



Application Note AN-EC-004

Ohmic iR drop

Parte 2 – Medición: Interrupción de corriente y retroalimentación positiva

RESUMEN

En la Nota de Aplicación [AN-EC-003](#), se explicaron los conceptos de caída óhmica (también llamada caída de iR o resistencia no compensada) y resistencia óhmica, y se analizaron algunas estrategias para reducir los errores causados por la caída óhmica. Mediante el empleo de algunas de estas estrategias, la caída óhmica de iR puede reducirse, pero no eliminarse por completo. Afortunadamente, se pueden tomar medidas adicionales con un potencióstato moderno, lo que permite medir la caída

óhmica de iR restante y compensarla. Sin embargo, solo se puede compensar hasta el 90 % de la caída óhmica de iR .

Esta Nota de Aplicación presenta dos herramientas que los investigadores que utilizan productos Metrohm Autolab tienen a su disposición para medir y corregir (o compensar) la caída óhmica de iR : la interrupción de corriente y la retroalimentación positiva.

ESTIMACIÓN DE LA CAÍDA ÓHMICA

En un potenciostato conectado a una celda de tres electrodos, el potencial entre el electrodo de trabajo (WE) y un electrodo de referencia (RE) se controla mediante un bucle de control. La diferencia de potencial deseado entre el RE y el WE se mantiene ajustando el flujo de corriente entre el contraelectrodo (CE) y los electrodos de trabajo. La resistencia térmica R_u , también conocida como resistencia no compensada, causa un error de control

La caída óhmica depende de la resistencia óhmica R_u , que es función de la geometría de la celda y de la conductividad del electrolito. Para un electrodo plano con densidad de corriente uniforme en toda su superficie, la resistencia óhmica se obtiene mediante la ecuación que se muestra aquí, donde X (cm) es la distancia entre el electrodo de referencia y el electrodo de salida, κ ($S\ cm^{-1}$) es la conductividad de la solución y A (cm^2) es el área superficial del electrodo de salida.

Para un electrodo esférico (por ejemplo, un electrodo de mercurio de gota/DME o un electrodo de mercurio de gota colgante/HMDE) de radio r_0 , la resistencia óhmica se da por:

Para un electrodo de disco giratorio (RDE) de radio r , cuando el RE se coloca lejos del electrodo de trabajo (normalmente para mediciones de RDE), la resistencia óhmica se da por:

de potencial denominado caída óhmica iR_u . Este error de control se puede corregir agregando una tensión de corrección proporcional al flujo de corriente a la entrada del potenciostato. Desafortunadamente, no es posible usar un potencial de corrección exactamente igual a iR_u para compensar completamente la caída óhmica, ya que el sistema oscilaría.

$$R_u = \frac{X}{\kappa A}$$

$$R_u = \frac{1}{4\pi\kappa r_0} \left(\frac{X}{X + r_0} \right)$$

$$R_u = \frac{1}{4\kappa r}$$

MEDICIÓN DE LA CAÍDA ÓHMICA

En la mayoría de los casos, las geometrías son más complejas y, por lo tanto, la caída óhmica debe medirse experimentalmente. Los tres métodos más comunes para medir la caída óhmica son:

1. Interrupción de corriente
2. Retroalimentación positiva
3. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, véase [AN-EC-034](#))

El circuito eléctrico equivalente que se muestra en la **Figura 1** se utiliza para ilustrar los dos primeros métodos de la lista anterior. Este circuito corresponde al circuito de celda ficticia (c) de la celda ficticia 2 de Autolab.

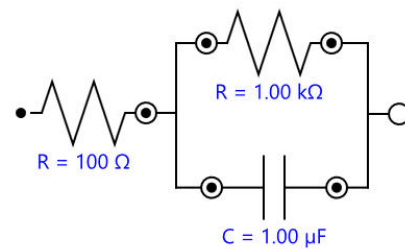


Figure 1. El circuito equivalente utilizado en este estudio.

INTERRUPCIÓN DE CORRIENTE

La medición de la caída óhmica mediante la técnica de interrupción de corriente se basa en la simple aplicación de la ley de Ohm. Cuando una corriente i fluye por el circuito mencionado en la **Figura 1**, la caída de tensión en la resistencia R_u es igual a iR_u y la

caída de tensión en $(R_p C)$ es iR_p . Si se interrumpe la corriente, i se convierte en 0 y la tensión en R_u cae casi instantáneamente, mientras que la tensión en $(R_p C)$ desciende con una caída exponencial proporcional a $EXP(-t/R_p C)$, debido a la presencia del condensador C .

Si se mide la tensión justo antes e inmediatamente después de interrumpir la corriente, la diferencia entre las tensiones medidas es la caída óhmica ΔE_{ohmico} . La relación entre la caída óhmica y la corriente antes de la interrupción es la resistencia óhmica R_u . La medición de la caída óhmica para el circuito de celda ficticia (c, el circuito equivalente en la **Figura 1**) utilizando un PGSTAT302N con un módulo de muestreo rápido ADC10M se ilustra en la **Figura 2**.

