



Application Note AN-EC-003

Ohmscher iR-Drop

Teil 1 – Grundlagen

Wenn Strom durch eine elektrochemische Zelle fließt, tritt ein Spannungsabfall zwischen der Referenzelektrode (*RE*) und der Arbeitselektrode (*WE*) auf. Dieser Spannungsabfall (als ohmscher Widerstand oder ohmscher *iR*-Drop bezeichnet) wird durch die Leitfähigkeit des Elektrolyten, den Abstand zwischen der Referenz- und der Arbeitselektrode sowie die Stromstärke beeinflusst.

Diese Application Note bietet einen Überblick über die grundlegenden Prinzipien des ohmschen *iR*-Drops in Bezug auf elektrochemische Systeme und seine Auswirkungen auf präzise Potentialmessungen. Es werden Erklärungen für das Phänomen des ohmschen Widerstands und den daraus resultierenden Spannungsabfall gegeben, der auftritt, wenn Strom

www.metrohm.com

durch eine Elektrolytlösung oder eine leitende Elektrode fließt. Die Ursachen und Folgen des *iR*-Drops bei elektrochemischen Messungen werden ebenso behandelt wie Strategien zur Minimierung seiner Auswirkungen.

Durch das Verständnis und die gezielte Kontrolle des ohmschen *iR*-Drops können Forscher und Anwender zuverlässige und präzise Messungen in elektrochemischen Experimenten sicherstellen. Eine weitere Application Note ([AN-EC-004](#)) behandelt die Tools, die Anwendern bei der Nutzung von Metrohm Autolab-Produkten zur Verfügung stehen, um den ohmschen *iR*-Drop zu messen und anschließend zu korrigieren (oder zu kompensieren).

HINTERGRUND

Ein typisches elektrochemisches Experiment wird mit einer Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt: einer Arbeitselektrode (*WE*), einer Gegen- oder Hilfselektrode (*CE*) und einer Referenzelektrode (*RE*). Zusätzlich wird eine *Sense*-Leitung (*S*) mit der *WE* verbunden. Das an die Zelle angelegte Potential wird gesteuert, indem ein Strom zwischen *CE* und *WE* angelegt und das Potential zwischen *RE* und *S* gemessen wird. Um das Potential zuverlässig messen zu können, sollte die Referenzelektrode idealerweise nicht polarisierbar sein.

Wenn Strom durch eine elektrochemische Zelle fließt, tritt ein Spannungsabfall zwischen *RE* und *WE* auf. Dieser Spannungsabfall wird durch die Leitfähigkeit des Elektrolyten, den Abstand zwischen der Referenz- und der Arbeitselektrode sowie die Höhe des Stroms beeinflusst.

Gemäß dem ohmschen Gesetz kann der ohmsche (Spannungs-)Abfall E_{ohmic} als Produkt aus dem Strom i und dem ohmschen bzw. nicht kompensierten Widerstand R_u berechnet werden:

$$\Delta E_{\text{ohmic}} = i R_u$$

Unter der Annahme, dass der Stromdurchgang das Potential der Referenzelektrode (die im Idealfall nicht polarisierbar ist) nicht beeinflusst, ergibt sich das

gemessene Potential der Arbeitselektrode aus der Gleichung:

$$E_{\text{measured}} = E_{\text{applied}} - \Delta E_{\text{ohmic}} = E_{\text{applied}} - i R_u$$

FAKTOREN, DIE DEN OHMSCHEN DROP BEEINFLUSSEN

Betrachten Sie das Potentialprofil in **Abbildung 1** an der Grenzfläche zwischen Arbeitselektrode und Elektrolyt.

Die *CE* ist relativ weit entfernt platziert, weshalb angenommen wird, dass sie den Strom- und Potentialverlauf nicht beeinflusst. *RE1*, *RE2* und *RE3* sind Beispiele für verschiedene Positionen, an denen die Referenzelektrode platziert werden kann, um das Potential gegenüber der *WE* zu messen. Die Geometrie der *WE*-Oberfläche und die Zusammensetzung des Elektrolyten führen zur Ausbildung von Äquipotentiallinien, d. h. zu Bereichen an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt, in denen das Potential zwischen *RE* und *WE* konstant bleibt.

