



Application Note AN-EC-004

Ohmic iR drop

Parte 2 – Misurazione: interruzione di corrente e feedback positivo

RIASSUNTO

Nell'Application Note [AN-EC-003](#), sono stati spiegati i concetti di caduta ohmica (detta anche caduta iR o resistenza non compensata) e di resistenza ohmica, e sono state discusse alcune strategie per ridurre gli errori dovuti alla caduta ohmica. Utilizzando alcune di queste strategie, la caduta ohmica iR può essere ridotta, ma non eliminata completamente. Fortunatamente, è possibile adottare ulteriori accorgimenti con un moderno potenziostato, che

consente di misurare la caduta iR residua e di compensarla. Tuttavia, è possibile compensare solo fino al 90% della caduta ohmica iR .

Questa Application Note presenta due strumenti che i ricercatori che utilizzano i prodotti Metrohm Autolab hanno a disposizione per misurare e quindi correggere (o compensare) la caduta ohmica iR : interruzione di corrente e feedback positivo.

In un potenziostato collegato a una cella a tre elettrodi, il potenziale tra l'elettrodo di lavoro (WE) e un elettrodo di riferimento (RE) viene controllato tramite un circuito di controllo. La differenza di potenziale desiderata tra RE e WE viene mantenuta regolando il flusso di corrente tra il contatore (CE) e gli elettrodi di lavoro. La resistenza ohmica R_u , nota anche come resistenza non compensata, causa un

errore di controllo del potenziale chiamato caduta ohmica iR_u . Questo errore di controllo può essere corretto aggiungendo una tensione di correzione proporzionale alla corrente all'ingresso del potenziostato. Sfortunatamente, non è possibile utilizzare un potenziale di correzione esattamente uguale a iR_u e compensare completamente la caduta ohmica, poiché il sistema entrerebbe in oscillazione.

La caduta ohmica dipende dalla resistenza ohmica R_u , che è funzione della geometria della cella e della conduttività dell'elettrolita. Per un elettrodo planare con densità di corrente uniforme su tutta la superficie, la resistenza ohmica è data dall'equazione mostrata qui, dove X (cm) è la distanza dell'elettrodo di riferimento (RE) dall'elettrodo di riferimento (WE), κ ($S\ cm^{-1}$) è la conduttività della soluzione e A (cm^2) è l'area superficiale dell'elettrodo di riferimento (WE).

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

Per un elettrodo sferico (ad esempio, un elettrodo a mercurio a caduta / DME o un elettrodo a mercurio a caduta sospeso / HMDE) di raggio r_0 , la resistenza ohmica è data da:

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

Per un elettrodo a disco rotante (RDE) di raggio r , quando l'RE è posizionato lontano dall'elettrodo di lavoro (tipicamente per le misurazioni RDE), la resistenza ohmica è data da:

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

MISURAZIONE DELLA CADUTA OHMICA

Nella maggior parte dei casi, le geometrie sono più complesse e di conseguenza la caduta ohmica deve essere misurata sperimentalmente. I tre metodi più comuni per misurare la caduta ohmica sono:

1. Interruzione corrente
2. Feedback positivo
3. Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS, vedi [AN-EC-034](#))

Il circuito elettrico equivalente mostrato in **Figura 1** viene utilizzato per illustrare i primi due metodi nell'elenco precedente. Questo circuito corrisponde al circuito della dummy cella (c) della dummy cella 2 dell'Autolab.

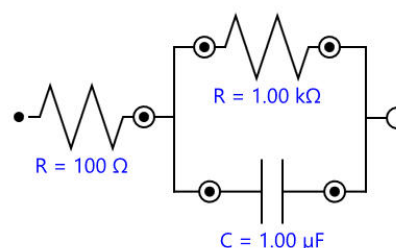


Figure 1. Circuito equivalente utilizzato in questo studio.

INTERRUZIONE CORRENTE

La misura della caduta ohmica mediante la tecnica dell'interruzione di corrente si basa sulla semplice applicazione della legge di Ohm. Quando una corrente i attraversa il circuito menzionato in **Figura 1**, la caduta di tensione ai capi del resistore R_u è pari a iR_u , e la caduta di tensione ai capi di $(R_p C)$ è iR_p . Se la

corrente viene interrotta, i diventa 0 e la tensione ai capi di R_u diminuisce quasi istantaneamente, mentre la tensione ai capi di $(R_p C)$ diminuisce con un decadimento esponenziale proporzionale a $EXP(-t/R_p C)$, a causa della presenza del condensatore C .

