



Application Note AN-EC-036

Ohmic iR drop

Parte 3 – Misurazione con EIS

Nella prima Application Note di questa serie ([AN-EC-003](#)), sono stati spiegati i concetti di caduta ohmica e resistenza ohmica (o resistenza non compensata) e sono state menzionate alcune strategie per ridurre gli errori dovuti alla caduta ohmica. Impiegando alcune di queste strategie, la caduta iR ohmica può essere ridotta, ma non può essere eliminata completamente.

La seconda parte di questa serie ([AN-EC-004](#)) ha introdotto i metodi di interruzione di corrente e feedback positivo come strumenti per gestire la caduta ohmica.

Questa Application Note introduce il terzo e ultimo strumento a disposizione dei ricercatori: la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS).

MISURAZIONE DELLA CADUTA OHMICA

Come accennato nella [Parte 2](#), sebbene sia tecnicamente possibile stimare la caduta ohmica, nella maggior parte dei casi i sistemi reali sono più complicati. Di conseguenza, la caduta ohmica deve essere determinata sperimentalmente. Esistono tre principali tecniche sperimentali per determinare la caduta iR :

1. Interruzione corrente
2. Feedback positivo
3. Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)

All'interno della gamma di prodotti Metrohm Autolab, tutti gli strumenti modulari e compatti dotati di un modulo FRA32M, sono in grado di eseguire misurazioni EIS su un'ampia gamma di frequenze. Delle tre tecniche sperimentali sopra elencate

, l'EIS è considerato il metodo più accurato, rendendolo la scelta consigliata. È importante prestare attenzione quando si utilizzano gli altri due metodi, poiché il loro utilizzo errato può talvolta causare un'errata interpretazione dei dati o addirittura danni alla configurazione. Pertanto, nella discussione successiva, ci concentreremo principalmente sulla misurazione del calo iR tramite EIS.

Maggiori informazioni sui metodi di interruzione corrente e feedback positivo possono essere trovate nelle Application Notes [AN-EC-003](#) e [AN-EC-004](#).

ANALISI

È stata utilizzata una cella a tre elettrodi composta da un disco di Pt WE (3 mm), un controelettrodo a foglio di Pt e un elettrodo di riferimento Ag/AgCl. La cella è stata caricata con

0,05 mol/L di $K_4[Fe(CN)_6]$ e per aumentare artificialmente la resistenza ohmica non è stato utilizzato alcun elettrolita di supporto aggiuntivo.

COMPENSAZIONE IR MANUALE – NOVA E INTELLO

In NOVA e in INTELLO è possibile calcolare manualmente la resistenza non compensata utilizzando EIS e quindi introdurre questo valore nell'apposita sezione dei comandi Applica Impostazioni (INTELLO) o Controllo Autolab (NOVA).

La misurazione EIS è stata condotta a 0 V rispetto a OCP (potenziale a circuito aperto), con un'ampiezza di 5 mV (V_{TOP}). È stata utilizzata una gamma di frequenza compresa tra 100 kHz e 100 Hz.

Di solito, la resistenza non compensata può essere ottenuta sia dai grafici di Nyquist che da quelli di Bode. Nel primo, è l'intersezione dei dati con l'asse x all'estremità delle alte frequenze, mentre nel secondo è il plateau all'estremità delle alte frequenze nella $|Z|$ vs $\log f$ grafico. Nella **Figura 1**, il diagramma di Nyquist annotato viene mostrato con l'estremità ad alta frequenza evidenziata.

Ciò restituisce una resistenza non compensata di 87 Ω . Se per qualsiasi motivo non è possibile leggere il valore dai grafici, il valore può essere ottenuto anche dallo strumento Adatta e Simulazione in NOVA (**Figura 2**).

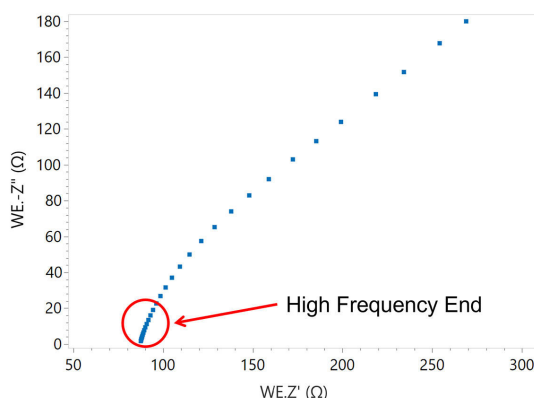


Figure 1. Grafico di Nyquist annotato che indica l'estremità dell'alta frequenza dove si può trovare la resistenza non compensata nel punto in cui i dati attraversano l'asse x ($-Z'' = 0$).

