



Application Note AN-EC-036

Spannungsabfall

Teil 3 – Messung mit EIS

In der ersten Application Note dieser Serie ([AN-EC-003](#)) wurden die Grundlagen des ohmschen Spannungsabfalls (iR-Drop) und des ohmschen Widerstands (oder unkompenzierten Widerstands) erläutert und einige Strategien zur Reduzierung der durch den iR-Drop bedingten Fehler erwähnt. Durch die Anwendung einiger dieser Strategien kann der iR-Drop reduziert, jedoch nicht vollständig eliminiert werden.

Im zweiten Teil dieser Serie ([AN-EC-004](#)) wurden die Methoden Current Interrupt und Positive Feedback) als Möglichkeiten zur Behebung des ohmschen Spannungsabfalls vorgestellt.

In dieser Application Note wird das dritte und letzte Tools vorgestellt, das den Forschern zur Verfügung steht - die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).

MESSUNG DES OHMSCHEN SPANNUNGSABFALLS

Wie bereits in [Teil 2](#) erwähnt, ist es zwar technisch möglich, den ohmschen Spannungsabfall zu schätzen, doch sind die realen Systeme meist komplizierter. Der ohmsche Spannungsabfall muss daher experimentell ermittelt werden. Zur Ermittlung des iR-Drops gibt es drei wesentliche experimentelle Techniken:

1. Current Interrupt
2. Positive Feedback
3. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Innerhalb der Metrohm Autolab-Produktpalette sind alle modularen und kompakten Geräte, die mit einem FRA32M-Modul ausgestattet sind, sowie das VIONIC-Messsystem in der Lage, EIS-Messungen über einen breiten Frequenzbereich durchzuführen. Von den drei oben genannten experimentellen Techniken gilt die EIS als die

genaueste Methode und wird daher empfohlen. Bei den beiden anderen Methoden ist Vorsicht geboten, da ihre falsche Anwendung manchmal zu einer Fehlinterpretation der Daten oder sogar zu einer Beschädigung des Messaufbaus führen kann. Daher werden wir uns in den folgenden Abschnitten hauptsächlich auf die Messung des iR-Drops mittels EIS konzentrieren.

Weitere Informationen zu den Techniken Current Interrupt und Positive Feedback finden Sie in den Application Notes [AN-EC-003](#) und [AN-EC-004](#).

DURCHFÜHRUNG

Es wurde eine Drei-Elektroden-Zelle, bestehend aus einer Pt-Scheiben-Arbeitselektrode (3 mm), einer Pt-Blech-Gegenelektrode und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode, verwendet. Die Zelle wurde mit

0,05 mol/L $K_4[Fe(CN)_6]$ befüllt. Um den ohmschen Widerstand künstlich zu erhöhen, wurde kein zusätzlicher Leitelektrolyt verwendet.

MANUELLE IR-KOMPENSATION - NOVA UND INTELLO

In NOVA und INTELLO ist es möglich, den unkompenzierten Widerstand mit Hilfe der EIS manuell zu berechnen und diesen Wert dann in den entsprechenden Abschnitt der Befehle "Apply Settings" (INTELLO) oder "Autolab Control" (NOVA) einzugeben.

Die EIS-Messung wurde bei 0 V gegen OCP (Leerlaufspannung) mit einer Amplitude von 5 mV (V_{TOP}) durchgeführt. Es wurde ein Frequenzbereich von 100 kHz bis 100 Hz verwendet.

In der Regel kann der unkompenzierte Widerstand sowohl aus dem Nyquist- als auch aus dem Bode-Diagramm ermittelt werden. Im ersten Fall handelt es sich um den Schnittpunkt der Daten mit der x-Achse am Hochfrequenzende, im zweiten Fall um das Plateau am Hochfrequenzende im Diagramm $|Z|$ vs. $\log f$. In Abbildung 1 ist das Nyquist-Diagramm dargestellt, wobei das Hochfrequenzende hervorgehoben ist.

