

Análisis tiempo-frecuencia y modelo de Randles para el cálculo de la resistencia de polarización.

Gerardo Miramontes de León, Claudia Sifuentes Gallardo, Arturo Moreno Báez, Ernesto García Domínguez, Sandra A. Pérez Chávez, Alejandro Gutiérrez Ortíz

Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica.
Av. López Velarde 801, Col. Centro, Zacatecas, Zac., México, 98000.
clausifuen@yahoo.com.mx

2015 Published by *DIFU*_{100ci}@ <http://difu100cia.uaz.edu.mx>

Resumen

Muchos sistemas electroquímicos pueden ser estudiados usando modelos de circuitos equivalentes. Un modelo simple es el circuito Randles, que consiste en una resistencia conectada en serie con una combinación en paralelo de un capacitor y otra resistencia. Esta segunda resistencia se llama resistencia de polarización, y para muchas aplicaciones prácticas, es muy importante estimar su valor.

Usando una forma especial de un pulso de excitación, se muestra que es posible estimar un valor para la resistencia de polarización con un cálculo muy simple. El análisis de tiempo-frecuencia del pulso de excitación propuesto mostró no sólo el contenido de la frecuencia cero de la señal, sino también el momento en que se produce esta frecuencia cero. Utilizando análisis de Laplace, se muestra también que la corriente transitoria a través de la capacitancia es cero, cuando el contenido de frecuencia del pulso es cero. De esta forma es posible estimar el valor de la componente resistiva de una celda electroquímica.

La medición en un circuito equivalente muestra un error de aproximación de menos de 0.5%. Se propone esta técnica como alternativa para estimar la resistencia de polarización.

Palabras clave: Resistencia de polarización, Pulso de excitación, Modelo Randles, Análisis tiempo-frecuencia

1. Introducción

Los sistemas electroquímicos se pueden encontrar en muchos aspectos de la vida diaria. Por ejemplo, el proceso de corrosión en las tuberías de petróleo, en torres de transmisión, y en puentes de hormigón se describen por reacciones electroquímicas, al igual que

las baterías y algunos sistemas biológicos. En estos ejemplos, los circuitos eléctricos se han utilizado para modelar el proceso electroquímico, y desde ese modelo, es posible prever estrategias de instrumentación.

En los sistemas electroquímicos, la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en Inglés) es una técnica de medición de uso frecuente,

que proporciona información cinética y mecánica sobre el sistema electroquímico.

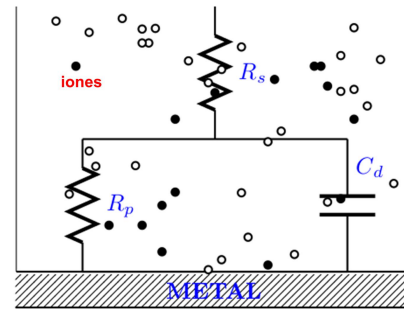
Las técnicas de EIS utilizan una excitación de amplitud muy pequeña, a menudo en el intervalo de 5 a 10 mV. Por lo tanto, la excitación causa sólo perturbación mínima para el sistema electroquímico bajo prueba. Por esta razón la técnica de EIS se ha convertido en una herramienta poderosa para el estudio de corrosión, semiconductores, baterías [1], galvanoplastia, sistemas electro-orgánicos [2], y la corrosión del acero de refuerzo en el concreto [3, 4], entre muchos otros.

La configuración para EIS requiere dos, tres o más electrodos sumergidos en una solución electrolítica. Esta configuración se conoce como celda electroquímica. La Fig. 1 a) muestra esquemáticamente la composición de una celda electroquímica y su circuito equivalente, es decir, un electrolito representado por una resistencia R_s , la interfase entre el electrodo de trabajo y el electrolito, representada por la combinación de una resistencia R_p y una capacitancia C_d , los cuales están en paralelo. El electrodo de trabajo es el metal en el cual se lleva a cabo la reacción electroquímica. En la Fig. 1 b) se encuentran los siguientes elementos: un electrodo de trabajo (WE) donde la reacción electroquímica tiene lugar, un electrodo de referencia (RE), que mide el potencial de la solución, llamado el potencial de circuito abierto, y un contraelectrodo (CE), donde, se aplica una pequeña señal de perturbación, en el rango de los mV. La corriente a través de la celda se mide mediante un amperímetro de resistencia cero (ZRA).