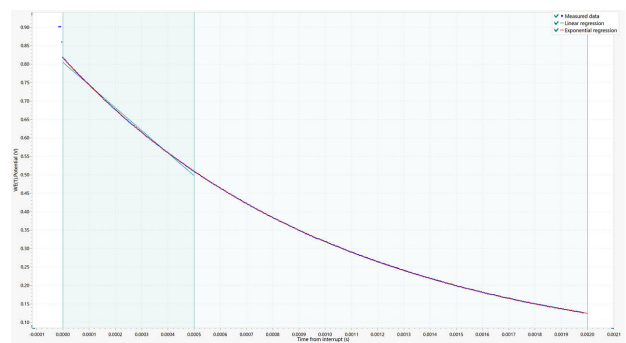


Figura 2. Medición de resistencia óhmica con interrupción de corriente utilizando un PGSTAT302N con el ADC10M.

INTERRUPCIÓN DE CORRIENTE

Si no se dispone de un módulo ADC10M, el método puede utilizarse igualmente. Sin embargo, se registrarán menos puntos de datos, lo que resultará en una medición menos precisa (Figura 3).

Los valores medidos se ajustan mediante una regresión lineal y exponencial, y los valores de R_u calculados se muestran en la pestaña Resultados del software (Figura 4).

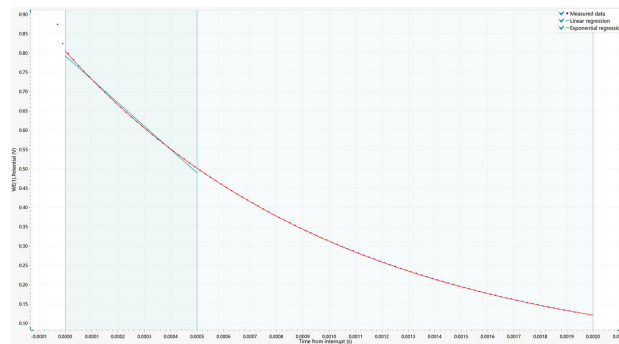


Figura 3. Medición de la resistencia óhmica con interrupción de corriente con el PGSTAT302N. Se registran menos puntos de datos en comparación con la Figura 2.

Los valores calculados dependen en gran medida de las posiciones de inicio y fin especificadas para la regresión lineal y exponencial. Si estas posiciones no se ajustan correctamente, los valores calculados pueden diferir significativamente de la resistencia real sin compensar. Tenga en cuenta que ni la Figura 2 ni la Figura 3 presente una parte lineal, por lo que el valor ajustado de la regresión exponencial debe considerar el valor más preciso.

RETROALIMENTACIÓN POSITIVA

Otra forma de medir la caída óhmica es la llamada retroalimentación positiva. Dado que la caída térmica iR_u es proporcional a la resistencia óhmica R_u podría compensarse midiendo la corriente i , multiplicándola por la resistencia óhmica R_u y retroalimentando la caída óhmica resultante al lazo de control. En este

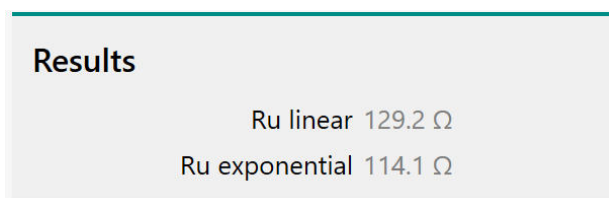


Figura 4. Los valores de resistencia se obtienen del ajuste lineal y exponencial de los datos.

caso, se deben considerar los puntos: la resistencia óhmica se desconoce en esta etapa, y una compensación completa de la caída óhmica dejaría el sistema en oscilación, perdiendo el control del potencióstato.

En la medición de retroalimentación positiva, se realimenta una tensión iR_x al lazo de control durante una medición de paso de potencial corto. El objetivo es encontrar el valor de iR_x (el valor de compensación iR) lo suficientemente cercano a la resistencia óhmica R_u . Esto se logra mediante ensayo y error, es decir, repitiendo el procedimiento con diferentes valores de la resistencia de compensación iR y comprobando el gráfico resultante. Una compensación iR aceptable produce oscilaciones amortiguadas de la señal, como en el ejemplo de la **Figura 5**.

Este método debe utilizarse con precaución. Un sistema que oscila tiene más potencial y, por lo tanto, más energía de la necesaria. Por lo tanto, podrían desencadenarse reacciones secundarias indeseadas

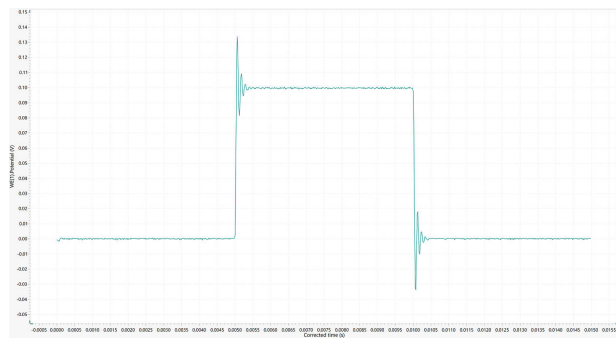


Figura 5. Una medición de retroalimentación positiva del circuito de la Figura 1, celda ficticia (c), con un valor de compensación iR aceptable de 95Ω .

que afectan al electrolito o danan el electrodo de trabajo.