Se la tensione viene misurata subito prima e subito dopo l'interruzione della corrente, la differenza tra le tensioni misurate è la caduta ohmica ΔE_{ohmic} . Il rapporto tra la caduta ohmica e la corrente prima dell'interruzione è la resistenza ohmica R_u . La misurazione della caduta ohmica per il circuito della cella fittizia (c), il circuito equivalente in **Figura 1** utilizzando un PGSTAT302N con un modulo di campionamento rapido ADC10M è illustrata in **Figura 2**.

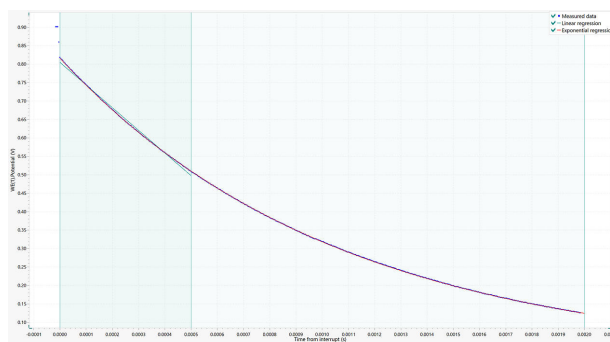


Figure 2. Misurazione della resistenza ohmica con interruzione di corrente utilizzando un PGSTAT302N con ADC10M.

Se non è disponibile un modulo ADC10M, il metodo può comunque essere utilizzato. Tuttavia, verranno registrati meno punti dati, con conseguente misurazione meno accurata (Figura 3).

I valori misurati vengono adattati utilizzando una regressione lineare ed esponenziale e i valori R_u calcolati vengono visualizzati nella scheda Risultati del software (Figura 4).

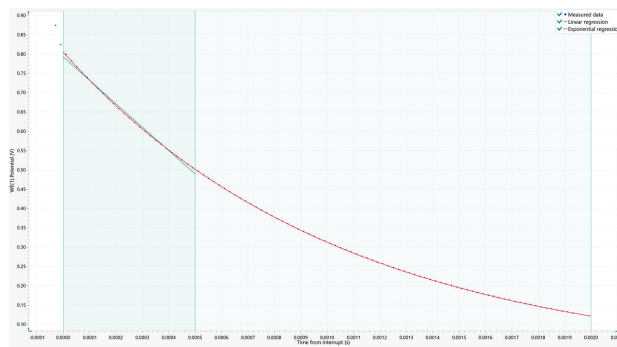


Figure 3. Misurazione della resistenza ohmica con interruzione di corrente utilizzando il PGSTAT302N. Sono stati registrati meno punti dati rispetto alla Figura 2.

I valori calcolati dipendono fortemente dalle posizioni di inizio e fine specificate per la regressione lineare ed esponenziale. Se queste posizioni non vengono regolate correttamente, i valori calcolati possono differire significativamente dalla reale resistenza non compensata. Si noti che non è presente alcuna parte lineare né nella Figura 2 né nella Figura 3, quindi il valore stimato dalla regressione esponenziale dovrebbe essere considerato il valore più accurato.

FEEDBACK POSITIVO

Un altro modo per misurare la caduta ohmica è il cosiddetto feedback positivo. Poiché la caduta ohmica iR_u è proporzionale alla resistenza ohmica R_u , potrebbe essere possibile compensare la caduta ohmica misurando la corrente i , moltiplicandola per la resistenza ohmica R_u , e restituendo la caduta ohmica

Results

Ru linear 129.2 Ω

Ru exponential 114.1 Ω

Figure 4. I valori di resistenza ottenuti dall'adattamento lineare ed esponenziale dei dati.

risultante al circuito di controllo. In questo caso, è necessario considerare i seguenti punti: la resistenza ohmica è sconosciuta in questa fase e una compensazione completa della caduta ohmica lascerebbe il sistema in oscillazione, con conseguente perdita di controllo del potenziostato.

Nella misura a feedback positivo, una tensione iR_x viene reimpressa nel circuito di controllo durante una breve misurazione a gradino di potenziale. L'obiettivo è trovare il valore di R_x (il valore di compensazione iR) sufficientemente vicino alla resistenza ohmica R_u . Questo si ottiene per tentativi ed errori, ovvero ripetendo la procedura con diversi valori della resistenza di compensazione iR e controllando il grafico risultante. Una compensazione iR accettabile si traduce in oscillazioni smorzate del segnale, come nell'esempio mostrato in **Figura 5**.

Questo metodo deve essere usato con cautela. Un sistema che oscilla è un sistema con un potenziale, e quindi un'energia, maggiore del necessario. Pertanto, potrebbero innescarsi reazioni collaterali indesiderate,



Figure 5. Misurazione del feedback positivo del circuito della Figura 1, cella fittizia (c), con un valore di compensazione iR accettabile di 95Ω .

che potrebbero compromettere l'elettrolita o danneggiare l'elettrodo di lavoro.