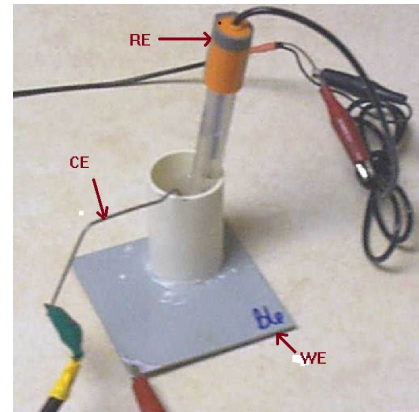
La instrumentación requerida, conocida como potenciostato, incluye amplificadores operacionales de alto grado (bajo nivel de ruido), debido a que las magnitudes eléctricas que se miden pueden ser muy pequeñas. La Fig. 2 muestra la implementación de un potenciostato.

Mientras que la teoría de la impedancia es una rama bien desarrollada de la teoría de circuitos de corriente alterna (CA) que describe la respuesta de un circuito como una función de la frecuencia, en muchos problemas prácticos, el límite de corriente directa (CD) de la impedancia es de gran interés. En EIS, este límite de CD, si se aplica correctamente, proporcionará un valor para la componente resistiva de la impedancia. Por supuesto, el valor de la impedancia en CD es la resistencia, pero los sistemas electroquímicos son muy sensibles a las mediciones de corriente directa.

Otro método de medición es el uso de excitación pulsada [5]. Sin embargo, a veces, la excitación aplicada no es un pulso, sino una función escalonada [6]. En cualquier caso, existe un interés especial en la estimación del valor de la resistencia de polarización utilizando diferentes técnicas.



(a) Celda electroquímica típica.



(b) Celda electroquímica experimental.

Figura 1. Celda electroquímica (típica y experimental).

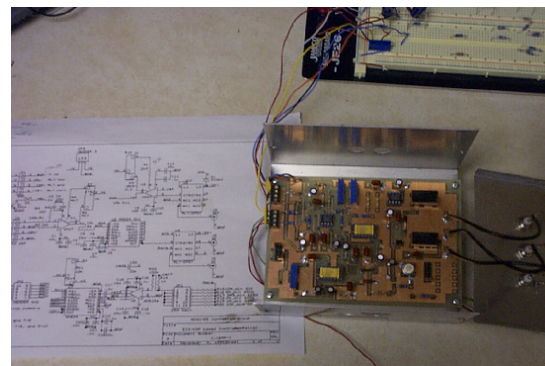


Figura 2. Implementación del potenciostato.

En los últimos años, los investigadores de la comunidad de procesamiento de señales se interesaron en sistemas electroquímicos [7]. Así, la teoría del procesamiento de la señal ha sido influyente en las nuevas metodologías de instrumentación [8, 9].

En este trabajo se presenta un punto de vista de tiempo-frecuencia con el cual se muestra cómo una excitación de señal especialmente diseñada puede proporcionar el límite de baja frecuencia deseada de la impedancia en un solo tiempo de medición.

2. El modelo Randles

La ventaja principal de utilizar la técnica EIS es que se puede utilizar un modelo puramente electrónico para representar una celda electroquímica [10], [11].

El circuito Randles (ver Fig. 3) modela la impedancia electroquímica de una interfase y se ajusta a muchos sistemas electroquímicos [12].

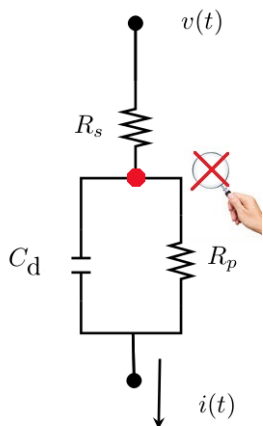


Figura 3. Circuito equivalente Randles y punto inaccesible para medición.

En el circuito Randles, R_s es la resistencia óhmica o no compensada de la solución entre los electrodos de trabajo y de referencia. R_p es la resistencia de polarización o la resistencia de transferencia de carga en la interfase electrodo-solución. C_d es la capacitancia de doble capa en esta interfase. Conociendo la resistencia de polarización o la resistencia de transferencia de carga, es posible calcular la magnitud de las reacciones electroquímicas.

En la figura 3, el potencial de $v(t)$ se mide en el electrodo de referencia RE, y la corriente $i(t)$ se mide por un ZRA. Sólo $v(t)$ e $i(t)$ son accesibles para la instrumentación electrónica.

