



Application Note AN-EC-036

Ohmic iR drop

Parte 3 – Medición con EIS

En la primera Nota de Aplicación de esta serie ([AN-EC-003](#)), se explicaron los conceptos de Ohmic iR drop y resistencia óhmica (o resistencia no compensada) y se mencionaron algunas estrategias para reducir los errores debidos a la Ohmic iR drop. Al emplear algunas de estas estrategias, se puede reducir la caída óhmica de iR , pero no se puede eliminar por completo.

La segunda parte de esta serie ([AN-EC-004](#)) introdujo los métodos de interrupción de corriente y retroalimentación positiva como herramientas para abordar la Ohmic iR drop.

Esta nota de aplicación presenta la tercera y última herramienta disponible para los investigadores: la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

MEDIDA DE OHMIC DROP

Como se mencionó en [Parte 2](#), aunque técnicamente es posible estimar la Ohmic iR drop, la mayoría de las veces los sistemas reales son más complicados. Por consiguiente, la caída óhmica debe determinarse experimentalmente. Hay tres técnicas experimentales principales para determinar la caída de iR :

1. Interrupción de corriente
2. Retroalimentación positiva
3. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Dentro de la gama de productos Metrohm Autolab, todos los instrumentos modulares y compactos equipados con un módulo FRA32M, así como VIONIC con tecnología INTELLO, pueden realizar mediciones EIS en un amplio rango de frecuencias. De las tres técnicas experimentales

enumeradas anteriormente, la EIS se considera el método más preciso, por lo que es la opción recomendada. Es importante tener cuidado al utilizar los otros dos métodos, ya que su uso incorrecto a veces puede provocar una mala interpretación de los datos o incluso dañar la configuración. Por lo tanto, en la discusión siguiente, nos centraremos principalmente en medir la caída de iR a través de EIS. Puede encontrar más información sobre los métodos actuales de interrupción y retroalimentación positiva en las Notas de aplicación [AN-EC-003](#) y [AN-EC-004](#).

EXPERIMENTO

Se utilizó una celda de tres electrodos que constaba de un disco de Pt WE (3 mm), un contraelectrodo de lámina de Pt y un electrodo de referencia Ag/AgCl. La

celda se cargó con 0,05 mol/L de $K_4[Fe(CN)_6]$ y para aumentar artificialmente la resistencia óhmica, no se utilizó ningún electrolito de soporte adicional.

COMPENSACIÓN MANUAL DE iR – NOVA E INTELLO

En NOVA y en INTELLO, es posible calcular manualmente la resistencia no compensada mediante EIS y luego introducir este valor en la sección apropiada de los comandos Aplicar configuraciones (INTELLO) o Control de Autolab (NOVA).

La medición de EIS se realizó a 0 V frente a OCP (potencial de circuito abierto), con una amplitud de 5 mV (V_{TOP}). Se utilizó un rango de frecuencia de 100 kHz a 100 Hz.

Generalmente, la resistencia no compensada se puede obtener de los diagramas de Nyquist y de Bode. En el primero, es la intersección de los datos con el eje x en el extremo de alta frecuencia, mientras que en el segundo, es la meseta en el extremo de alta frecuencia en $|Z|$ vs logaritmo. f trama. En **Figura 1**, el gráfico de Nyquist anotado se muestra con el extremo de alta frecuencia resaltado.

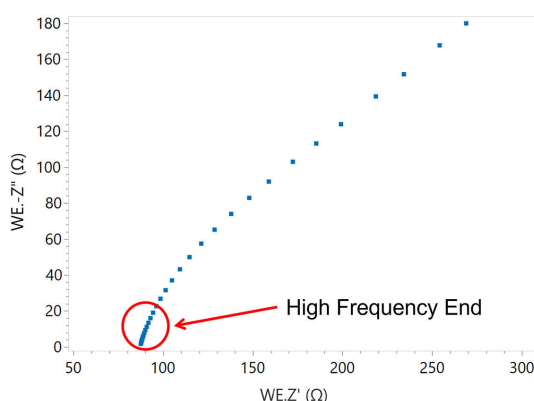


Figure 1. Diagrama de Nyquist anotado que indica el extremo de alta frecuencia donde se puede encontrar la resistencia no compensada en el punto donde los datos cruzan el eje x ($-Z'' = 0$).