Il feedback positivo può essere misurato direttamente nel software NOVA.

COMPENSAZIONE PRATICA DELLA CADUTA OHMICA

Una volta misurato il valore della resistenza ohmica, è possibile utilizzarlo in qualsiasi procedura NOVA desiderata. Nelle proprietà del comando di controllo Autolab, è possibile attivare l'interruttore «compensazione iR » e inserire il valore della resistenza ohmica, come mostrato in **Figura 6**.

Il sistema applicherà il valore di compensazione iR in modo simile al metodo di feedback positivo descritto in precedenza. Pertanto, si raccomanda vivamente di utilizzare l'80-90% della resistenza ohmica per evitare oscillazioni e danni al WE e all'elettrolita.

Un altro modo per utilizzare la caduta ohmica è quello di eseguire una delle tre misurazioni descritte e poi utilizzare il valore della resistenza ohmica per correggere matematicamente i dati sperimentali. La corrente i derivante dall'esperimento elettrochimico viene moltiplicata per la resistenza

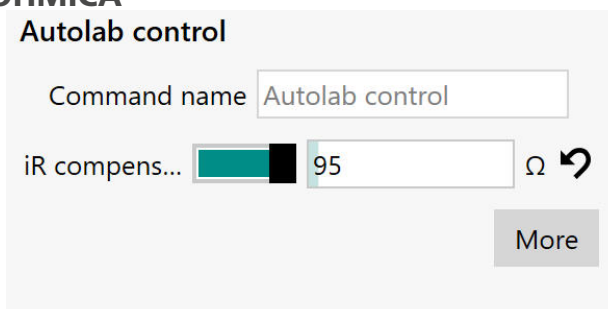


Figure 6. Proprietà del comando di controllo Autolab in NOVA, con l'interruttore di compensazione iR abilitato.

ohmica R_u per determinare la caduta ohmica $V_{drop} = iR_u$. Quindi, V_{drop} viene sottratta dal potenziale misurato sperimentalmente V_{exp} , ottenendo il potenziale corretto $V_{corr} = V_{exp} - V_{drop}$. Infine, V_{corr} può essere utilizzato nei grafici e in ulteriori elaborazioni post-dati.

CONCLUSIONI

Questa Application Note descrive due diversi metodi per misurare la caduta ohmica e la resistenza ohmica. La caduta ohmica può essere compensata dal potenziostato durante la misurazione, oppure è possibile applicare una correzione matematica ai dati durante la post-elaborazione.

L'interruzione di corrente e il feedback positivo sono

metodi rapidi, ma è necessario prestare attenzione al loro utilizzo per evitare interpretazioni errate dei dati o danni al sistema. D'altra parte, l'EIS è un metodo più affidabile per determinare la resistenza ohmica, ma richiede il modulo opzionale FRA32M o VIONIC powered by INTELLO. Il metodo EIS è spiegato separatamente in [AN-EC-034](#).

CONTACT

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

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



Autolab PGSTAT302N

Questo potenziostato/galvanostato di fascia elevata e ad alta corrente, con una tensione di 30 V e una larghezza di banda di 1 MHz, combinato con il nostro modulo FRA32M, è appositamente progettato per la spettroscopia di impedenza elettrochimica.

Il PGSTAT302N è il successore del famoso PGSTAT30. La corrente massima è 2 A, l'intervallo di corrente può essere esteso a 20 A con il BOOSTER20 A, la risoluzione di corrente è 30 fA in un intervallo di corrente di 10 nA.



Modulo di campionamento a doppio canale ultra-veloce

Il modulo ADC10M è un modulo di campionamento ultra-veloce che aumenta la velocità di campionamento dell'Autolab da 50 kSamples/s a 10 MSamples/s, offrendo la possibilità di acquisire transitori veloci con intervalli fino a 100 ns.

In combinazione con il modulo SCAN250, è possibile eseguire misure ultraveloci di voltammetria ciclica con velocità di scansione fino a un limite pratico di 250 kV/s, questo lo rende uno strumento potente per lo studio dei processi cinetici veloci.



Software avanzato per la ricerca elettrochimica

NOVA è il pacchetto software progettato per controllare tutti gli strumenti Autolab con interfaccia USB.

Progettato da elettrochimici per elettrochimici e integrando oltre due decenni di esperienza degli utenti e la più recente tecnologia software .NET, NOVA offre più potenza e maggiore flessibilità al vostro potenziostato/galvanostato Autolab.

NOVA offre le seguenti caratteristiche uniche:

- editor di sequenza potente e flessibile
- chiara visione dei dati in tempo reale rilevanti
- potenti analisi dei dati e strumenti di plotting
- Controllo integrato per dispositivi esterni come dispositivi Metrohm Liquid Handling

[Scarica la versione più recente di NOVA](#)