Folglich hängt der Wert des ohmschen Spannungsabfalls von folgenden Faktoren ab:

1. Der Strom- und Potentialverteilung im Elektrolyten, die wiederum von der Geometrie der experimentellen Zelle abhängt. Eine Änderung der Größe oder Form der *WE* verändert somit auch die Form der Äquipotentiallinien.
1. Der Position der *RE* in Bezug auf die *WE*. Wenn die *RE* direkt an der Elektrodenoberfläche platziert wird (*RE1*), ist der ohmsche Spannungsabfall gleich null. Wird die *RE* weiter von der *WE* entfernt positioniert (*RE2* und *RE3*), steigt der ohmsche Widerstand und damit auch der ohmsche Spannungsabfall zwischen *WE* und *RE*.
1. Der Leitfähigkeit der Elektrolytlösung. Je geringer die Leitfähigkeit des Elektrolyten, desto höher sind der ohmsche Widerstand und der resultierende ohmsche Spannungsabfall. Die Leitfähigkeit wird wiederum von anderen experimentellen Faktoren beeinflusst, wie z. B. der Temperatur des Systems.

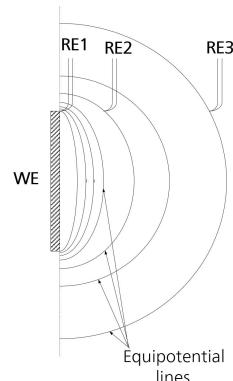


Abbildung 1. Äquipotentiallinien sind in unmittelbarer Nähe zur Arbeitselektrode dargestellt. *RE1*, *RE2* und *RE3* zeigen mögliche Positionen der *RE* in unterschiedlichen Abständen zur Oberfläche der *WE* an

AUSWIRKUNGEN DES OHMSCHEN SPANNUNGSABFALLS AUF DIE MESSUNGEN

Der ohmsche Spannungsabfall kann bei schnellen Experimenten, bei Experimenten mit hohen Strömen oder bei Experimenten, bei denen Ströme über einen längeren Zeitraum fließen müssen (z. B. während der Elektrolyse), einen erheblichen Einfluss haben. Auch Experimente, die in Medien mit geringer Leitfähigkeit durchgeführt werden, wie z. B. in Beton oder in organischen Elektrolyten, können durch den ohmschen Abfall stark beeinträchtigt werden.

Unter potentiostatischer Steuerung tritt stets ein Spannungsabfall aufgrund des ohmschen Widerstands auf. Abhängig vom Vorzeichen des Stroms ist das gemessene Potential daher entweder weniger negativ oder weniger positiv als das Potential, das ohne iR_u -Abfall vorliegen würde - das sogenannte Nennpotential. Fließen kathodische (negative) Ströme, ist das gemessene Potential weniger negativ als das Nennpotential. Fließen anodische (positiver) Ströme, ist das gemessene Potential weniger positiv als das Nennpotential.

Bei großen Strömen können selbst kleine ohmsche Widerstandswerte zu erheblichen Fehlern führen. Beträgt der ohmsche Widerstand beispielsweise 1Ω

und der Strom 1 A , ergibt sich ein Fehler von 1 V durch den Spannungsabfall. Dies ist einer der Gründe, warum die industrielle Elektrosynthese in der Regel unter galvanostatischer Kontrolle durchgeführt wird – hierbei wird das Potential zwischen RE und WE lediglich gemessen, aber nicht geregelt, wodurch kein iR_u -Drop auftritt.

Bei Medien mit geringer Leitfähigkeit, wie z. B. Elektrolyten mit niedriger Salzkonzentration, organischen Elektrolyten oder Beton, kann der ohmsche Widerstand sehr hoch sein, - in der Größenordnung von mehreren $\text{k}\Omega$. In diesem Fall können selbst kleine Ströme zu großen Potentialfehlern führen. Beträgt der ohmsche Widerstand beispielsweise $10 \text{ k}\Omega$ und der Strom $100 \mu\text{A}$, ergibt sich ein Fehler von 1 V .

In einem schnellen Experiment (z. B. zyklische Voltammetrie mit schneller Scanrate) tritt ein Stromtransient auf, der durch das Laden und Entladen der Doppelschicht verursacht wird. In solchen Fällen hinkt das gemessene Potential beim Scannen des Potentials dem angelegten Potential gemäß der folgenden Gleichung hinterher:

$$E_{\text{measured}} = E_{\text{applied}} \left(1 - e^{-\frac{t}{R_u C_{\text{dl}}}} \right)$$

Dabei ist R_u der ohmsche Widerstand, C_{dl} die Doppelschichtkapazität und t der Zeitpunkt der Messung. Bei schnellen Scanraten – also wenn t deutlich kleiner ist als $R_u C_{\text{dl}}$ – nähert sich der Exponentialtherm dem Wert 1 an, und es können erhebliche Fehler im gemessenen Potential (E_{measured})

im Vergleich zum angelegten Potential (E_{applied}) auftreten. Bei langsamen Scanraten – also wenn t deutlich größer ist als $R_u C_{\text{dl}}$ – nähert sich der Exponentialtherm dem Wert 0 an, und die Fehler sind zu vernachlässigen.