Esto devuelve una resistencia no compensada de 87 Ω . Si por alguna razón no es posible leer el valor de los gráficos, el valor también se puede obtener de la herramienta Ajuste y simulación en NOVA (Figura 2).

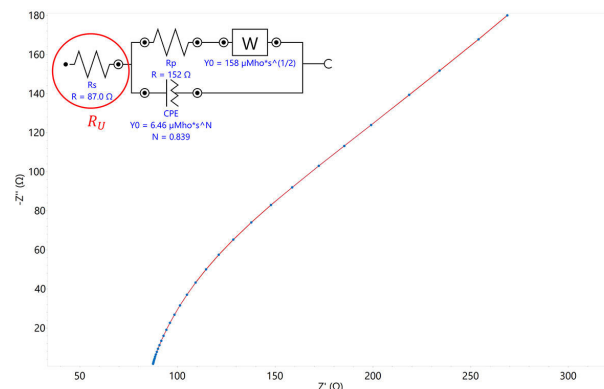


Figure 2. Diagrama de Nyquist y circuito equivalente asociado. La resistencia no compensada también se puede determinar ajustando los datos a un circuito equivalente.

Una vez medido, R_u (la resistencia no compensada) debe introducirse en el comando Aplicar configuraciones en INTELLO (Figura 3). Se recomienda aplicar un máximo de entre el 80% y el 90% del valor total para evitar que el sistema entre en oscilación. En INTELLO, junto con el valor medido se puede introducir el porcentaje deseado y aplicar la resistencia compensada (R_c) se calculará automáticamente.

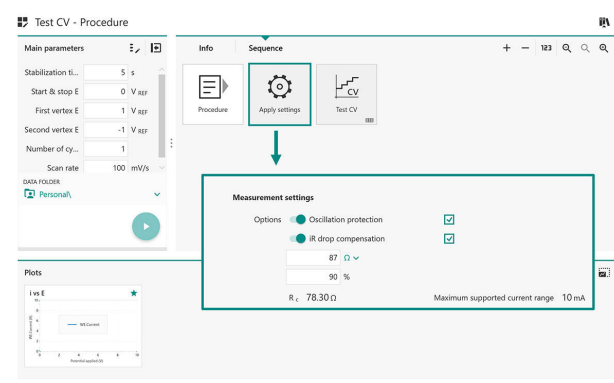


Figure 3. Captura de pantalla de INTELLO. La caída de iR calculada debe ingresarse en el comando Aplicar configuraciones.

COMPENSACIÓN AUTOMÁTICA DE IR – INTELLO

Hay un nuevo comando disponible en INTELLO llamado «Medir caída de iR» (Figura 4). Este comando mide y luego compensa automáticamente la caída de iR al inicio de la medición, asumiendo que la opción de compensación de iR esté activada en un comando Aplicar configuraciones posterior.

Para obtener la resistencia no compensada (R_u), el comando ejecuta una medición EIS de frecuencia única. La frecuencia la define el usuario, aunque el valor predeterminado es 30 kHz. Es importante asegurarse de que la frecuencia elegida sea apropiada para el sistema realizando primero una medición EIS completa. Para esta medición, se recomienda establecer el potencial de CC en un valor cercano al OCP y permitir suficiente tiempo de estabilización (sin seno superpuesto) en este potencial para obtener la medición más precisa. Para evitar la sobrecompensación y por tanto las oscilaciones de VIONIC, es posible establecer un rango aceptable de valores (límites de seguridad) para R_u . Se pueden ingresar valores máximos y mínimos. Se recomienda proporcionar al menos un valor máximo para la resistencia no compensada (normalmente un valor estimado más el 10%). Si el valor medido de R_u no está entre los valores especificados, aparecerá un mensaje de advertencia. Es posible detener el procedimiento o continuar con el valor máximo de entrada. Si el valor medido de R_u está dentro del rango especificado, no aparecerá ningún mensaje y el procedimiento continuará, o aparecerá la ventana de aceptación para la validación según la preferencia y configuración del usuario.

