diferencia  $E_{IN}-E_{RE}$ ). Puesto que el electrodo indicador se mantiene conectado a cero voltios el potencial de celda será igual a  $-E_{RE}$  por lo que la señal obtenida del electrodo de referencia debe cambiarse de signo en su etapa de salida.

## Referencias bibliográficas del capítulo 2.

- [1] **E. R. Brown, D. E. Smith y G. L. Booman.** Anal. Chem. 40(1968)1411.
- [2] **D. Britz,** J. Electroanal. Chem. 88(1978)309.
- [3] **R. De Levie y A. A. Husovsky,** J. Electroanal. Chem. 20(1969)181.
- [4] **R. Bezman,** Anal. Chem. 44(1972)1781.
- [5] **D. Britz y W. A. Brocke,** J. Electroanal. Chem. 58(1975)301.
- [6] **W. W. Goldsworthy y R. G. Clem,** Anal. Chem. 43(1971)1718.
- [7] **W. M. Schwarz y I. Shain,** Anal. Chem. 35(1963)1770.
- [8] **G. L. Booman y W. B. Holbrook,** Anal. Chem. 35(1963)1793.
- [9] **R. R. Schroeder,** "Computers in Chemistry and Instrumentation", Vol 2, Cap. 10, Marcel Dekker Inc., New York, NY (1972).
- [10] **N. S. Sarma, L. Sankar, A. Krishnan y S. R. Rajagopalan,** J. Electroanal. Chem. 41(1973)503.
- [11] **E. R. Brown, T. G. McCord, D. E. Smith y D. D. deFord,** Anal. Chem. 38(1966)1119.
- [12] **R. Kalvoda,** "Operational Amplifiers in Chemical Instrumentation", Caps. 3,7, Ellis Horwood Ltd., Chichester, Sussex, England (1975).
- [13] **R. R. Schroeder y I. Shain,** Chem. Instr. 1(1969)233.
- [14] **J. E. Harrar y C. L. Pomernacki,** Anal. Chem. 45(1973)57.
- [15] **D. K. Roe,** en "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry", Cap. 7, Marcel Dekker Inc., New York, NY (1984).
- [16] **R. C. Dorf,** "Modern Control Systems", Cap. 8, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Reading, MA (1986).

- [17] <http://www.analog.com/>, Analog Devices Web Site.
- [18] <http://www.linear.com/>, Linear Technology Corporation Web Site.
- [19] <http://www.maxim-ic.com/>, Maxim Integrated Circuits Web Site.
- [20] <http://www.national.com/>, National Semiconductor Web Site.
- [21] <http://www.ti.com/>, Texas Instruments Web Site.
- [22] **Texas Instruments Designer's Guide & Databook.** Mixed-Signal & Analog. September 1996.
- [23] **AD711 Data Sheet.** Analog Devices.
- [24] **OP07 Data Sheet.** Maxim Integrated Circuits.
- [25] **OP27 Data Sheet.** Maxim Integrated Circuits.
- [26] **TL082 Data Sheet.** National Semiconductor.
- [27] **LM741 Data Sheet.** National Semiconductor.
- [28] **LT1028AL Data Sheet.** Linear Technology Corp.
- [29] **A. S. Baranski.** J. Electroanal. Chem. 300(1991)309.
- [30] **D. Garreau y J. M. Savéant.** J. Electroanal. Chem. 35(1972)309.
- [31] **E. R. Brown, H.L. Hung, T.G. McCord, D. E. Smith y G. L. Booman.** Anal. Chem. 40(1968)1424.
- [32] **A. A. Pilla, R. B. Roe y C. C. Herrmann,** J. Electrochem. Soc. 166(1972)1105.
- [33] **LF411 Data Sheet.** National Semiconductor.
- [34] **AD840 Data Sheet.** Analog Devices.



- [35] **U. Tietze, C. Schenk.** "Advanced Electronic Circuits", Cap. 5, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1983).



### **3.- Generador de Funciones.**



### 3.- Generador de funciones.

La mayoría de las técnicas electroquímicas se basan en el análisis de la respuesta de un sistema ante la aplicación de una perturbación al mismo. Dicha perturbación puede ser un potencial fijo o una señal de potencial variable que suele seguir una ecuación sencilla:

Senoidal

$$E = A \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \theta)$$

Rampa

$$E = K \int_0^t dt$$

Pulso

$$\begin{cases} E = E_1 & (\forall t < t_1) \\ E = E_2 & (\forall t \geq t_1) \end{cases}$$

o bien una combinación de varias de ellas, con lo que la diversidad de tipos de señal aplicables en la práctica se extiende a una gran variedad. La señal triangular se obtiene por ejemplo de aplicar consecutivamente una rampa de una pendiente dada (rampa de ida), y otra de la misma pendiente pero con signo opuesto (rampa de vuelta). Si las pendientes de ambas rampas son además de diferentes

magnitudes, se habla de señales en diente de sierra. Si se aplican varios pulsos consecutivos tendremos un tren de pulsos, que a su vez se podrá superponer a una rampa de potencial para obtener la señal de perturbación típica de las técnicas de pulsos, ya sean diferenciales o de otro tipo más complejo.

Básicamente existen dos formas de generar este tipo de funciones de perturbación: la generación analógica, y la síntesis digital. La generación analógica es instrumentalmente más simple para señales sencillas, pero a medida que se deseen señales complejas (pulsos, ...) o una mayor versatilidad del sistema de generación (rangos variables, etc...) su complejidad aumenta de forma importante. Sin embargo es la que ofrece mejores resultados respecto a la composición armónica de la señal, y por lo tanto la que presenta menores dificultades en el tratamiento posterior sin la aparición de 'artefactos' en la respuesta. Si la señal a generar tiene cierta periodicidad, se basan en algún tipo de oscilador, cuya señal se salida se aplica a diferentes procesos de tratamiento analógico (integración, diferenciación, filtrado,...) para obtener otras formas de onda.

La síntesis digital es un procedimiento de generación basado en la aplicación sucesiva de los datos almacenados en una tabla sobre un convertidor digital-analógico. La señal resultante será una aproximación escalonada a la que se desea generar, con una resolución dada que será función del algoritmo empleado en la reconstrucción de la señal y de la resolución del convertidor digital-analógico empleado en el generador. Esta puede someterse a un posterior filtrado paso-bajo para eliminar en lo posible estos escalones, pero el espectro de frecuencias que componen una forma de onda de variación continua generada por este procedimiento es sensiblemente más complejo que el de la señal procedente de un generador analógico. Por este motivo este tipo de generador será más adecuado en el caso de variaciones discretas del potencial aplicado respecto del tiempo, como ocurre en las técnicas de pulsos.

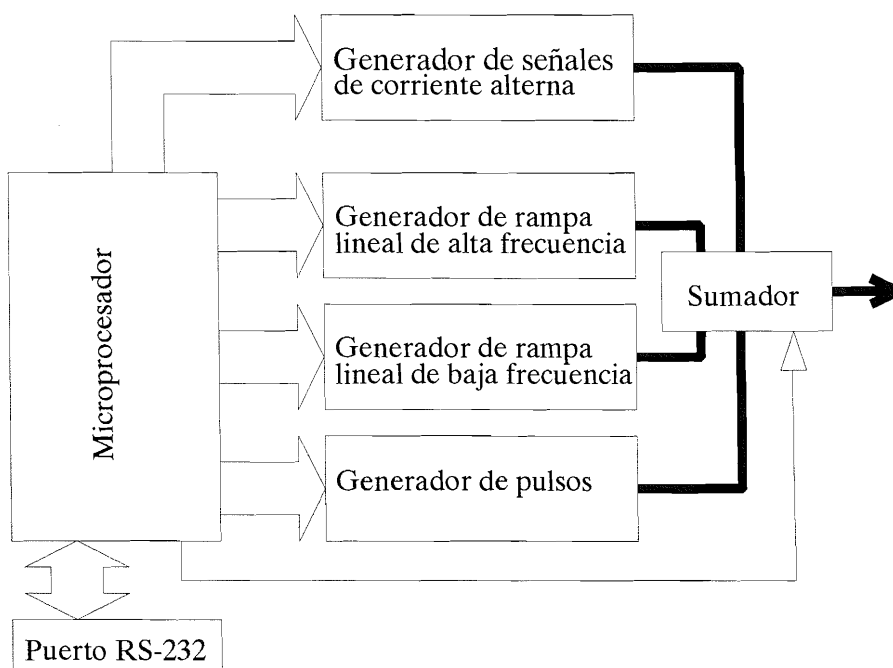


Figura 3.1: Diagrama general de bloques del dispositivo generador.

En líneas generales, el módulo generador de funciones objeto de este capítulo está compuesto por un conjunto de sistemas de generación independientes que se integran en un único instrumento y que están gobernados por un procesador central que los coordina y configura según las necesidades del usuario. Un diseño de este tipo permite cubrir una amplia gama de señales generadas, así como superponer varias en una única señal de salida, con lo que cubre en gran medida las necesidades del investigador electroquímico. El diagrama de bloques de la figura 3.1 muestra la estructura de este dispositivo.

Se puede observar que básicamente se trata un generador de señal alterna de tipo senoidal, dos generadores de rampa lineal y un generador de pulsos. Todos ellos cubren un muy amplio rango de velocidades de barrido y permiten programar distintos modos de generación (cíclico, monobarrido, barridos parciales

con potencial final programado, etc...) necesarios para las técnicas electroquímicas más usuales.

Para describir el conjunto del módulo generador de funciones comenzaremos por profundizar en la estructura interna del Microprocesador y sucesivamente se irán detallando el resto de los dispositivos que lo componen.

### **3.1.- Procesador de control.**

El procesador inteligente que se encarga del control de todo el módulo generador de funciones está formado por un ordenador monoplaca de tamaño 'eurocard' (10 x 16 cm) del que se extraen, a través del conector de que dispone, cuatro conjuntos de ocho líneas digitales (puertos de 8 bits) configurables como entrada o salida, así como líneas de control asociadas a dichos puertos y también configurables como entrada o salida. Además tiene accesibles tres niveles de interrupciones que se pueden provocar desde el exterior así como una línea para DMA (Direct Memory Access).

Este ordenador monoplaca está basado en el microprocesador 65C02<sup>[1]</sup>. Su elección se debe al profundo conocimiento que se posee de su código de comandos así como de su ensamblador y a la gran variedad de publicaciones y aplicaciones existentes<sup>[2-7]</sup>. Por otra parte se ha buscado la mayor facilidad a la hora de configurar un sistema de desarrollo en tiempo real lo suficientemente potente y flexible para la creación y depurado de los programas a implementar en el equipo.

Como opción también se podría haber utilizado un diseño basado en microcontroladores de última generación. Este diseño, dadas las características de los sistemas de generación implicados, habría derivado hacia dos situaciones diferentes e igualmente desfavorables: por un lado hubiera necesitado del concurso de varios microcontroladores de gama baja y sin duda de módulos externos de memoria (tanto para el programa como para los datos), convertidores analógico-



digital y digital-analógico de suficiente resolución, controladores de líneas digitales, etc., lo que finalmente complicaría en exceso el diseño, al menos igualando el nivel del esquema elegido para este equipo. Por otro lado se podría utilizar un número menor de microcontroladores de la gama alta con lo que el número de periféricos se reduciría notablemente simplificándose el diseño, si bien se encarecería tanto el instrumento en sí como, sobre todo, el sistema de desarrollo implicado, que debe emular todas las características de los microprocesadores utilizados.

El procesador 65C02 es un procesador de 8 bits (bus de datos de 8 bits y bus de direcciones de 16 bits) que es capaz de direccionar hasta 65536 ( $2^{16}$  ó 64 Kbytes) posiciones de memoria. Su conjunto de instrucciones se eleva a 56 códigos, con 13 modos de direccionamiento diferentes. Entre sus registros (lugares en los que se almacenan datos de trabajo o de configuración y que representan, al menos, una posición de memoria interna) se encuentra un *acumulador* (A), dos *registros índices* (X e Y), un registro puntero de *stack* o pila de memoria, un registro de 16 bits *contador de programa* y un registro de *estado* del procesador entre cuyos indicadores o *banderas* se encuentra el signo (N), el acarreo (C), el desborde (O), el de aritmética decimal (D), el de activación de interrupciones (I), y el de reset por programa (B). Gestiona un *stack*, que consiste en una zona fija de 256 bytes en la que se pueden guardar datos intermedios y que el procesador utiliza para localizar la última dirección del *contador de programa* cuando salta a la ejecución de una subrutina. En este caso el conjunto trabaja a una frecuencia de 1MHz suministrada por un oscilador de cuarzo externo.

El procesador dispone de tres líneas por las que es posible generar diferentes tipos de interrupciones (interrupt request o /IRQ, non maskable interrupt o /NMI y reset o /RES). Las interrupciones que estas líneas provocan tienen un carácter vectorizado, es decir, cada una posee un *vector de interrupción* compuesto por dos posiciones de memoria en las que se especifica la dirección de inicio del programa o rutina que atiende a la interrupción. La diferencia entre estos niveles de interrupción está en su prioridad para atenderla. Para la /IRQ antes se observa el estado del indicador de interrupciones (I), mientras que para la /NMI

esta comprobación no se lleva a cabo (no es posible desactivarla o *enmascararla*). La interrupción /RES se utiliza para inicializar el sistema y como punto de partida del programa general de control. Para que el dispositivo comience automáticamente la ejecución del programa al conectar la tensión de alimentación, está provisto de un dispositivo de autoreset. En el encendido del sistema se activa la interrupción RESET automáticamente, una vez que ha transcurrido el tiempo necesario para que se establezca la tensión de alimentación.

La tarjeta de control incorpora un chip de memoria RAM (Random Access Memory) HY6264A<sup>[8]</sup> de 8 KBytes, externa al procesador, en la que se almacenan los datos intermedios necesarios para el programa, así como otros que obligatoriamente utiliza el microprocesador (*página cero, pila de memoria, etc...*). En este tipo de memoria los datos pueden leerse y escribirse y están accesibles cuando en el bus de direcciones se escribe un número entre H0000 y H1FFF. Las direcciones de memoria RAM deben comenzar en H0000 ya que la *página cero* (0000-00FF) y la *pila* (0100-01FF) son zonas de memoria fijas que el procesador necesita para su correcto funcionamiento.

También se ha dotado al sistema de una memoria EPROM (Electrically Programmable Read Only Memory) que puede ser de 8KBytes (NMC27C64Q<sup>[9]</sup>) o de 32KBytes (M27C256B<sup>[10]</sup>) según las necesidades de la aplicación. La selección de una capacidad u otra de memoria EPROM se realiza en la propia tarjeta mediante dos puentes que activan o desactivan las líneas de direcciones más significativas de la memoria. En ella se ha grabado previamente el programa de control y otros datos que deseamos conservar intactos (tablas de conversión, mensajes, etc...). Este tipo de memorias pueden grabarse por el diseñador del programa, externamente al sistema, con un dispositivo especial (grabador de EPROM) que aplica un voltaje de grabación en uno de los terminales de la memoria mientras se escriben los datos. Estos datos, una vez grabados, no se pierden aunque la memoria sea desconectada de la alimentación, no ocurre lo mismo en los datos de RAM. Una vez que la memoria se inserta en el sistema, su contenido sólo puede ser leído. La zona de memoria en la que se pueden leer sus

datos debe incluir los vectores de interrupciones por lo que al menos los últimos 8KBytes (HE000-HFFFF) deben ser de memoria EPROM.

Entre los dispositivos que configuran la interfase del ordenador monoplaca y el resto del dispositivo generador se encuentra un UART (Universal Asynchronous Receiver Transceiver) del tipo 65C51<sup>[11]</sup> que dota al dispositivo de un puerto serie con protocolo RS232-C lo que permite que se intercomunique con cualquier otro aparato que incorpore este tipo de puerto, tanto para ser controlado remotamente por él, como para suministrarle los datos que precise. Internamente está compuesta por varios registros entre los que se encuentran los de entrada y salida de datos en serie y en paralelo, el *registro de control* a través del cual puede programarse la velocidad de la transmisión en Baudios (bits de datos por segundo) así como la forma en que transmitirán los datos (control de paridad, bit de parada, ...), el *registro de comandos* con el que se controlan los estados de las líneas de control de la comunicación serie (RTS y DTR), y el *registro de estado* en el que se reflejan las incidencias ocurridas durante la transmisión-recepción de datos (registro de entrada lleno, registro de salida vacío, ...). El control de este circuito integrado implica la utilización de cuatro posiciones de memoria, que se han situado en HC0A0-HC0A3, y que se describen en la siguiente tabla.

**Tabla 3.1:** Direcciones de memoria utilizadas por el dispositivo UART 65C52.

Direcc. (Hex)	Escribir	Leer
C0A0	Registro de transmisión	Registro de Recepción
C0A1	Reset por programa	Registro de estado
C0A2	Registro de Comandos	
C0A3	Registro de Control	

La adecuación de los niveles de voltaje de las líneas que configuran la interfase RS232-C (+12V y -12V) se realiza mediante el circuito integrado MAX238<sup>[12]</sup> ya que el UART proporciona niveles TTL compatibles (5V y 0V).

Además se utilizan dos circuitos integrados VIA (Versatil Interface Adapter) 65C22<sup>[13]</sup>. Cada uno de ellos permiten controlar los sistemas de generación a través de los dos puertos (conjuntos de líneas digitales) paralelos de 8 bits A y B, configurables como entrada o salida bit a bit. Asociados a estos puertos se encuentran las líneas auxiliares CA1, CA2, CB1 y CB2 dedicadas al control y dialogo con los periféricos.

Cada uno de estos dispositivos incluye dos contadores-temporizadores programables de 16 bits, con los que generar los intervalos de tiempo necesarios, así como con un registro de desplazamiento que permite la entrada y salida de datos en serie, además de un registro de control y otro de activación de interrupciones. Su programación hace uso de dieciséis posiciones de memoria consecutivas (ver tabla 3.2) en las que se pueden configurar sus componentes internos y que permiten el control de los periféricos afectados.

**Tabla 3.2:** Direcciones de memoria utilizadas por el dispositivo VIA 65C22.

Direcc. Rel.	Descripción del registro accedido
0	Registro de entrada salida del puerto B
1	Registro de entrada salida del puerto A (afecta a CA1-CA2)
2	Registro de dirección del puerto B (0 - Entrada, 1 - Salida)
3	Registro de dirección del puerto A (0 - Entrada, 1 - Salida)
4	Palabra baja del registro del contador T1
5	Palabra alta del registro del contador T1 (inicio de conteo)
6	Palabra baja del valor inicial del contador T1
7	Palabra alta del valor inicial del contador T1
8	Palabra baja del registro del contador T2
9	Palabra alta del registro del contador T2 (inicio de conteo)
A	Registro de desplazamiento
B	Registro auxiliar de control (Temporiz., Reg. Desplaz., etc.)
C	Registro de control (CA1, CA2, CB1 y CB2)
D	Registro de alarmas de interrupciones
E	Registro de activación de interrupciones
F	Registro de entrada salida del puerto A (no afecta a CA1- CA2)

Estas posiciones de memoria se localizan en los segmentos de direcciones HC0C0-HC0CF para uno de los VIA, y HC0D0-HC0DF para el otro.

Todos los elementos que componen el sistema de control están conectados al mismo bus de datos y de direcciones en paralelo. Para evitar confusiones respecto al dispositivo sobre el que se va a realizar una lectura o escritura de datos desde el procesador, cada uno de ellos dispone de una línea de control que los activa, *chip enabled* (CE), permaneciendo *dormidos* mientras esto no ocurre.

El sistema utilizado para activar estas líneas se llama *decodificador de direcciones*. Se trata de un conjunto de circuitos lógicos que utilizando como entradas las líneas del bus de direcciones más significativas, activa el *chip enabled* de un dispositivo sólo cuando en el bus de direcciones se escribe una dirección correspondiente a la zona del *mapa de memoria* destinada para éste, de forma que no interfiera con otros. Cada dispositivo estará conectado físicamente sólo a las líneas de direcciones que realmente necesite para dirigirse a sus registros internos (las menos significativas), evitando así conexiones innecesarias.

En nuestro caso particular, el *decodificador de direcciones* se compone únicamente de un circuito integrado de lógica programable, el GAL16V8 (General Array Logic que combina 16 entradas en 8 salidas) o su equivalente PALCE16V8<sup>[14]</sup>. En un dispositivo de este tipo se puede programar la lógica que relaciona cada salida con una o varias entradas gracias a una matriz de conexiones AND y OR definibles por el programador, de esta forma se puede realizar un diseño del mapa de memoria flexible ya que para cambiarlo basta con reprogramar el GAL según la nueva configuración sin que se vea afectado físicamente el conexionado de los módulos.

En la figura 3.2 puede observarse el esquema general del procesador de control completo.

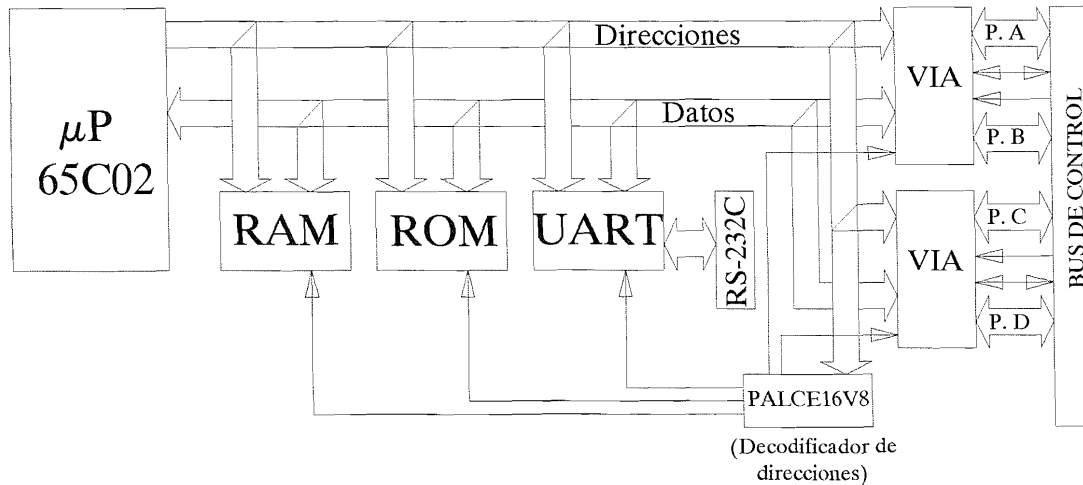


Figura 3.2: Diagrama de bloques del ordenador monoplaca.

El uso que se hace de los puertos digitales con los que se gestiona el funcionamiento de los sistemas de generación, es en cierta medida, decisión del diseñador del sistema. Basándose en criterios de funcionalidad, aprovechamiento y facilidad de programación puede optarse por cualquier solución. La que se ha elegido para este módulo de generación de funciones se describe a continuación:

- El puerto A completo se utiliza como puerto de escritura de datos en dispositivos. (convertidores digital-analógicos, pantalla LCD, registros de control de estado de conmutadores y relés, etc...).
- El puerto B funciona de forma análoga al *decodificador de direcciones* en el procesador de control y sus líneas sirven para activar los diferentes dispositivos sobre los que se va a realizar una operación de lectura o escritura. Dado el gran número de dispositivos que componen los diferentes sistemas de generación este

puerto se ha multiplexado parcialmente y cuatro de sus líneas de salida se aplican a las entradas de un circuito programable PALCE16V8 con lo que se dispone finalmente de veinte líneas de control de dispositivos (dieciséis salidas del PALCE16V8 y cuatro líneas directas del puerto B).

- El puerto C se configura como entrada y está dedicado en exclusiva a la lectura de estado del teclado del módulo generador de funciones.

- Finalmente el puerto D queda sin utilización, lo que permite la posibilidad de adaptar el módulo generador de funciones para usos o técnicas más específicas con periféricos especiales.

Las líneas de control asociadas a los puertos también tienen un uso discrecional. En este caso se han utilizado para el control de dispositivos que requieren un acceso más directo por parte del procesador de control, bien sea porque se utilizan para sincronizar diferentes etapas de la generación de señales o porque el control de tiempo deba ser más preciso.

### 3.1.1.- Sistema de desarrollo.

Un sistema de desarrollo es aquel instrumento utilizado por el programador para la creación y depurado de los programas que gobernarán un aparato ya que es capaz de simular su funcionamiento. Si es además un sistema de desarrollo emulador en tiempo real ha de ser capaz también de ser insertado en el entorno en el que trabajará en un futuro sustituyendo todas sus características. Debe estar dotado de interfases de usuario con el programador (pantalla, teclado, sistema de impresión, etc...) y ser capaz de, una vez concluido el depurado del programa, grabarlo en un chip de memoria que se insertará en el dispositivo bajo desarrollo.

Tabla 3.3: Uso de la memoria del sistema de desarrollo

Direc. (Hex)	APPLE II/e	Ordenad. Monoplaca
0000 - 1FFF	RAM (P.cero, stack, ensamblador)	RAM (P. cero, stack)
2000 - 7FFF	RAM (BASIC, Programas ASM)	ROM fantasma (8000 - FFFF)
8000 - BFFF	RAM (Programas ASM)	ROM
C000 - C07F	RAM I/O (teclado, casete, ...)	ROM
C080 - C0FF	Ranuras de expans. (0 - 7)	Circ. de interfase
C100 - CFFF	PROM para ranuras	ROM
D000 - FFFF	ROM	ROM

Puesto que nuestro ordenador monoplaca se basa en el procesador 65C02 y el ordenador APPLE II/e también incorpora el mismo chip, nos hemos basado en él para crear nuestro sistema de desarrollo. De esta forma ya incorporamos los interfases de usuario y el sistema de impresión gracias a una tarjeta comercial. Para que sea compatible con nuestro procesador de control se ha trabajado en dos vertientes: por un lado se ha dotado al sistema de desarrollo de los circuitos de interfase de nuestra tarjeta de control (UART, VIA, ...) gracias a las ranuras de expansión de que dispone, en las que se han insertado pequeñas tarjetas de circuito impreso con los dispositivos configurados de igual modo que en el prototipo (ver tabla 3.4); por otro se ha configurado el mapa de memoria del ordenador monoplaca de forma que las direcciones en las cuales se accede a estos dispositivos sean las mismas que ofrece el APPLE II/e en sus ranuras de expansión (ver tablas 3.3 y 3.4).



A partir de esta adaptación del sistema de desarrollo ya se disponen de los puertos de 8 bits y las líneas de control de los VIA que, a través de una especie de cordón umbilical, se aplicarán a un conector similar al del ordenador monoplaca, lo que permitirá sustituir éste por el sistema de desarrollo en tiempo real.

**Tabla 3.4:** Mapa de memoria de las ranuras de expansión en el sistema de desarrollo

Direcc. (Hex)	APPLE II/e	Ordenad. Monoplaca
C080 - C08F	Pantalla (ranura 0)	N.U.
C090 - C09F	Impresora (ranura 1)	N.U.
C0A0 - C0AF	UART (ranura 2)	UART
C0B0 - C0BF	(ranura 3)	N.U.
C0C0 - C0CF	VIA 1 (ranura 4)	VIA 1
C0D0 - C0DF	VIA2 (ranura 5)	VIA 2
C0E0 - C0EF	Unid. de disco (ranura 6)	N.U.
C0F0 - C0FF	(ranura 7)	N.U.

N.U. : no utilizado

Respecto a la creación del programa, se ha utilizado un ensamblador comercial con el que traducir nuestro código en mnemónicos, al lenguaje del procesador (código máquina). El programa de control a desarrollar se puede grabar en memoria RAM en el sistema de desarrollo y ejecutarse desde éste para controlar el aparato bajo desarrollo, comprobando así su correcto funcionamiento.

Ya que en código máquina los saltos a rutinas se realizan a direcciones de memoria concretas, la dirección inicial de ensamblado que se especifique hace que el programa sea diferente. Para evitar la reubicación del programa, en su versión definitiva, a otra zona se ha diseñado el mapa de memoria del ordenador monoplaca de forma que las direcciones donde reside el programa (RAM) son equivalentes a una zona que incluye los vectores de interrupciones (EPROM).

Ambas zonas de memoria se dirigen a las mismas posiciones reales, por lo que se dice que una de ellas es una zona de memoria fantasma, puesto que los datos que se leen en ella son los correspondientes a la otra zona (ver tabla 3.5).

El programa en creación se guardará en la unidad de disco del sistema de desarrollo. Una vez que esté totalmente creado y listo para insertarse en el ordenador monoplaca se procede a su grabación en EPROM. Puesto que los grabadores de EPROM comerciales se basan en el entorno PC-compatible es necesario trasladar nuestro programa a ese entorno, para ello nos valemos del puerto serie del que se ha dotado al sistema de desarrollo, a través del cual, y con un programa de transmisión de datos en el APPLE II/e y otro de recepción en el PC podemos hacer la migración de datos.

Tabla 3.5: Detalle del uso de la memoria RAM en el sistema de desarrollo

Direcc. (Hex)	APPLE II/e	Ordenador Monoplaca		
		RAM	'ROM'	ROM
0000 - 00FF	Página Cero	Pág. Cero	N.U.	
0100 - 01FF	STACK	STACK	N.U.	
0200 - 02FF	Vector de líneas BASIC	N.U.	N.U.	
0300 - 037F	N.U.	V. medida	N.U.	
0380 - 03FF	Vectores Monitor	N.U.	N.U.	
0400 - 07FF	Pág. 1 texto/graf. LR	N.U.	N.U.	
0800 - 1FFF	Pág. 2 texto/graf. HR	Tabla Pot.	N.U.	
2000 - 4FFF	Programas BASIC		N.U.	
5000 - 7FFF	Rutinas ASM		R. ASM	
8000 - 95FF	Rutinas ASM			R. ASM
9600 - BFFF	RAM N.U.			N.U.
C000 - C07F	RAM I/O (teclado, ...)			N.U.

N.U.: no utilizado.

'ROM': ROM fantasma

### 3.1.2.- Software (programa de control).

El programa de control se ha estructurado en base a una serie de menús cíclicos mediante los cuales el usuario puede elegir y configurar el tipo de señal que se generará.

Los menús mencionados aparecen en un visualizador alfanumérico de dos filas de 40 caracteres DMX402<sup>[15]</sup>, el movimiento a través de éstos se realiza gracias a una serie de teclas de función cuya acción aparece reflejada en la línea inferior de la pantalla en cada momento.

En el menú principal puede seleccionarse el tipo de señal que se va a programar (senoidal, triangular o de pulsos). Una vez realizada la selección se pasa a elegir la forma concreta de la señal, o como en el caso de la triangular, se define qué dispositivo de generación de entre los disponibles se va a usar, en función de la frecuencia de la señal que se programará.