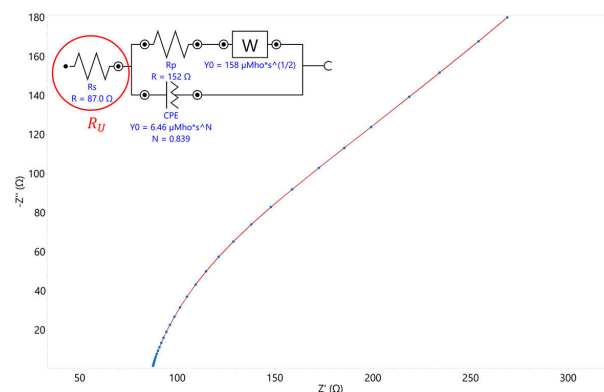


Figure 2. Diagramma di Nyquist e circuito equivalente associato. La resistenza non compensata può essere determinata anche inserendo i dati in un circuito equivalente.

COMPENSAZIONE IR MANUALE – NOVA E INTELLO

Una volta misurata, R_u (la resistenza non compensata) deve essere introdotta nel comando Applica impostazioni in INTELLO (**Figura 3**). Si consiglia di applicare un massimo compreso tra l'80% ed il 90% del valore totale per evitare che il sistema vada in oscillazione. In INTELLO è possibile inserire la percentuale desiderata accanto al valore misurato e verrà calcolata automaticamente la resistenza compensata da applicare (R_c).

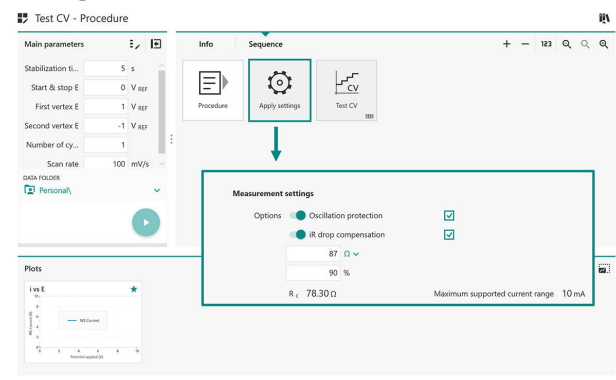


Figure 3. Schermata di INTELLO. La caduta iR calcolata deve essere immessa nel comando Applica impostazioni.

COMPENSAZIONE IR AUTOMATICA – INTELLO

In INTELLO è disponibile un nuovo comando chiamato «Misura iR Drop» (**Figura 4**). Questo comando misura e quindi compensa automaticamente la caduta iR all'inizio della misurazione, presupponendo che l'opzione di compensazione iR sia attivata in un successivo comando Applica impostazioni.

Per ottenere la resistenza non compensata (R_u), il comando esegue una misurazione EIS a singola frequenza. La frequenza è definita dall'utente, sebbene il valore predefinito sia 30 kHz. È importante assicurarsi che la frequenza scelta sia appropriata per il sistema eseguendo prima una misurazione EIS completa. Per questa misurazione, si consiglia di impostare il potenziale CC su un valore vicino all'OCP e di consentire un tempo di stabilizzazione sufficiente (nessun seno sovrapposto) a questo potenziale per una misurazione più accurata. Per evitare sovracompensazioni e quindi oscillazioni del VIONIC, è possibile impostare un intervallo di valori accettabile (limiti di sicurezza) per R_u . È possibile inserire valori massimi e minimi. Si consiglia di fornire almeno un valore massimo per la resistenza non compensata (normalmente un valore stimato più il 10%). Se il valore misurato di R_u non rientra nei valori specificati, verrà visualizzato un messaggio di avviso. È possibile interrompere la procedura o continuare con il valore massimo immesso. Se il valore misurato di R_u rientra nell'intervallo specificato, non verrà visualizzato alcun messaggio e la procedura continuerà oppure verrà visualizzata la finestra di accettazione per la convalida, a seconda delle preferenze e delle impostazioni dell'utente.

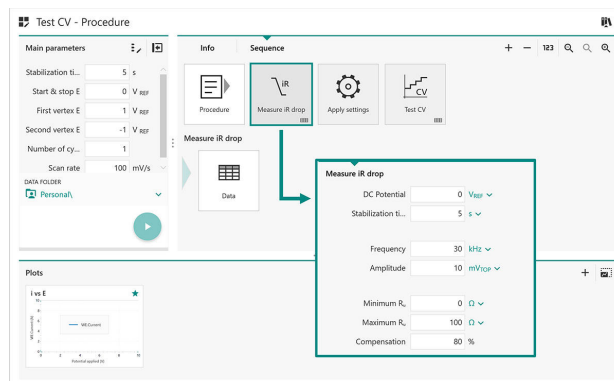


Figure 4. Il comando Misura iR Drop è una nuova funzionalità di INTELLO. Il software può calcolare automaticamente e quindi compensare il calo iR come mostrato in questo screenshot di esempio.