2.1. Análisis del circuito Randles

Aplicando análisis de Laplace al circuito que se ve en la Fig. 3, se tendrá

$$\begin{bmatrix} (R_s + R_p) & -R_p \\ -R_p & (\frac{1}{sC} + R_p) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I(s) \\ I_C(s) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} V(s) \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (1)$$

Se tienen las corrientes I_{C_d} , I_{R_p} , e I en función de la excitación $V(s)$:

$$I_{C_d}(s) = \frac{sR_p C_d V(s)}{sR_p C_d R_s + (R_p + R_s)}, \quad (2)$$

$$I_{R_p}(s) = \frac{V(s)}{sR_p C_d R_s + (R_p + R_s)}, \quad (3)$$

$$I(s) = \frac{(sR_p C_d + 1)V(s)}{sR_p C_d R_s + (R_s + R_p)}. \quad (4)$$

Estas ecuaciones dan las corrientes que fluyen a través de la celda electroquímica, bajo cualquier señal de excitación $V(s)$. La corriente medida por el ZRA es $I(s)$, $I_{R_p}(s)$ es la corriente a través del elemento resistivo e $I_{C_d}(s)$ es la corriente a través del elemento capacitivo del circuito.

Como se ha indicado en el análisis para la Fig. 3, la corriente medida por el ZRA, en el dominio del tiempo, es $i(t) = i_{R_p}(t) + i_{C_d}(t)$. En condiciones de estado estacionario CD, $i_{C_d}(t) = 0$. Pero este no es el único caso en que el capacitor alcanza una condición de corriente cero. Cuando hay una tensión transitoria a través de la combinación de capacitor-resistencia, el comportamiento es dependiente del tiempo debido al elemento reactivo.

La condición $i_{C_d}(t) = 0$ se cumple cuando la derivada de nuestro pulso aplicado es cero, es decir, el pulso muestra un pico.

Es importante recordar que I_{R_p} y I_{C_d} , o cualquier caída de tensión en R_p , R_s o C_d no son accesibles para el experimentador. La única corriente que podemos medir es la corriente total I .

2.2. Pulso de excitación

En la literatura se han utilizado varias señales pulsadas. También se han utilizado varios métodos y algoritmos para el cálculo de R_p . Por ejemplo, en [13] se aplica un pulso de tensión y se registra la corriente en ese momento. A continuación, a las señales en el dominio de tiempo $v(t)$ e $i(t)$, se les aplica la transformada de Laplace para obtener información de la impedancia.

La relación de $V(s)/I(s)$ se conoce como "impedancia transitoria." Una vez que la impedancia compleja $Z(\omega)$ se obtiene, se utilizan circuitos analógicos y técnicas de ajuste de parámetros para encontrar los valores numéricos de los elementos R_p y C_d de un circuito modelo.

Otros trabajos [14, 15] incluyen pulsos de diferentes formas. Como ejemplos se tienen la Delta, exponenciales decrecientes, rampas y ondas cuadradas [16]. Hoja y Lentka [5] propusieron el uso de un pulso cuadrado para frecuencias inferiores a 10 Hz, y señales armónicas para frecuencias más altas.

Hemos propuesto la forma especial de un pulso, el cual reúne las condiciones para $i_{C_d}(t) = 0$, para un valor

dado de t . Muchas otras formas de pulsos pueden tener también una componente de CD . Pero, como se puede encontrar en otros trabajos, su uso requiere muchos pasos y cálculos. Con la forma del pulso que se propone, R_p se puede calcular simplemente con $R_p = v(t_\alpha)/i(t_\alpha)$, donde t_α es el tiempo transitorio cuando $i_{C_d}(t_\alpha) = 0$.

La forma del pulso de excitación está dada por

$$v(t) = \frac{1}{b-a}(e^{-at} - e^{-bt})u(t), \quad (5)$$

donde $u(t)$ es la función de Heaviside, a y b controlan la forma del pulso. Se construyó un potencióstato para probar el método propuesto en este trabajo. Para propósitos de prueba, se construyó un circuito analógico equivalente usando una resistencia (R_s) en serie con una combinación en paralelo de un capacitor y una resistencia (C_d y R_p).

La transformada de Laplace de (5) es

$$V(s) = \frac{1}{(s+a)(s+b)}. \quad (6)$$

La cual puede ser utilizada en las ecuaciones (2) a (4).

3. Análisis tiempo-frecuencia utilizando STFT (Short Time Fourier Transform)

Una señal se puede representar en el dominio del tiempo o en el dominio de la frecuencia.

La representación en el tiempo es la descripción más común de una señal, por ejemplo $v(t)$ dada en (5). La representación de una señal se obtiene utilizando la transformada de Fourier, la cual es una poderosa forma de describir una señal. Conocer el contenido frecuencial de una señal es muy importante en una gran cantidad de problemas científicos y aplicados en la ingeniería. La señal transformada $V(f)$, donde f es la frecuencia, tiene información acerca del contenido de frecuencias de $v(t)$, pero no hay información sobre el tiempo, por ejemplo no se sabe a qué tiempo ocurre la frecuencia.