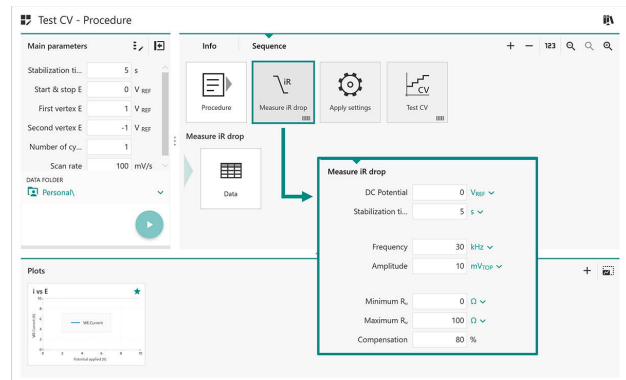


Figure 4. El comando Medir caída de iR es una nueva característica de INTELLO. El software puede calcular automáticamente y luego compensar la caída de iR como se muestra en esta captura de pantalla de ejemplo.

En **Figura 5**, se muestra la ventana de aceptación. Esta ventana muestra la parte real de la impedancia ($WE.Z'$), la impedancia imaginaria ($WE.-Z''$) y la impedancia total ($WE.|Z|$). La parte real de la impedancia es análoga a la resistencia no compensada, R_u . También se muestra el porcentaje de este valor a compensar. Finalmente, R_c , el valor que será compensado se muestra aquí. Si estos valores son aceptables para el usuario, la medición puede continuar presionando el botón Aceptar. Tenga en cuenta que los valores deben considerarse aceptables si $WE.Z'$ y $WE.|Z|$ están muy cerca uno del otro, lo que indica que la mayor parte de la impedancia es puramente resistiva. Esto también se puede observar en la fase ($WE.-Phase$), que debe estar cercana a 0.

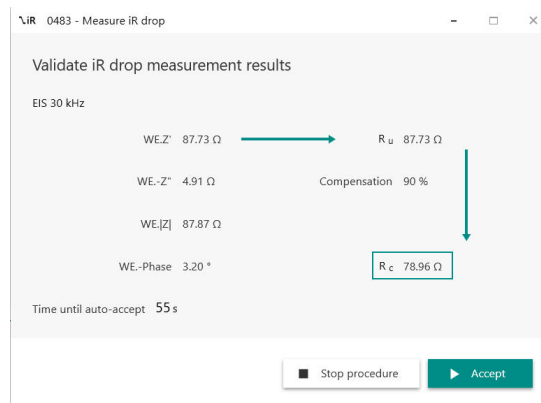


Figure 5. Ventana de aceptación del comando Medir caída de iR.

El efecto de la compensación de caída de iR se ilustra en **Figura 6** con el CV de $K_4[Fe(CN)_6]$ en agua ultrapura. En azul, la caída de iR no se compensa, lo que genera un aumento en la separación de pico a pico y una corriente de pico más baja. En casos extremos, sin compensación de caída de iR, se puede asumir erróneamente que un proceso redox es irreversible, cuando en realidad es reversible. En naranja se muestra el voltamograma cíclico corregido por caída de iR, donde la separación pico a pico es consistente con un proceso reversible de un electrón.

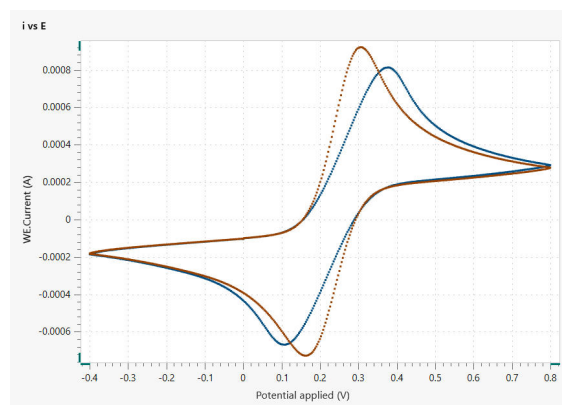


Figure 6. Voltamograma cíclico de ferrocianuro de potasio (0,05 mol/L) en agua: compensado (naranja) y no compensado (azul).

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



VIONIC

VIONIC es nuestro potencióstato/galvanostato de nueva generación que funciona con el nuevo software **INTELLO** de Autolab.

VIONIC ofrece las **especificaciones combinadas más versátiles de cualquier aparato individual** actualmente en el mercado.

- Tensión disponible: ± 50 V
- Corriente estándar: ± 6 A
- Frecuencia EIS: hasta 10 MHz
- Intervalo de muestreo: hasta 1 μ s

También se incluyen en el precio de VIONIC características que normalmente tendrían un coste adicional con la mayoría de los demás aparatos, como:

- Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)
- Modo flotante seleccionable
- Second Sense (S2)
- Escaneo analógico