Los parámetros a configurar dependerán del tipo de señal de que se trate. Se puede acceder a su programación cíclicamente pulsando la tecla <PAR>. Para cambiar el valor ofrecido por defecto en el programa se pueden usar las teclas <+> y <-> cuya función es aumentar o disminuir respectivamente la cantidad que permita la resolución de cada parámetro por cada pulsación. Dado que el rango de los posibles valores puede ser excesivamente elevado, se dispone de una tecla aceleradora <»> que, pulsada conjuntamente con <+> o <-> hace que el valor del parámetro cambie mientras se mantengan pulsadas ambas teclas. Para algunos parámetros determinados, en los que aun así el rango de posibles valores es demasiado extenso y puede hacerse tedioso seleccionar el valor deseado, se activa la tecla <DEC> para aumentar cíclicamente la década, y dentro de ella acceder a un rango más operativo de selección de valores.

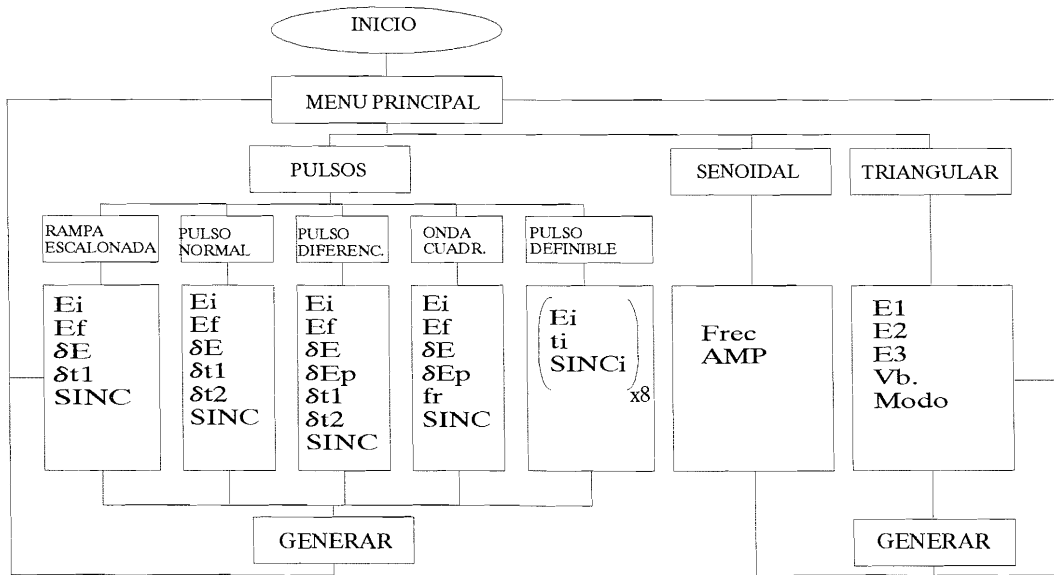


Figura 3.3: Diagrama de flujo del programa de control.

A continuación se procede a una breve descripción de los diferentes parámetros programables, que se resumen en una tabla final, para cada tipo de señal.

### 3.1.2.a.- Generador de pulsos:

- Ei** Constituye el potencial inicial del barrido y el de reposo al que regresa el generador al concluir éste. Puede tomar valores entre 4V y -4V con una resolución de 10mV. El valor por defecto es de -200mV.
- Ef** Es el potencial final del barrido, o en cualquier caso, el que sirve como referencia para determinar el final de éste. Su rango de valores posibles, así como la resolución de éstos es similar a los de **Ei**. Su valor por defecto es -800mV.

- $\delta E$**  Define el incremento de potencial que se sumará o restará a  **$E_i$**  sucesivamente hasta alcanzar  **$E_f$** . Pueden seleccionarse valores desde 2 hasta 98mV con una resolución de 2mV, siendo 2mV el valor ofrecido por defecto.
- $\delta t_1$**  En la técnica de rampa escalonada indica el tiempo que durará cada escalón de potencial. En las técnicas de pulsos normal y diferencial determina la anchura del pulso. Se pueden fijar valores desde 0.30ms hasta 0.90ms en pasos de 0.10ms, y desde 1.0ms hasta 9.9ms, 10ms hasta 99ms, 0.10s hasta 0.99s y 1.0s hasta 9.9s con una resolución en cada década igual a la décima parte del menor valor en la misma. El valor inicial por defecto es de 2.0ms.
- $\delta E_p$**  Determina la altura del pulso en la técnica de pulsos diferencial y la semiamplitud de la onda cuadrada en la técnica del mismo nombre. Puede tomar los mismos valores que  **$\delta E$** , siendo 40mV su valor por defecto.
- $\delta t_2$**  En las técnicas de pulsos normal y diferencial fija el tiempo de reposo entre pulsos. Es similar a  **$\delta t_1$**  respecto a rangos y resolución de los valores seleccionables aunque su valor inicial es 1.5ms.
- $f_r$**  Permite definir la frecuencia de la onda cuadrada en la técnica del mismo nombre. Puede tomar valores entre 10Hz y 1000Hz en pasos de 5Hz. El valor por defecto es de 75Hz.
- $E_n$**  Constituye el potencial del segmento  $n$  en el programa de pulsos configurable por el usuario. Puede tomar valores entre 4V y -4V con una resolución de 10mV. Para cada tramo presenta un valor inicial diferente.

- tn** En el programa de pulsos configurable por el usuario define el tiempo del tramo  $n$ . Es similar a  $\delta t1$  y  $\delta t2$  respecto a rangos y resolución de los valores seleccionables. Su valor por defecto es 1s en todos los tramos.
- DIS** Indica el modo de disparo, es decir, la circunstancia que hace que el generador produzca la señal deseada en un momento dado. Puede tomar los siguientes valores: **MAN** (disparo manual) espera a que el usuario pulse la tecla de generación. **E/H→L** (disparo automático externo) la pulsación de la tecla solo pone al generador en alerta a la espera de un flanco H→L (transición desde nivel alto hasta nivel bajo) para comenzar la generación. **E/L→H** similar al anterior aunque en este caso el flanco activo que se espera es L→H. El valor por defecto es **MAN**.
- SINC** Especifica si la señal va a estar acompañada por niveles TTL para sincronizar diferentes accesorios con la medida, y de qué tipo va a ser este sincronismo. Puede tomar tres diferentes valores: **NO** para indicar que no se genera sincronismo alguno, **L→H** para señalar la creación de pulsos a nivel alto sobre una señal de cero, y **H→L** para obtenerse pulsos a nivel bajo sobre una señal base de 5V. El valor por defecto es **NO**.

Tabla 3.6: Parámetros programables en el generador de pulsos.

PARÁMETRO	RANGO	RESOLUCIÓN
Ei	$\pm 4000$ mV	10 mV
Ef	$\pm 4000$ mV	10 mV
$\delta E$	2 - 98 mV	2 mV
$\delta t_1$	0.30 ms - 9.9 s	según década
$\delta E_p$	2 - 98 mV	2 mV
$\delta t_2$	0.30 ms - 9.9 s	según década
fr	10 - 1000 Hz	5 Hz
En	$\pm 4000$ mV	10 mV
tn	0.30 ms - 9.9 s	según década
DIS	MAN/E(H→L)/E(L→H)	-----
SINC	NO/H→L/L→H	-----

### 3.1.2.b.- Generador triangular de alta frecuencia:

**Ein** Constituye el potencial de reposo del generador de barrido lineal. Puede seleccionarse cualquier valor entre 4V y -4V en pasos de 10mV. Su valor por defecto es de -200mV.

**AMP** Define la amplitud del barrido en mV. Puede ser positiva (barridos anódicos), o negativa (barridos catódicos). El rango de valores programables es desde 50mV hasta 8000mV en valor absoluto, en pasos de 50mV.



- Vb** Establece la pendiente de la rampa del generador en Hz. Se pueden seleccionar valores desde 1 kHz hasta 990 kHz con una resolución en cada década igual al menor valor en la misma (1kHz en la década 1-9kHz, 10kHz en la década 10-90kHz y 100kHz en la década 100-990kHz). El valor que presenta por defecto es de 5 kHz.
- Sim** Representa el porcentaje del período de la señal que toma la construcción de la primera rampa. Los valores seleccionables son desde 15 hasta 85 siendo su valor inicial el 50% que corresponde a la señal simétrica. Permite la programación de barridos asimétricos.
- MODO** Con su programación se pueden obtener formas de señal triangular básicamente diferentes. Pueden seleccionarse dos valores distintos: **MON** indica la generación de un único ciclo **Ein→Ein+AMP→Ein** transcurrido el cual se volverá a la situación de reposo. **CIC** permite que se generen barridos continuos de forma cíclica entre **Ein-AMP** y **Ein+AMP** hasta que se interrumpa la generación.
- NUM** (solo en modo **CIC**) permite interrumpir la generación automáticamente al completar un número determinado de barridos. Puede tomar valores entre 1 y 99 ciclos. Se puede indicar cero ciclos para obtener una generación indefinida. Su valor por defecto es cero.
- DIS** (solo en modo **MON**) indica el modo de disparo, es decir, la circunstancia que hace que el generador produzca la señal deseada en un momento dado. Puede tomar los siguientes valores: **MAN** (disparo manual) espera a que el usuario pulse la tecla de generación. **E/H→L** (disparo automático externo) la pulsación de la tecla solo pone al generador en alerta a la

espera de un flanco  $H \rightarrow L$  para comenzar la generación.  $E/L \rightarrow H$  similar al anterior aunque en este caso el flanco activo que se espera es  $L \rightarrow H$ . El valor por defecto es **MAN**, en el modo **CIC** el modo de disparo es siempre manual.

**Tabla 3.7:** Parámetros programables en el generador triangular de alta frecuencia.

PARÁMETRO	RANGO	RESOLUCIÓN
Ein	$\pm 4000$ mV	10 mV
AMP	$\pm 8000$ mV (exc. cero)	50 mV
Vb	1kHz - 990kHz	según década
Sim	15 -85%	1%
MODO	CIC/MON	-----
NUM	0 - 99 ciclos	1 ciclo
DIS	MAN/E( $H \rightarrow L$ )/E( $L \rightarrow H$ )	-----

### 3.1.2.c.- Generador triangular de baja frecuencia:

- E1** Constituye el potencial de reposo del generador de barrido lineal. Puede seleccionarse cualquier valor entre 4V y -4V en pasos de 20mV. Su valor por defecto es de -200mV.
- E2** Es el potencial límite de barrido. Puede ser mayor que **E1** (barridos anódicos), o menor que **E1** (barridos catódicos). Su rango y resolución son iguales a los de **E1**. Su valor por defecto es -800mV
- E3** Permite la programación de diferentes parámetros de la señal triangular según el **MODO** de generación que esté activo: Si el modo es **CIC** o **MUL** es el segundo límite de barrido, debe ser menor o igual que **E1** en barridos anódicos y mayor o

igual que **E1** en barridos catódicos. Si el modo es **MON** permite la programación de barridos con rampa de vuelta incompleta. Su valor debe ser menor que **E2** en barridos anódicos y mayor que **E2** en barridos catódicos. En todos los casos tiene un rango de valores y una resolución iguales a **E1** y **E2**. El valor ofrecido por defecto es 0mV.

- Vb1** Establece la pendiente de la primera rampa del generador en V/s. Se pueden seleccionar valores desde 1mV/s hasta 50mV/s, 10mV/s hasta 500mV/s, 0.1V/s hasta 5.0V/s, 1V/s hasta 50V/s, 10V/s hasta 500V/s y 100V/s hasta 5000V/S con una resolución en cada década igual al menor valor en la misma. El valor que presenta por defecto es de 100 mV/s.
- Vb2** Permite la programación de barridos asimétricos al poder tomar la pendiente de la segunda rampa del generador un valor diferente de **Vb1**. Los valores seleccionables son los mismos que para **Vb1** y también el valor por defecto que toma.
- MODO** Con su programación se pueden obtener formas de señal triangular básicamente diferentes. Pueden seleccionarse tres valores distintos: **MON** indica la generación de un único ciclo **E1→E2→E3→E1** transcurrido el cual se volverá a la situación de reposo. **MUL** introduce un cierto retardo entre un monobarrido y otro, no volviéndose a la situación de reposo hasta que el usuario no lo especifique. **CIC** permite que se generen barridos continuos de forma cíclica entre **E2** y **E3** hasta que se interrumpa la generación.
- NUM** (solo en modo **CIC**) permite interrumpir la generación automáticamente al completar un número determinado de barridos. Puede tomar valores entre 1 y 99 ciclos. Se puede

indicar cero ciclos para obtener una generación indefinida. Su valor por defecto es cero.

- RET** (solo en modo **MUL**) programa el retardo que se produce entre un barrido y otro. Puede tomar valores entre cero y 99 segundos. Su valor inicial es cero.
- DIS** (solo en modo **MON**) indica el modo de disparo, es decir, la circunstancia que hace que el generador produzca la señal deseada en un momento dado. Puede tomar los siguientes valores: **MAN** (disparo manual) espera a que el usuario pulse la tecla de generación. **E/H→L** (disparo automático externo) la pulsación de la tecla solo pone al generador en alerta a la espera de un flanco H→L para comenzar la generación. **E/L→H** similar al anterior aunque en este caso el flanco activo que se espera es L→H. El valor por defecto es **MAN**, en los modos **CIC** y **MUL** el modo de disparo es siempre manual.

**Tabla 3.8:** Parámetros programables en el generador triangular de baja frecuencia.

PARÁMETRO	RANGO	RESOLUCIÓN
E1	±4000 mV	20 mV
E2	±4000 mV	20 mV
E3	±4000 mV	20 mV
V.b1	1 mV/s - 5000 V/s	según década
V.b2	1 mV/s - 5000 V/s	según década
MODO	CIC/MUL/MON	-----
NUM	0 - 99 ciclos	1 ciclo
RET	0 -99 s	1 s
DIS	MAN/E(H→L)/E(L→H)	-----

## 3.1.2.d.- Generador senoidal:

**AMP** Define la amplitud de la señal senoidal. Puede tomar valores entre 0mV y 20mV en etapas de 5mV. El valor por defecto es 10mV.

**Frec** Establece la frecuencia del generador en Hz. Se pueden seleccionar valores desde 0.1Hz hasta 500kHz con una resolución en cada década igual al menor valor en la misma. El valor que presenta por defecto es de 5 kHz.

**Tabla 3.9:** Parámetros programables en el generador senoidal.

PARÁMETRO	RANGO	RESOLUCIÓN
AMP	0 - 20 mV	5 mV
Frec	0.1 Hz - 500 kHz	según década

Con el fin de clarificar con más detalle el significado preciso de cada parámetro en las diferentes técnicas que pueden programarse, refiérase a las figuras 3.4 - 3.10 que muestran los diferentes diagramas potencial/tiempo.



Figura 3.4: Cronograma de rampa escalonada

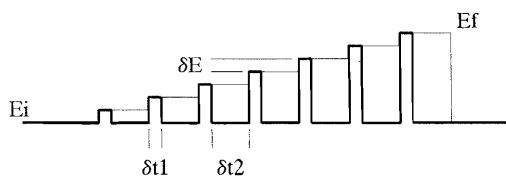


Figura 3.5: Cronograma de pulso normal.

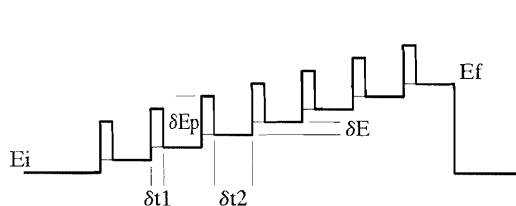


Figura 3.6: Cronograma pulso diferencial.

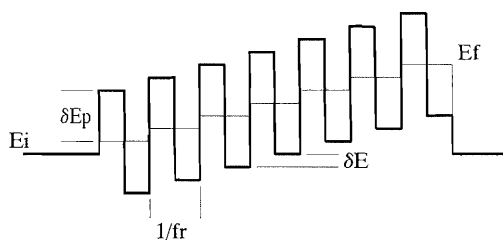


Figura 3.7: Cronograma onda cuadrada.

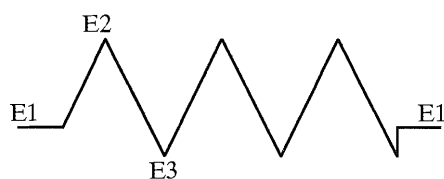


Figura 3.8: Cronograma onda triangular. (modo cíclico).

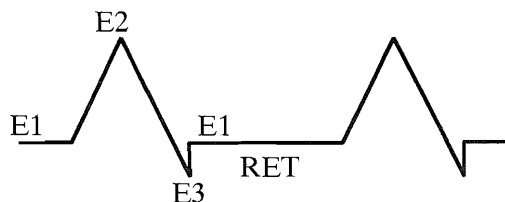


Figura 3.9: Cronograma onda triangular. (modo multibarrido)

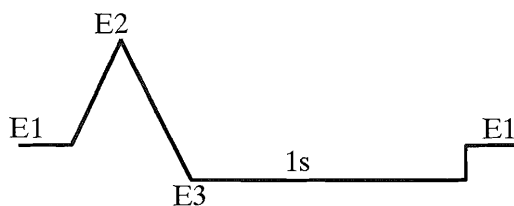


Figura 3.10: Cronograma onda triangular. (modo monobarrido).

### 3.2.- Generador de pulsos.

Desde el punto de vista electrónico, el generador de pulsos se basa en el circuito integrado DAC811<sup>[16]</sup>, un convertidor digital-analógico de 12 bits de resolución cuyo fondo de escala (&HFFF) se ha ajustado para obtener un potencial máximo de 4096 mV y que se ha configurado para trabajar en modo bipolar. De esta forma es posible cubrir un rango de  $\pm 4096$  mV reales con una resolución de 2 mV. Gracias a este convertidor, y mediante los programas adecuados, se generan las señales de pulsos. Puesto que el puerto de datos utilizado para programar el convertidor es de 8 bits sería necesario utilizar líneas digitales adicionales. Para evitar el uso de excesivas líneas sin sacrificar la resolución deseada, se ha preferido este convertidor ya que integra los latches (registros intermedios de datos cuya salida no se afecta por los datos a la entrada salvo cuando se permite por orden expresa del programador) necesarios para que la carga del número a convertir pueda realizarse en varios pasos sucesivos, tres pasos de 4 bits cada uno, al final de los cuales se activa la señal de inicio de conversión.

Puede observarse en la tabla 3.6 que los rangos de potenciales que pueden programarse están limitados a  $\pm 4000$  mV debido a la posibilidad de que el potencial base sumado al potencial de pulso sobrepase el fondo de escala del convertidor, produciéndose efectos no deseados en la señal programada. Para controlar el tiempo de duración de los pulsos y los tiempos de reposo se utilizan los contadores-temporizadores que disponen los VIA de la tarjeta controladora. Estos contadores de 16 bits (dos en cada VIA) están alimentados por el oscilador de 1MHz que fija la velocidad de trabajo del procesador, por lo tanto son capaces de contar tiempos de hasta  $65535\mu\text{s}$  por si solos, en pasos de  $1\mu\text{s}$ . Aunque pueden disponerse en cascada para contabilizar tiempos muy superiores, se ha preferido realizar rutinas de temporización en las cuales se ha tenido en cuenta el tiempo de carga del contador, el tiempo de llamada a la rutina y el tiempo de retorno de la misma consiguiendo una precisión aceptable incluso en los conteos más cortos ( $100\mu\text{s}$ ). La rutina de mayor tiempo que se puede conseguir con un sólo

temporizador y cuya duración sea útil para un gran número de ocasiones es de 50 ms.

También se utiliza este convertidor conjuntamente con los generadores triangulares para producir un potencial de continua (offset). Este potencial sumado a la señal de onda triangular, la desplazará respecto del valor central en el que se crea originalmente.

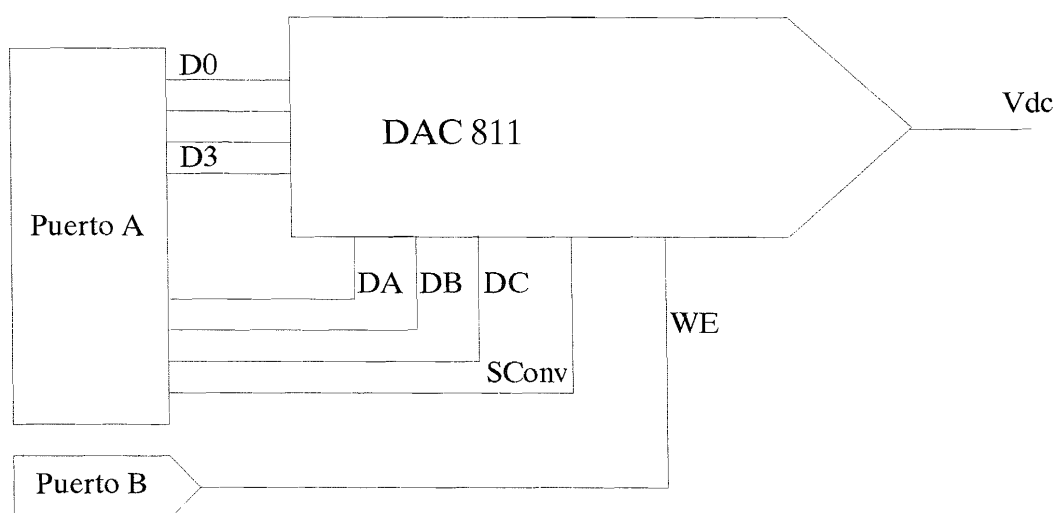


Figura 3.11: Esquema eléctrico del convertidor D/A.

### 3.3.- Generador triangular de alta frecuencia.

Su diseño está basado en el circuito integrado MAX038<sup>[17]</sup>, generador de formas de onda de alta frecuencia capaz de producir señales senoidales, triangulares, en diente de sierra y onda cuadrada, en frecuencias comprendidas en un intervalo desde menos de 1Hz hasta más de 20MHz requiriendo un mínimo de componentes externos. La frecuencia y simetría de la señal se pueden programar de forma independiente mediante un potencial, una intensidad o una resistencia. La forma de onda de salida, con una amplitud de señal de  $2V_{p-p}$  y un offset nulo,



se selecciona mediante una lógica de control adecuada y dispone de una señal de salida de sincronismo y un detector de fase incorporado.

El principio de funcionamiento de este generador es un oscilador de relajación que trabaja cargando y descargando alternativamente un condensador  $C_F$  con corrientes constantes, produciéndose simultáneamente la señal triangular, que nos interesa, y la onda cuadrada. La corriente con la que se carga y descarga el condensador, que determinará la frecuencia de la señal resultante, está controlada por la que se aplica a  $I_{in}$  y se modula por los potenciales de  $F_{adj}$  (ajuste fino de frecuencia) y  $D_{adj}$  (ajuste de la relación marca-espacio o simetría).

El dispositivo dispone de un potencial de referencia estable  $V_{ref}$  de 2.5V con el que fijar los valores de la corriente que se aplica a  $I_{in}$  así como de los potenciales  $F_{adj}$  y  $D_{adj}$ .

Para controlar estos parámetros de forma automática se utiliza un convertidor digital-analógico multiplicador del tipo DAC8408<sup>[18]</sup>. Este convertidor cuádruple permite la aplicación de voltajes de referencia independientes para cada DAC e integra las resistencias de realimentación y los registros de datos de cada uno de los convertidores, de forma que se puede aplicar un factor de multiplicación diferente a cada uno de los cuatro voltajes de referencia utilizados.

Según la configuración dispuesta a la salida de cada convertidor la señal de salida puede ser monopolar (desde cero hasta  $V_{ref}$ ) o bipolar (desde  $-V_{ref}$  hasta  $+V_{ref}$ ), además puede interpretarse como un potencial o como una intensidad que circula por una resistencia.

En nuestro caso obtendremos la intensidad  $I_{in}$  con uno de los convertidores en modo monopolar con salida en intensidad (ecuación 3.1) y los voltajes  $D_{adj}$  y  $F_{adj}$  con otros dos en modo bipolar con salida en potencial (ecuación 3.2). En los tres casos la señal de referencia es  $V_{ref}$  suministrada por el propio MAX038.

La relación de conversión de estos parámetros viene dada por las ecuaciones:

$$I_{in} = \frac{\mp V_{ref}}{R_{in}} \cdot \frac{NUM}{256} \quad (3.1)$$

$$D_{adj} (F_{adj}) = V_{ref} \cdot \frac{NUM - 128}{128} \quad (3.2)$$

respectivamente donde NUM es el valor digital (0 - 255) que se aplica al convertidor y  $R_{in}$  la resistencia a través de la que se aplica  $I_{in}$ .

Con el fin de ampliar en lo posible el rango de frecuencias programables con este dispositivo, se han dispuesto dos condensadores  $C_F$  de 1nF y 10nF respectivamente, seleccionables por programa. De esta forma podemos acceder a un rango de frecuencias de más de cuatro décadas sin necesidad de alcanzar los límites de operación de cada uno.

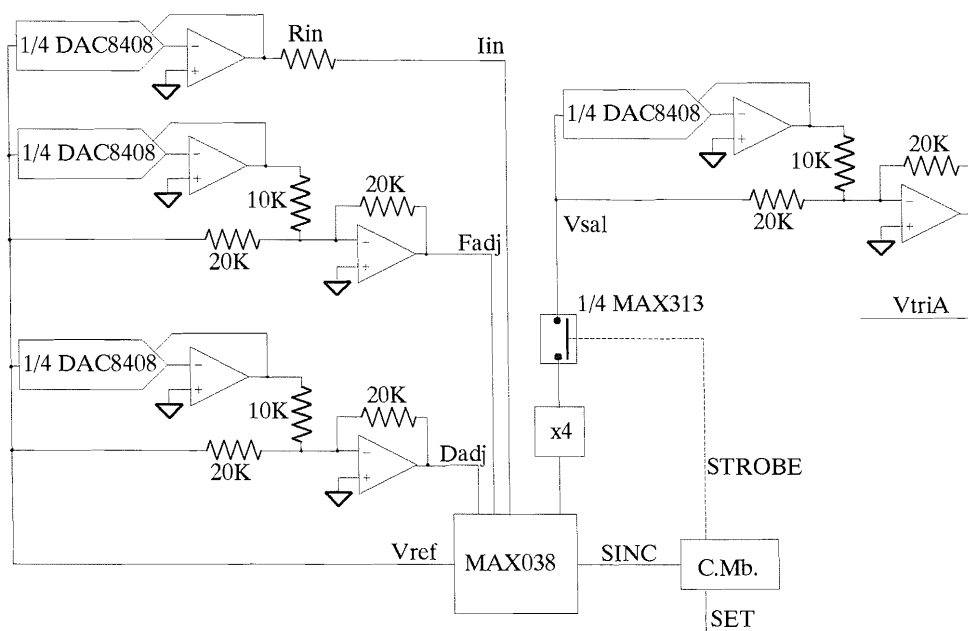


Figura 3.12: Diagrama de bloques del generador triangular de alta frecuencia.

Para controlar la amplitud de la señal triangular se utiliza otro convertidor DAC similar. En este caso la señal aplicada como referencia es la propia señal triangular ( $V_{sal}$  en lugar de  $V_{ref}$  en la ecuación 3.2, y  $V_{triA}$  en lugar de  $D_{adj}$  o  $F_{adj}$ ) previamente amplificada a su amplitud máxima ( $2V_{p-p} \times 4$ ).

Debido al propio diseño del generador, el potencial de inicio del barrido es siempre cero voltios. Si se desea que este valor sea diferente se puede sumar la señal resultante del generador con un potencial  $V_{dc}$  de continua generado por un convertidor digital-analógico (el propio generador de pulsos). La señal resultante siempre será simétrica respecto de este  $V_{dc}$  sumado.

El circuito integrado MAX038 sólo genera señales cíclicas de forma continuada. Para conseguir aislar un ciclo único o un semiciclo (técnicas de monobarrido), se hace pasar la señal por un interruptor analógico microcontrolado del tipo DG411<sup>[19]</sup> de forma que permanezca conectado únicamente durante la duración de un sólo ciclo o un semiciclo. Esto implica la aplicación de un pulso digital que active el interruptor, cuya duración sea la deseada y que además esté sincronizado con el inicio de un ciclo.

Se ha diseñado un circuito digital (controlador de monobarrido o C. Mb.) que aprovecha la línea de salida TTL compatible ofrecida por el generador de funciones (SINC) para, a petición del usuario y mediante la aplicación de un pulso estrecho en la línea SET, producir el efecto anteriormente indicado. En la figura 3.13 se muestra el diseño del circuito así como el diagrama potencial/tiempo asociado con las señales más relevantes.

Un flanco de bajada en la línea SET provoca un nivel lógico alto en la salida del flip-flop tipo RS formado por el par NAND1-NAND2 de puertas lógicas 74LS00. Esta salida (aplicada a la entrada de datos, D) hace que la salida Q del flip-flop tipo D tome el valor H en el momento en que SINC genera una transición L→H. En ese instante Q y SINC presentan el valor H, por lo que la salida de la puerta NAND3 será L y se provocará un reset en el flip-flop RS que origina un nivel bajo en D.