ZELLDESIGN UND ELEKTRODENANORDNUNG

Aus der vorherigen Gleichung geht hervor, dass bei schnellen Experimenten die Zeitkonstante $R_u C_{dl}$ einen erheblichen Einfluss auf die Fehler des tatsächlichen Potentials an der Elektrodenoberfläche hat. Selbst bei langsamen Experimenten kann ein hoher ohmscher Widerstand zu fehlerhaften oder irreführenden Ergebnissen führen.

Diese Fehler können minimiert werden, indem entweder R_u oder C_{dl} reduziert wird. Dies kann erreicht werden durch:

1. Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung durch Zugabe eines Leitelektrolyten. Die Leitfähigkeit ist umgekehrt proportional zum spezifischen Widerstand und damit zu R_u .
2. Verkleinerung der Arbeitselektrode, um C_{dl} zu verringern. Die Fläche eines Kondensators ist direkt proportional zu seiner Kapazität.
3. Platzierung der *RE* so nah wie möglich an der *WE*, um R_u zu reduzieren. Dazu wird häufig eine sehr feine Kapillarspitze, Haber-Luggin- oder Luggin-Kapillare genannt, zusammen mit der *RE* verwendet. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die *RE* nicht in Kontakt mit der Oberfläche der *WE* gebracht wird, da das gemessene Potential sonst null wäre!

Hinweis: Beim Einsatz einer Luggin-Kapillare ist Vorsicht geboten, da sie Abschirmfehler verursachen kann. Abschirmung tritt auf, wenn die Oberfläche der *WE* durch die *RE* blockiert wird, was passieren kann, wenn beide zu nahe beieinander liegen. Dies kann zu einer ungleichmäßigen Stromverteilung an der Elektrodenoberfläche führen. Wird eine Luggin-Kapillare mit einem Spitzendurchmesser d verwendet, sollte der minimale Abstand zur *WE* mindestens $2d$ betragen, um nennenswerte Abschirmungsfehler zu vermeiden. Selbst wenn die *RE* mithilfe einer Luggin-Kapillare so ausgelegt ist, dass sie sehr nahe an der *WE* platziert werden kann, bleibt daher in der Regel ein gewisser unkompensierter Spannungsabfall.

Bei sehr geringen Abständen zur *WE* liegen die Äquipotentiallinien dicht beieinander, und bereits kleine Positionsänderungen der *RE* können zu großen Schwankungen im ohmschen Spannungsabfall führen. Daher ist es in manchen Fällen besser, keine Luggin-Kapillare zu verwenden, sondern die Referenzelektrode weiter entfernt von der Arbeitselektrode zu platzieren und den ohmschen Spannungsabfall zu messen und zu kompensieren.

FAZIT

Das Verständnis und der Umgang mit dem ohmschen *iR*-Drop sind entscheidend für genaue und zuverlässige elektrochemische Messungen. Durch die Berücksichtigung der Faktoren, die den *iR*-Drop beeinflussen, und die Umsetzung geeigneter

Strategien können Forscher und Praktiker Messfehler minimieren und eine präzise Interpretation elektrochemischer Prozesse gewährleisten. Methoden zur Messung und Kompensation des *iR*-Drops werden in [AN-EC-004](#) behandelt.

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien

office@metrohm.at

KONFIGURATION



1-L-Korrosionszelle

Die 1-L-Korrosionszelle von Autolab eignet sich für Korrosionsmessungen nach ASTM-Normen. Die Zelle hat einen Thermostatmantel für die Temperaturregelung und eine Reihe von Öffnungen für Gegenelektroden, pH-Sensor, Thermometer, Haber-Luggin-Kapillare und Gasspülung.

Die 1-L-Korrosionszelle wurde konzipiert für die Messung der Korrosionseigenschaften von 0.5 mm bis 4 mm dicken Rundproben mit 14.7 mm bis 16 mm Durchmesser, eingetaucht in einen Elektrolyten. Die exponierte Fläche beträgt 1 cm² und die Dichtungen sind aus Naturkautschuk.