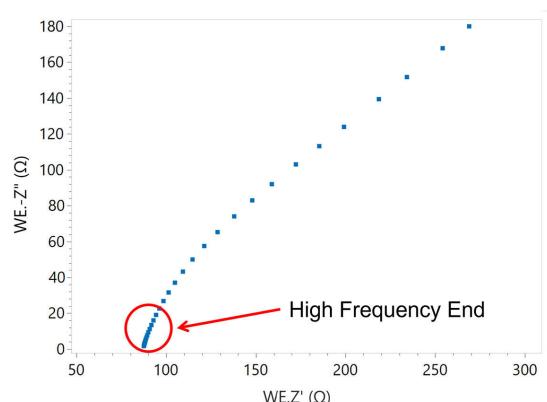


Abbildung 1. Nyquist-Diagramm, mit Hinweis auf das Hochfrequenzende. Hier ist der unkompenzierte Widerstand an dem Punkt zu finden, an dem die Daten die x-Achse kreuzen ($-Z'' = 0$).

Daraus ergibt sich ein unkompensierter Widerstand von 87Ω . Wenn es aus irgendeinem Grund nicht möglich ist, den Wert aus den Diagrammen abzulesen, kann der Wert auch über das Tool "Fit and Simulation" in NOVA ermittelt werden (Abbildung 2).

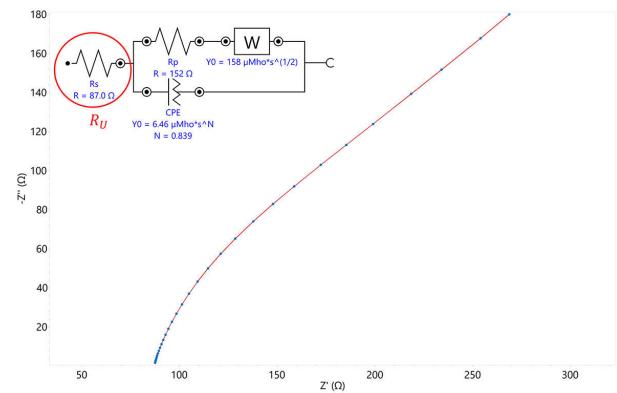


Abbildung 2. Nyquist-Diagramm und das zugehörige Ersatzschaltbild. Der unkompensierte Widerstand kann auch durch Fitten der Daten an ein Ersatzschaltbild bestimmt werden.

Nach der Messung sollte R_u (der unkompensierte Widerstand) in den Befehl "Apply Settings" in INTELLO eingegeben werden (Abbildung 3). Es wird empfohlen, maximal 80 % bis 90 % des Gesamtwerts zu verwenden, um zu vermeiden, dass das System in Oszillation gerät. In INTELLO kann der gewünschte Prozentsatz neben dem Messwert eingegeben werden, so dass der zu verwendende kompensierte Widerstand (R_c) automatisch berechnet wird.

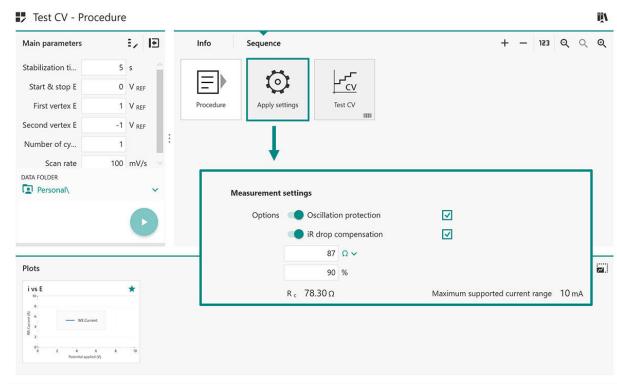


Abbildung 3. Screenshot von INTELLO. Der berechnete iR-Drop sollte in den Befehl "Apply Settings" eingegeben werden.