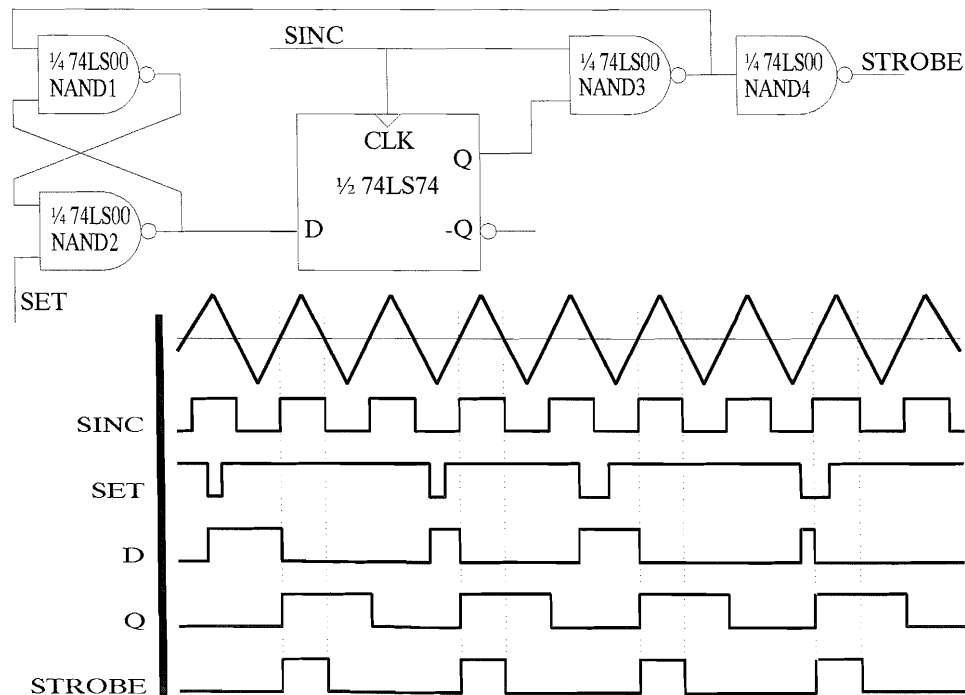
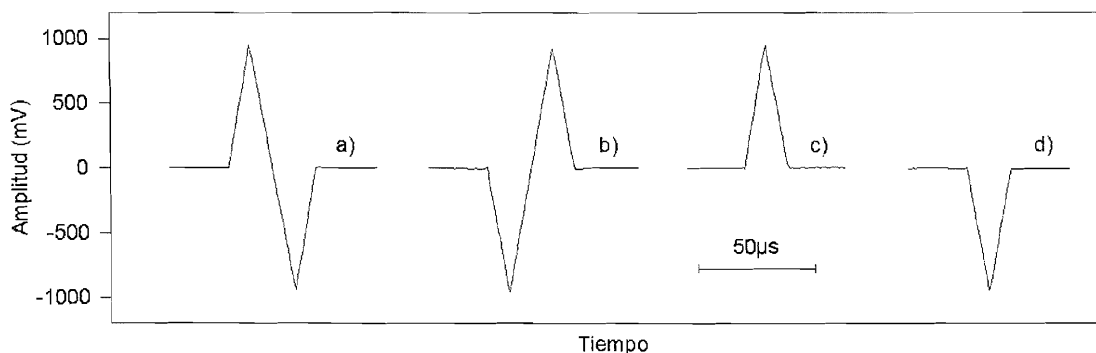


Figura 3.13: Circuito lógico de generación de monobarridos y cronograma asociado.

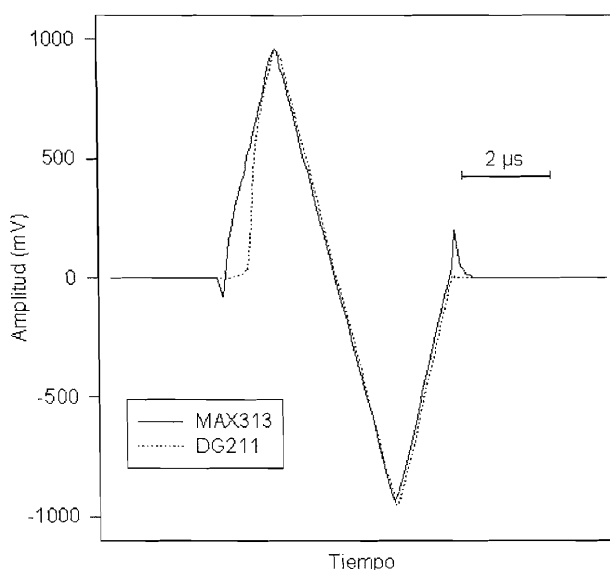
Mientras que la línea Q se mantenga a H la salida de la puerta NAND3 seguirá a la señal SINC invirtiéndola. Cuando se produzca una nueva transición L→H en SINC el estado de D será bajo y Q tomará ese valor volviendo de nuevo al estado de reposo. La señal STROBE es el resultado de invertir la salida de la puerta lógica NAND3 y es la que se utiliza para conectar y desconectar el interruptor analógico, en sincronismo con un único ciclo.

Si se utiliza la señal STROBE para controlar el interruptor se obtiene siempre un barrido en sentido positivo (figura 3.14.c). Para obtener barridos en sentido negativo (figura 3.14.d) el interruptor se debe controlar operando las señales STROBE y Q con una función EXOR. Barridos simétricos pueden generarse controlando el interruptor con la señal Q directamente (figura 3.14.a) o con la invertida -Q (figura 3.14.b).



**Figura 3.14:** Señales monobarrido obtenidas con el generador triangular de alta frecuencia en función de las señales de control: a)Q, b)-Q, c)STROBE y d)STROBE  $\oplus$  Q. Trazas obtenidas con un registrador de transitorios Thurlby DSA524.

Una posible limitación del procedimiento que acabamos de describir surge cuando la escala de tiempos del experimento se aproxima a los tiempos de conmutación del interruptor analógico utilizado. En el mercado existen diferentes dispositivos con características eléctricas (margen de voltaje conmutable, resistencia y capacidad residuales, corriente de pérdidas, etc...) variables en un amplio margen. Así cuando se utiliza un interruptor del tipo DG211<sup>[20]</sup> y la velocidad de barrido es del orden de  $10^6$  V/s la señal obtenida del generador se ve notablemente distorsionada en su rampa inicial (figura 3.15). De hecho los tiempos de conmutación para este dispositivo son del orden de  $0.3-0.5 \mu\text{s}$ , y diferentes además en la apertura y el cierre.



**Figura 3.15:** Efecto del tiempo de respuesta del interruptor analógico sobre la señal generada a alta velocidad de barrido.

El empleo de otro interruptor cuyo tiempo de respuesta sea menor permite obtener unos resultados satisfactorios a velocidades de barrido del orden del megavoltio por segundo, como se indica en la figura 3.15. El circuito integrado MAX313<sup>[21]</sup>, totalmente intercambiable con el anterior, posee una mayor rapidez de conmutación ( $<0.1\mu\text{s}$ ).

### 3.4.- Generador triangular de baja frecuencia<sup>[22]</sup>.

Cuando son necesarias velocidades de barrido inferiores a 1000 V/s el generador basado en la configuración de integrador activo obtiene mejores niveles de reproducibilidad y estabilidad que el oscilador de relajación del circuito MAX038 descrito con anterioridad.

Con un amplificador operacional configurado como integrador tal como se muestra en la figura 3.16 se puede obtener una rampa de gran calidad aplicándose a su entrada una señal de potencial de continua lo suficientemente estable. La pendiente de la señal obtenida

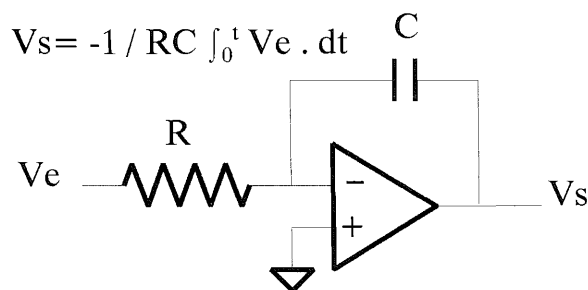


Figura 3.16: Amplificador operacional configurado como integrador.

depende de la constante de tiempo asociada al integrador (el producto  $R.C$ ) y del valor de potencial de la señal aplicada ( $V_e$ ), que en este caso será constante. El signo de la pendiente es inverso al del potencial aplicado al integrador. Para inicializar el integrador a su estado de reposo ( $V_s=0$ ) basta con cortocircuitar los dos polos del condensador (*RESET*). También se puede mantener el valor instantáneo de la integración durante un cierto período de tiempo y continuar la integración a partir de éste (*HOLD*), con sólo desconectar la resistencia de la entrada al integrador durante el tiempo deseado.

Para un funcionamiento óptimo del integrador es necesario tener en cuenta las siguientes consideraciones<sup>[23]</sup>:

- a) cuando se desea obtener una rampa de muy baja pendiente, al integrador debe aplicarse un potencial de entrada de un valor nominal muy bajo por lo que cualquier variación producida por defectos en su estabilidad, efectos de deriva, etc... afectará apreciablemente en la linealidad de la pendiente.
- b) es necesario elegir cuidadosamente el amplificador operacional con el que se construye el integrador ya que si tuviera algún tipo de potencial de offset en la entrada, éste sería integrado junto con la señal, lo que produciría un valor de la pendiente erróneo. El amplificador operacional debe ser por tanto de bajo offset, o bien debe haberse previsto algún tipo de ajuste para contrarrestar y eliminar en lo posible esta fuente de error. Además debe ser de muy alta impedancia de entrada ( $>10^{12}$  ohm como suelen presentar los amplificadores de entrada tipo FET) ya que las corrientes que circulan por su resistencia de entrada pueden ser comparables a la corriente de polarización del amplificador lo que provocaría de nuevo errores en la pendiente.
- c) cuando se desean conseguir rampas de muy baja pendiente, los valores nominales de R y C suelen ser excesivamente elevados, lo que conlleva que la tolerancia en sus valores disminuirá apreciablemente. En este caso los componentes pasivos del integrador deben ser cuidadosamente medidos y apareados para conseguir la constante de tiempo deseada con una precisión aceptable ( $<1\%$ ). El condensador seleccionado debe escogerse con un material que presente bajas pérdidas dieléctricas (policarbonato, polipropileno, poliestireno, etc...). También debe prestarse una

especial atención a que los coeficientes de temperatura sean lo más bajos posible.

El diseño del generador triangular que se representa en la figura 3.17 se completa con un comparador con histéresis, en una de cuyas entradas se aplica la rampa de salida del integrador, comparándose ésta con un nivel de potencial que definirá la amplitud de la onda triangular generada.

Dado que la generación comienza a partir de un estado de *RESET*, la salida del comparador es un nivel lógico alto ( $V_{I1}$  en la figura 3.17 es siempre mayor que cero voltios), y la señal triangular generada es el resultado de la integración, en un primer momento, de la señal  $V_{b1}$ . Para detectar el momento en que se debe cambiar la pendiente del barrido, se utiliza el nivel de salida del comparador con histéresis. Este nivel TTL compatible controla a dos *amplificadores de ganancia controlada (AGC)*<sup>[22]</sup>, uno que actúa sobre el valor y signo de la velocidad de barrido y otro que fija el límite de barrido a comparar con la rampa triangular.

En el momento que el potencial de la rampa integrada es mayor que  $V_{I1}$  el nivel lógico de salida del comparador cambia su valor a cero y esto hace que la señal que ahora se integre sea  $-V_{b2}$  y que además el comparador utilice como nivel de referencia  $-V_{I2}$  para volver a cambiar el sentido de la pendiente de integración.

Los niveles de potencial a los que se hacen referencia se obtienen a partir de un regulador de voltaje LM723<sup>[24]</sup> de alta estabilidad, cuya salida se aplica a un convertidor digital-analógico cuádruple DAC8408 del tipo multiplicador configurado en modo monopolar, lo que permite seleccionar potenciales desde 0V hasta el valor de fondo de escala que se fije con el regulador de voltaje  $V_{fe}$  (en nuestro caso 5.12V), con una resolución de  $V_{fe}/256$  (20mV). Se debe tener en cuenta, para el correcto funcionamiento del generador, que todos estos potenciales tienen que ser mayores que cero ya que el AGC al que se aplican se encarga de invertir su signo si es necesario.



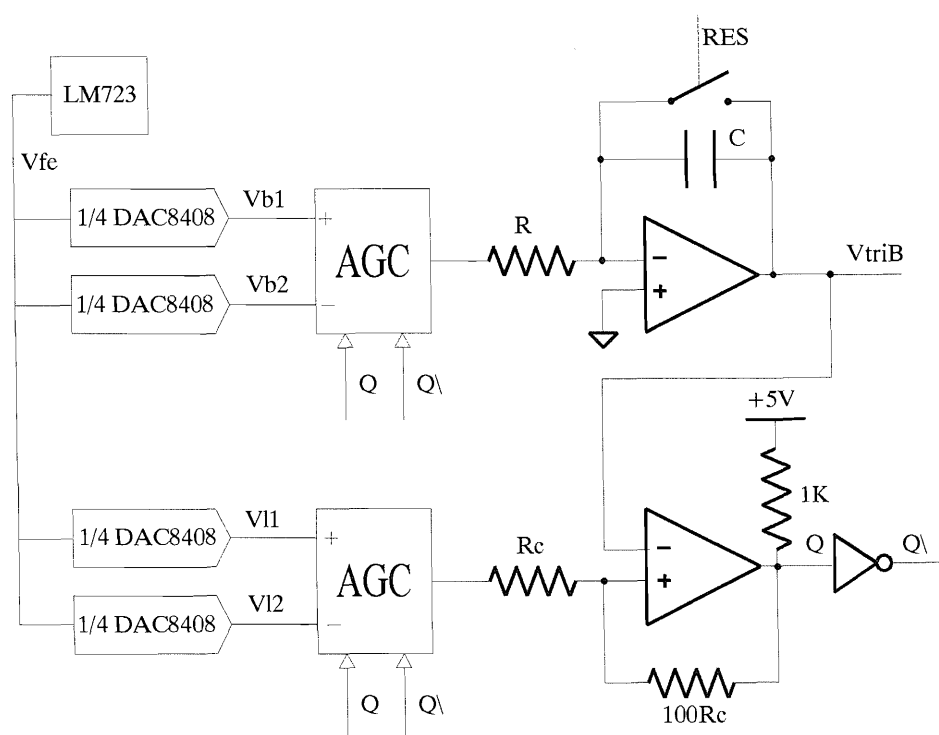


Figura 3.17: Diagrama de bloques del generador de rampa lineal de tipo integrador.

Debido al propio diseño del generador, el potencial de inicio del barrido es siempre cero voltios. Si se desea que este valor sea diferente se puede sumar la señal resultante del integrador con un potencial de continua  $V_{dc}$  generado por un convertidor digital-analógico, tal y como se describe para el generador de alta frecuencia. Esto conlleva que los potenciales que determinan los límites del barrido  $V_{11}$  y  $V_{12}$  deban ser corregidos en la misma magnitud y signo contrario que el potencial sumado a la salida del integrador. Corrección de la que se encarga automáticamente el programa de control.

Con este diseño se observa que el signo de la primera rampa generada es siempre igual, esto implica que sólo se pueden realizar barridos anódicos o catódicos dependiendo de la entrada del comparador que utilizemos para definir el límite del barrido (la no inversora o la inversora respectivamente). Para dar versatilidad al generador se incluye en el diseño un circuito inversor en paralelo

con uno no inversor, ambos de ganancia unidad, pudiéndose seleccionar en cada caso por cual de ellos pasa la señal de salida antes de ser sumada al potencial de continua. Esta selección se realiza en función del valor de E2 ( $V_{I1} - E1$ ) respecto del de E1 (potencial de continua).

Para obtener un barrido de un solo ciclo, se utiliza un circuito flip-flop tipo RS cuyo inicio se obtiene mediante un pulsador que arranca la generación de la rampa inicial, y cuyo final se provoca automáticamente al final de la rampa de regreso, cuando bascula el nivel de salida del comparador desde cero hasta el uno lógico. Este flip-flop controla directamente un conmutador analógico que provoca el cortocircuito del condensador en el integrador, lo que produce un *RESET* en el mismo. Si se desea que el barrido sea de múltiples ciclos basta con mantener el conmutador de *RESET* siempre desconectado aislándolo del flip-flop.

En un refinamiento posterior del sistema de generación, se ha previsto la necesidad de obtener monobarridos en los que el potencial de final de barrido sea diferente del potencial inicial E1. Para ello se incluye un segundo comparador con histéresis en el que el nivel de potencial de comparación se puede obtener con un convertidor digital-analógico. La salida de este nuevo comparador da cuenta del momento preciso en el que el potencial integrado, en su tramo de vuelta, se hace igual al límite fijado. Esta salida se aplica a una de las líneas de control de un VIA y en ese momento el procesador de control provoca un *HOLD* durante un segundo manteniendo el valor del potencial antes de cortocircuitar el condensador para reiniciar el generador a su estado de reposo. Actuando sólo sobre el potencial de entrada del integrador se obtiene un pequeño rango de velocidades de barrido que hace que el generador sea poco práctico. Puede aumentarse este rango considerablemente si se modifica la constante de tiempo del integrador actuando sobre combinaciones de R y C según:

$$\tau = R \cdot C \quad (3.3)$$

En el diagrama de bloques del generador, por tanto, la resistencia R del integrador

simplifica a un conjunto de tres, de diferentes valores, que se pueden seleccionar por programa, y el condensador C a su vez, representa a dos distintos, seleccionables de igual modo. La mayor versatilidad y comodidad de programación se consigue haciendo coincidir cada década de velocidades de barrido con una constante de tiempo determinada y, dentro de ella, modificar el valor del voltaje de entrada al integrador entre los límites prefijados para un ajuste fino de la velocidad de barrido.

Los comparadores con histéresis<sup>[25]</sup> antes mencionados son dispositivos de comparación de potenciales basados en amplificadores operacionales y que están especialmente diseñados para trabajar con señales cuya variación con el tiempo es o puede ser muy pequeña. Dado que la salida refleja la diferencia de potencial entre las entradas del comparador, cuando ambas tengan un valor muy próximo la velocidad con la que la salida pase de la saturación positiva a la negativa, o viceversa, será del orden de magnitud de la velocidad con la que la señal de entrada cambia su valor. Esto puede producir situaciones en las que, si esta salida se utiliza para controlar circuitos digitales, no exista un nivel lógico definido, o bien que, por efecto del ruido que pueda acompañar a las señales de entrada, la salida pueda bascular de un nivel a otro produciendo los llamados rebotes.

Para dar velocidad a la transición y evitar así problemas en los circuitos lógicos se crea un bucle de realimentación positiva introduciendo la resistencia  $100R_c$ , sumándose así una pequeña fracción del nivel de salida al potencial de

$$V1' = \frac{100}{101} \cdot V1 + \frac{5}{101} \quad (3.4)$$

$$V2' = \frac{100}{101} \cdot V2 \quad (3.5)$$

referencia (ver figura 3.17). Con esta modificación el incremento que se produce en los potenciales de comparación viene dado por la expresiones 3.4 para el caso de  $V1$ , donde el potencial de saturación positivo es de 5V, y 3.5 para el de  $V2$ ,

donde el potencial de saturación es 0V. Se han utilizado en ambas ecuaciones los valores propuestos para el circuito mostrado en la figura 3.17.

Con la histéresis (figura 3.18) no solo se mejora la velocidad de transición desde un nivel de saturación a otro. También se evitan posibles rebotes, múltiples transiciones arriba y abajo, debidos a la presencia de ruido de baja

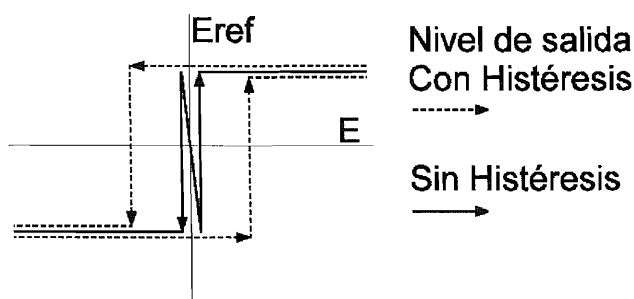


Figura 3.18: Nivel de salida de un circuito comparador con y sin histéresis

amplitud superpuesto a las señales, que hace que el potencial de referencia se alcance repetidas veces cuando la diferencia entre los potenciales a comparar es menor que la amplitud de dicho ruido. Esto es posible ya que el potencial de comparación con histéresis es diferente para cada nivel de saturación, lo que crea una zona de seguridad (la histéresis propiamente dicha) en la que el nivel del comparador no cambia una segunda vez.

### 3.5.- Generador senoidal.

Especialmente diseñado para las técnicas de corriente alterna y de medida de impedancia, se ha incluido este módulo generador de baja distorsión mostrado en la figura 3.19 y que se basa en el circuito ML2038<sup>[26]</sup>. Aunque, como ya se ha descrito, el integrado MAX038 también es capaz de generar señales senoidales, éstas tienen una distorsión armónica elevada<sup>[17]</sup> por lo que se ha desestimado su utilización. Por otra parte es necesario poder disponer de un sistema de generación autónomo cuya señal se pueda superponer en cualquier momento a la obtenida de los otros módulos generadores ya que en las técnicas de señal alterna se suelen utilizar ondas de barrido triangular sobre las que se suma la señal senoidal de baja amplitud.

A pesar de que gran parte del sistema de generación está constituido por el propio ML2038, es necesario adaptar la señal que produce a las necesidades de las técnicas electroquímicas. Por este motivo se han de incluir módulos auxiliares que se describirán con posterioridad y que también se incluyen en el diagrama de bloques del montaje instrumental descrito que muestra la figura 3.19.

El ML2038 es un generador senoidal programable capaz de proporcionar señales en un rango de frecuencias desde 0Hz hasta 500kHz que precisa de muy pocos componentes externos para su correcto funcionamiento. La frecuencia de salida se programa mediante una palabra digital de 16 bits.

La señal que suministra puede tener una amplitud variable de 0.5V, 1V, 1.5V o 2V en función de la selección realizada y está centrada en 2.5V. Además dispone de entradas para la sincronización de la señal de salida y para el apagado del sistema de generación.

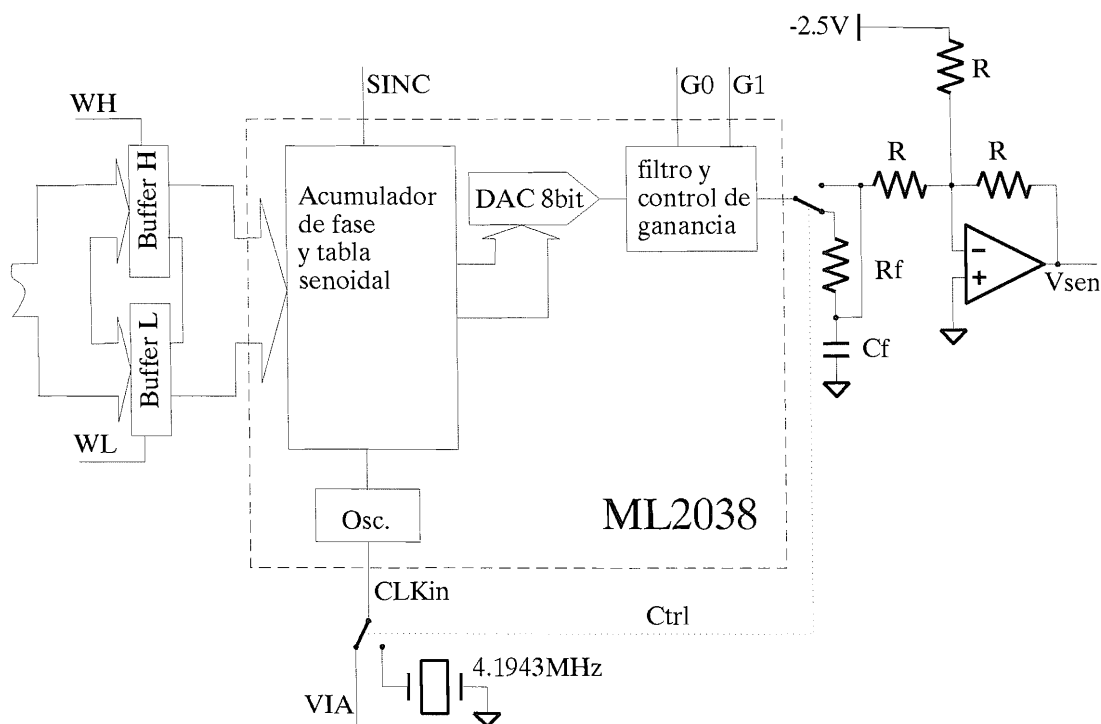


Figura 3.19: Diagrama de bloques del generador senoidal y su adaptación externa.

Internamente está compuesto por un generador de frecuencias programable, un generador senoidal de tabla de datos y un oscilador que puede ser sustituido por otro externamente para adecuar las frecuencias al rango deseado.

El generador de frecuencias programable contiene un acumulador de fase de 21 bits cuya frecuencia de refresco es la mitad de la del oscilador externo. Cada vez que se cumple el tiempo de refresco se suma a su contenido la palabra de 16 bits programada. Para que los datos digitales que indican la frecuencia no se alteren con el funcionamiento del procesador de control en la administración de otros sistemas de generación o accesorios del generador (teclado, pantalla, ...), éstos datos se almacenan en dos registros de 8bits (Buffer L y Buffer H). Esto permite adaptar el bus de datos de 8 bits del procesador de control a las 16 líneas que presenta el ML2038; además se aísla el módulo del resto del sistema evitando la introducción de datos incorrectos.

La frecuencia de la señal de salida es igual a aquella con la que rebose el registro acumulador y viene dada por la ecuación:

$$f_{out} = \frac{f_{CLKin} \times NUM}{2^{22}} \quad (3.6)$$

De acuerdo con esta fórmula la frecuencia máxima que se puede conseguir es:

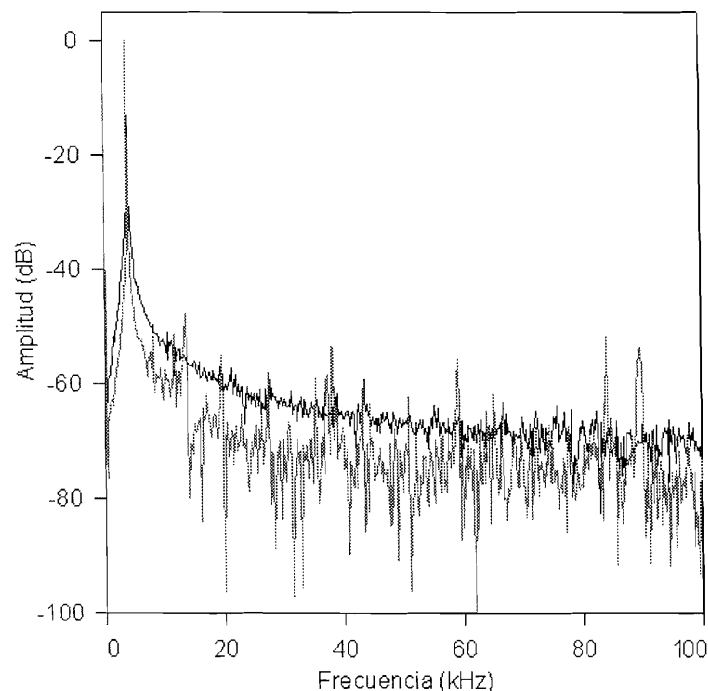
$$f_{out(max)} = \frac{f_{CLKin}}{2^6} \quad (3.7)$$

y la mínima:

$$f_{out(min)} = \frac{f_{CLKin}}{2^{22}} \quad (3.8)$$

siendo esta última la expresión de la resolución que se puede conseguir para un incremento de una unidad en *NUM*.

El generador senoidal de tabla de datos consta de una memoria ROM a cuyas líneas de dirección se conecta el acumulador de fase. Los datos grabados en la tabla se obtienen así con una cierta periodicidad en función de la frecuencia de rebose del acumulador. Estos datos digitales pasan a un convertidor digital-analógico de 8bits de alta velocidad, cuya salida es una aproximación escalonada a la forma de onda deseada. Ésta es convenientemente filtrada para eliminar las componentes de alta frecuencia debidas al muestreo digital. La señal resultante es una senoidal cuya distorsión máxima debida a las componentes armónicas segunda y tercera es del orden de 45dB menor que la fundamental, aunque ligeramente dependiente de la frecuencia. Puede observarse el espectro de la señal obtenida, y el correspondiente al generador modelo 1250 Frequency Response Analyser<sup>[27]</sup> de Solartron para una señal de la misma frecuencia, en la figura 3.20.



**Figura 3.20:** Espectro de frecuencias de la señal obtenida por el generador senoidal (traza negra) y la generada en el módulo 1250 Frequency Response Analyser de Solartron (traza roja) para una frecuencia de 4KHz.

Para que el generador cubra un amplio rango de frecuencias se ha dispuesto un doble reloj externo: uno basado en un cristal de 4.1943MHz que proporciona frecuencias desde 1Hz hasta 65535Hz con una resolución de 1Hz; y otro, que utiliza uno de los relojes temporizadores que se incluyen en los VIA del procesador de control, con el que se obtienen frecuencias desde 10mHz en pasos de 10mHz.

Ya que en las especificaciones del fabricante del ML2038 se indica que a frecuencias del reloj externo menores a 5MHz la señal de salida puede aparecer ligeramente escalonada, se ha incluido un filtro paso-bajo a la salida de la señal analógica cuya frecuencia de corte es 100 veces menor que la del que incluye el módulo generador. Este segundo filtro solamente afecta a la señal cuando la frecuencia de salida indicada por programa es menor de 1Hz, en otro caso es desactivado por el controlador con la misma señal de control que selecciona el oscilador activo.

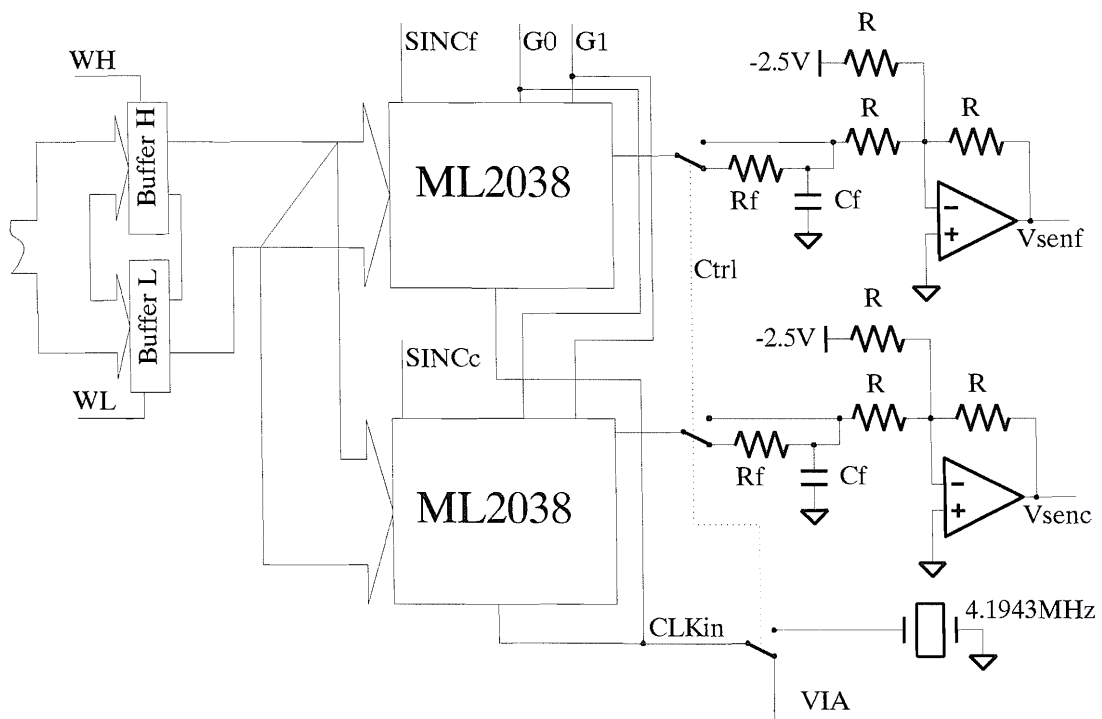
Para su utilización en técnicas electroquímicas es deseable que la señal senoidal se encuentre desprovista de cualquier componente de continua, es decir, debe ser simétrica respecto a cero voltios. Este acondicionamiento se lleva a cabo mediante un amplificador operacional configurado como sumador con ganancia unidad en el que se adicionan la señal senoidal junto con un potencial de referencia de -2.5V. El potencial necesario para esta corrección se obtiene a partir de un circuito generador de voltajes de referencia REF-01<sup>[28]</sup>.