La retroalimentación positiva puede medirse directamente con el software NOVA.

COMPENSACIÓN PRÁCTICA DE LA CAÍDA ÓHMICA

Una vez medido el valor de la resistencia óhmica, se puede utilizar en cualquier procedimiento NOVA. En las propiedades del comando de control de Autolab, se puede activar el interruptor de «compensación iR » e introducir el valor de la resistencia óhmica, como se muestra en la **Figura 6**.

El sistema aplica el valor de compensación iR de forma similar al método de retroalimentación positiva descrito anteriormente. Por lo tanto, se recomienda encarecidamente utilizar entre el 80 % y el 90 % de la resistencia óhmica para evitar oscilaciones y danos en el electrodo de transición y el electrolito.

Otra forma de utilizar la caída óhmica es realizar una de las tres mediciones descritas y, a continuación, utilizar el valor de la resistencia óhmica para corregir matemáticamente los datos experimentales. La corriente i del experimento electroquímico se multiplica por la resistencia óhmica R_u para

Figura 6. Las propiedades del comando de control Autolab en NOVA, con el interruptor de compensación iR habilitado.

determinar la caída óhmica $V_{drop} = iR_u$. A continuación, se resta V_{drop} del potencial V_{exp} medido experimentalmente, lo que da como resultado el potencial corregido $V_{corr} = V_{exp} - V_{drop}$. Finalmente, V_{corr} puede utilizarse en los gráficos y en tratamientos posteriores de datos.

Esta nota de aplicación describe dos métodos diferentes para medir la caída óhmica y la resistencia óhmica. La caída óhmica puede compensarse con el potencióstato durante la medición o puede aplicarse una corrección matemática a los datos durante el posprocesamiento.

La interrupción de corriente y la retroalimentación positiva son métodos rápidos, pero se requiere

precaución al usarlos para evitar la interpretación errónea de los datos o dañar la configuración. Por otro lado, la EIS es un método más confiable para determinar la resistencia óhmica, pero requiere el módulo opcional FRA32M o VIONIC con tecnología INTELLO. El método EIS se explica por separado en [AN-EC-034](#).

CONTACT

Metrohm Argentina S.A.
Avda. Regimiento de
Patricios 1456
1266 Buenos Aires

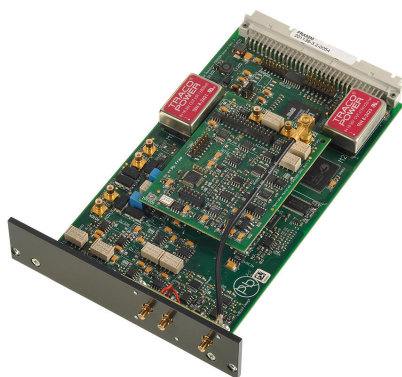
info@metrohm.com.ar



Autolab PGSTAT302N

Este potencióstato/galvanostato de calidad superior y alta corriente, con una tensión de cumplimiento de 30 V y un ancho de banda de 1 MHz, combinado con nuestro módulo FRA32M, está especialmente diseñado para la espectroscopía de impedancia electroquímica.

El PGSTAT302N es el sucesor del popular PGSTAT30. La corriente máxima es de 2 A, cuyo rango se puede ampliar a 20 A con el BOOSTER20A, y la resolución de corriente es de 30 fA con un rango de corriente de 10 nA.



Módulo de muestra ultrarrápido de doble canal

El módulo ADC10M es un módulo de muestras ultrarrápido que incrementa la velocidad de muestreo del Autolab de 50 kMuestras/s a 10 MMuestras/s, lo que le permite conseguir transiciones rápidas con intervalos inferiores a 100 ns. Al combinarlo con el módulo SCAN250, puede realizar medidas de voltamperometría cíclica ultrarrápidas con velocidades de análisis de hasta un límite práctico de 250 kV/s, lo que lo convierte en una herramienta potente para estudiar los procesos cinéticos rápidos.



Software avanzado para la investigación electroquímica

NOVA es el paquete diseñado para controlar todos los aparatos de Autolab con la interfaz USB.

Este paquete, creado por electroquímicos para electroquímicos y que integra más de 2 décadas de experiencia del usuario y la última tecnología de software .NET, aporta más potencia y flexibilidad al potencióstato/galvanostato de Autolab.

NOVA ofrece las siguientes funciones únicas:

- Editor de procedimientos flexible y potente
- Visión conjunta y clara de los datos importantes en tiempo real
- Potentes herramientas de representación y análisis de datos
- Control integrado de los aparatos externos, como los aparatos de manejo de líquidos de Metrohm

[Descargue la última versión de NOVA](#)