AUTOMATISCHE IR-KOMPENSATION - INTELLO

In INTELLO ist ein neuer Befehl namens "Measure iR Drop" verfügbar (**Abbildung 4**). Mit diesem Befehl wird der iR-Drop zu Beginn der Messung automatisch gemessen und anschließend kompensiert, vorausgesetzt, die Option iR-Kompensation wurde in einem nachfolgenden "Apply Settings"-Befehl aktiviert.

Um den unkompenzierten Widerstand (R_u) zu erhalten, führt der Befehl eine EIS-Messung mit einer Frequenz durch. Die Frequenz ist benutzerdefiniert, die Standardeinstellung ist jedoch 30 kHz. Es ist wichtig, sicherzustellen, dass die gewählte Frequenz für das System geeignet ist, indem zunächst eine vollständige EIS-Messung durchgeführt wird. Für diese Messung wird empfohlen, das DC-Potential auf einen Wert in der Nähe des OCP einzustellen und eine ausreichende Stabilisierungszeit (kein überlagerter Sinus) bei diesem Potential zu gewähren, um eine möglichst genaue Messung zu erzielen. Um eine Überkompensation und damit Oszillationen des VIONIC-Systems zu vermeiden, ist es möglich, einen zulässigen Widerstandsbereich (Grenzwerte) für R_u einzustellen. Es können Minimum- und Maximumwerte eingegeben werden. Es wird empfohlen, zumindest einen Maximumwert für den unkompenzierten Widerstand anzugeben (normalerweise ein geschätzter Wert plus 10 %). Liegt der gemessene Wert von R_u nicht zwischen den angegebenen Werten, erscheint eine Warnmeldung. Es besteht die Möglichkeit, den Vorgang abzubrechen oder mit dem maximalen Eingabewert fortzufahren. Liegt der gemessene Wert von R_u innerhalb des angegebenen Bereichs, erscheint entweder keine Meldung und die Prozedur wird fortgesetzt, oder es erscheint, sofern optional aktiviert, das Akzeptanzfenster zur Validierung, gemäß den Einstellungen des Anwenders.

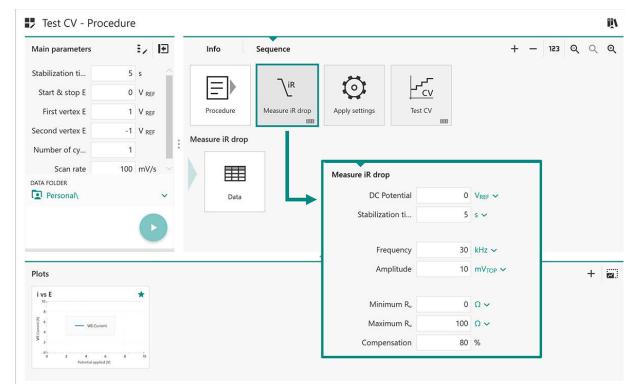


Abbildung 4. Der Befehl "Measure iR Drop" ist eine neue Funktion in INTELLO. Die Software kann den iR-Drop automatisch berechnen und anschließend kompensieren, wie in diesem Screenshot gezeigt.

AUTOMATISCHE IR-KOMPENSATION - INTELLO

In Abbildung 5 ist das Akzeptanzfenster dargestellt. Dieses Fenster zeigt den Realteil der Impedanz (WE.Z'), die imaginäre Impedanz (WE.-Z'') und die Gesamtimpedanz (WE.|Z|). Der Realteil der Impedanz ist analog zum unkompenzierten Widerstand R_u . Der Prozentsatz dieses Wertes, der kompensiert werden muss, ist ebenfalls angegeben. Farblich umrandet wird hier R_c , der Wert, der kompensiert wird, angezeigt. Wenn diese Werte für den Benutzer akzeptabel sind, kann die Messung durch Drücken der Schaltfläche "Accept" fortgesetzt werden. Es ist zu beachten, dass die Werte als akzeptabel angesehen werden sollten, wenn WE.Z' und WE.|Z| sehr nahe beieinander liegen, was bedeutet, dass der größte Teil der Impedanz einen rein ohmschen Charakter hat. Dies kann auch an der Phase (WE.-Phase) beobachtet werden, die nahe bei 0 liegen sollte.

