

通过补偿欧姆电阻导致的IR降，减少测量误差

对于两电极体系的实验，给工作电极（WE）施加一定的电压时，在工作电极（WE）和对电极（CE）之间就会有电流通过。两者之间的电阻等于 R_s ， R_s 上产生电压降等于 iR_s 。如果在实验中使用大电极、有较大电流通过或高电阻电解液的体系中， iR_s 变得比较大，以至于显著改变电化学数据的准确性。

我们可以采用三电极体系，尽量使参比电极靠近工作电极来减少 R_s 的影响。然而，即使在三电极体系中，WE 和 RE 之间仍然存在溶液电阻 R_u ，这会导致无法通过CE来补偿 R_u 的电压降。图1 显示了由 CE 补偿的电阻 (R_A) 和未补偿的电阻 R_u 。

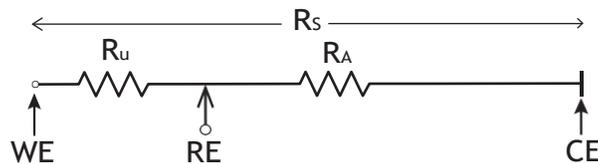


图 1. 三电极体系中的未补偿电阻

此三电极体系中，施加到 WE 的电压等于恒电位仪施加的电压 (E_{Appl}) 减去电压降 (iR_u):

$$E_{WE} = E_{Appl} - iR_u$$

欧姆降 iR_u 会影响测量的电位和曲线的形状。例如，在循环伏安法中，IR降会导致比较大的阳极和阴极峰之间的电位差。实验中有很多方法可以尽量减小 R_u :

- 1) 将 RE 尽可能靠近 WE 放置。在三电极体系中，这通常是使用 Luggin-Haber 毛细管来完成的。
- 2) 减少 WE 的表面积。电流大小取决于表面积的大小，减小电流将减少 R_u 的影响。
- 3) 增加电解质的电导率。电导率和电阻成反比关系，因此增加电解质的电导率会降低 R_u ，从而使电压降变得可以忽略不计。
- 4) 降低电流。这可以通过降低直流伏安实验中的扫描速率或减少施加到 WE 的电压来实现。

大多数现代电化学工作站，包括Admiral的Squidstat，都具有正反馈补偿电路，可以部分补偿 R_u 的影响。该方法需要预先知道 R_u 的数值，可以通过EIS、电流中断、电位阶跃和正反馈来测量。WE 和 RE 之间的电路图可用图2中的模型来解释： R_u ($100\ \Omega$) 与电解质和 WE 之间的界面串联，该界面由电荷转移电阻 R_c ($10\ \text{k}\Omega$)与双层电容 C ($1\ \mu\text{F}$)并联组成。

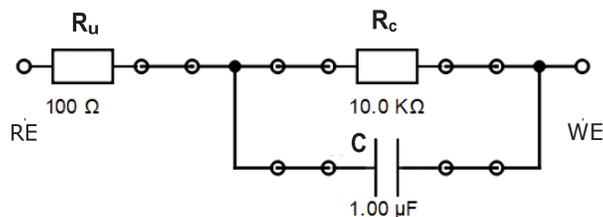


图 2. 电化学体系中 RE 和 WE 之间的未补偿电阻 (R_u) 和电解质/WE 界面 (R_cC) 的电路图

通过 EIS测量 R_u

测量 R_u 最简单和最准确的方法是通过电化学阻抗谱 (EIS)技术获得。对被测体系 (DUT) 施加正弦电位或电流，并分别测量电流或电位响应。EIS 是一种非侵入性方法，不会改变系统或 DUT。

当电流通过电路时，必须流经 R_u ，但也会流经 R_c 或 C 。但是在高频下，电容器表现为短路，所有电流都绕过 R_c 流经 C 。因此， R_u 可以从高频 EIS 实验生成的 Nyquist 谱图中确定。X轴为实部阻抗 (Z')，Y轴为负虚部阻抗 ($-Z''$)， R_u 为Nyquist图在 x 轴上的截距。图3为图2电路的电压扰动法获得的交流阻抗Nyquist 图。x 轴的截距 R_u 等于 $100\ \Omega$ ，这是电路的预期值。

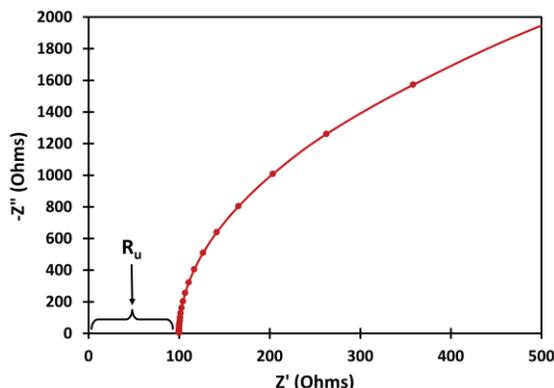


图3. 图2中电路在高频下获得的 Nyquist谱图，未补偿电阻 R_u 等于 x 轴的截距

通过电流中断法测量 R_u

电流中断法是一种基于欧姆定律的直流技术。当恒定电流流经图2 中的电路时，未补偿电阻上的电压降为 $-iR_u$ ，电解质界面上的电压降为 $-iR_c$ 。如果电流中断， R_u 两端的电势将立即变为零，而 R_cC 两端的电势将由于电容的存在而呈指数衰减。这种衰减具有指数规律，因为电容器根据电路时间常数 τ （等于 R_cC ）缓慢放电。如果在电流中断之前和之后立即测量电位（图4 中的线性区域），那么这两个电压之间的差值等于 iR_u 。

