



Application Note AN-EC-004

Ohmscher iR-Drop

Teil 2 - Messung: Current Interrupt und Positive Feedback

ZUSAMMENFASSUNG

In der Application Note [AN-EC-003](#) wurden die Grundlagen des ohmschen Spannungsabfalls (auch iR-Drop oder unkompensierter Widerstand genannt) und des ohmschen Widerstands erläutert und einige Strategien zur Reduzierung der durch den ohmschen Spannungsabfall verursachten Fehler diskutiert. Durch die Anwendung einiger dieser Strategien kann der ohmsche iR-Drop zwar verringert, aber nicht vollständig beseitigt werden. Glücklicherweise können mit einem modernen Potentiostaten weitere Schritte unternommen werden, die es ermöglichen,

den verbleibenden iR-Drop zu messen und anschließend zu kompensieren. Allerdings können nur bis zu 90 % des ohmschen iR-Drops kompensiert werden.

In dieser Application Note werden zwei Tools vorgestellt, die Anwendern, die Autolab-Produkte von Metrohm verwenden, zur Verfügung stehen, um den ohmschen iR-Drop zu messen und zu korrigieren (oder zu kompensieren) - Current Interrupt und Positive Feedback.

In einem Potentiostaten, der an eine Drei-Elektroden-Zelle angeschlossen ist, wird das Potential zwischen der Arbeitselektrode (WE) und einer Referenzelektrode (RE) über einen Regelkreis gesteuert. Die gewünschte Potentialdifferenz zwischen RE und WE wird durch die Einstellung des Stromflusses zwischen der Gegenelektrode (CE) und der Arbeitselektrode aufrechterhalten. Der ohmsche Widerstand R_u , der auch als unkompensierter Widerstand bezeichnet wird, verursacht einen Fehler

in der Potentialregelung, der als ohmscher Spannungsabfall iR_u bezeichnet wird. Dieser Regelungsfehler kann korrigiert werden, indem eine zum Stromfluss proportionale Korrekturspannung an den Eingang des Potentiostaten hinzugefügt bzw. angelegt wird. Leider ist es nicht möglich, eine Korrekturspannung zu verwenden, die genau dem Wert iR_u entspricht und den ohmschen Abfall vollständig kompensiert, da das System ansonsten in Oszillation gerät.

Der ohmsche Spannungsabfall hängt vom ohmschen Widerstand R_u ab, der eine Funktion der Zellgeometrie und der Leitfähigkeit des Elektrolyten ist. Für eine planare Elektrode mit gleichmäßiger Stromdichte über deren Oberfläche ergibt sich der ohmsche Widerstand aus der hier dargestellten Gleichung, wobei X (cm) der Abstand der RE von der WE, κ ($S\ cm^{-1}$) die Leitfähigkeit der Lösung und A (cm^2) die Oberfläche der WE ist.

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

Für eine kugelförmige Elektrode (z. B. Quecksilbertropfelektrode im Modus Dropping Mercury Electrode / DME oder Hanging Mercury Drop Electrode / HMDE) mit dem Radius r_0 ergibt sich der ohmsche Widerstand wie folgt:

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

Für eine rotierende Scheibenelektrode (RDE, Rotating Disc Electrode) mit dem Radius r , wenn die RE weit von der Arbeitselektrode entfernt ist (typisch für RDE-Messungen), ergibt sich der ohmsche Widerstand durch:

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

MESSUNG DES OHMSCHEN SPANNUNGSABFALLS

In den meisten Fällen sind die Geometrien komplizierter und der ohmsche Spannungsabfall muss daher experimentell gemessen werden. Die drei gängigsten Methoden zur Messung des iR -Drop sind:

1. Current Interrupt
2. Positive Feedback
3. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS, siehe [AN-EC-034](#))

Das in **Abbildung 1** dargestellte elektrische Ersatzschaltbild wird zur Veranschaulichung der ersten beiden Methoden in der obigen Auflistung verwendet. Diese Schaltung entspricht der Dummy-Zellen-Schaltung (c) der Autolab Dummy-Zelle 2.

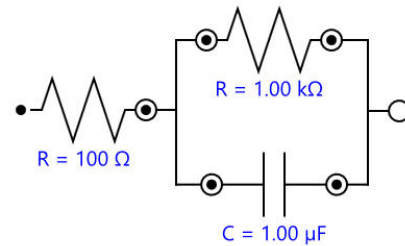


Abbildung 1. Das in dieser Studie verwendete Ersatzschaltbild.