Considerando que el procedimiento más comúnmente utilizado en las técnicas electroquímicas de medidas de impedancia es el Análisis de Respuesta en Frecuencia, se ha implementado un sistema paralelo de generación senoidal (figura 3.21) que proporciona una señal sincronizada ( $V_{senc}$ ), desfasada  $90^\circ$  con la aplicada al sistema bajo estudio ( $V_{senf}$ ). Ambas señales están disponibles al usuario como salidas independientes. De esta forma se facilita el proceso posterior de tratamiento de las señales y la obtención de los parámetros eléctricos de la interfase a estudiar.



Gracias a la entrada de sincronismo SINC que presenta el ML2038 se puede detener la generación e iniciarla de forma controlada con fase  $0^\circ$ . Para un funcionamiento normal esta entrada debe mantenerse a nivel lógico alto, cuando su valor es cero se interrumpe la generación de señal y el acumulador de fase se inicializa a cero. La generación comienza de nuevo cuando SINC recupera su nivel lógico alto.

Por otro lado, el generador senoidal dispone de una salida de reloj CLKout, cuya frecuencia es la mitad de la aplicada a CLKin. Esta salida facilita la monitorización de la señal producida, en lo que respecta a la fracción de período



**Figura 3.21:** Diagrama de bloques del generador senoidal doble para señales sincronizadas.

transcurrido. A cada período de señal generado corresponden  $2^{22}/NUM$  pulsos en CLKin (en virtud de la ecuación 3.6) y la mitad en CLKout, independientemente de la frecuencia de la señal de salida.

Para detectar el momento en el que la fase de  $V_{\text{senf}}$  es igual a  $90^\circ$  basta contar

$$\frac{2^{22} / NUM}{4} = \frac{2^{20}}{NUM} \quad (3.9)$$

pulsos en CLKin a través de alguno de los contadores/temporizadores incluidos en los VIA de la placa de control. El utilizar la señal CLKout permite un mejor seguimiento y conteo de pulsos ya que reduce a la mitad ( $2^{19}/NUM$ ) el número de pulsos. Cuando se han contabilizado los pulsos necesarios, se inicia la generación de la señal  $V_{\text{senc}}$  cuya fase tendrá  $90^\circ$  de retraso respecto de  $V_{\text{senf}}$ . Una muestra de las señales sincronizadas que se obtienen puede verse en la figura 3.22.

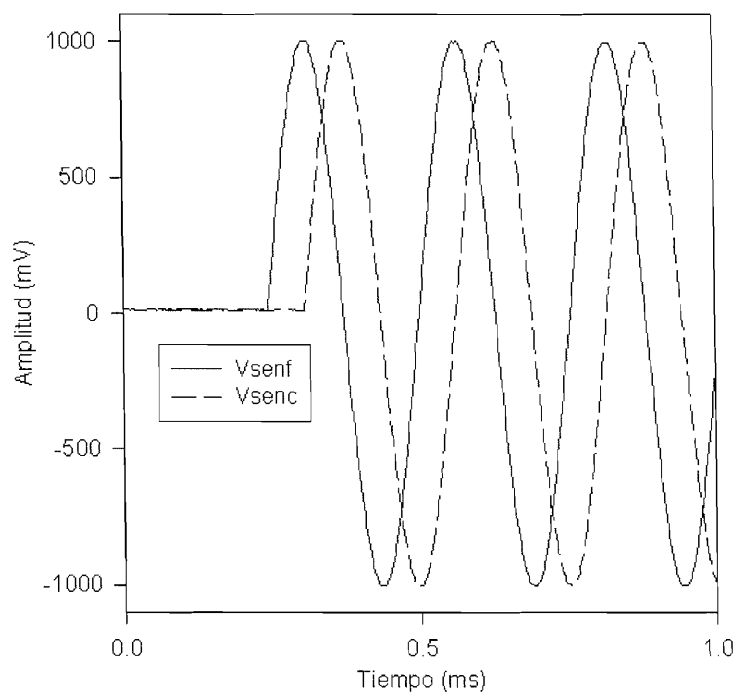


Figura 3.22: Señales senoidales en fase y en cuadratura.

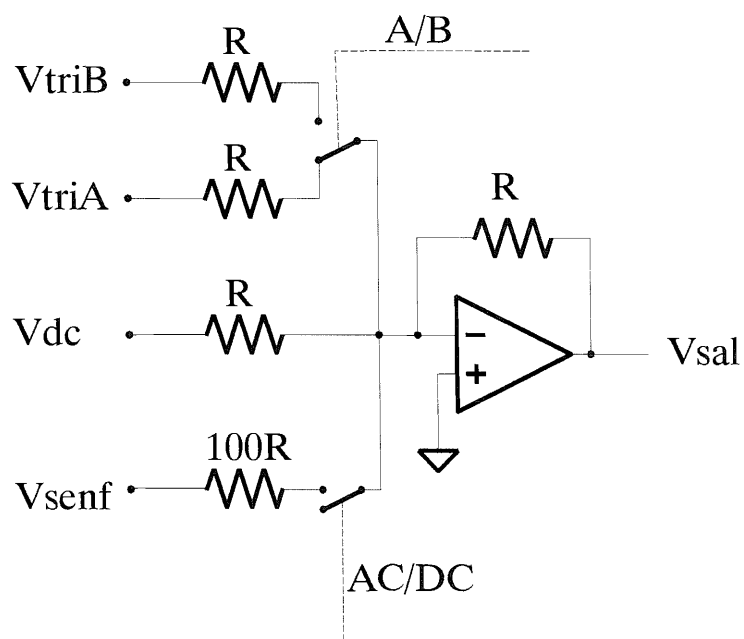
Teniendo en cuenta que los contadores de los VIA son de 16 bits (pueden contar hasta un máximo de  $2^{16}$  eventos), es fácil concluir que no se pueden contabilizar los pulsos necesarios para un desfase de  $90^\circ$  utilizando un único contador cuando *NUM* es menor de  $2^3$ . Por ello, la frecuencia mínima que podemos programar para obtener señales sincronizadas en cuadratura, utilizando el cristal externo antes indicado, es de 8Hz. Por debajo de esta frecuencia se debe utilizar el temporizador del VIA, ya que no es necesario controlar los pulsos de CLK in puesto que estos son generados por programa.

### 3.6.- Etapa de salida.

Una vez se han producido las señales programadas, éstas pasan por una última etapa de acondicionamiento que permite que sean realmente útiles electroquímicamente hablando. Este módulo final, cuyo diagrama eléctrico se representa en la figura 3.23, consiste básicamente en un amplificador operacional configurado como sumador cuya salida se invierte de nuevo para mantener el signo de las señales generadas. Su función es doble: por un lado combina las señales de los diferentes módulos de generación, por otro proporciona al generador una salida de baja impedancia capaz de ser aplicada a cualquier dispositivo potencioestático o de registro de señales (osciloscopio, registrador, ...)

Dadas las características de la señal senoidal de salida, es necesario su acondicionamiento para que pueda ser utilizada en las técnicas electroquímicas. Para ello se debe disminuir su amplitud de salida al menos en un factor de 100, con lo que la amplitud final obtenida será de 5, 10, 15 y 20mV. Esta actuación se realiza directamente en la etapa final de salida del sistema de generación, donde se suman las señales procedentes de cada módulo de generación. Para conseguir la atenuación deseada basta con permitir a la señal senoidal una relación de ganancia 100 veces menor que al resto de las señales. El interruptor AC/DC

indicado permite aplicar o no la señal senoidal a la señal de salida del generador en función de que se haya seleccionado la amplitud 0mV u otra diferente.



**Figura 3.23:** Diagrama detallado de la etapa de salida del sistema generador.

**Referencias bibliográficas del capítulo 3.**

- [1] **R65C02 Data Sheet.** Rockwell International Corporation.
- [2] **M. L. De Jong,** "Programming & Interfacing the 6502, with experiments", Howard W. Sams & Co. Inc., Indianapolis, IN (1980).
- [3] **R. Zaks,** "Programming the 6502", SIBEX Inc., Berkeley, CA (1980).
- [4] **L. A. Leventhal, W. Saville,** "6502 Assembly Language Subroutines", Osborne/Mc Graw-Hill, New York, NY (1984).
- [5] **J. M. Angulo,** "Microprocesadores, diseño práctico de sistemas", Paraninfo S.A., Madrid (1983).
- [6] **R. L. Tokheim,** "Microprocessor Fundamentals", Caps. 12-13, Mc Graw-Hill Inc., New York, NY (1990).
- [7] **F. Remiro, A. Martín,** "Microprocesadores: el 6502", Akal S.A., Madrid (1993).
- [8] **HY6264 Data Sheet.** Hitachi.
- [9] **NMC27C64 Data Sheet.** National Semiconductor.
- [10] **M27C256 Data Sheet.** SGS-Thomson.
- [11] **R65C51 Data Sheet.** Rockwell International Corporation.
- [12] **MAX238 Data Sheet.** Maxim Integrated Circuits.
- [13] **R65C22 Data Sheet.** Rockwell International Corporation.
- [14] **PALCE16V8 Data Sheet.** Cypress.
- [15] **DMX402 Data Sheet.** Lascar Electronics Ltd.
- [16] **DAC811 Data Sheet.** Burr-Brown.

- [17] **MAX038 Data Sheet.** Maxim Integrated Circuits.
- [18] **DAC8408 Data Sheet.** Precision Monolithics Inc.
- [19] **DG411 Data Sheet.** Intersil.
- [20] **DG211 Data Sheet.** Intersil.
- [21] **MAX313 Data Sheet.** Maxim Integrated Circuits.
- [22] **E. Roldán, M. Domínguez, D. González-Arjona,** Computers & Chemistry 10(1986)187.
- [23] **W. G. Jung,** "Amplificadores Operacionales Integrados" (Trad. a la 3ª ed.), Cap. 9, Paraninfo S.A., Madrid (1991).
- [24] **LM723 Data Sheet.** National Semiconductor.
- [25] **W. G. Jung,** "Amplificadores Operacionales Integrados" (Trad. a la 3ª ed.), Cap. 8, Paraninfo S.A., Madrid (1991).
- [26] **ML2038 Data Sheet.** Micro Linear Corporation.
- [27] **1250 Frequency Response Analyser Operating Manual.** Solartron Instrumentation Group (1983).
- [28] **REF-01 Data Sheet.** Maxim Integrated Circuits.

## **4.- Medidas de Impedancia.**





## 4.- Medidas de Impedancia.

Entre las técnicas electroquímicas que más han evolucionado en las dos últimas décadas, se encuentran aquellas basadas en la medida de la impedancia de la celda. El concepto de impedancia fue introducido a finales del S. XIX por O. Heaviside y su empleo en la descripción de procesos electroquímicos se inició en la década de los 50 <sup>[1-4]</sup>. En la actualidad se utiliza con profusión el término *espectroscopía de impedancia* para designar a todas las variantes que las técnicas de impedancia presentan<sup>[5]</sup>. Los fundamentos teóricos sobre la aplicación de las técnicas de impedancia a celdas electroquímicas se han revisado en varios artículos, clásicos en la bibliografía<sup>[6, 7]</sup>.

Los análisis de medidas de la impedancia son útiles para investigar las propiedades de los materiales ya que implican medidas eléctricas relativamente simples, que además pueden llevarse a cabo automáticamente, y cuyos resultados se relacionan con múltiples variables complejas. Así, los análisis permiten, en un

aspecto puramente electroquímico, predecir el funcionamiento de sensores químicos<sup>[8]</sup> o de células de combustible<sup>[9, 10]</sup>; en un aspecto biológico se usan para investigar el comportamiento de membranas en células vivas<sup>[11]</sup>; en la industria, para controles de calidad en la fabricación de pinturas<sup>[12]</sup>, emulsiones<sup>[13]</sup> y galvanizados<sup>[14]</sup>, tecnología de capa fina<sup>[15, 16]</sup> y fabricación de materiales<sup>[17, 18]</sup> entre otros; en investigación básica para el estudio de mecanismos de reacciones de transferencia electrónica<sup>[19-23]</sup>, procesos de corrosión<sup>[24]</sup>, etc.

Los problemas de utilizar los métodos de impedancia aparecen cuando se intentan interpretar algunas medidas ya que a veces, para un mismo sistema se puede encontrar más de un circuito equivalente que se comporte igual ante una variación de la frecuencia, o es imposible simular su comportamiento con un número finito de componentes discretos. Afortunadamente estos casos no son los más comunes y de ahí la gran aceptación que tienen.

Las medidas de impedancia se pueden realizar en el dominio del tiempo o en el de la frecuencia. Por lo general, las técnicas de medida en el campo de la frecuencia son las más comunes por su simplicidad en el tratamiento posterior de los datos. Usualmente se aplica una excitación monocromática de baja amplitud, constituyendo la frecuencia la variable independiente del experimento. Estas técnicas son eminentemente analógicas, aunque cada vez se tiende más a la digitalización de las señales de corriente alterna para un posterior análisis computerizado o bien se sintetizan digitalmente las señales a aplicar.

En un sistema lineal, la aplicación de una señal de excitación del tipo

$$V_{senf} = V_o \cdot sen \omega t \quad (4.1)$$

da origen a una respuesta en corriente de la forma:

$$i_{res} = i_o \cdot sen(\omega t + \varphi) \quad (4.2)$$

Si el sistema puede representarse por un circuito simple R-C en serie, los valores de R y C quedan determinados a partir del ángulo de desfase  $\varphi$  y del módulo de la impedancia Z, ya que

$$Z = \sqrt{R^2 + \frac{1}{(\omega \cdot C)^2}} \quad (4.3)$$

y

$$\cot \varphi = \omega \cdot R \cdot C \quad (4.4)$$

La señal de corriente (4.2) puede transformarse en una equivalente de potencial, multiplicando por un factor k que posee unidades de  $\Omega$ . Esta transformación puede efectuarse en la práctica muy fácilmente mediante un circuito seguidor de corriente basado en un amplificador operacional.

Por tanto la respuesta puede expresarse según:

$$V_{res} = V_o' \cdot \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad (4.5)$$

En la técnica más comúnmente utilizada de Análisis Automático de Respuesta en Frecuencia (FRA) se calcula la impedancia correlacionando analógicamente la señal de respuesta con dos señales de referencia síncronas, una en fase ( $V_{\text{senf}}$ ) y otra en cuadratura ( $V_{\text{senc}}$ ), con la perturbación<sup>[25-27]</sup> según el esquema mostrado en la figura 4.1.

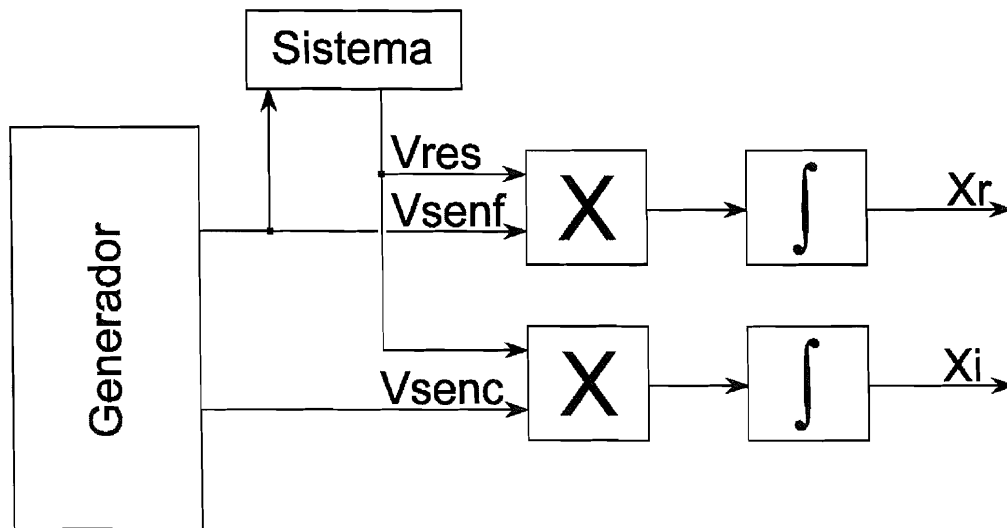


Figura 4.1: Sistema de correlación analógico para medidas de análisis automático de respuesta en frecuencia (FRA).

Las componentes real e imaginaria ( $X_r$  y  $X_i$ ) de la impedancia vienen dadas por las ecuaciones:

$$X_r = \frac{1}{T} \int_0^T V_{senf} \cdot V_{res} \cdot dt \quad (4.6)$$

y

$$X_i = \frac{1}{T} \int_0^T V_{senc} \cdot V_{res} \cdot dt \quad (4.7)$$

donde  $T$  corresponde a un número entero de períodos de la señal senoidal aplicada.

En un sistema real es necesario considerar la presencia de ruido eléctrico junto a la señal de respuesta. Este ruido puede simbolizarse por una función  $R(t)$ .

Si el ruido es totalmente aleatorio su integral de correlación es nula, suponiendo que la integración se lleva a cabo durante un tiempo infinito. En la práctica dicha integración se efectúa durante un tiempo lo suficientemente grande como para anular la mayor parte posible de ruido, sin que ello suponga un alargamiento excesivo de los tiempos de medida.

Si la integración se lleva a cabo durante  $N$  períodos de la perturbación sinusoidal la correlación es equivalente a un filtro de paso de banda cuya selectividad viene dada por:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{1}{N} \quad (4.8)$$

donde  $\omega$  es la frecuencia de perturbación y  $\Delta\omega$  es la anchura de banda.

La resolución analítica de las integrales (4.6 y 4.7) es inmediata y lleva a las expresiones:

$$X_r = \frac{V_o \cdot V_o'}{2} \cos \varphi \quad (4.9)$$

y

$$X_i = \frac{V_o \cdot V_o'}{2} \operatorname{sen} \varphi \quad (4.10)$$

El ángulo de desfase se obtiene directamente dividiendo ambas expresiones, y el módulo de la impedancia puede calcularse a partir de la autocorrelación de la señal de perturbación:

$$MOD = \frac{1}{T} \int_0^T V_{senf} \cdot V_{senf} \cdot dt = \frac{V_o^2}{2} \quad (4.11)$$

dividiendo  $X_r$  (o  $X_i$ ) por MOD:

$$\frac{X_r}{MOD} = \frac{V_o'}{V_o} \cos \varphi = \frac{i_o \cdot k}{V_o} \cos \varphi = \frac{k}{Z} \cos \varphi \quad (4.12)$$

donde k es un factor de transformación de intensidad en potencial.

Otra de las ventajas de las técnicas de FRA es que es posible analizar las contribuciones de los distintos armónicos cuando el sistema no es lineal: basta multiplicar la frecuencia de la señal de referencia, en el correlator y no en la celda, por un coeficiente que indica el número de armónico a analizar.

La mayor limitación de esta técnica es el coste de los equipos comerciales disponibles, así como los problemas de ruido que originan las conexiones eléctricas cuando se trabaja a altas frecuencias. El intervalo que cubren estos instrumentos es de  $10^{-3}$ - $10^5$  Hz y la precisión es de cuatro cifras significativas, aunque recientemente se han publicado sistemas que trabajan en el rango de frecuencias  $10^{-5}$ - $3.2 \times 10^7$  Hz<sup>[28]</sup> ya que el interés por las medidas a altas frecuencias ha ido en aumento en los últimos años.

Dada la gran capacidad de cálculo de los ordenadores actuales y la disponibilidad de instrumentos tales como los registradores de transitorios, capaces de digitalizar señales a velocidad muy elevada, se ha tratado de acoplar la simplicidad de las técnicas de adquisición directa (las señales se monitorizan en un osciloscopio y se miden sobre las trazas el módulo y el ángulo de desfase), con las ventajas de los Analizadores Automáticos de Respuesta en Frecuencia respecto del

tratamiento del ruido y de la rapidez del análisis. De esta forma, los datos adquiridos de la señal de perturbación y de respuesta del sistema, pueden digitalizarse y ser sometidos al tratamiento de correlación de forma digital gracias a un programa de ordenador.

Con esta estrategia surgen nuevas ventajas puesto que es posible realizar un análisis previo de los datos desechando aquellos en los que se haya producido algún tipo de error y realizar medidas en régimen transitorio.

Además no es imprescindible disponer de un instrumento específicamente dedicado a la medida de impedancias, ya que un registrador de señales transitorias es un dispositivo aplicable a otros tipos de medidas y de uso común en un laboratorio.

Otra ventaja adicional reside en la posibilidad de efectuar el análisis de la respuesta de la celda electroquímica en sus diferentes armónicos partiendo de un único conjunto de datos.

#### **4.1.- Descripción del sistema.**

Dividiremos la descripción del sistema en dos partes: descripción de los circuitos electrónicos y aparatos utilizados y descripción de los programas de tratamiento de datos. El software de tratamiento ha sido desarrollado a partir de un programa comercial, utilizando sus facilidades de programación en "macros".

En la figura 4.2 se representa un diagrama de bloques del sistema. Al módulo de generación de señales y al potencióstato descritos en capítulos anteriores se ha añadido como sistema de registro un osciloscopio digital NICOLET 410. La elección se ha hecho en base a las extraordinarias prestaciones del instrumento entre las que cabe destacar:

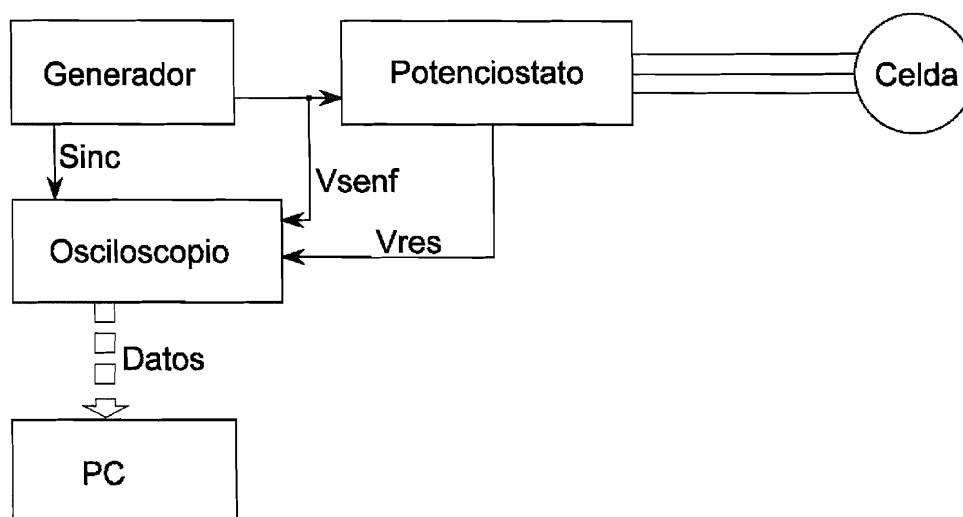


Figura 4.2: Diagrama de bloques del sistema de medidas de impedancia indicando las conexiones necesarias entre los diferentes módulos.

- Digitalización de señales en alta resolución (12 bits).
- Alta velocidad de muestreo ( $10^6$  muestra/s. por canal).
- Gran versatilidad en modos de disparo.
- Dispositivos de almacenamiento de señales consistentes en memoria RAM no volátil y unidad de disco flexible de 1.44 Mb.
- Programación secuencial de operaciones desde el panel frontal.
- Control remoto desde un ordenador PC via RS-232, IEEE-488 y SCSI.

Los registros se almacenan en disco en un formato binario (.WFT) bastante complejo. Los ficheros generados pueden tratarse directamente con el programa FAMOS, que será descrito a continuación.

FAMOS (acrónimo de Fast Analysis and MONitoring Signals) es un programa para analizar y tratar los datos de las medidas obtenidas en una



experiencia. FAMOS permite procesar señales de longitud arbitraria y producir cualquier secuencia de cálculos usando macros adecuados; este programa fue elegido por dos razones: a) compatibilidad con el osciloscopio digital NICOLET 410 en cuanto a captura de datos, aunque sólo procesa aquellos que previamente hayan sido grabados en fichero por lo que no puede tratarlos en tiempo real, y b) potencia de cálculo sobre las señales, ya que las trata externamente como un conjunto de datos sobre el que realiza la operación indicada sin necesidad de definir bucles ni matrices.

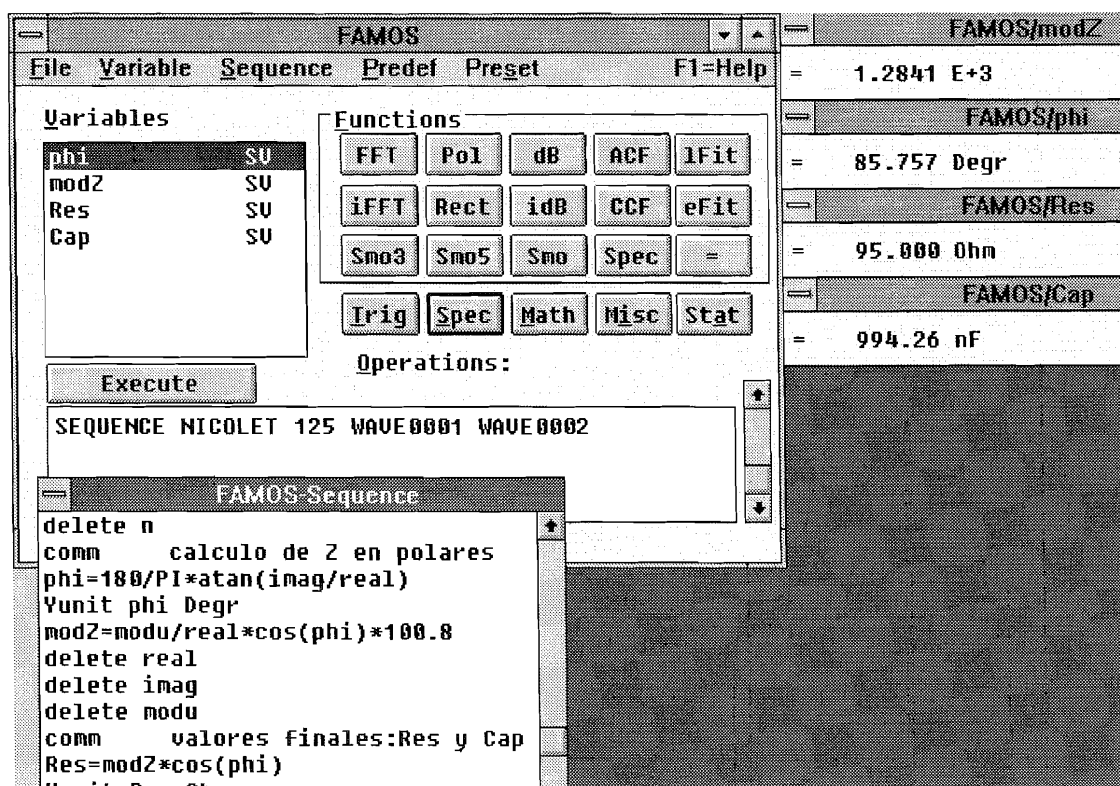


Figura 4.3: Pantalla de trabajo del programa de tratamiento de señales FAMOS.

Este programa funciona en entorno *Windows* y su ventana de presentación se muestra en la figura 4.3. Consta de: a) una barra de menú superior sobre la que se despliegan las operaciones correspondientes al elegir una de sus opciones (FILE, SEQUENCE, VARIABLE, PREDEF, PRESET, F1-HELP), b) una ventana interactiva a la izquierda llamada *Variables* donde se ofrece un listado de todas las variables que se han cargado o creado, c) un simulador de teclado central de modo calculadora, desde donde son accesibles todas las funciones matemáticas implementadas, divididas en grupos (análisis espectral, funciones matemáticas, transformaciones, funciones trigonométricas y funciones estadísticas), y d) una ventana de texto inferior donde se anotan las operaciones a ejecutar.

En el menú FILE se encuentran las opciones de Cargar y Salvar variables sobre ficheros y seleccionar el formato con que se

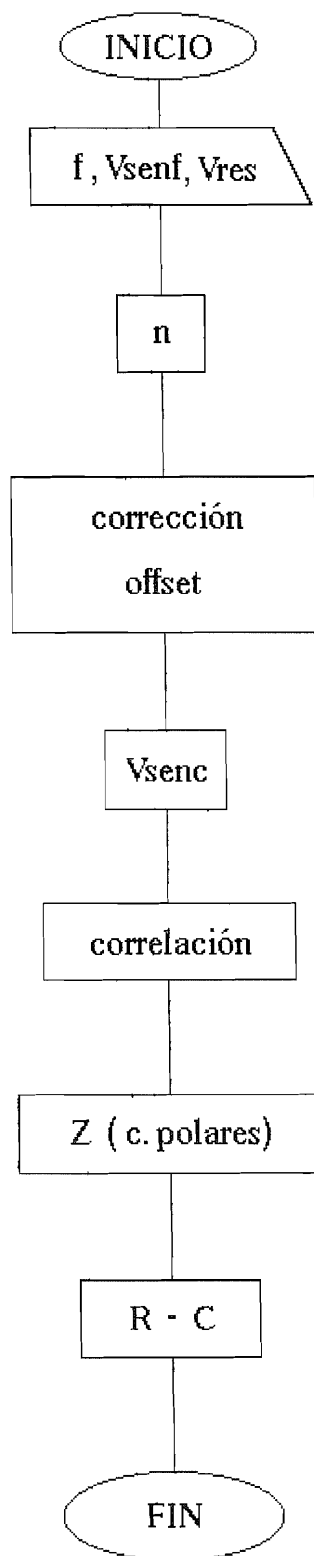


Figura 4.4: Diagrama de flujo de la *Secuencia* programada en Famos para el cálculo de la impedancia del sistema.

van a leer éstos. La versión 1.41 incluye el formato .WFT que es el utilizado por el osciloscopio NICOLET.