Die Auswirkung der Kompensation des iR-Drops wird in Abbildung 6 anhand dem CV von $K_4[Fe(CN)_6]$ in Reinstwasser veranschaulicht. Bei dem blauen Cyclovoltammogramm wird der iR-Drop nicht kompensiert, was zu einer Vergrößerung des Peak-to-Peak-Abstands und einem niedrigeren Peakstrom führt. In Extremfällen kann ohne Kompensation des iR-Drops fälschlicherweise angenommen werden, dass ein Redoxprozess irreversibel ist, obwohl er in Wirklichkeit reversibel ist. Das orangefarbene Cyclovoltammogramm mit korrigiertem iR-Drop zeigt, dass der Peak-to-Peak-Abstand mit einem reversiblen Ein-Elektronen-Prozess übereinstimmt.

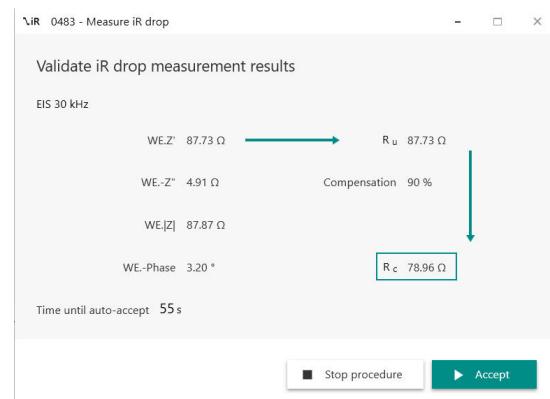


Abbildung 5. Akzeptanzfenster für den Befehl "Measure iR Drop".

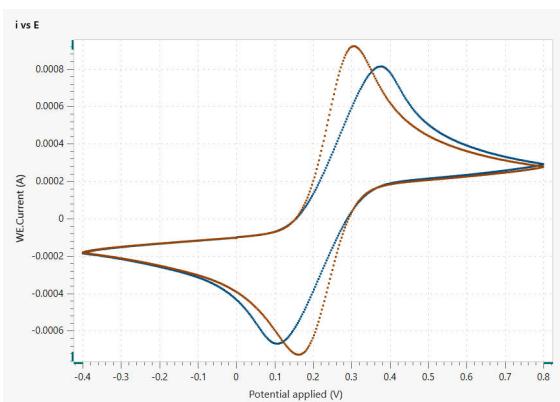


Abbildung 6. Cyclovoltammogramm von Kaliumferrocyanid (0,05 mol/L) in Wasser: kompensiert (orange) und nicht kompensiert (blau).

CONTACT

Metrohm Schweiz AG
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch

KONFIGURATION



VIONIC

VIONIC ist unser Potentiostat/Galvanostat der neuesten Generation, der mit der neuen Software **INTELLO** von Autolab ausgestattet ist.

VIONIC bietet die **am vielseitigsten kombinierten Spezifikationen aller Einzelgeräte**, die derzeit auf dem Markt sind.

- Ausgangsspannung: ± 50 V
- Standardstrom: ± 6 A
- EIS-Frequenz: bis zu 10 MHz
- Probennahmeintervall: bis zu 1 μ s

Im Preis für den **VIONIC** sind auch Funktionen enthalten, die bei den meisten anderen Geräten normalerweise mit zusätzlichen Kosten verbunden sind:

- Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)
- 4 Floating Modi (bei geerdeten Proben oder Messzellen)
- Zweite Messelektrode (S2)
- Analoger Scan