CURRENT INTERRUPT

Die Messung des ohmschen Spannungsabfalls mit der Technik Current Interrupt basiert auf der einfachen Anwendung des Ohmschen Gesetzes. Wenn ein Strom i durch die in **Abbildung 1** dargestellte Schaltung fließt, ist der Spannungsabfall an Widerstand R_U gleich iR_U und der Spannungsabfall an

R_pC gleich iR_p . Wird der Strom nun unterbrochen, so wird i gleich 0 und die Spannung an R_U fällt nahezu augenblicklich ab, während die Spannung an (R_pC) aufgrund des vorhandenen Kondensators C mit einem exponentiellen Verlauf proportional zu $EXP(-t/R_pC)$ abfällt.

Wird die Spannung kurz vor und unmittelbar nach der Unterbrechung des Stroms gemessen, entspricht die Differenz der gemessenen Spannungen dem ohmschen Spannungsabfall ΔE_{ohmic} . Das Verhältnis zwischen dem ohmschen Spannungsabfall und dem Strom vor der Unterbrechung entspricht dem ohmschen Widerstand R_U . Die Messung des ohmschen Spannungsabfalls für die Dummy-Zellen-Schaltung (c, Ersatzschaltung in **Abbildung 1**) mit einem PGSTAT302N und einem ADC10M-Modul für schnelle Samplingraten, ist in **Abbildung 2** dargestellt.

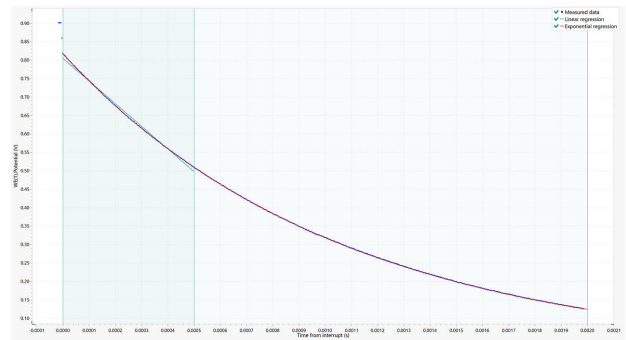


Abbildung 2. Messung des ohmschen Widerstands mittels Current Interrupt unter Verwendung eines PGSTAT302N mit ADC10M-Modul.

Steht kein ADC10M-Modul zur Verfügung, kann die Methode trotzdem angewendet werden. Allerdings werden dann weniger Datenpunkte aufgezeichnet, was zu einer weniger genauen Messung führt (Abbildung 3).

Die gemessenen Werte werden mit einer linearen und einer exponentiellen Regression gefittet, und die berechneten R_u -Werte werden auf dem Results-Tab der Software angezeigt (Abbildung 4).

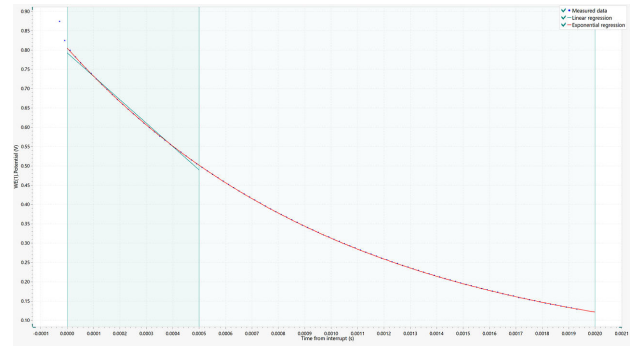


Abbildung 3. Messung des ohmschen Widerstands mittels Current Interrupt mit dem PGSTAT302N. Im Vergleich zu Abbildung 2 werden weniger Datenpunkte aufgezeichnet.

Die berechneten Werte hängen stark von den angegebenen Start- und Endpositionen für die lineare und exponentielle Regression ab. Wenn diese Positionen nicht richtig eingestellt sind, können die berechneten Werte erheblich vom tatsächlichen unkompensierten Widerstand abweichen. Beachten Sie, dass es weder in **Abbildung 2** noch in **Abbildung 3** einen linearen Teil gibt, so dass der durch die exponentielle Regression gefittete Wert als der genauere Wert angesehen werden sollte.

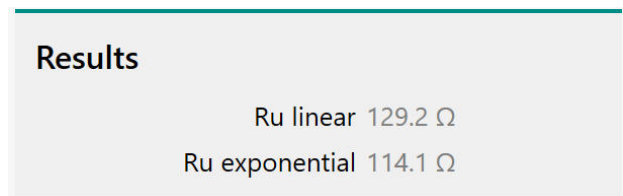


Abbildung 4. Die Widerstandswerte, die sich aus dem linearen und exponentiellen Fit der Daten ergeben.