Con el menú SEQUENCE se pueden añadir líneas a la secuencia activa desde la ventana de texto, insertar líneas, reemplazar una línea de la secuencia por la que aparezca en la ventana de texto, borrar una línea de la secuencia, cargar, salvar o borrar una secuencia, y abrir una ventana donde aparecerá el listado de la secuencia activa (ver figura 4.3). En una secuencia se pueden incluir todas las funciones ejecutables de modo inmediato desde la ventana de texto, además de otras especiales como pausas, bucles, ramificaciones condicionales, etc.

En nuestro caso particular creamos una secuencia de cálculos que sigue el diagrama de flujo de la figura 4.4 y cuyo funcionamiento se describe:

Cuando se invoca la ejecución de la secuencia se introducen como parámetros el valor de la frecuencia de trabajo en Hz y los nombres de la señal de respuesta y aplicada por este orden, tal y como se indica en la siguiente serie de comentarios con que comienza el programa:

```
COMM SECUENCIA FAMOS PARA CALCULAR
COMM LA RESISTENCIA Y CAPACIDAD EQUIVALENTE
COMM DE UNA CELDA ELECTROQUIMICA
COMM
COMM PARA EJECUTARLA INTRODUCIR LA ORDEN
COMM "SEQUENCE NICOLET PA1 PA2 PA3"
COMM PA1 FRECUENCIA EN HZ
COMM PA2 SEÑAL DE CORRIENTE
COMM PA3 SEÑAL DE VOLTAJE
COMM P. EJ. "SEQUENCE NICOLET 1000 WAVE0001 WAVE0002"
```

en primer lugar se asigna el valor de la frecuencia a la variable FREC y se leen los ficheros en los que se grabaron las señales. Éstas se asignan a las variables CORR y VOLT respectivamente.

```
FREC = PA1
YUNIT FREC HZ
WFTLOAD 1 1 PA2 CORR
WFTLOAD 1 1 PA3 VOLT
```

Como la integración se debe realizar durante un número entero de ciclos, calculamos éste a continuación:

```
COMM N NÚMERO DE CICLOS PARA INTEGRACIÓN  
N = PEAKS(VOLT) - 2  
YUNIT N
```

este número, N, debe ser lo más elevado posible para eliminar durante la integración el ruido de las señales. N se usará como ventana de cálculo y corresponderá al número total de ciclos que se han capturado menos 2.

Para evitar errores posteriores en la multiplicación de las señales se corrige previamente el offset de ambas. El offset se calcula haciendo la media de una sección de la señal que comprenda un número entero de ciclos (N) y restando esa media a la señal.

```
COMM ELIMINACIÓN DE OFFSET  
OFVOLT = MEAN (CUT (VOLT, 0, N/FREC))  
OFCORR = MEAN (CUT (CORR, 0, N/FREC))  
VOLT = VOLT - OFVOLT  
CORR = CORR - OFCORR
```

La señal en cuadratura se puede calcular a partir de VOLT mediante un algoritmo apropiado. El tratamiento matemático más directo consiste en la diferenciación de esta última empleando la función Diff soportada por el programa FAMOS. Sin embargo el algoritmo utilizado introduce ruido de alta frecuencia, especialmente en las zonas de baja pendiente (ver figura 4.5), por lo que es necesario aplicar a continuación algún tipo de filtrado numérico o suavizado de la señal obtenida. Con todo no se elimina totalmente el ruido, y además se modifica la amplitud respecto de la que posee VOLT, por lo que hay que introducir un parámetro empírico para conseguir que ambas sean iguales en amplitud y frecuencia.

Con este tratamiento el error en el ángulo de desfase tiene un valor de alrededor de  $2^\circ$ , observándose además una fuerte dependencia con la frecuencia por lo que el procedimiento puede descartarse.

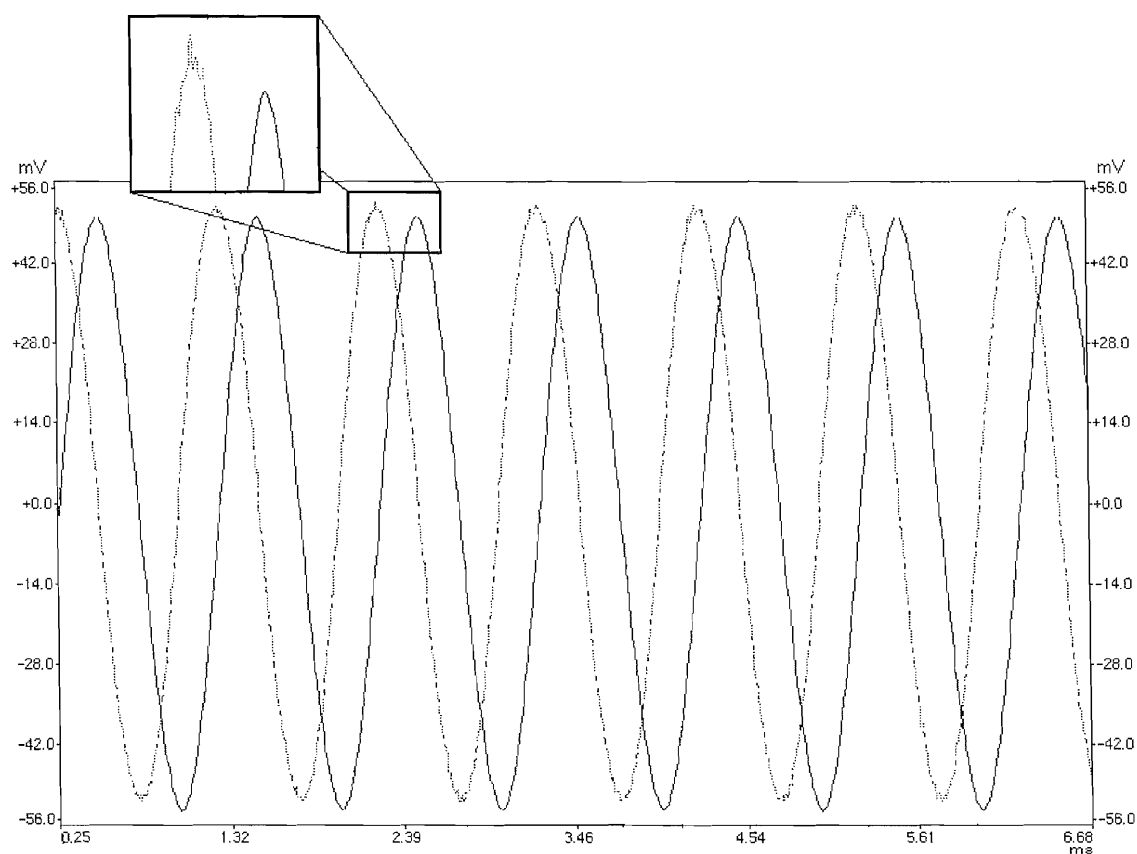
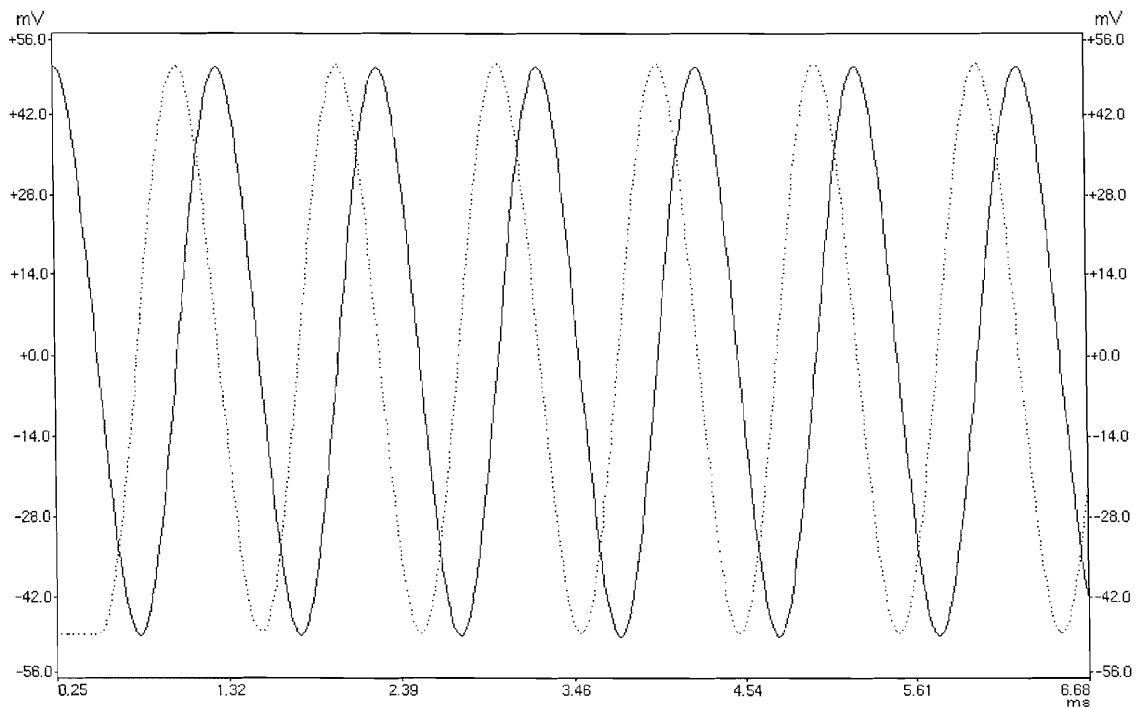


Figura 4.5: Señal en cuadratura obtenida diferenciando la señal aplicada.  
– Señal aplicada, ... Señal en cuadratura.



**Figura 4.6:** Generación de la señal en cuadratura.  
 – Señal aplicada ( $V_{senf}$ ).  
 ... Señal en cuadratura ( $V_{senc}$ ).

Una posible alternativa se basa en el desplazamiento de la señal en fase un cuarto de período y el posterior remuestreo respecto de VOLT (figura 4.6). De esta manera el error máximo cometido se consigue disminuir a  $0.25^\circ$ , siempre y cuando se cumpla la condición de que la frecuencia de trabajo sea tal que el número de puntos digitalizados por ciclo sea divisible por cuatro. De esta forma el desfase es de un número entero de puntos y el error que se comete menor.

Posteriormente se cambia de signo para que el desfase sea positivo,

```
COMM  SEÑAL EN CUADRATURA
DIF = RSAMP (XOFF (VOLT, .25 / FREQ), VOLT)
DIF = -DIF
```

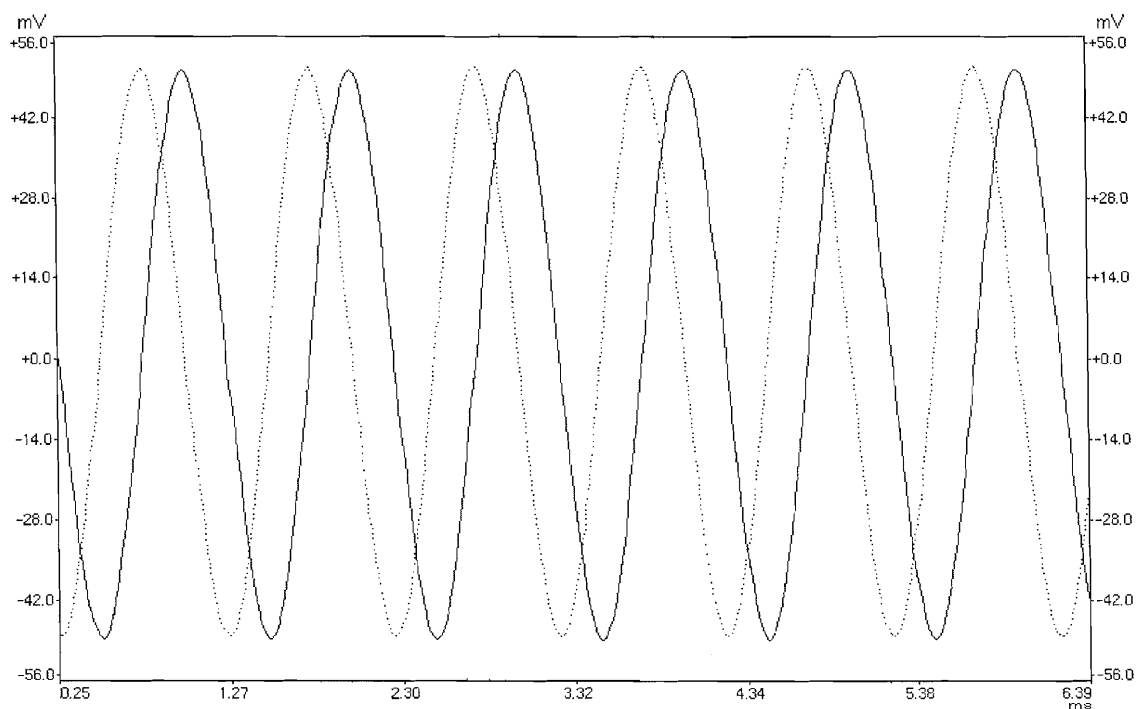


Figura 4.7: Truncado (Cut) de las señales Vsenf y Vsenc.

y finalmente se trunca el primer cuarto de período de todas las señales para que se encuentren en las mismas condiciones al realizar la integración (figura 4.7).

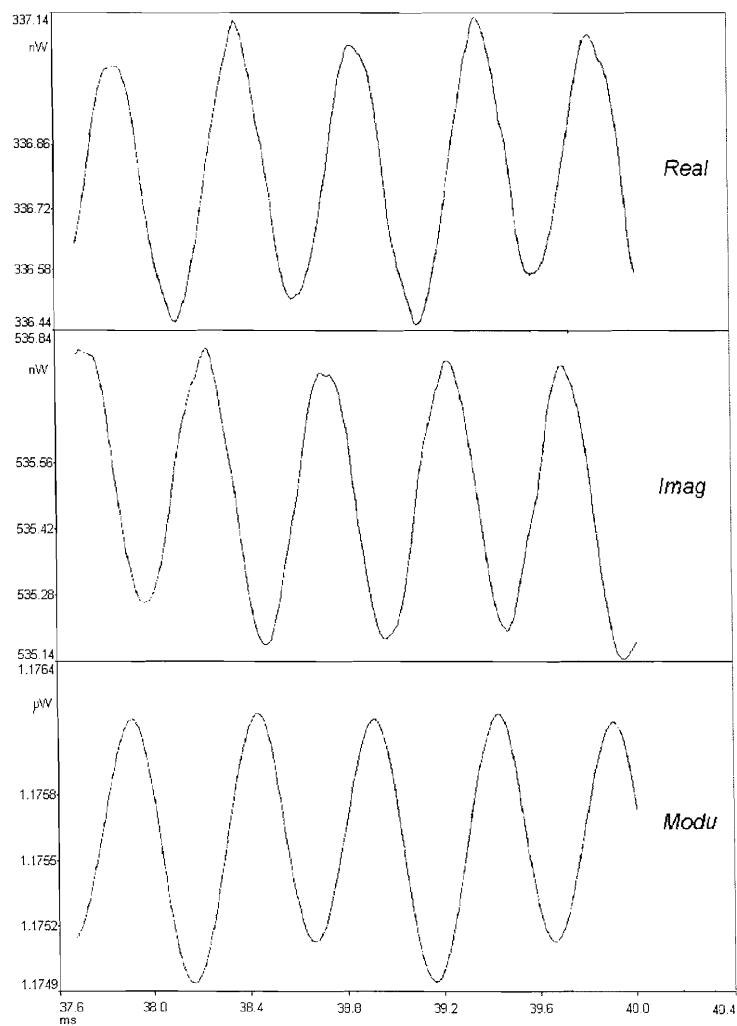
```

COMM IGUAL DESFASE Y LONGITUD
DIF = CUT (DIF, .25 / FREC, (LENG? (DIF) - 1) * XDEL? (DIF)
VOLT = CUT (VOLT, .25 / FREC, (LENG? (VOLT) - 1) * XDEL? (VOLT)
CORR = CUT (CORR, .25 / FREC, (LENG? (CORR) - 1) * XDEL? (CORR)

```

La correlación de señales utiliza una función implementada por FAMOS llamada integral móvil (MInt). Con esta función se asigna una ventana en la que el programa integrará el producto de funciones y obtendrá un valor. Seguidamente, la ventana avanzará punto a punto para obtener una función cuyos valores serán el resultado de las sucesivas integraciones. En la figura 4.8 se han representado las gráficas obtenidas al aplicar MInt a los productos  $V_{res} * V_{senf}$  (Real),  $V_{res} * V_{senc}$  (Imag) y  $V_{senf} * V_{senf}$  (Modu). Una medida importante del error cometido en los cálculos es la amplitud de estas señales, que debe ser mínima. De la media de estas funciones obtenemos el valor de las integrales  $X_R$ ,  $X_I$  y MOD.





**Figura 4.8:** Funciones obtenidas al aplicar MInt a los siguientes productos:  
 $Real = V_{res} \cdot V_{senf}$ ;  $Imag = V_{res} \cdot V_{senc}$ ;  $Modu = V_{senf} \cdot V_{senf}$ .

A continuación se describe la secuencia correspondiente incluyendo el cálculo de la autocorrelación de la señal aplicada (MOD):

```

COMM  CORRELACIÓN
XR = MEAN ( 1/N * MINT (CORR*VOLT, N/FREC))
XI = MEAN ( 1/N * MINT (CORR*DIF , N/FREC))
MOD  = MEAN ( 1/N * MINT (VOLT*VOLT, N/FREC))

```

La etapa final consiste en la obtención del valor de la impedancia en coordenadas polares. El ángulo se calcula fácilmente de la relación:

$$\varphi = \arctg\left(\frac{X_I}{X_R}\right) \quad (4.13)$$

y el módulo  $Z$  se obtiene despejando en la expresión:

$$\frac{X_R}{MOD} = \frac{V_o'}{V_o} \cos \varphi = \frac{i_o \cdot R_F}{V_o} \cos \varphi = \frac{R_F}{Z} \cos \varphi \quad (4.14)$$

donde  $R_F$  se identifica con el factor  $k$  que aparece en la ecuación (4.12) y corresponde a la resistencia en el bucle de realimentación del circuito seguidor de corriente del potencióstato.

```

COMM  IMPEDANCIA Z EN COORDENADAS POLARES
PHI = 180 / PI * ATAN (XI / XR)
YUNIT PHI DEGR
MODZ = MOD / XR * COS (PHI) * 100.8

```

el valor 100.8 que aparece en la última línea depende del valor real de la resistencia del bucle de realimentación del seguidor de corriente, así como de las resistencias residuales del circuito electrónico que son difícilmente evaluables. Por ello, se ha utilizado como parámetro ajustable para minimizar el error en los cálculos.

Una vez conocida la impedancia, se calculan los valores de  $R$  y  $C$ :

```

COMM  VALORES FINALES: RES Y CAP
RES = MODZ * COS (PHI)
YUNIT RES OHM
CAP = 1 / (PI2 * FREC * MODZ * SIN (PHI))
YUNIT CAP F

```

En el programa FAMOS las variables pueden ser tanto funciones (reales o complejas) con cierto número de puntos, como valores únicos. Además éstas, que en la lista de variables aparecen con un único nombre, pueden visualizarse con una opción accesible desde el menú VARIABLE en una ventana (ver figura 4.3), pudiéndose operar con ellas según un amplio abanico de posibilidades.

## 4.2.- Resultados con Celda Simulada.

En este capítulo se presentan algunos de los resultados obtenidos empleando una celda electroquímica simulada consistente en un circuito R-C en serie. Se han evaluado los efectos de la resistencia, capacidad, frecuencia de la señal senoidal y amplitud de la misma. También se ha analizado el efecto del promediado de señales con el fin de mejorar la precisión y exactitud de las medidas.

El número de puntos registrados en cada adquisición fue de 4000 por cada canal y el tiempo de muestreo se ajustó en cada caso según la frecuencia de trabajo.

Se ofrece una representación de los errores absolutos obtenidos en el cálculo del ángulo de desfase para diferentes valores de R y C manteniendo fija la amplitud de la señal senoidal a 10mV pico a pico. Puede observarse cómo, salvo en áreas muy determinadas en las que los valores de R o C son extremos, los errores no superan los 0.5°

La figura 4.9.a recoge las series de experiencias realizadas variando el valor de la capacidad en el intervalo 0.1 - 3  $\mu\text{F}$  a diferentes frecuencias, manteniendo fija la resistencia a 100  $\Omega$ . La figura 4.9.b representa series de experiencias análogas, tomando como variable la resistencia en el intervalo de 50 - 1000  $\Omega$  y manteniendo la capacidad a 1 $\mu\text{F}$ .

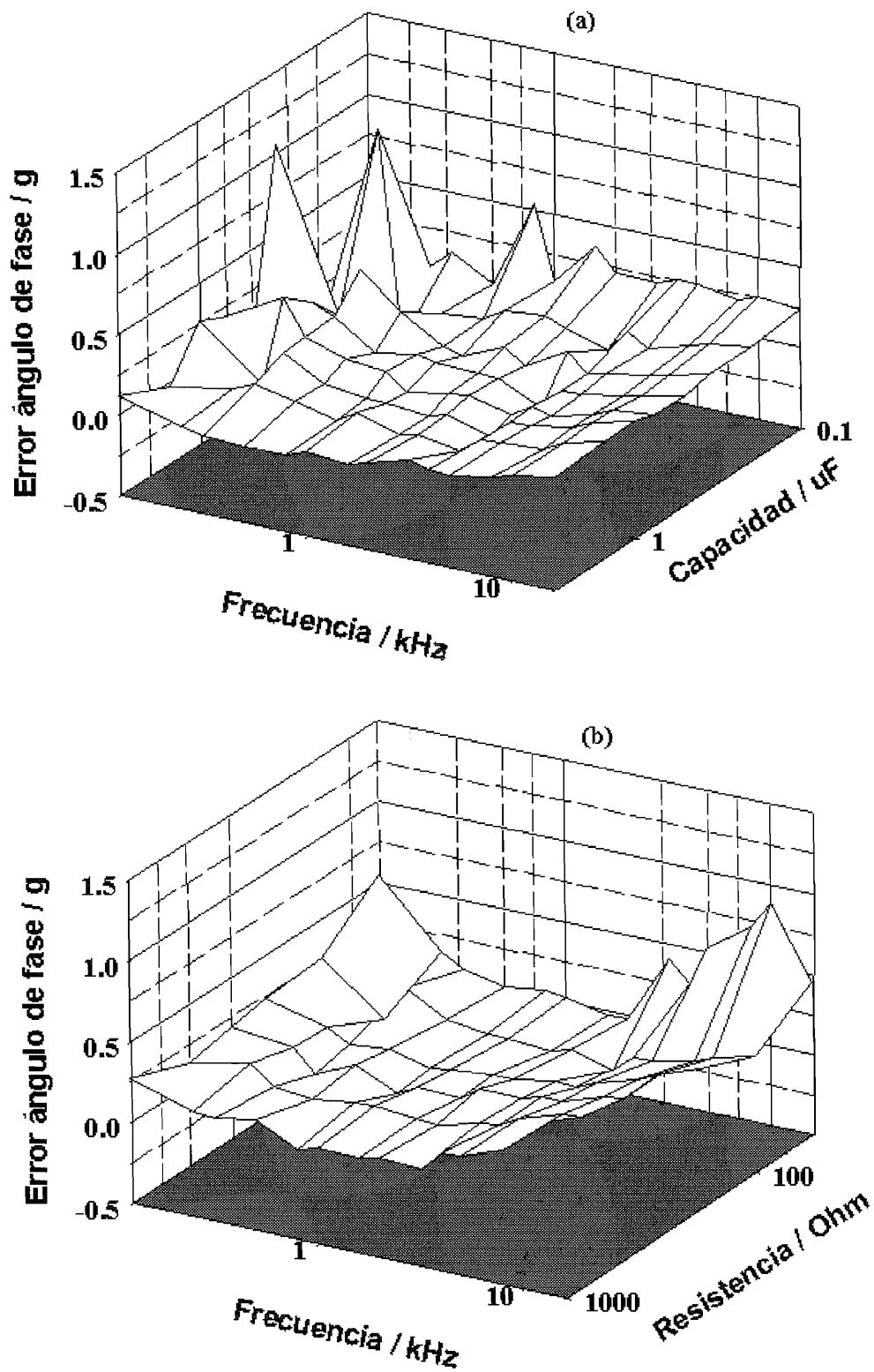


Figura 4.9: Representación de los errores absolutos en el ángulo de desfase medido respecto de las resistencias y capacidades empleadas en la construcción de la celda equivalente y para varias frecuencias.

### 4.3.- Medidas con celda real.

Para finalizar la puesta a punto del procedimiento de medida y análisis de datos, se llevaron a cabo varias experiencias con celda real, sin y con procesos de descarga farádica.

Así, se obtuvo la curva de capacidad diferencial de la interfase Hg/KCl 1M a 25 °C frente al Electrodo Saturado de Calomelanos con un electrodo auxiliar consistente en una varilla de Pt. La señal senoidal poseía una frecuencia de 1000 Hz y una amplitud de 100 mV p-p, correspondiente a 10 mV p-p en celda. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 4.2. Los datos de capacidad se han normalizado dividiendo por el área promedio del electrodo durante la medida (0.0193 cm<sup>2</sup>). La tabla 4.1 relaciona los datos bibliográficos obtenidos por Grahame<sup>[29]</sup>. Ya que los potenciales de ambas tablas en general no coinciden, se han representado gráficamente en la figura 4.10 de forma que se aprecia la buena concordancia entre los dos conjuntos de medidas.

**Tabla 4.1:** Datos de impedancia publicados por Grahame

Pot (mV)	C ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	Pot (mV)	C ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
-98	59.42	-135	49.16
-179	42.94	-227	39.84
-278	39.84	-328	40.48
-377	42.27	-423	43.48
-470	42.77	-518	39.77
-571	34.62	-635	28.57
-713	23.04	-808	19.27
-919	17.25	-1038	16.50
-1159	16.52	-1279	16.99
-1394	17.78	-1504	18.82
-1556	19.42	----	-----

Tabla 4.2: Datos de impedancia obtenidos experimentalmente

Pot (mV)	C ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	R ( $\Omega$ )	Pot (mV)	C ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	R ( $\Omega$ )
-150	47.07	77.1	-175	43.55	77.3
-200	41.12	76.8	-225	39.46	76.8
-250	39.05	77.7	-275	39.05	76.7
-300	39.20	77.4	-325	39.98	75.3
-350	41.01	76.0	-375	42.05	76.2
-400	42.93	76.4	-425	43.55	76.6
-450	43.44	76.5	-475	42.72	77.0
-500	41.38	76.5	-525	39.36	77.0
-550	36.88	76.2	-575	34.24	77.7
-600	31.81	76.1	-625	29.17	77.9
-650	27.25	76.9	-675	25.30	75.8
-700	23.59	78.2	-725	25.29	77.2
-750	21.25	75.9	-775	20.12	77.7
-800	19.34	76.5	-825	18.67	76.2
-850	18.15	77.5	-875	17.63	80.0
-900	17.43	79.1	-950	16.96	73.0
-1000	16.65	77.1	-1050	16.50	81.0
-1100	16.34	76.9	-1150	16.55	77.0
-1200	16.75	74.0	-1250	16.91	76.4
-1300	17.32	78.6	-1350	17.63	77.1
-1400	18.00	77.8	-1450	18.41	77.2
-1500	18.93	77.4	----	-----	----

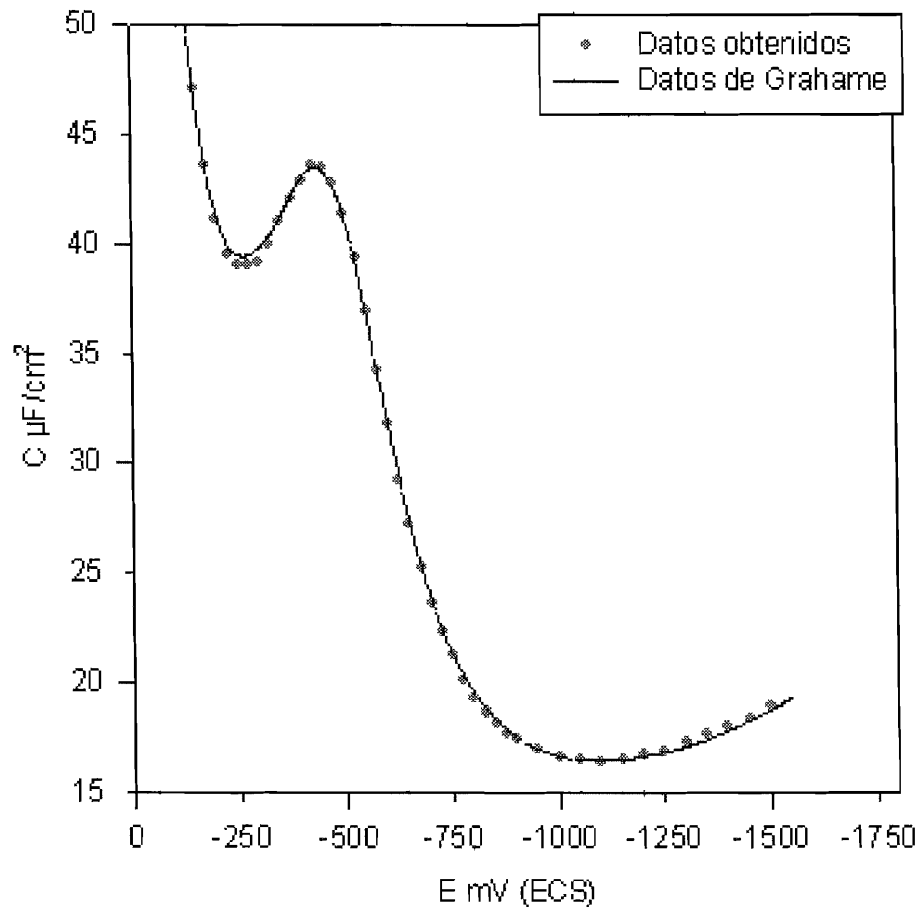


Figura 4.10: Curva de capacidad de la interfase Hg/KCl 1M a 25°C.  $f=1000\text{Hz}$ . Amplitud de la señal  $10\text{mV}_{\text{p-p}}$

Posteriormente se realizaron medidas sobre una disolución acuosa de Cd(II) (0.6mM / KCl 1M) en el intervalo de potenciales de -500 a -800mV (ECS). La señal aplicada es de una frecuencia de 166.6Hz y una amplitud de 15mV<sub>p-p</sub> en celda. La figura 4.11 recoge las representaciones de los datos después de sufrir diferentes tratamientos. El polarograma de DC se obtiene a partir de la componente de continua de la señal de respuesta (la intensidad de cada potencial se corresponde con el valor promedio de la traza para ese potencial). El de primer armónico (AC-1) lo proporciona la integral de correlación correspondiente a la componente real. El de segundo armónico (AC-2) se obtiene de la misma integral pero, en este caso, tomando como referencia la señal de perturbación remuestreada numéricamente a frecuencia doble.

```

COMM POLAROGRAMAS
DC = MEAN ( CUT (CORR,0,N/FREC))
AC1 = MEAN ( 1/N * MINT (CORR*VOLT, N/FREC))
VOLT2 = RSAMP ( XDEL ( VOLT, XDEL? (VOLT) /2) ,VOLT)
AC2 = MEAN ( 1/N * MINT (CORR*VOLT2, N/FREC))

```

En la figura 4.12 se representan los polarogramas AC de primer armónico que se obtienen programando los desfases indicados en la señal con que se correlaciona la señal de respuesta respecto de la de perturbación. Los resultados son equivalentes a los obtenidos mediante la técnica de AC sensible a la fase<sup>[30]</sup>. Estos resultados se han derivado de los mismos datos con los que se ha construido la figura 4.11, en este caso se ha modificado la línea:

```
DIF = RSAMP (XOFF (VOLT, .25 / FREC), VOLT)
```

que queda como

```
DIF = RSAMP (XOFF (VOLT, ((GR / PI2) / FREC), VOLT)
```

donde GR es el desfase programado expresado en radianes.