Una forma de introducir la dependencia del tiempo en la transformada de Fourier consiste en pre-recortar la señal $v(t)$ alrededor de un pequeño lapso de tiempo (ventana), se calcula su transformada de Fourier y se repite la transformada para un tiempo diferente de la ventana. La transformada de Fourier en tiempo corto (STFT) [17] es

$$V(t, f) = \int_{-\infty}^{\infty} v(u)h(u-t)e^{-j2\pi fu} du \quad (7)$$

donde $h(t)$ es una ventana de tiempo corto. Fuera de la ventana de tiempo se suprime la señal, obteniendo

de esta manera un espectro "local" de la señal. Así, la (STFT) es una forma simple de obtener la representación de tiempo-frecuencia de una señal. Para el análisis de $v(t)$, se ha usado la herramienta de tiempo-frecuencia (TFTB) [18], el cual se encuentra disponible en internet. TFTB es una colección de mandos para GNU Octave y MATLAB, desarrollado para el análisis de señales no estacionarias, usando las distribuciones de tiempo-frecuencia.

La Fig. 4 muestra la forma del pulso $v(t)$. Se puede observar un pico a un tiempo de $t = 0.4$ s. Este es el valor t_α , donde i_{C_d} va a ser cero.

El análisis de tiempo-frecuencia del pulso se muestra en la Fig. 5. El tiempo cuando el pulso alcanza el pico fue marcado con una flecha, se puede observar, que en ese valor de tiempo, la frecuencia es cero.

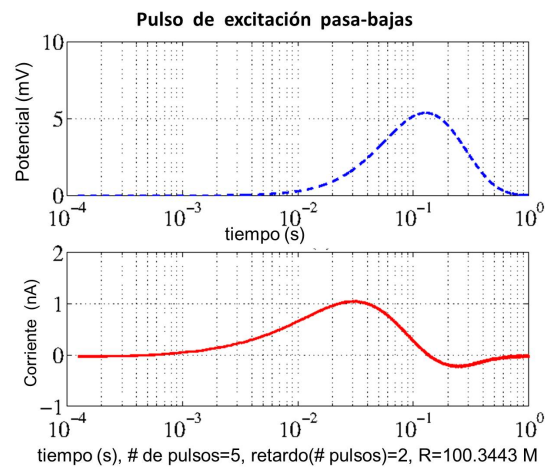


Figura 4. Pulso de excitación $v(t)$ y corriente medida por el ZRA. R es el resultado del cálculo $v(t)/i(t)$ en $t=0.4$ s.

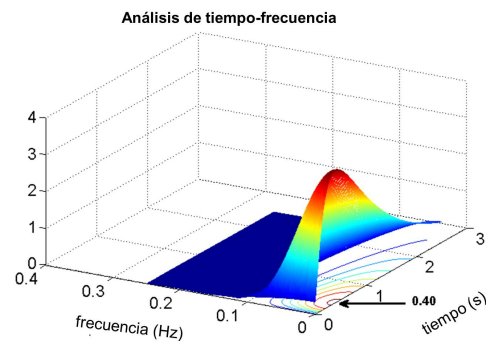


Figura 5. Análisis de tiempo-frecuencia para $v(t)$.

4. Prueba en un circuito equivalente

Usando un circuito eléctrico en la configuración Randles, se aplicó un pulso de la forma en que se muestra en la Fig. 4.

El potencióstato genera una excitación pulsada y se registra la respuesta del sistema bajo prueba. Debido a que muchos sistemas electroquímicos tienen altos valores de impedancia, la configuración experimental se construyó utilizando $R_p = 100$ MOhms. Los otros valores son de $R_s = 1$ kOhm, $C_d = 1$ nF.

La Fig. 4 muestra el pulso $v(t)$ (en azul) y la corriente medida por el ZRA (en rojo). El $v(t)$ se redujo para graficarla más fácilmente, e I_{Zra} está en volts. La ganancia del convertidor corriente a tensión se considera para el cálculo de la resistencia, por lo que el valor de I_{Zra} se mide en Amperes. El valor calculado fue $R_p + R_s = 100.34$ MOhms. El valor esperado es 100.001 MOhms, así que el error es solo 0.3424 %.

Esta es una muy buena aproximación de los valores de $R_p + R_s$, a pesar de la sencillez del cálculo, por lo que ésta es una técnica prometedora para estimar la resistencia de polarización.

5. Conclusiones

Se utilizó análisis de Laplace del circuito Randles para encontrar las ecuaciones principales que describen el comportamiento transitorio del circuito. El circuito Randles se utiliza con frecuencia para modelar celdas electroquímicas.