POSITIVE FEEDBACK

Eine andere Möglichkeit, den ohmschen Spannungsabfall zu messen, ist das sogenannte Positive Feedback. Da der ohmsche Abfall iR_u proportional zum ohmschen Widerstand R_u ist, ist es denkbar, den ohmschen Abfall zu kompensieren, indem man den Strom i misst, ihn mit dem ohmschen Widerstand R_u multipliziert und den resultierenden

ohmschen Spannungsabfall in den Regelkreis zurückführt. In diesem Fall sind folgende Punkte zu beachten: Der ohmsche Widerstand ist in diesem Stadium unbekannt, und eine vollständige Kompensation des ohmschen Abfalls würde das System in Oszillation versetzen, wodurch die Kontrolle über den Potentiostaten verloren ginge.

Bei der Messung mittels Positive Feedback wird während einer kurzen Potentialschrittmessung eine Spannung iR_x in den Regelkreis zurückgeführt. Ziel ist es, den Wert von R_x (den iR-Kompensationswert) zu finden, der nahe genug am ohmschen Widerstand R_u liegt. Dies wird durch das Trial-and-Error-Prinzip erreicht, d. h. durch Wiederholung der Messung mit verschiedenen Werten für den iR-Kompensationswiderstand und Überprüfung der daraus resultierenden Messkurve. Eine akzeptable iR-Kompensation führt zu gedämpften Oszillationen des Signals, wie das Beispiel in **Abbildung 5** zeigt.

Diese Methode ist mit Vorsicht zu genießen. Ein System, das oszilliert, ist ein System mit mehr Potential und damit mehr Energie als nötig. Daher könnten unerwünschte Nebenreaktionen ausgelöst werden,

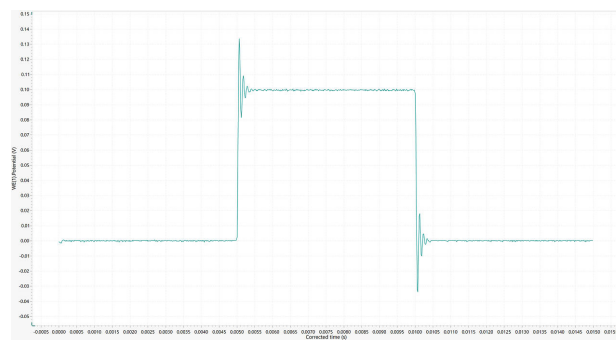


Abbildung 5. Eine Positive Feedback-Messung anhand der Schaltung aus Abbildung 1, Dummy-Zelle (c), mit einem akzeptablen iR-Kompensationswert von 95 Ω .

die den Elektrolyten beeinträchtigen oder die Arbeitselektrode beschädigen.

Positive Feedback ist eine Funktion, die in der NOVA-Software verfügbar ist.

PRAKTISCHE KOMPENSATION DES OHMSCHEN SPANNUNGSABFALLS

Sobald der Wert des ohmschen Widerstands gemessen wurde, kann er in jeder gewünschten NOVA-Prozedur verwendet werden. Im Bereich "Properties" des Befehls "Autolab control" ist es möglich, den Schalter "iR compensation" zu aktivieren und den ohmschen Widerstandswert einzugeben, wie in **Abbildung 6** dargestellt.

Das System wendet den iR-Kompensationswert ähnlich wie die zuvor beschriebene Positive Feedback-Methode an. Es wird daher dringend empfohlen, nur 80-90 % des ohmschen Widerstands zu verwenden, um Oszillationen und Schäden an der WE und dem Elektrolyten zu vermeiden.

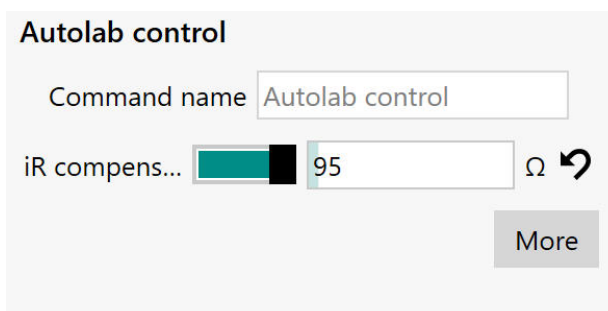


Abbildung 6. Ansicht des Bereichs "Properties" des Befehls "Autolab control" in NOVA, mit aktiviertem iR-Kompensationsschalter.