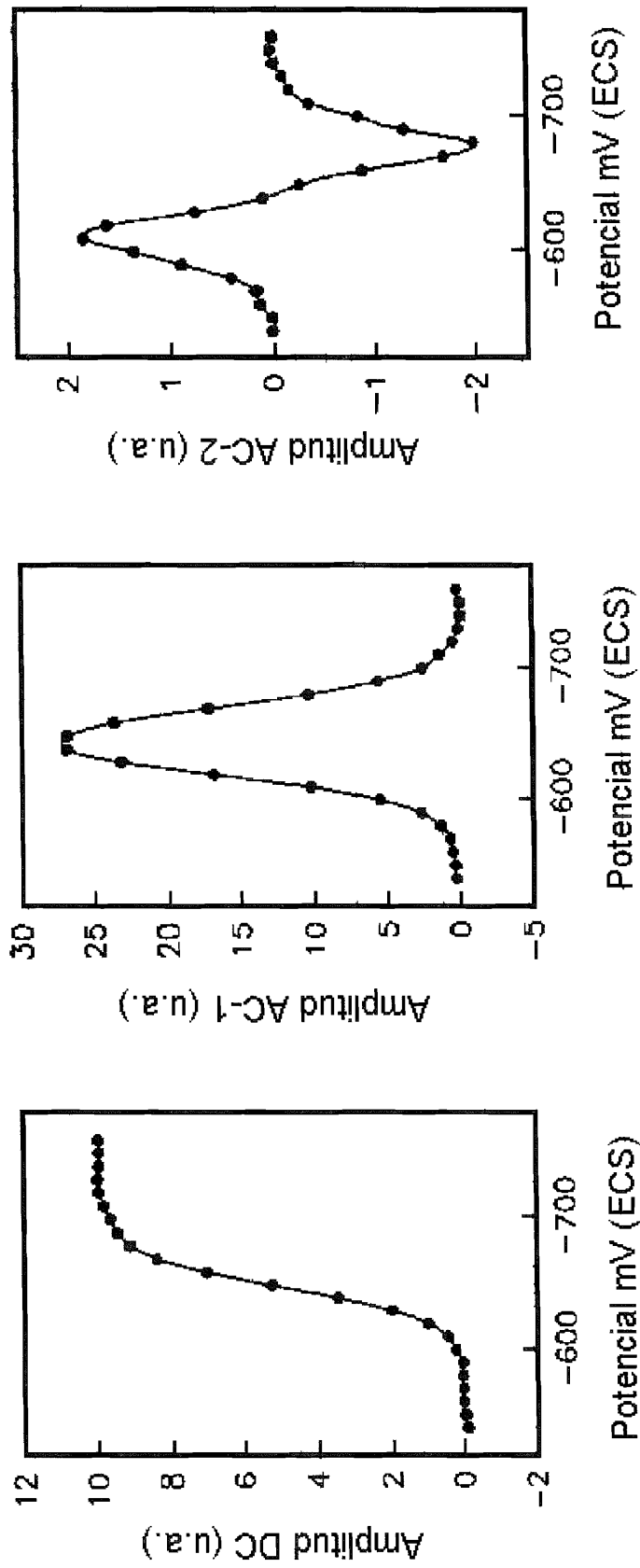


Figura 4.11: Representación de los datos obtenidos con una sola medida. Se muestran los polarogramas de diferentes armónicos de la frecuencia aplicada.

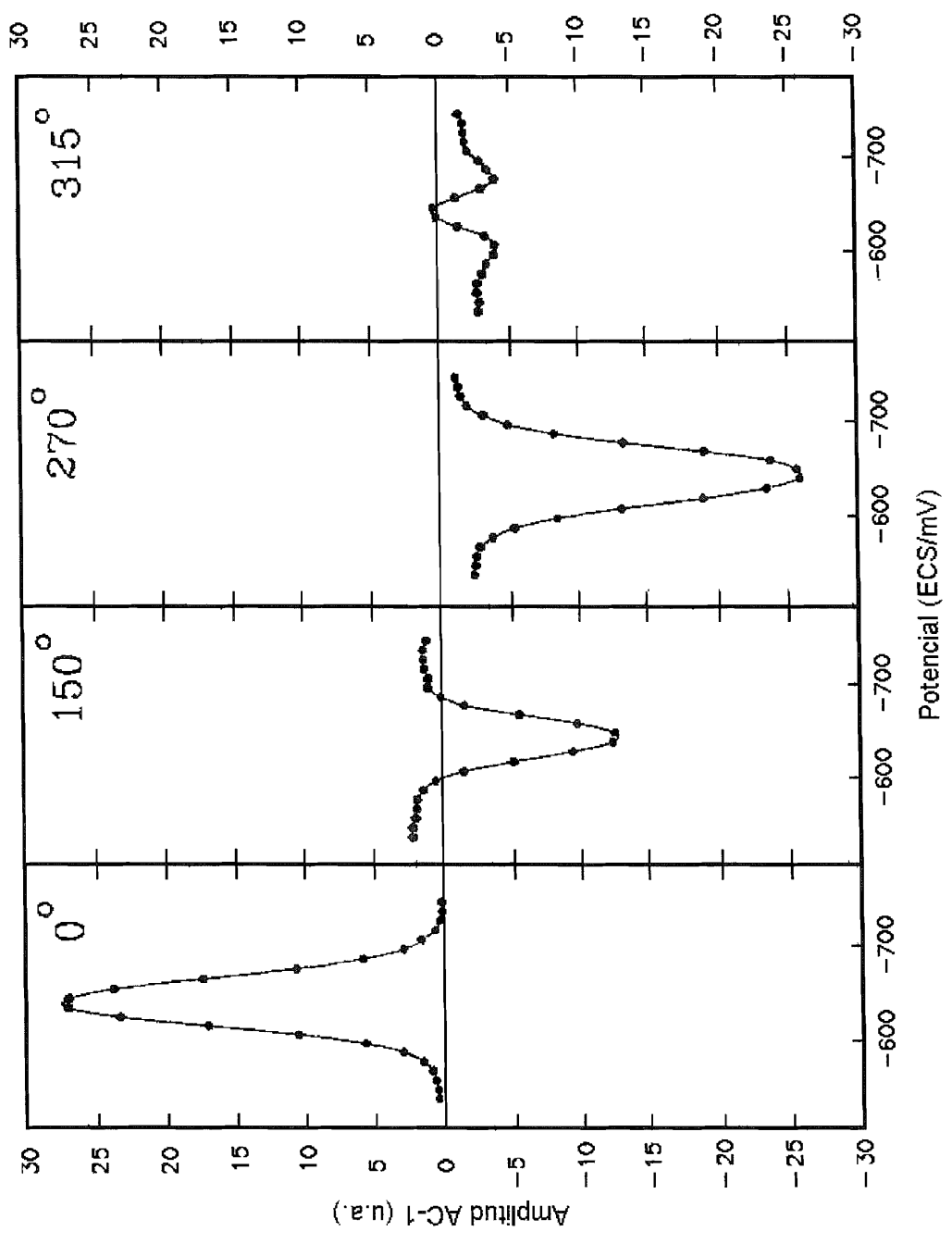


Figura 4.12: Estudio de la amplitud de la señal de primer armónico con el ángulo de desfase de la señal de referencia.

**Referencias bibliográficas del capítulo 4.**

- [1] **J. E. B. Randles y K. W. Somerton**, *Trans. Farad. Soc.* 48(1952)937, 48(1952)951.
- [2] **J. R. McDonald**, *J. Chem. Phys.* 23(1955)275.
- [3] **J. H. Sluyters**, *Rec. Trav. Chim.* 79(1960)1092, 82(1963)100.
- [4] **J. H. Sluyters y J. J. C. Oomen**, *Rec. Trav. Chim.* 79(1960)1101.
- [5] **J. R. McDonald (Ed.)**, "Impedance Spectroscopy". John Wiley & Sons, New York, NY (1987).
- [6] **R. D. Armstrong, M. F. Bell y A. A. Metcalfe**, *Chemical Society Specialist Periodical Reports*, 6(1978)98.
- [7] **M. Sluyters-Rehbach y J. H. Sluyters**, en "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol. 9, Plenum Press, New York, NY (1984).
- [8] **G. Gusmano, A. Bianco, G. Montesperelli y E. Traversa**, *Electrochim. Acta* 41(1996)1359.
- [9] **D. M. Redd, H. U. Anderson y W. Huebner**, *J. Electroanal. Chem.* 146(1996)1558.
- [10] **T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson y S. Gottesfeld**, *J. Electrochem. Soc.* 143(1996)587.
- [11] **Y. N. Kalia y R. H. Guy**, *Pharm. Res.*, 12(1995)1605.
- [12] **C. M. Abreu, M. Izquierdo, M. Keddam, X. R. Novoa y H. Takenouti**, *Electrochim. Acta* 41(1996)2405.
- [13] **K. Huang, M. Feng y J. B. Goodenough**, *J. Am. Ceram. Soc.* 79(1996)1100.
- [14] **M. Bojinov, I. Kanazirski y A. Girginov**, *Electrochim. Acta* 41(1996)2695.

- [15] **V. P. Parkhutik, E. S. Matveeva y R. D. Calleja**, *Electrochim. Acta* 41(1996)1313.
- [16] **C. Deslouis, T. El Moustafid, M. M. Musiani y B. Tribollet**, *Electrochim. Acta* 41(1996)1343.
- [17] **A. Lasia**, *J. Electroanal. Chem.* 397(1996)27
- [18] **N. Hirose y A. R. West**, *J. Am. Ceram. Soc.* 79(1996)1633.
- [19] **J. H. W. de Wit y H. J. W. Lenderink**, *Electrochim. Acta* 41(1996)1111.
- [20] **C. Gabrielli y M. Keddam**, *Electrochim. Acta* 41(1996)957.
- [21] **R. Andreu, M. Sluyters-Rehbach y J. H. Sluyters**, *J. Electroanal. Chem.* 171(1984)139.
- [22] **J. J. Calvente, R. Andreu, E. Roldán y M. Dominguez**, *J. Electroanal. Chem.* 366(1994)105.
- [23] **J. J. Calvente, R. Andreu, E. Roldán y M. Dominguez**, *J. Electroanal. Chem.* 390(1995)115.
- [24] **P. L. Bonora, F. Deflorian y L. Fedrizzi**, *Electrochim. Acta* 41(1996)1073.
- [25] **C. Gabrielli y M. Keddam**, *Electrochim. Acta* 19(1974)355.
- [26] **R. D. Armstrong, M. F. Bell y A. A. Metcalfe**, *J. Electroanal. Chem.* 84(1977)61.
- [27] **C. Gabrielli**, Monograph Reference 004/83, Solartron Instrumentation Group, Farnborough, England (1981).
- [28] <http://www.solartron.com/>. Solartron Inc. Web Site
- [29] **J. Lyklema y R. Parsons**, Compilation of data on the Electrical Double Layer on Mercury Electrodes, National Bureau of Standards, U. S. Department of Commerce, Washington D. C. (1983).

- [30] **A. M. Bond**, Anal. Chem. 44(1972)315.



## **5.- Espectroelectroquímica.**





## **5.- Espectroelectroquímica.**

Una de las vías de investigación con más desarrollo en electroquímica se basa en el estudio de la interfase electrodo/disolución. Es de suma importancia conocer en profundidad cuales son las características, tanto físicas como químicas de la interfase para comprender su influencia en las reacciones de transferencia de carga, sobre todo cuando transcurren a través de alguna especie, reactivo, producto o intermediato adsorbido sobre la superficie del electrodo.

Antes de la década de los ochenta, la mayoría de los estudios relacionados con la estructura de la interfase o con las especies adsorbidas se llevaron a cabo utilizando medidas electroquímicas en las que se vinculaba la respuesta en corriente del sistema con el programa de potenciales aplicado a la interfase, o con el tiempo transcurrido desde la perturbación. A partir de los datos obtenidos era posible hacer hipótesis sobre la estructura de la interfase o la naturaleza de los intermediatos. Sin embargo, los datos obtenidos no son

determinantes para que las hipótesis emitidas tengan una sólida base experimental y es frecuente que se cometan errores en la determinación de mecanismos de reacción.

Se hace necesario por lo tanto, el desarrollo de métodos experimentales que permitan el estudio de la interfase a nivel molecular. Durante las dos últimas décadas se han perfeccionado técnicas para las interfaces sólido/vacío y sólido/gas a baja presión (difracción electrónica de baja energía LEED, espectroscopía electrónica Auger AES, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X XPS, etc.) que necesitan condiciones de alto o ultraalto vacío por lo que no son directamente aplicables para el caso que nos ocupa. De entre las técnicas existentes que se podrían utilizar: espectroscopía de spin electrónico ESR, espectroscopía Mössbauer o espectroscopías ópticas, las últimas parecen las más adecuadas.

Las espectroscopías ópticas son capaces de seguir cambios de recubrimientos desde un pequeño porcentaje hasta una monocapa. Pueden ser muy selectivas bajo ciertas circunstancias. Sus tiempos de respuesta pueden ser menores de un milisegundo por lo que pueden ser adecuados para estudios cinéticos. Se prefieren los métodos basados en la reflexión especular externa (el haz luminoso se refleja sobre la superficie del propio electrodo atravesando para ello la disolución) por su mayor simplicidad instrumental. De entre las distintas espectroscopías la de UV-visible es la más desarrollada y es capaz de detectar cambios de reflectividad del orden de  $10^{-6}$  debido a la presencia de películas superficiales o especies adsorbidas. Sin embargo es necesario que éstos absorban luz para que la técnica sea útil. Por el contrario la espectroscopía IR permite seguir sin dificultad la adsorción de especies ya que éstas mantienen sus características ópticas en el infrarrojo, las cuales provienen de las frecuencias asociadas con los modos vibracionales de los grupos funcionales que contienen.

El desarrollo de la espectroscopía de reflectancia externa de IR para el estudio de la interfase electrodo/electrolito es relativamente reciente, ya que desde un principio se creyó que la presencia de un disolvente, en particular el agua con

unas fuertes bandas de absorción en el IR, haría imposible su uso. Posteriormente, gracias al uso de técnicas de modulación que permiten registrar señales de baja intensidad superpuestas a otras de muy alta intensidad, la detección de especies adsorbidas es posible sin interferencias del disolvente. En la actualidad la investigación en este campo se basa en el estudio de sistemas, tanto acuosos<sup>[1-3]</sup> como no acuosos<sup>[4, 5]</sup>, y en la mejora de la metodología<sup>[6-8]</sup> y la instrumentación tanto física<sup>[9-12]</sup> como lógica, basada en el desarrollo y utilización de aparatos con transformada de Fourier, técnicas de modulación, sistemas de control de programas de potencial, automatización del proceso de medida, etc.

En este sentido se han desarrollado diferentes técnicas en función del tipo de instrumental utilizado y del posterior tratamiento de datos aplicado a la señal de respuesta del sistema:

**EMIRS**<sup>[13, 14]</sup> (espectroscopía de reflectancia en el IR electroquímicamente modulada). Utiliza un espectrómetro de tipo dispersivo con una red de difracción, y una celda de reflectancia externa. La técnica consiste en determinar la interacción de la radiación incidente con una capa adsorbida sobre la superficie metálica de un electrodo plano y pulido cuyo potencial se modula a una frecuencia dada  $\omega_0$  generalmente próxima a 10 Hz. Los límites de los pulsos de potencial ( $E_1$  y  $E_2$ ) se escogen para inducir una perturbación bien en el grado de recubrimiento de la especie adsorbida, bien en la constante de fuerza de los enlaces intramoleculares de las especies, o del enlace que une la especie a la superficie del electrodo. La señal resultante (generalmente una mezcla de varias frecuencias  $\omega_i$ ) se demodula en un detector sensible a la fase, comparándose con la señal de referencia, con lo que se aísla del ruido y las componentes no deseadas. La señal de reflectancia es del tipo:

$$\frac{R_2}{R_1} - 1 \quad (5.1)$$

y su intensidad es del orden de  $10^{-3}$  a  $10^{-6}$  por lo que además es necesario aplicar promediado de señales para aumentar la relación señal/ruido.

**IRRAS**<sup>[15, 16]</sup> (espectroscopía de reflexión - absorción en el IR). Es una técnica similar al EMIRS con la diferencia de que el espectrómetro está dotado de un prisma en lugar de la red de difracción, y lo que se modula no es el potencial sino el estado de polarización del haz reflejado. Se basa en el hecho de que las moléculas adsorbidas, al estar ordenadas de cierta manera, sólo son capaces de absorber radiación p-polarizada, mientras que las moléculas en el seno de la disolución absorben tanto la p como la s-polarizada con lo que es posible distinguir ambos tipos de moléculas. El equipo debe estar dotado de un sistema de modulación del haz incidente y del correspondiente demodulador del haz reflejado. Una mejora posterior (la IRRAS fotomodulada o PM-IRRAS<sup>[17, 18]</sup>) aplica al haz reflejado un modulador fotoelástico y un polarizador p. La radiación es así alternativamente modulada entre los estados s y p. Es necesaria una doble detección síncrona para demodular ambas componentes y obtener sus respectivas intensidades.

**LPSIRS**<sup>[19]</sup> (espectroscopía de reflectancia en el IR con rampa de potencial lineal). Instrumentalmente es similar a EMIRS. Únicamente se diferencia de ésta en que se aplica al electrodo una rampa de potencial cuyos límites se determinan por LSVC. Los cambios en la absorción de radiación se detectan utilizando técnicas de acumulación de espectros y promediado, obteniéndose así los reflectogramas ( $\Delta R/R$  vs  $E$ ) para cada longitud de onda. Realizando experimentos a diferentes longitudes de onda y haciendo las transformaciones oportunas es posible reconstruir los espectros de reflexión en la forma usual ( $\Delta R/R$  vs  $\nu$ ) para cada potencial.

**SNIFTIRS**<sup>[20, 21]</sup> (Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Se basa en un espectrómetro de IR dotado de FFT (Fast Fourier Transform) cuyo núcleo principal es un interferómetro de Michelson. Este consiste en un divisor de haz y dos espejos, uno fijo y otro móvil, sobre los que se

aplica la radiación emitida por una fuente de banda ancha. A diferencia de los espectrómetros dispersivos en los que la radiación va barriendo longitudes de onda a medida que se realiza el espectro, en este tipo de aparatos el haz que incide sobre el electrodo no es monocromático y su intensidad es mucho mayor al llegar al detector, por lo que la relación señal/ruido es más elevada. El espectro se obtiene aplicando la transformada de Fourier al interferograma de respuesta del detector, por lo que se hace necesario en todos los casos el concurso de un potente procesador. La parte electroquímica de la técnica consiste en realizar interferogramas a un potencial de referencia  $E_{ref}$  y a distintos potenciales  $E_i$ , registrándose los espectros de diferencia normalizada entre cada  $E_i$  y  $E_{ref}$ :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{E_i - E_{ref}}{E_{ref}} \quad (5.2)$$

El número de interferogramas a registrar en cada potencial depende de la relación señal/ruido deseada.

De todas las técnicas enumeradas, la última citada es la más avanzada en cuanto a instrumentación. También es la más potente en cuanto a calidad de las señales obtenidas y a velocidad de registro de experiencias, sobre todo debido a la forma en que se obtienen los espectros IR. Es en esta técnica en la que nos basaremos en lo sucesivo para desarrollar el sistema automatizado de espectroelectroquímica.

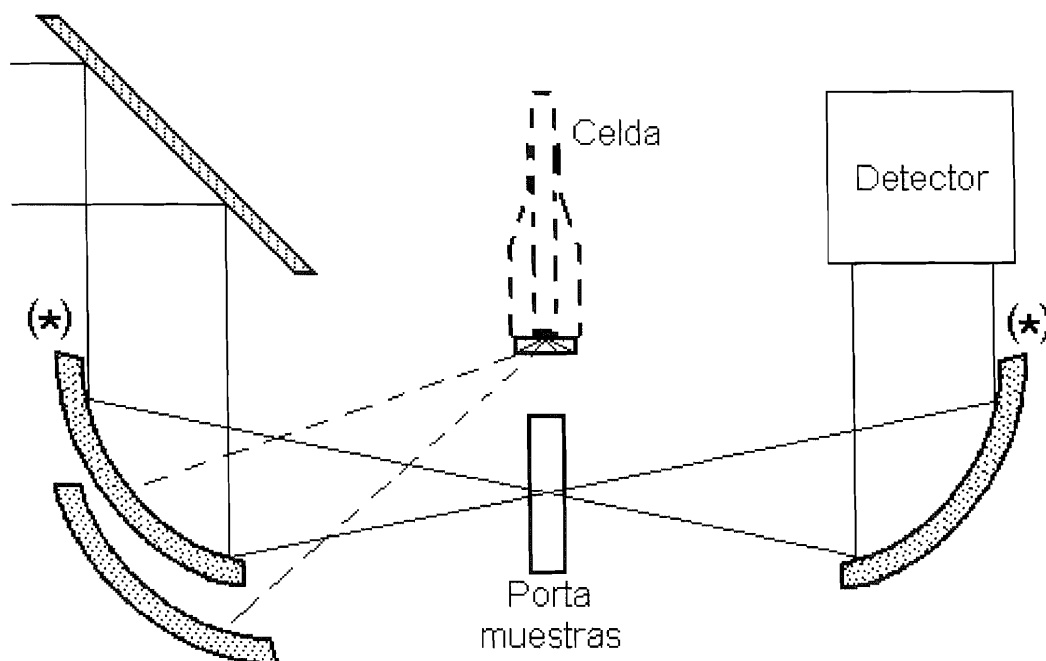
### **5.1.- Diseño de la celda electroquímica.**

Debido a lo reciente de la utilización de este tipo de técnicas, no es frecuente encontrar en el mercado instrumentos comerciales que estén preparados para ellas, por lo que es necesario realizar algún tipo de adaptación previa.

Por lo general los aparatos de espectroscopía IR se diseñan para experiencias de transmisión. Es necesaria, por tanto, la utilización de una cámara

de muestras accesoria con volumen suficiente para contener la bancada óptica que permite enfocar el haz sobre la superficie del electrodo indicador o de trabajo. En los casos en los que este accesorio está disponible en el mercado, normalmente se ha adaptado para experiencias de reflectancia especular horizontal. En este tipo de medidas el haz IR se mueve siempre en un plano horizontal, con la dificultad que esto conlleva en el diseño de la celda (ver un ejemplo en la figura 5.4), ya que la celda de reflectancia horizontal debe ser cuidadosamente diseñada para evitar que se produzcan fugas de disolución en las juntas entre las distintas piezas. Además debe introducirse por completo en la cámara de muestras, lo que implica que, para cualquier manipulación de la celda o los electrodos la cámara de muestras debe abrirse y por tanto se hace necesario purgar de nuevo su atmósfera con aire seco antes de una nueva medida.

Todas estas complicaciones a tener en cuenta, tanto en el diseño de la celda como en su posterior manejo, nos han llevado a diseñar una nueva celda de disposición vertical. De esta forma la mayor parte del cuerpo de la celda está



**Figura 5.1:** Disposición de la bancada óptica original que presenta la cámara de muestras externa del espectrómetro Research Series 1 de Unicam. Se observa la previsión para medidas de reflectancia especular en disposición horizontal.

accesible para el investigador sin necesidad de abrir la cámara de muestras del espectrómetro, y sólo entra en ella la ventana transparente a la radiación IR tras la que se sitúa en electrodo indicador en disposición vertical.

Para situar la celda de esta manera, es necesario construir un soporte que permita ajustar la posición del electrodo para obtener un buen enfoque del haz IR, así como modificar la bancada óptica para que la radiación llegue a la celda desde abajo.

El camino original de la radiación IR y la disposición de los espejos en

la cámara de muestras auxiliar del espectrómetro RS-1 que se ha utilizado, se muestra en la figura 5.1. En ella se puede observar también la disposición prevista por los fabricantes para la celda electroquímica de reflectancia especular. Sobre esta base, la única modificación que se ha realizado en esta estructura es la introducción de dos cuñas de  $30^\circ$ , fabricadas con aluminio anodizado en negro, sobre las que se han instalado los espejos parabólicos marcados (\*). Con esto se consigue que el haz se desplace y se eleve alcanzando el fondo de la celda con un ángulo de  $60^\circ$  sobre la vertical, adecuado para las ventanas de  $F_2Ca$ . La nueva ubicación de la celda es

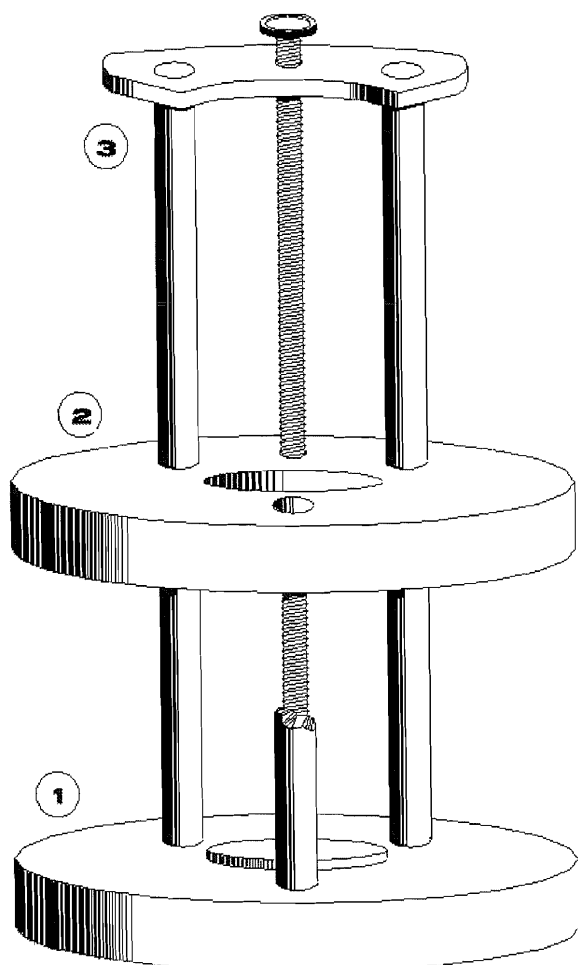


Figura 5.2: Visión de conjunto del soporte de la celda electroquímica. La numeración de las piezas hace referencia a los planos acotados.

centrada sobre la línea que une los espejos antes citados.

El soporte de la celda electroquímica (figura 5.2) consiste en un pie (1) fijado sobre la plataforma de la cámara de muestras desde el que parten en vertical tres ejes rectificados. Guiada por estos ejes, puede moverse arriba y abajo una pieza (2) que constituye la base y fijación de la celda propiamente dicha. Esta base tiene un orificio central que sirve de alojamiento de la celda y que permite que el haz de radiación IR llegue hasta el electrodo.

Para que el movimiento vertical de la base sea fácilmente controlado, se ha dispuesto un tornillo de similar longitud que los ejes, con un mango en su final. Haciendo girar éste, la base sube o baja en virtud de la rosca que se ha fijado en ella y por la que pasa el tornillo. Para completar la posibilidad de movimientos que permiten enfocar el haz sobre el electrodo, se puede desplazar el soporte completo a un lado y a otro ya que el pie dispone de un orificio central por el cual pasa el tornillo de fijación. Este orificio tiene el mismo diámetro que la ventana en la base de la celda y para que el tornillo sujete el soporte adecuadamente, se hace pasar por una pieza cilíndrica a modo de arandela, cuyo diámetro es mayor que el del orificio en cuestión.

El cuerpo de la celda electroquímica se ha construido en vidrio pyrex para una mayor facilidad de limpieza. Como puede verse en la figura 5.3, dispone de un tapón inferior que posibilita desmontar la ventana transparente a la radiación IR. Dicho tapón está fabricado en teflon (PTFE), lo que permite un buen ajuste con la ventana y con la celda. Para evitar la posibilidad de pérdidas de disolución, se coloca entre ambas piezas una junta tórica de vitón u otro material inerte.

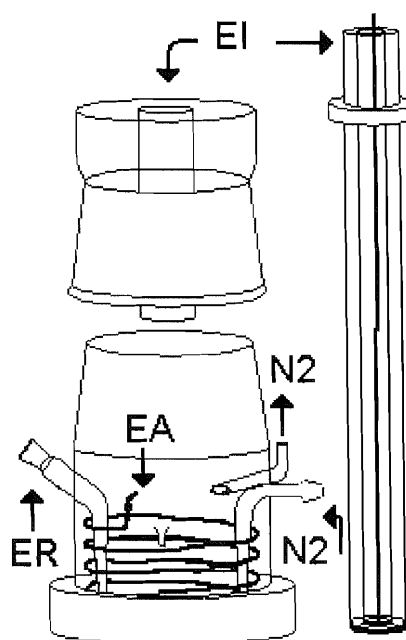


Figura 5.3: Celda electroquímica diseñada para experiencias de espectroelectroquímica por reflexión especular externa.



Atravesando los laterales de la celda se han introducido los conductos que permiten la entrada y salida del gas inerte utilizado para desplazar el oxígeno de la disolución, así como el contacto para el electrodo auxiliar (EA) (que consiste en un hilo de platino arrollado en el lado interno de la pared de la celda) y el capilar luggin en el que se coloca el electrodo de referencia (ER).