Usando una forma especial de una excitación pulsada, se ha demostrado que es posible estimar un valor para la resistencia de polarización con un cálculo muy simple. Una condición para llevar a cabo dicho cálculo es tener una condición de corriente cero que fluye a través del capacitor.

Un análisis de tiempo-frecuencia de la excitación pulsada propuesta mostró no sólo el contenido de frecuencia cero de la señal, sino también el momento en que se produce esta frecuencia cero. El tiempo cuando se produce la frecuencia cero, de acuerdo con el análisis de tiempo-frecuencia, está de acuerdo con el tiempo cuando el pulso muestra un pico.

Los resultados experimentales muestran un error de aproximación de menos de 0.5 %. Con lo anterior se puede concluir que ésta es una técnica alternativa para estimar la resistencia de polarización.

Referencias

- [1] H. Culcua, B. Verbrugge, N. Omar, P. V. D. Bossche, and J. V. Mierlo, "Internal resistance of cells of lithium battery modules with FreedomCAR model," *World Electric Vehicle Journal*, vol. 3, 2009.
- [2] R. Pradhan, A. Mitra, and S. Das, "Impedimetric characterization of human blood using three-electrode based ECIS devices," *J Electr Bioimp*, vol. 3, pp. 12–19, 2012.
- [3] C. Andrade, C. Alonso, J. Gulikers, R. Polder, R. Cigna, O. Venesland, M. Salta, A. Raharinaivo, and B. Elsener, "Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method," *Materials and Structures/ Matériaux et Constructions*, vol. 37, pp. 623–643, Nov. 2004.
- [4] S. Millard and L. Sadowski, "Novel method for linear polarization resistance corrosion measurement," in *NDTCE09 Non-Destructive Testing in Civil Engineering*, June 30th – July 3rd 2009.
- [5] J. Hoja and G. Lentka, "Method Using Square-Pulse Excitation for High-Impedance Spectroscopy of Anticorrosion Coatings," *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 60, pp. 957–964, 2011.
- [6] C. Aliau-Bonet and R. Pallàs-Areny, "Transient Reduction in Pulse-Based Impedance Measurements," in *Advances in Instrumentation and Sensors Interoperability*. 19th Symposium IMEKO TC4 Symposium and 17th IWADC Workshop, Jul. 2013.
- [7] "OptiEIS: A Multisine Implementation Application Note Rev. 1.0," Gamry Instruments, Inc., 1990-2011.
- [8] D. Farden, G. Miramontes-de-León, and D. Tallman, "DSP-Based Instrumentation for Electrochemical Impedance Spectroscopy," in *Proceedings 195th Society Meeting of the Electrochemical Society*, vol. 99, no. 5, 1999, pp. 98–108.
- [9] *DSP-Based EIS Instrument Utilizing Pseudo-Logarithmically Spaced Multi-Frequency Test Signals*, 207th Meeting of the Electrochemical Society. The Electrochemical Society, May 2005.
- [10] C. Birkl and D. Howey, "Model identification and parameter estimation for LiFePO₄ batteries," in *IET Hybrid and Electric Vehicles Conference (HEVC)*. DOI <http://dx.doi.org/10.1049/cp.2013.1889>, 2013.
- [11] N. Sekar and R. P. Ramasamy, "Electrochemical Impedance Spectroscopy for Microbial Fuel Cell Characterization," *J Microbial Biochem Technol*, vol. S6, 2013.
- [12] *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, Application Note AC-1*, Princeton Applied Research.
- [13] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2nd ed. John Wiley and Sons, Inc., 2001.
- [14] D. Macdonald, *Transient Techniques in Electrochemistry*. New York: Plenum Press, 1977.
- [15] B. Elsener and H. Bohni, *Potential Mapping and Corrosion of Steel in Concrete*, n.s. Berke, v. Chaker and d. Whiting ed., ser. ASTM STP 1065. American Society for Testing and Materials, 1990, vol. 1065, pp. 143–156.
- [16] A. Mejía-Aguilar and R. Pallàs-Areny, "Electrical Impedance Measurement Using Voltage/Current Pulse Excitation." IMEKO, Sep. 2009, pp. 662–667.
- [17] G. Miramontes et al, *La transformada en ondículas o wavelet*, DIFU100ci@, septiembre-diciembre 2010, Vol. 4, No. 2, pp. 29–35.
- [18] F. Auger, P. Flandrin, P. Gonçalvès, and O. Lemoine, *Time-Frequency Toolbox Tutorial*, CNRS and Rice University, 1995-1996.