PRAKTISCHE KOMPENSATION DES OHMSCHEN SPANNUNGSABFALLS

Eine andere Möglichkeit, den ohmschen Spannungsabfall zu verwenden, besteht darin, eine der drei besprochenen Messungen durchzuführen und dann den Wert des ohmschen Widerstands zur mathematischen Korrektur der experimentellen Daten zu verwenden.

Der Strom i aus dem elektrochemischen Experiment wird mit dem ohmschen Widerstand R_u multipliziert,

iese Application Note beschreibt zwei verschiedene Methoden zur Messung des ohmschen Spannungsabfalls und des ohmschen Widerstands. Der iR -Drop kann durch den Potentiostaten während der Messung kompensiert werden, oder eine mathematische Korrektur kann während der Nachbearbeitung der Daten angewendet werden. Current Interrupt und Positive Feedback sind schnelle

um den ohmschen Abfall $V_{drop} = iR_u$ zu bestimmen. Anschließend wird V_{drop} von dem experimentell gemessenen Potential V_{exp} abgezogen, wodurch sich das korrigierte Potential $V_{corr} = V_{exp} - V_{drop}$ ergibt. Schließlich kann V_{corr} in den Diagrammen und bei der weiteren Nachbearbeitung der Daten verwendet werden.

Methoden, doch ist bei deren Anwendung Vorsicht geboten, um eine Fehlinterpretation der Daten oder eine Beschädigung des Aufbaus zu vermeiden. Die EIS-Methode hingegen ist eine zuverlässigere Methode zur Bestimmung des ohmschen Widerstands, erfordert jedoch das optionale Modul FRA32M oder das VIONIC-System. Die EIS-Methode wird in [AN-EC-034](#) separat erläutert.

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien

office@metrohm.at

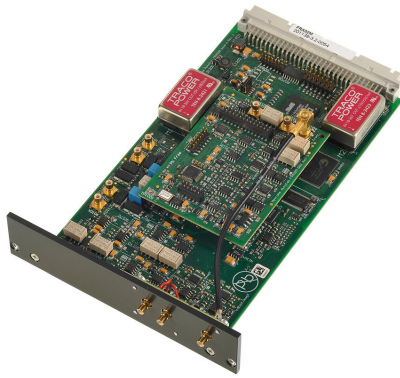
KONFIGURATION



Autolab PGSTAT302N

Dieser Hochleistungspotentiostat/Galvanostat mit einer Klemmspannung von 30 V und einer Bandbreite von 1 MHz ist in Verbindung mit unserem FRA32M-Modul speziell für die elektrochemische Impedanzspektroskopie geeignet.

Der PGSTAT302N ist der Nachfolger des beliebten PGSTAT30. Die maximale Stromstärke liegt bei 2 A. Mit dem BOOSTER20A kann der Stromstärkebereich auf 20 A erweitert werden. Die Stromauflösung beträgt 30 fA in einem Stromstärkebereich von 10 nA.



Ultra-schnelles Abtastmodul mit zwei Kanälen

Mit dem ultra-schnellen ADC10M-Modul kann die Abtastrate des Autolab von 50 kS/s auf 10 MS/s erhöht werden. So können Sie auch schnelle Transienten mit Intervallzeiten bis hinunter zu 100 ns erfassen.

Bei Kombination des Geräts mit dem SCAN250-Modul können Sie ultra-schnelle cyclovoltammetrische Messungen mit Scangeschwindigkeiten von bis zu 250 kV/s durchführen. Dadurch eignet sich das Gerät besonders gut für die Untersuchung schneller kinetischer Prozesse.



Moderne Software für die elektrochemische Forschung

NOVA ist das Paket für die Steuerung aller Autolab-Geräte mit USB-Schnittstelle.

Entwickelt von Elektrochemikern für Elektrochemiker auf der Grundlage unserer zwanzigjährigen Erfahrung sowie der neuesten .NET-Software-Technologie, verschafft NOVA Ihrem Autolab-Potentiostat/Galvanostat ein höheres Leistungsvermögen und mehr Flexibilität.

Folgende Merkmale zeichnen die Software aus:

- Leistungsstarker und flexibler Methodeneditor
- Klare Übersicht über relevante Echtzeitdaten
- Leistungsfähige Werkzeuge für Datenanalyse und -darstellung
- Integrierte Steuerung für externe Geräte wie Liquid-Handling-Geräte von Metrohm

[Laden Sie die aktuellste Version von NOVA herunter](#)