En la parte superior de la celda electroquímica se coloca, mediante un ajuste esmerilado, un tapón de vidrio al que se ha abierto un orificio central por el que se introduce el electrodo indicador (EI). Desde dicho orificio parte una tubuladura que sirve de guía al electrodo y lo mantiene centrado sobre la ventana transparente a la radiación IR. Puesto que la disolución no llega a cubrir esta parte de la celda, no es necesario que las uniones entre las diferentes piezas de esta zona sean especialmente estancas.

El electrodo indicador consiste en un disco de metal (Au, Pt, etc...), sobre cuya superficie perfectamente pulida se reflejará el haz de radiación IR. Para facilitar la manipulación de dicho electrodo, éste se adhiere a un vástago de vidrio mediante una especie de almohadilla flexible de un milímetro de espesor. Esta almohadilla, fabricada de un material plástico inerte, permite que la superficie del electrodo pueda colocarse en posición totalmente horizontal y en perfecto paralelismo con la ventana de  $\text{CaF}_2$ . El contacto eléctrico del electrodo se realiza mediante una conexión, soldada con epoxi conductor, interna al vástago de vidrio.

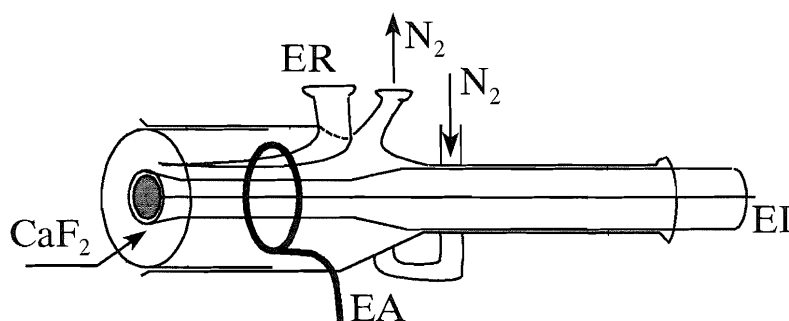


Figura 5.4: Celda para reflexión especular en disposición horizontal<sup>[22]</sup>.

Para que la anchura de la capa de disolución que atraviesa la radiación IR sea lo suficientemente estrecha, es necesario presionar hacia abajo todo el cuerpo del electrodo de trabajo. La forma más sencilla y práctica de conseguirlo es mediante una banda elástica sujeta al cuerpo de la celda. También se puede adherir una pieza en forma de disco al vástago de forma que sirva de tope. Así, mediante la interposición de separadores de diferentes tamaños, se puede controlar la altura del electrodo sobre el fondo de la celda. Esto es particularmente útil cuando se necesita realizar una experiencia electroquímica, fundamentalmente de voltametría cíclica, con el electrodo de trabajo formando un menisco sobre la superficie de la disolución.

## 5.2.- Programas de control de la experiencia.

### 5.2.1.- Control espectroscópico.

Conjuntamente con el espectrómetro Research Series - 1, se adquirió la serie de programas que el fabricante suministra con el equipo. Este paquete integrado está compuesto por un programa de gestión de las experiencias, ejecutable desde Windows, WinFIRST (figura 5.5) que mantiene el control del

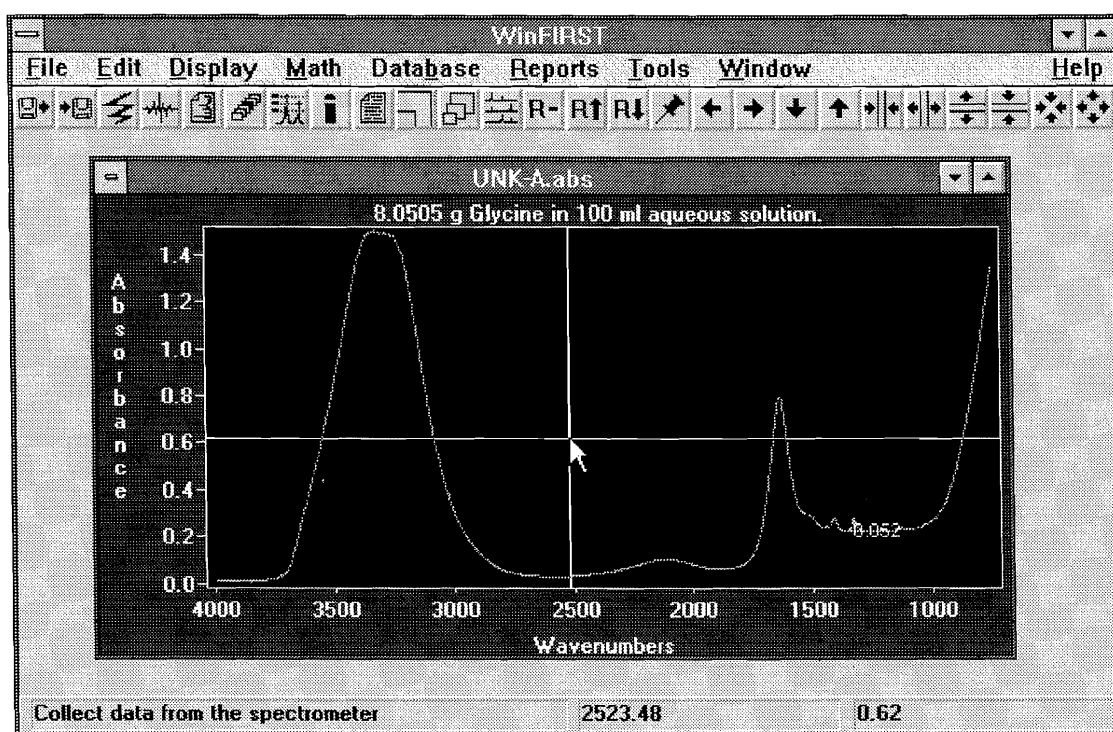


Figura 5.5: Pantalla de trabajo en el programa para gestión de experiencias espectroscópicas por transformada de Fourier WinFIRST.

espectrómetro mediante una conexión serie con protocolo RS232-C. Desde éste se puede configurar, de forma adecuada para cada necesidad, los parámetros experimentales, y una vez obtenido el interferograma, se pueden representar y analizar los datos gracias a las grandes posibilidades de que dispone, entre las que se incluye la comparación del espectro con una amplia librería de multitud de registros contrastados, operaciones matemáticas sobre los datos obtenidos,

diferentes modos de representación (absorbancia, transmitancia, porcentaje de emisividad, ...)

El conjunto de utilidades de control y tratamiento incluye un intérprete de *macros* (FIRSTM) que permite invocar órdenes desde la línea de comandos del sistema operativo (DOS). Órdenes que van desde la adquisición de un interferograma, hasta la presentación del espectro correspondiente en pantalla o su tratamiento matemático, así como la comparación de éste con la librería de espectros. Estas órdenes pueden representar una única acción u operación por parte del intérprete, o bien ser una serie de ellas que se ejecutan secuencialmente a modo de programa. La invocación de un programa *macro* permite además introducir parámetros desde la línea de comandos que lo ejecuta, de forma que se pueden programar secuencias de operaciones repetidas cíclicamente en una experiencia. El ejemplo que se muestra en la figura 5.6 toma los espectros realizados a un potencial de trabajo y al de referencia y obtiene con ellos el espectro de reflectancia normalizado para el potencial de trabajo asignándole, como parte del nombre, el número indicado en el parámetro indicado en segundo lugar (\$2):

```
dos c:
dos cd\first\tmp      ;direc trab
let e $3              ;lee .ext
let s sam
let r ref
let n $2              ;lee ciclo act.
let f $1              ;lee clave exp
let m c
load &s&e              ;carga sam
ratio &r&e              ;div sam/ref
scale 0.01            ;calc %
offset -1              ;resta 1
save &f&m&n&e          ;salva reflect.
exit
```

**Figura 5.6:** Fichero MATH.MAC. Ejemplo de programa para el intérprete de *macros* FIRSTM.

Gracias a esta posibilidad de control del espectrómetro desde la línea de comandos o desde otros programas es posible gobernar con toda facilidad la experiencia en su vertiente espectroscópica. Desgraciadamente, el sistema FTIR comercial no está diseñado específicamente para experiencias espectroelectroquímicas, de tal forma que no existe una sincronización automática de la adquisición de espectros con la aplicación de los potenciales, tanto el de referencia como los de trabajo.

Además, nuestra experiencia nos indica que, en ocasiones, en el transcurso de una experiencia de SNIFTIRS es necesario tener un control del estado de la superficie electródica, por lo que sería necesario realizar experiencias con técnicas exclusivamente electroquímicas sobre la misma celda montada en la bancada del espectrómetro. Por esta razón, uno de los objetivos de esta memoria es precisamente el desarrollo, tanto del hardware como del software de control y secuenciación de experiencias espectroelectroquímicas, que expresamos a continuación.

### 5.2.2.- Control Electroquímico.

Para el control electroquímico de los experimentos se ha realizado una modificación en el sistema de generación descrito en el capítulo tercero. Esta se basa en la utilización del puerto serie con protocolo RS232-C, del que está dotado su procesador de control, y gracias al cual el sistema es capaz de recibir órdenes y de enviar mensajes de estado o datos a otros módulos o sistemas externos. Esto ha implicado incluir una nueva sección de programa en la memoria del procesador de control. Para acceder al nuevo módulo de programa se ha incluido en el menú principal del programa de generación, en el que se indica el tipo de señal a generar, una opción denominada 'EEQ' que se suma a las opciones 'TRI', 'PUL' y 'SEN' ya existentes con anterioridad. Al seleccionarse esta opción se puede elegir entre diferentes procedimientos de control, siendo el más genérico el que permite control remoto del sistema de generación a través del puerto serie.

Las diferentes órdenes que puede admitir y ejecutar el sistema generador, así como una breve descripción se relacionan a continuación. Como se observará todas mantienen una estructura similar que consta de un carácter de inicio de mensaje que expresa el tipo de acción a realizar (P potencial, C celda, B barrido), unos datos, en cantidad variable, relacionados con esa acción y un carácter (\$) de final de mensaje y control de integridad del mismo:

'P dh dl \$' aplica el potencial correspondiente a  $dl+256*dh$  en la celda electroquímica. Este potencial se genera en el convertidor digital/analógico de 12 bits que normalmente sirve para aplicar el potencial de continua en celda.

'C dh dl \$' conecta/desconecta los electrodos del potencióstato, según sea el valor de **dl** distinto o igual a cero. Para ello el generador da un valor lógico TTL a una de sus salidas de sincronismo de propósito general, que se conecta en el potencióstato con el control externo de la celda.

'B ih il fh fl v n \$'

inicia la generación de un voltograma con rampa escalonada. Esta posibilidad facilita la limpieza electroquímica de la superficie del electrodo de trabajo, necesaria para electrodos sólidos como los que se utilizan en estas experiencias. Los parámetros que se incluyen en el mensaje de control son el potencial inicial del voltograma ( $il+256*ih$ ), el potencial final ( $fl+256*fh$ ), la velocidad de barrido (**v**) indicada como número de bloques de 50ms necesarios para obtener el tiempo entre escalones y el número de ciclos a realizar (**n**).

En todos los casos, el procesador de control devuelve el dato recibido, para que el ordenador principal compruebe la integridad del mensaje. Cuando el generador recibe el carácter inicial de un mensaje, espera recibir los parámetros que lleva implícitos así como el carácter de final de mensaje. Si dicho carácter final

no es el adecuado o no se encuentra en su lugar, el mensaje completo es desestimado y no se realiza ninguna acción. Con este procedimiento se asegura que, al menos, no se realizarán acciones descontroladas ni desconocidas que puedan dañar los sistemas o los electrodos.

En el último caso además, se ha incluido un convertidor analógico/digital de 8 bits que se dedica a la lectura de la salida de intensidad del potencióstato, esta intensidad es leída por el puerto paralelo de los VIA que había quedado sin uso definido y enviada al ordenador principal a través del puerto serie. De esta forma se puede registrar cada voltograma realizado y observar el proceso de limpieza del electrodo de trabajo o definir adecuadamente los potenciales más apropiados para la experiencia espectroelectroquímica.

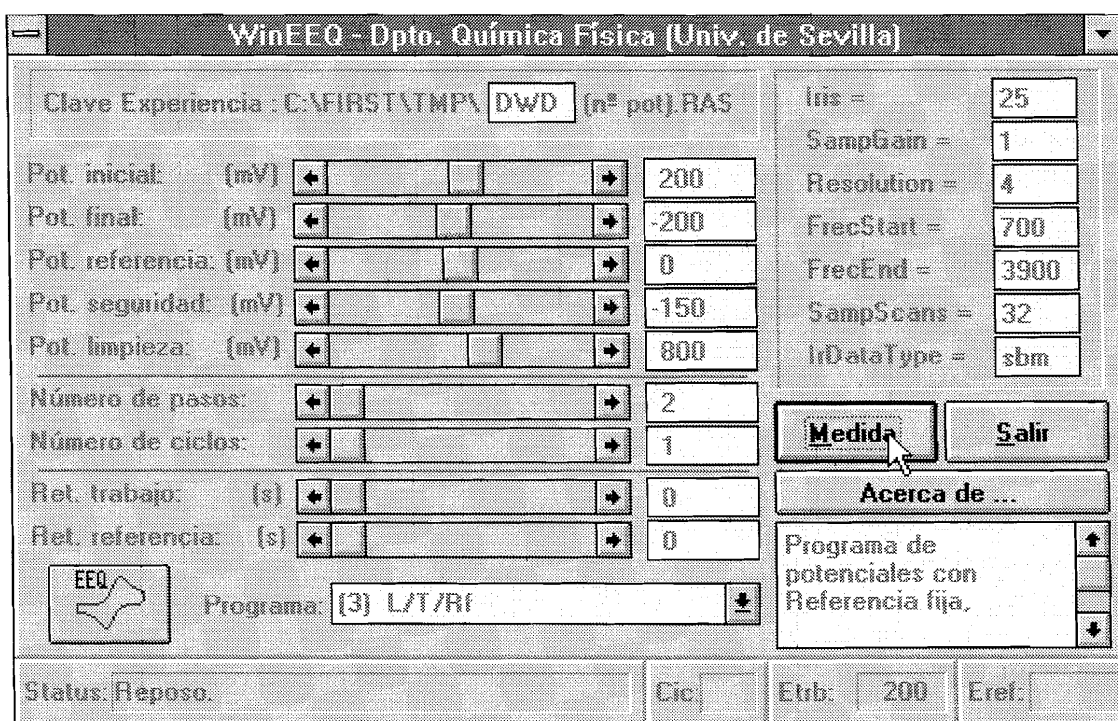


Figura 5.7: Ventana de trabajo del programa de control de experiencias WinEEQ.

### 5.2.3.- Sincronización.

La integración de las dos vertientes de los experimentos ( la espectroscópica y la electroquímica) se realiza mediante el programa WinEEQ realizado con el lenguaje de programación Visual Basic para entorno Windows. Este programa se encarga de sincronizar la ejecución de los interferogramas con la aplicación de los diferentes potenciales en la celda. Además permite el promediado de espectros hasta conseguir la relación señal/ruido deseada y opciones como la aplicación de un pulso de limpieza en el electrodo antes de cada ciclo de medida, la espera de un determinado tiempo de estabilización entre la aplicación de un potencial y la ejecución del interferograma, o la posibilidad de que el potencial de referencia permanezca inalterable o se modifique para cada potencial de trabajo.

Su ventana de trabajo (figura 5.7) está dividida en zonas definidas en las que se pueden introducir todos los parámetros espectroelectroquímicos necesarios para configurar las experiencias. Así, en la zona superior izquierda se indica la cadena de cinco caracteres con los que se identificarán los ficheros que almacenan la información de la experiencia programada. Los nombres de estos ficheros de construyen con dicha cadena y un número que indica el orden del potencial de trabajo al que se han obtenidos los datos.

En la zona superior derecha se configuran diferentes parámetros relacionados con el espectrómetro propiamente dicho: % de apertura de iris *Iris*, ganancia *SampGain*, resolución en  $\text{cm}^{-1}$  *Resolution*, margen de números de onda sobre el que se representará el espectro final *FrecStart*, *FrecEnd*, número de interferogramas promediados para obtener un espectro *SampScans* y unidades del eje de intensidad de la señal IR *IrDataType*.

En la parte izquierda de la ventana aparecen diferentes líneas en las que programar los potenciales relativos a la experiencia. Estos se pueden indicar por escritura directa en el cuadro indicador o gracias a la barra de desplazamiento que



se sitúa a su izquierda. De acuerdo con las especificaciones del generador de funciones, todos los potenciales pueden tener un valor en el rango  $\pm 4V$  con una resolución de 10mV. De igual manera se configuran los parámetros *Número de pasos* y *Número de ciclos*. El potencial de trabajo efectúa un barrido por escalones desde el potencial inicial hasta el potencial final, cuyo número viene dado por el valor programado en la variable *Número de pasos*. El valor mínimo programable es de dos y el máximo de cien. El valor indicado en *Número de ciclos* expresa la cantidad de bloques de interferogramas (SampScans) que se promediarán a cada potencial.

Para cada potencial, tanto de trabajo como de referencia, se pueden programar retardos entre la aplicación de los potenciales y la obtención de los interferogramas. El tiempo de retardo máximo es de 360 segundos.

En la zona inferior de la ventana se ha dispuesto una barra que informa en cada momento sobre la ejecución del programa. En ella aparece un cuadro de estado *Status* en el que se informa sobre la acción concreta que realiza el programa (aplicando potencial de referencia, calculando reflectancia, etc...) o sobre posibles errores (fallos de comunicación, etc...) y diferentes visores que proporcionan los valores de los potenciales de trabajo *E<sub>trb</sub>* y de referencia *E<sub>ref</sub>* vigentes en la fase de experiencia, así como el ciclo actual *Cic*.

Sobre esta barra de estado aparece una lista desplegable *Programa*: en la que se puede elegir el tipo de programa de potenciales que se aplicará de entre 10 posibles, esta lista tiene asociado un pequeño cuadro de texto en el que aparece una pequeña descripción del programa de potenciales que se ha elegido:

(0) <b>P</b>	Aplicación de un potencial en celda sin registrar interferograma.
(1) <b>T/Rf</b>	Programa de potenciales con referencia fija, registrando interferograma al potencial de trabajo en primer lugar.
(2) <b>T/Rv</b>	Programa de potenciales con referencia variable, registrando interferograma al potencial de trabajo en primer lugar.
(3) <b>L/T/Rf</b>	Programa de potenciales con referencia fija, registrando interferograma al potencial de trabajo en primer lugar, y con pulso de limpieza previo a cada ciclo de medida.
(4) <b>L/T/Rv</b>	Programa de potenciales con referencia variable, registrando interferograma al potencial de trabajo en primer lugar, y con pulso de limpieza previo a cada ciclo de medida.
(5) <b>Rf/T</b>	Programa de potenciales con referencia fija, registrando interferograma al potencial de referencia en primer lugar.
(6) <b>Rv/T</b>	Programa de potenciales con referencia variable, registrando interferograma al potencial de referencia en primer lugar.
(7) <b>L/Rf/T</b>	Programa de potenciales con referencia fija, registrando interferograma al potencial de referencia en primer lugar, y con pulso de limpieza previo a cada ciclo de medida.
(8) <b>L/Rv/T</b>	Programa de potenciales con referencia variable, registrando interferograma al potencial de referencia en primer lugar, y con pulso de limpieza previo a cada ciclo de medida.
(9) <b>Staircase</b>	Programa de barrido escalonado de potenciales con una única referencia inicial.

Además existe un botón sobre el que se ha dibujado un voltograma y en el que aparece la palabra EEQ. Este botón permite el acceso directo al programa VoltEEQ que se describirá con posterioridad.

En el lado derecho se dispone, junto con otros, el botón *Salir*. Este botón, en situación de reposo, permite abandonar el programa WinEEQ. Por otro lado, cuando el programa está en proceso de medida, su nombre aparece como *Cancelar* y la acción que lleva a cabo es la detención del proceso y la puesta del sistema en estado de reposo (celda desconectada, potencial de seguridad, interferómetro a su

menor frecuencia y sin realizar espectros).

Accionando sobre el botón *Medida* se comienza la ejecución del programa que controla la experiencia espectroelectroquímica.

El diagrama de flujo general del programa de control de experiencias se muestra en la figura 5.8. En él puede seguirse a grandes rasgos en qué orden se ejecutan los pasos a seguir en una experiencia de espectroelectroquímica. Para una mejor comprensión del significado de cada paso en el diagrama, se describe con más detalle las acciones que se producen en cada uno.

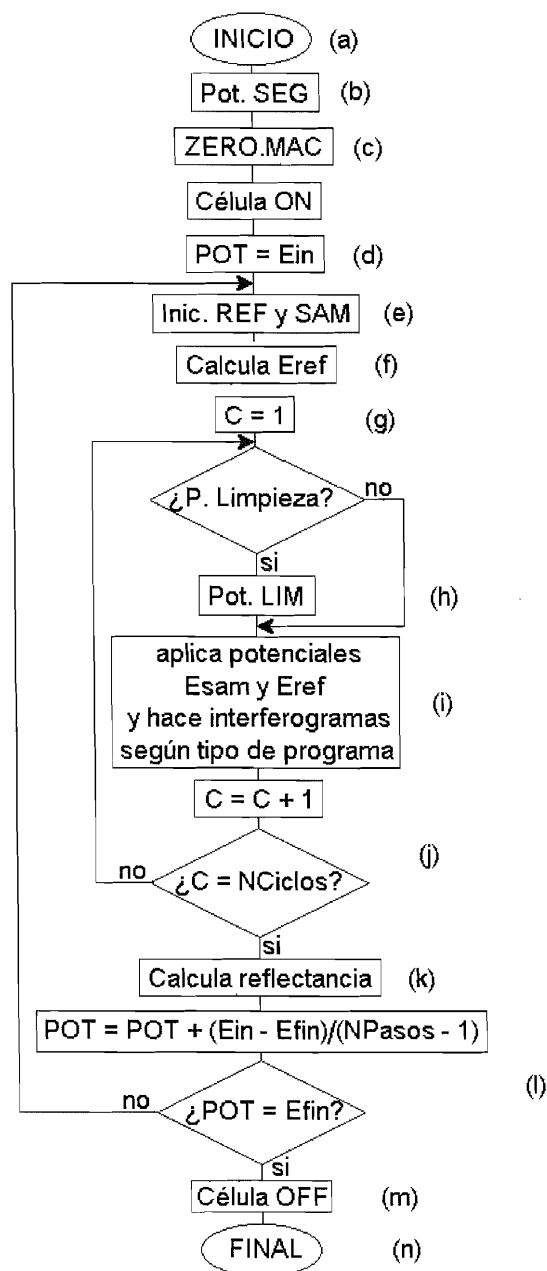


Figura 5.8: Diagrama de flujo de la rutina de medida del programa de control de experiencias WinEEQ.

(a) El programa recopila los parámetros espectroscópicos

fijados en la ventana de trabajo y los guarda en un fichero P.DAT que servirá al interprete de *macros* para configurar al espectrómetro. Además salva los parámetros electroquímicos y espectroscópicos en un fichero .DAT con el nombre asignado como clave de la experiencia, para posteriores referencias del investigador a las condiciones de trabajo.

- (b) Ordena al generador que aplique en la celda el potencial fijado como nivel de seguridad para evitar daños en el electrodo de trabajo.
- (c) Ejecuta el *macro* ZERO.MAC. Este *macro* realiza un interferograma con la celda desconectada y luego lo multiplica por cero. Esta acción, en apariencia inútil, tiene una doble finalidad: en primer lugar inicializa el espectrómetro con las condiciones de trabajo de la experiencia, en segundo lugar proporciona un nivel cero de referencia (ZERO.SBM) sobre el cual se van sumando los diferentes espectros para su promediado.

```
dos c:
dos cd\first\tmp
mattscan params=p.dat
action=isq
let a zero.
let b $1
dos copy &a&b control.&b
load &a&b
scale 0
save &a&b
exit
```

Figura 5.9: Fichero ZERO.MAC

- (d) En este punto se inicializa la variable 'POT' que servirá de contador a un bucle de tipo FOR..NEXT. Esta variable lleva la información del potencial de trabajo sobre el que se están realizando medidas, su valor inicial es el potencial fijado como potencial inicial ( $E_{in}$ ) y se incrementará o decrementará en cantidades iguales a  $(E_{in} - E_{fin}) / (n^{\circ} \text{ de pasos} - 1)$  hasta alcanzar el valor del potencial fijado como

final de la experiencia ( $E_{fin}$ ). En cada ciclo de este bucle se incrementa un contador, que se añade al nombre asignado como clave de la experiencia, y que sirve para diferenciar los ficheros que contienen los espectros de reflectancia obtenidos para cada 'POT'.

- (e) Antes de realizar ningún interferograma para el potencial actual 'POT', se inicializan dos ficheros SAM.SBM y REF.SBM en los que se irán sumando los

espectros, a medida que se obtienen, para los potenciales de trabajo y referencia actuales. Esta inicialización consiste en reproducir el archivo ZERO.SBM en ambos.

(f) Según el programa de barridos elegido en la ventana de trabajo, el potencial de referencia será el seleccionado en los casos 1, 3, 5, 7 y 9, o se calcula en otros casos en función del potencial de trabajo actual 'POT' de forma que ambos mantengan una diferencia constante durante toda la experiencia según la siguiente expresión:

$$E_{ref} = POT - \frac{(E_{in} - E_{fin})}{(NPasos - 1)} \quad (5.3)$$

```
dos c:
dos cd\first\tmp
mattscan params=p.dat file=tmp action=isq
let e $1
let a ref.
let b tmp.
let n &a&e
let t &b&e
load &t
scale $2
add &n
save &n
exit
```

Figura 5.10: Fichero REF.MAC

(g) Anidado en el bucle de potenciales se programa otro del mismo tipo en el que la variable que sirve de índice 'C' cambia su valor desde 1 hasta el número de ciclos programados en la ventana de trabajo. En cada ciclo, el espectrómetro realiza y promedia automáticamente el número de interferogramas que se especifiquen en la variable

'SampScans' cada vez que se le ordena realizar un espectro, de forma que para aumentar la relación señal/ruido sería necesario aumentar el valor de esta variable. Si este valor es elevado, la diferencia de tiempo que se produce entre las medias al potencial de referencia y de trabajo puede ser excesiva. Para evitar este efecto, se divide el número total de interferogramas en varios bloques en los que se alterna la medida en los potenciales de trabajo y referencia, promediándose

posteriormente los resultados de todos los bloques. Este procedimiento sólo es viable para sistemas reversibles.

(h) Si se han seleccionado los programas de barrido 3, 4, 7 y 8 se aplica al electrodo el potencial de limpieza indicado en la ventana de trabajo durante un tiempo fijo de 0.5 segundos.

```
dos c:
dos cd\first\tmp
mattscan params=p.dat file=tmp action=isq
let e $1
let a sam.
let b tmp.
let n &a&e
let t &b&e
load &t
scale $2
add &n
save &n
exit
```

Figura 5.11: Fichero SAM.MAC

Con la aplicación de este pulso se consigue que la superficie del electrodo esté en las mismas condiciones de recubrimiento u oxidación antes del registro de los interferogramas del ciclo actual.

(i) A continuación se registran los interferogramas a los potenciales referencia y trabajo según el orden especificado por el programa de potenciales seleccionado. Dichos interferogramas se graban inicialmente en un archivo temporal (TMP.SBM) y luego se suman a REF.SBM o SAM.SBM para el promediado final. Si se ha seleccionado el programa 9-Staircase sólo se medirá en el potencial de trabajo. Los interferogramas se obtienen al invocar los *macros* REF.MAC (figura 5.10) y SAM.MAC (figura 5.11) respectivamente.

(j) Al final del bucle de ciclos se incrementa el contador C y se comprueba su valor con el número de ciclos especificado en la ventana de trabajo.

(k) Una vez obtenido el promedio del número de espectros IR deseados se calcula la reflectancia mediante la ecuación (5.2). Este cálculo se lleva a cabo mediante un nuevo *macro*,

```
dos c:
dos cd\first\tmp
let e $3
let s sam
let r ref
let n $2
let f $1
let m c
load &s&e
ratio &r&e
scale 0.01
offset -1
save &f&m&n&e
exit
```

Figura 5.12: Fichero MATH.MAC

MATH.MAC, que se presenta en la figura 5.12. El espectro de reflectancia obtenido se guarda en un fichero .RAS cuyo nombre se compone de la clave asignada a la experiencia, seguida del número indicativo del potencial de trabajo utilizado.

(l) Antes de concluir el bucle de potenciales incrementa el valor de POT y el del contador del número de fichero, después comprueba la condición de último potencial.

(m) Si se ha llegado al último potencial de la experiencia, el programa de control aplica de nuevo el potencial de seguridad y desconecta la celda.

(n) Finalmente se sitúa al espectrómetro en su estado de reposo. Para ello se ordena un falso barrido en el que se han modificado las

```
dos c:  
dos cd\first\tmp  
mattscan params=p.dat fvel=2 rvel=2 action=iq  
exit
```

Figura 5.13: Fichero END.MAC

condiciones de medida para que la velocidad del espejo móvil del interferómetro sea lo más lenta posible. Esto se lleva a cabo mediante el *macro* END.MAC de la figura 5.13.

### **5.3.- Consideraciones prácticas.**

Antes de entrar en la descripción de las medidas experimentales realizadas con el diseño propuesto, se deben tener en cuenta otro tipo de consideraciones entre las que se encuentra el tratamiento que debe sufrir el electrodo para que su superficie se encuentre acondicionada al tipo de medidas a realizar, cómo se seleccionan los potenciales de referencia y de trabajo más adecuados a las especies bajo estudio, qué metodología se debe seguir, etc.

#### **5.3.1.- Limpieza del electrodo.**

El tratamiento al que se somete la superficie del electrodo de trabajo, previo a su utilización en una experiencia de espectroelectroquímica, comienza con un pulido mecánico con papel abrasivo hasta conseguir una superficie totalmente plana y homogénea. A continuación se utiliza alúmina en polvo o en pasta, cada vez con grano de menor diámetro, hasta conseguir uniformidad en el aspecto de la superficie al ser observada en una lupa de gran aumento. Cada vez que se cambia de un grosor al inmediato de menor calibre se ha de enjuagar intensivamente con agua ultrapura y utilizar un baño de ultrasonidos para eliminar todo resto de la alúmina más gruesa. Como paso final del pulido mecánico y después de utilizar una alúmina de al menos  $0.3\mu\text{m}$ , se puede dar un último pulido con pasta de diamante de un calibre similar o inferior.