Nella **Figura 5** è mostrata la finestra di accettazione. Questa finestra mostra la parte reale dell'impedenza ($WE.Z'$), l'impedenza immaginaria ($WE.-Z''$) e l'impedenza totale ($WE.|Z|$). La parte reale dell'impedenza è analoga alla resistenza non compensata, R_u . Viene mostrata anche la percentuale di questo valore da compensare. Infine qui viene mostrato R_c , il valore che verrà compensato. Se questi valori sono accettabili per l'utente, la misurazione può continuare premendo il pulsante Accetta. Si noti che i valori dovrebbero essere considerati accettabili se $WE.Z'$ e $WE.|Z|$ sono molto vicini tra loro, indicando che la maggior parte dell'impedenza è puramente resistiva. Ciò può essere osservato anche nella fase ($WE.-Phase$), che dovrebbe essere prossima a 0.

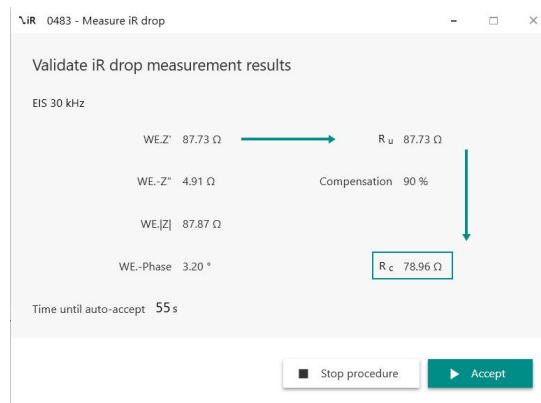


Figure 5. Finestra di accettazione per il comando Misura iR Drop.

L'effetto della compensazione della caduta iR è illustrato nella **Figura 6** con il CV di $K_4[Fe(CN)_6]$ in acqua ultrapura. In blu, la caduta iR non è compensata, con conseguente aumento della separazione picco-picco e una corrente di picco inferiore. In arancione, senza compensazione della caduta iR, si potrebbe erroneamente presumere che un processo redox sia irreversibile, quando in realtà è reversibile. In arancione è mostrato il voltammogramma ciclico corretto per la caduta iR, in cui la separazione picco-picco è coerente con un processo reversibile a un elettrone.

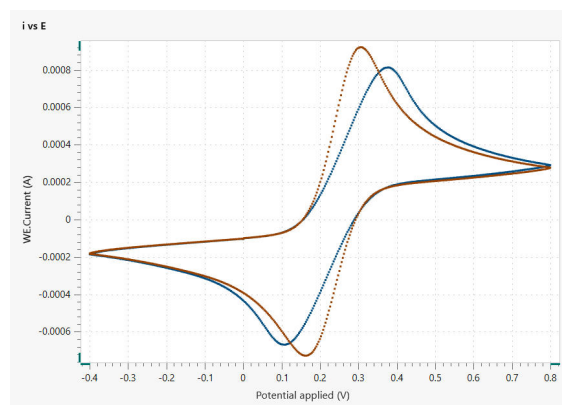


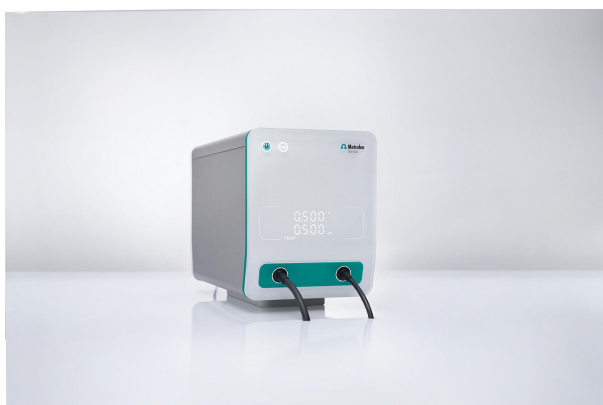
Figure 6. Voltammogramma ciclico del ferrocianuro di potassio (0,05 mol/L) in acqua: compensato (arancione) e non compensato (blu).

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



VIONIC

VIONIC è il nostro potenziostato/galvanostato di nuova generazione, con il nuovo software di Autolab INTELLO.

VIONIC offre la **combinazione di caratteristiche tecniche più versatile di qualsiasi altro strumento singolo** disponibile al momento sul mercato.

- Tensione conforme: ± 50 V
- Corrente standard ± 6 A
- Frequenza EIS: fino a 10 MHz
- Intervallo di campionatura fino a 1 μ s

Nel prezzo di VIONIC sono incluse anche funzioni che normalmente rappresenterebbero un costo aggiuntivo con la maggior parte degli altri strumenti quali ad esempio:

- Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)
- Modalità flottante selezionabile
- Secondo elettrodo di rilevamento (S2)
- Scansione analogica