En algunos casos y si el electrodo es de oro, se puede aplicar un proceso de templado de la superficie metálica al calentar en llama débil y enfriar súbitamente el electrodo repetidas veces. De esta forma los átomos superficiales se reordenan buscando los sitios donde la energía de cristalización es menor.



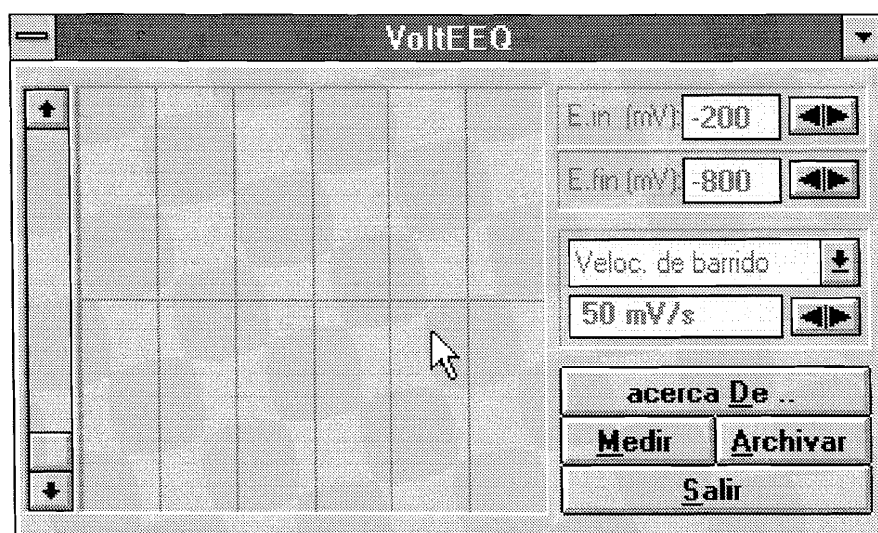


Figura 5.14: Ventana de trabajo del programa VoltEEQ.

Como paso final para la preparación del electrodo se procede a su limpieza electroquímica. Ésta consiste en someter al electrodo a repetidos ciclos de barrido de potencial en los que se cubren tanto la zona de hidrógeno como la de óxidos del electrodo. De esta forma se van eliminando paulatinamente las impurezas químicas que pudieran acompañar al electrodo. El proceso de limpieza concluye cuando se obtiene el voltagrama característico del electrodo.

Para facilitar esta última fase de preparación de la superficie electródica se ha creado el programa VoltEEQ en lenguaje Visual Basic. Este programa, cuya pantalla de trabajo se muestra en la figura 5.14, se encarga de aplicar los barridos de potencial en la misma celda en la que se realizarán las experiencias espectroelectroquímicas, controlando al sistema de generación a través de una conexión serie con protocolo RS232-C y recogiendo por la misma vía los datos de corriente suministrados por el potencióstato.

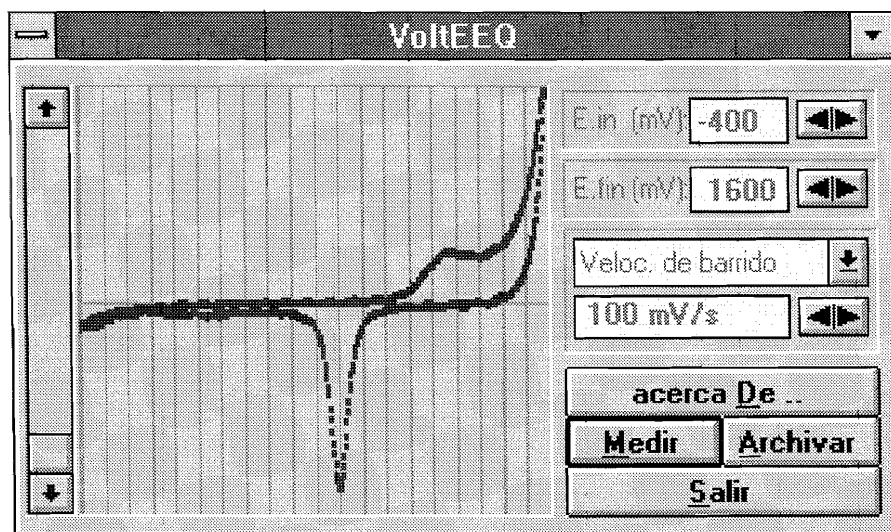
Cuando se pulsa el botón *Medir*, este programa recoge la información que configura la experiencia electroquímica (potenciales inicial y final de barrido, velocidad de barrido y número de ciclos) y suministra al sistema generador

información sobre los potenciales inicial y final de los barridos, sobre la velocidad de barrido que puede ser de 100, 50 y 20mV/s y sobre el número de ciclos a efectuar mediante el comando 'B ih il fh fl v n \$' tal y como se indicó en el apartado 5.2.2 de este mismo capítulo. El último dato se puede indicar como número de ciclos en sí, o como tiempo de ciclado, siendo entonces convertido este tiempo a su equivalencia en número de ciclos.

Además el programa muestra en tiempo real el aspecto del voltograma a medida que se obtiene, esto ayuda a verificar en todo momento el estado de la superficie del electrodo y seguir así el proceso de limpieza electroquímica.

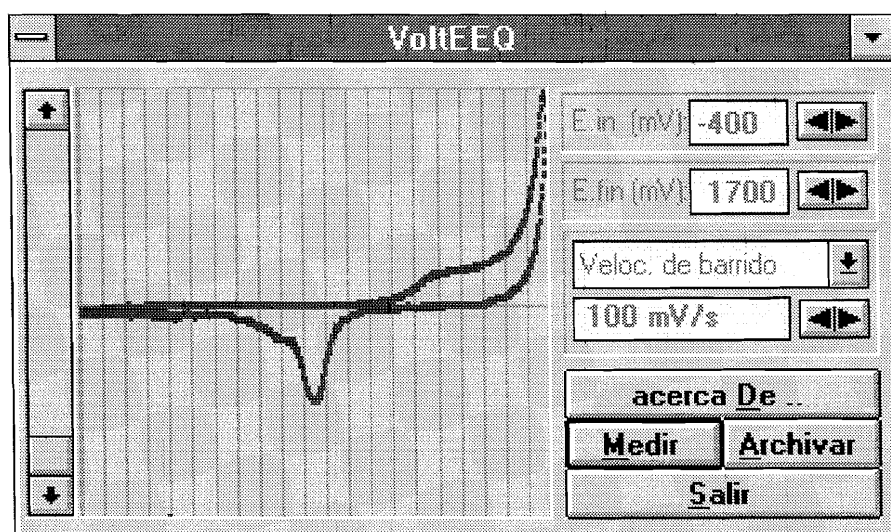
Mediante el botón *Archivar* se pueden guardar los datos del último voltograma, para posteriores referencias documentales.

En la figura 5.15 se observan los voltogramas de un electrodo de oro en medio  $K_2SO_4$  0.1M cuando el electrodo forma menisco con la disolución (a) y cuando se encuentra sobre la ventana de  $CaF_2$  formando una capa fina de disolución (b). Como puede observarse existen diferencias significativas entre ambos voltogramas. Así, la región de desprendimiento de  $H_2$  aparece a potenciales más negativos cuando el electrodo está apoyado en la ventana. La zona de formación de óxidos de oro comienza a potenciales más positivos. El pico de reducción de los óxidos formados es menos intenso y aparece con un hombro. Estas circunstancias son importantes a la hora de elegir los potenciales de trabajo y referencia, de tal forma que es conveniente realizar voltogramas con el electrodo sobre la ventana no solo por las circunstancias referidas sino también, como veremos en el estudio del par ferrocianuro/ferricianuro, porque los voltogramas de sustancias electroactivas también pueden ser diferentes según la disposición del electrodo de trabajo.



a)

Figura 5.15: Voltagrama de  $K_2SO_4$  0.1M sobre electrodo de oro (ECS) formando menisco con la disolución (a) y sobre la ventana de  $CaF_2$  (b). Sensibilidad del potenciostato,  $100\mu A$  a fondo de escala.



b)

### 5.3.2.- Materiales y métodos.

El electrodo de trabajo utilizado ha consistido en un disco de oro de 10mm de diámetro y 2mm de grosor de *Crystal & Metal Oxides* y de pureza 99.995%.

El electrodo de referencia ha sido un electrodo comercial de calomelanos saturado de NaCl y provisto de una camisa rellena de NaClO<sub>4</sub> 1M. El electrodo auxiliar ha consistido en un hilo de platino de *Goodfellow* de 99.99% de pureza y 1mm de diámetro.

Los espectros de infrarrojo de reflectancia especular se tomaron con un espectrómetro FTIR de *Unicam* modelo RS-1 conectado a un ordenador con procesador 486DX. Se ha utilizado un detector de telurio de mercurio y cadmio (MCT) de EG&G de banda estrecha enfriado con nitrógeno líquido. El compartimiento de muestra se purgó con aire seco y sin CO<sub>2</sub> (20 l/min) obtenido de un generador de gas de purga de *Peak Scientific*. Los reflectogramas se registraron con una resolución de 4cm<sup>-1</sup> y a una frecuencia del espejo móvil del interferómetro de 40KHz.

Los experimentos realizados han consistido en la obtención de espectros de infrarrojo por transformada de Fourier de onda cuadrada (SW-FTIR). El experimento consiste en medir la diferencia entre la reflectancia del electrodo a un potencial de referencia y a otro de trabajo, pero mejorando la relación señal-ruido mediante la acumulación alternada de espectros, ocho en nuestro caso, a los dos potenciales para disminuir el efecto de deriva. Cada uno de estos espectros es la suma de un número de terminado de interferogramas (normalmente 128), de manera que el número total de interferogramas registrados a cada potencial será 1024. La variación normalizada de reflectancia viene dada por la ecuación:

$$\% \frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{muestra} - R_{ref}}{R_{ref}} \times 100 \quad (5.4)$$

#### 5.4.- Aplicación al par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ .

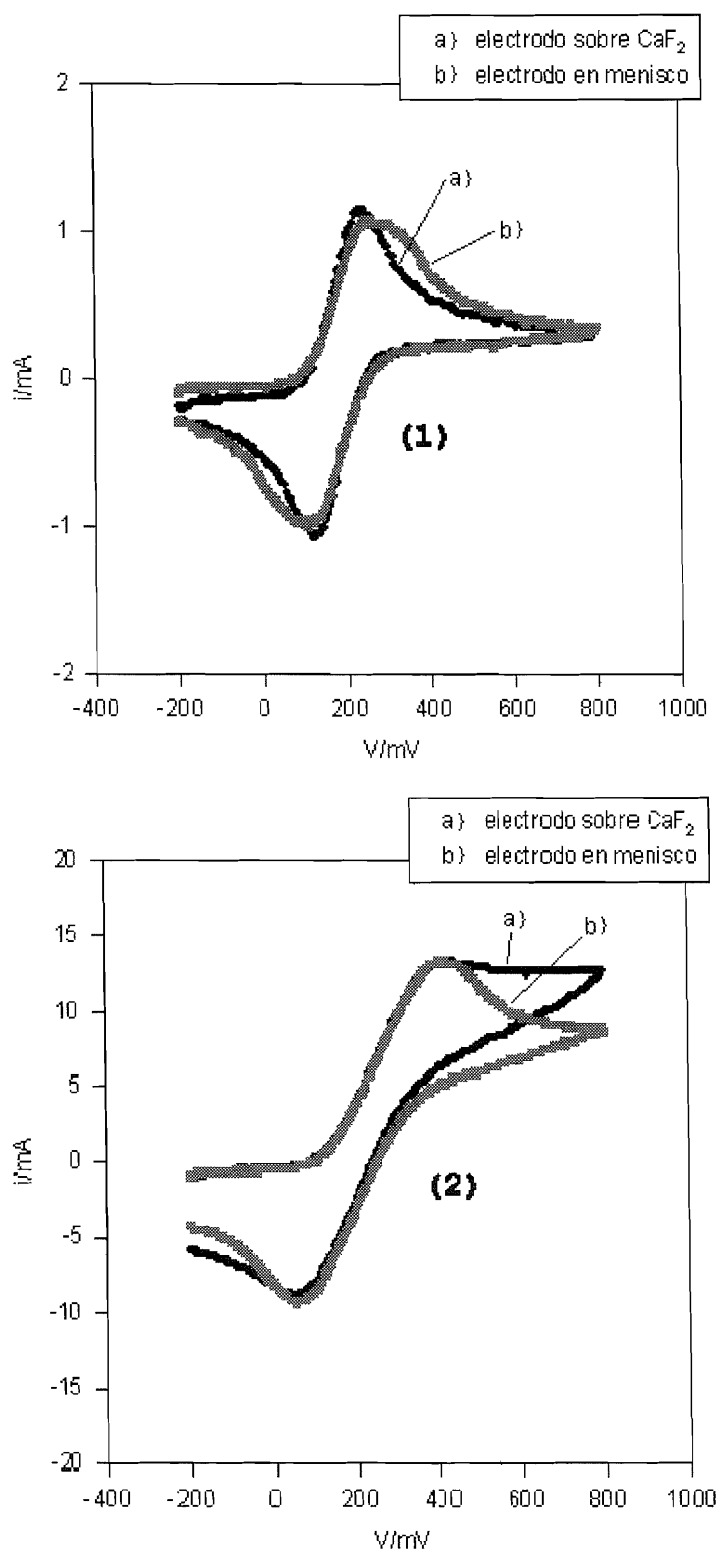
El comportamiento electroquímico del par redox ferrocianuro/ferricianuro ha sido objeto de un cierto número de trabajos en diferentes electrodos, sobre todo en relación con la influencia del catión del electrolito soporte en la cinética de transferencia de carga [23-29]. Algunos autores<sup>[28-31]</sup> han propuesto la existencia de dímeros complejos adsorbidos en el electrodo en el mecanismo de transferencia de carga, dímeros que contienen un catión puente. Kawiak<sup>[32]</sup> ha indicado la existencia de un aumento en la constante de velocidad de transferencia de carga cuando disminuye la concentración de ferrocianuro postulando la adsorción de una especie insoluble ( $\text{Fe}(\text{CN})_3$ ) como especie participante en el mecanismo.

En el primer trabajo publicado sobre el tema utilizando SNIFTIRS, Pons<sup>[33]</sup>, utilizando un polarizador que deja pasar la radiación *p* reflejada, es decir, estudiando sólo las bandas que se obtienen en la capa delgada entre el electrodo de Pt y la ventana de  $\text{CaF}_2$ , encuentra que a potenciales más positivos de +0.2V (ECS), la banda a aproximadamente  $2040\text{cm}^{-1}$  (vibración de tensión del enlace C-N en el ferrocianuro), y la banda del ferricianuro (aproximadamente a  $2117\text{cm}^{-1}$ ) disminuyen al aumentar el potencial. La concentración de ferrocianuro en este experimento fue 0.1M. Atribuye este hecho a una adsorción irreversible de los compuestos del par redox, disminuyendo por tanto las cantidades de los compuestos del par en la capa delgada.

Christensen<sup>[34]</sup> volvió a estudiar la oxidación del ferrocianuro en disolución 0.01M, obteniendo resultados diferentes a los de Pons. Así, encuentra que las bandas a  $2040$  y  $2114\text{cm}^{-1}$  se incrementan en intensidad cuando el potencial aumenta, no encontrando la disminución de intensidad descrita a altos potenciales. Sin embargo, las intensidades de las bandas alcanzan un valor constante a potenciales superiores a 0.35V. Concluye que las diferencias encontradas pueden ser debidas a diferencias en las técnicas empleadas para la preparación de los electrodos.

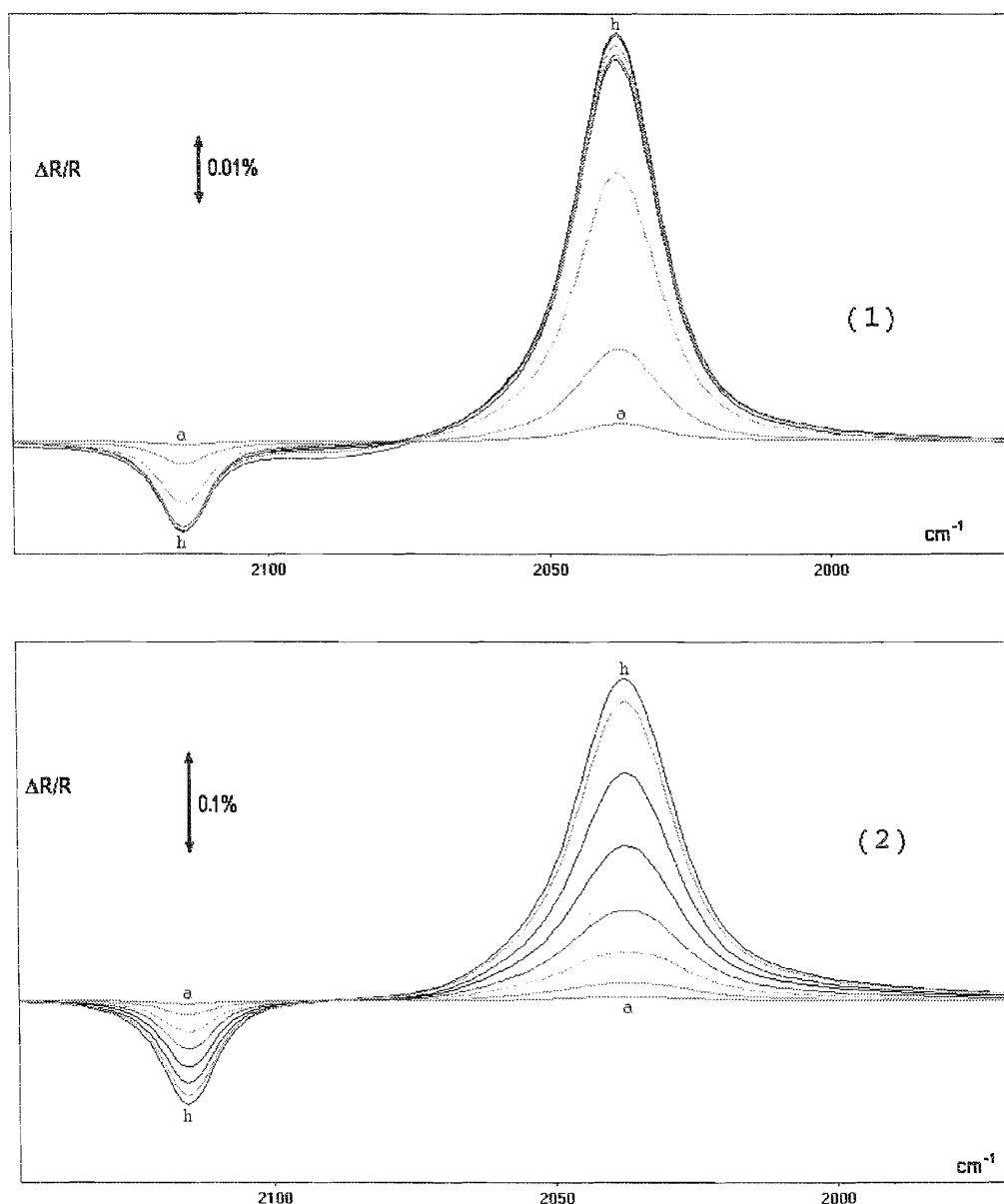
En una aplicación del sistema espectroelectroquímico que se ha descrito en este capítulo, se ha abordado el estudio de disoluciones de ferrocianuro potásico en  $K_2SO_4$  0.1M a dos concentraciones, 5mM y 0.1M, observando diferencias significativas. Así en la figura 5.16 se muestran los voltagramas cíclicos para ambas disoluciones con el electrodo de Au sobre la ventana de  $CaF_2$  y formando menisco sobre la disolución. Como puede apreciarse la diferencia de los potenciales de pico anódico y catódico depende de la concentración de ferrocianuro y, en disolución diluida, también depende de si la experiencia se lleva a cabo con el electrodo sobre la ventana o formando menisco con la disolución. En disoluciones concentradas la disminución de las corrientes a potenciales mayores que los potenciales de pico es menos marcada cuando el electrodo se encuentra sobre la ventana. Se pone de manifiesto, por tanto, la restricción que impone la presencia de una capa fina a la difusión de las especies implicadas.

En la figura 5.17 se presentan los espectros SNIFTIRS para ambas concentraciones de ferrocianuro. Como puede observarse, en disoluciones concentradas se produce un aumento de la intensidad de las bandas con el potencial, pero en disoluciones diluidas se tiende a alcanzar un valor constante de dichas intensidades. Ello se pone de manifiesto al representar las intensidades de las bandas con el potencial (figura 5.18).



**Figura 5.16:** Voltagramas de la sal potásica de hexaciano Fe(II) sobre electrodo de oro formando menisco y apoyado sobre la ventana de  $CaF_2$ . Concentración de especie electroactiva: 5mM (1) y 0.1M (2). Potenciales frente a electrodo de calomelanos saturado (ECS).

A nuestro juicio los hechos observados pudieran ser explicados exclusivamente a partir de los perfiles de concentración de las especies ferrocianuro y ferricianuro en las proximidades del electrodo y, en este sentido, se están llevando a cabo simulaciones de voltagramas teniendo en cuenta las restricciones que impone la formación de una capa fina.



**Figura 5.17:** Espectro SNIFTIRS tomando como potencial de referencia -100mV y saltando a potenciales en el rango 100mV a 450mV, en pasos de 50mV en el sentido a-h. Electrodo indicador: oro pulido policristalino. Electrolito soporte:  $K_2SO_4$  0.1M. Especie electroactiva: sal potásica del hexaciano Fe(II) 5mM en el espectro (1) y 0.1M en el (2).



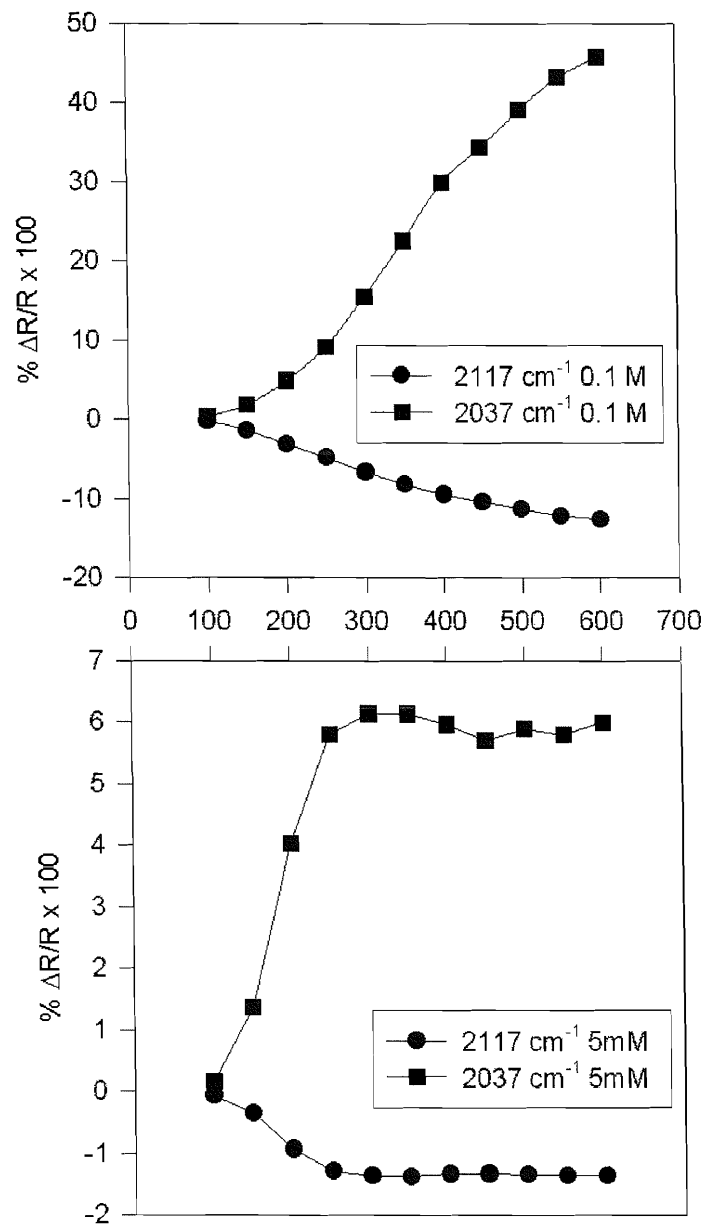


Figura 5.18: Correlación de la intensidad de pico en las frecuencias 2117 y 2037 $\text{cm}^{-1}$  con el potencial de salto para las concentraciones 0.1M y 5mM de sal potásica de hexaciano Fe(II) respectivamente.



## Referencias bibliográficas del capítulo 5.

- [1] **T. Iwasita y W. Vielstich**, *J. Electroanal. Chem.* 257(1988)319.
- [2] **V. B. Paulissen y C. Korzeniewski**, *J. Electroanal. Chem.* 290(1990)181.
- [3] **N. S. Marinković, J. J. Calvente, Z. Kováčová y W. R. Fawcett**, *J. Electrochem. Soc.* 143(1996)L171.
- [4] **P. A. Christensen, A. Hamnett y A. V. G. Muir**, *J. Electroanal. Chem.* 288(1990)197.
- [5] **M. R. Anderson, D. Blackwood y S. Pons**, *J. Electroanal. Chem.* 256(1988)387.
- [6] **P. W. Faguy y W. R. Fawcett**, *Applied Spectroscopy* 44(1990)1309.
- [7] **T. M. Vess y D. W. Wertz**, *J. Electroanal. Chem.* 313(1991)81.
- [8] **J. O'M. Bockris y B. Yang**, *J. Electroanal. Chem.* 252(1988)209.
- [9] **G. V. Hartland, W. Xie, H. Dai, A. Simon y M. J. Anderson**, *Rev. Sci. Instrum.* 63(1992)3261.
- [10] **P. W. Faguy, W. R. Fawcett, J. Quach y R. A. Rieg**, *Rev. Sci. Instrum.* 61(1990)2552.
- [11] **D. L. Blackwood y S. Pons**, *J. Electroanal. Chem.* 247(1988)277.
- [12] **J. O'M. Bockris y K. T. Jeng**, *J. Electroanal. Chem.* 330(1992)541.
- [13] **B. Beden**, *J. Electroanal. Chem.* 345(1993)1.
- [14] **J. M. Pérez, B. Beden, F. Hahn, A. Aldaz y C. Lamy**, *J. Electroanal. Chem.* 262(1989)251.
- [15] **I. T. Bae, X. Xing, C. C. Liu y E. Yeager**, *J. Electroanal. Chem.* 284(1990)335.

- [16] **Y. Shingaya y M. Ito**, *J. Electroanal. Chem.* 372(1994)283.
- [17] **T. Iwasita y F. C. Nart**, *J. Electroanal. Chem.* 317(1991)291.
- [18] **J. O'M. Bockris, M. Gamboa-Aldeco y M. Szklarczyk**, *J. Electroanal. Chem.* 339(1992)355.
- [19] **K. Kunimatsu**, *J. Electroanal. Chem.* 140(1982)205.
- [20] **J. Zhang y F. C. Anson**, *J. Electroanal. Chem.* 331(1992)945.
- [21] **P. A. Christensen, J. C. H. Kerr, S. J. Higgins y A. Hamnett**, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 88(1989)261.
- [22] **A. Bewick, K. Kunimatsu, B. S. Pons y J. W. Russell**, *J. Electroanal. Chem.* 160(1984)47
- [23] **J. Kůta y E. Yeager**, 19th C.I.T.C.E. Meeting, Detroit, September 22-27, 1968, Extended Abstracts, pp. 116-120.
- [24] **G. Scherer y F. Willig**, 25th I.S.E. Meeting, Brihton, England, Sept. 22-27, 1974, Extended Abstracts, p. 81.
- [25] **J. Kůta y E. Yeager**, *J. Electroanal. Chem.* 59(1975)110.
- [26] **L. M. Peter, W. Durr, P. Bindra y H. Gerischer**, *J. Electroanal. Chem.* 71(1976)31.
- [27] **P. Bindra, H. Gerischer y L. M. Peter**, *J. Electroanal. Chem.* 57(1974)435.
- [28] **R. Sohr, L. Muller y R. Landsberg**, *J. Electroanal. Chem.* 50(1974)55.
- [29] **R. Sohr y L. Muller**, *Electrochim. Acta* 20(1975)451.
- [30] **K. D. Schleinitz, R. Landsberg y G. V. Löwis of Menar**, *J. Electroanal. Chem.* 28(1970)279.

- [31] **K. D. Schleinitz, R. Landsberg y G. V. Löwis of Menar**, *J. Electroanal. Chem.* 28(1970)287.
- [32] **J. Kawiak, T. Jedral y Zbigniew Galus**, *J. Electroanal. Chem.* 145(1983)163.
- [33] **S. Pons, M. Datta, J. F. McAleer y A. S. Hinman**, *J. Electroanal. Chem.* 160(1984)369.
- [34] **P. A. Christensen, A. Hamnett y P. R. Trellick**, *J. Electroanal. Chem.* 242(1988)23.



## **6.- Conclusiones.**





Aunque en los diferentes apartados de esta memoria se han extraído conclusiones del trabajo realizado, desacataremos a continuación aquellas conclusiones generales nítidamente ligadas a los objetivos del trabajo:

1.- Del diseño y evaluación del sistema potencioestático se concluye que es de fundamental importancia la elección adecuada de los distintos amplificadores operacionales utilizados en el sistema según sus características y la función que van a desempeñar en el circuito. Asimismo se mejora extraordinariamente el funcionamiento del sistema con la utilización de condensadores de estabilización configurables según las características de las diferentes técnicas y celdas electroquímicas utilizadas.

2.- Del estudio y construcción del generador de funciones se concluye que la utilización de un generador programable provee de gran versatilidad a un sistema electroquímico integrado, facilitando en gran medida el diseño de experiencias reales.

3.- De la aplicación del sistema construido a las medidas de impedancia podemos concluir que con una instrumentación genérica de bajo coste, a la que hemos aludido anteriormente, y con un tratamiento matemático adecuado es posible obtener resultados experimentales de precisión comparable a los obtenidos con sistemas comerciales de alto coste y mayor especificidad.

4.- De la aplicación del sistema a las medidas espectroelectroquímicas concluimos que, gracias a la estructura con que se ha construido el generador de funciones, es posible adaptarlo para su utilización combinada con aparatos comerciales, aunque éstos hayan sido diseñados para medidas tan específicas como las espectroscópicas. Con dos equipos controlados por un mismo programa es posible conseguir la automatización del proceso de medida SNIFTIRS en un grado considerable, sin perder por ello flexibilidad en la programación de experiencias.