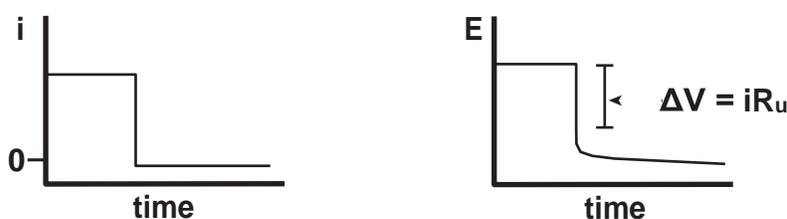


图 4. 电流中断的施加电流波形（右）和电压曲线（左）。线性区域的电压变化等于 iR_u 。

由于所有电化学系统本质上都是电容性的，因此可以使用这种方法计算 R_u 。电流中断法的优点：

- 1) 可以快速确定 R_u
- 2) 不需要 R_u 的先验知识
- 3) 电化学工作站不需要交流阻抗的功能

该技术的局限性包括：

- 1) 双电层电容 C 一定要大。如果 C 较小，电容器会快速放电，因此需要较快的采样频率来确定 iR_u 。Squidstats 的最小采样间隔为 $200 \mu s$ ，因此体系的时间常数最好为 $1000 \mu s$ 或更大。这意味着如果 R_u 为 10Ω ，则体系的电容应为 $100 \mu F$ ，这对于常规电化学体系来说非常高。
- 2) 电极线具有一定的电容，此电容与 R_u 形成一个 RC 电路，该电路具有不同的时间常数。这意味着 R_u 上的电势不会立即变为零。通常双电层电容远大于电极线上的电容，电极线上的电容将在电压开始非线性衰减之前完全放电。

通过电位阶跃测量 R_u

在开路电位下，电路两端没有电压，双电层电容完全放电。如果对 WE 施加电位阶跃，则已放电的电容器最初会表现为短路。与高频 EIS 类似，电流优先流经短路的电容器，绕过 R_c 。因此，在时间 $t=0$ 时，电路中的唯一电阻是 R_u ，可以用欧姆定律从初始的电流尖峰计算出 R_u 来。



图 5. 位阶跃的施加电位波形（右）和电流曲线（左）。初始电流尖峰等于 V/R_u

电位阶跃法的优点与电流中断法大致相同，但是对于对大电流敏感的系统，电位阶跃更适合，因为通过的电流较小。另外，当电流中断法的线性区域不明显时，可以使用电位阶跃法确定 R_u 。

通过正反馈方法进行 R_u 补偿

大多数电化学工作站可以使用正反馈回路来补偿 IR 降。这种方法需要预先获取需要补偿的 R_u 数值，可以从前面概述的几种方法中获得。由于电压降等于 iR_u ，因此恒电位仪可以通过施加接近 iR_u 的补偿电压来对此进行校正。电化学工作站将根据反馈回路的电流输入实时调整施加的电压。即使扫描速率很快，正反馈也可以持续补偿 R_u 。

但是这种方法存在三个主要缺点。过度补偿可能导致电化学工作站不稳定和振荡，因此 R_u 的最佳值必须通过反复试验来确定，这可能是比较繁琐的工作。改变不同的 R_u 值，获得最高的 R_u 补偿并且具有最小电势振荡。还可以通过改变补偿程度来进行额外的调整。其次，由于硬件和稳定性限制，校正值的施加和反馈值的测试之间有一定的时间滞后，所以 100% 补偿是不可能的。第三，此方法不能动态补偿 R_u 变化的体系。

Squidstat 电化学工作站在下图所示的软件界面的“More Options”标签中提供了 IR 降补偿的功能。在这里，用户可以输入预定的未补偿电阻 R_u 的值以及补偿程度（0%=无补偿，100%=完全补偿）。如果存在恒电位仪不稳定的迹象，例如振荡，请降低 R_u 或补偿程度。

测试原始数据CSV文件中包含未补偿 (E_{we}) 和补偿 (E_{appl}) 电位，分别标记为“Working Electrode(V)”和“IR Compensated WE (V)”。

图6 显示了这两个电位的曲线以及使用iR补偿的计时电流法记录的电流响应曲线。这里 WE 电位曲线是线性的，而补偿后施加的电位曲线具有和电流曲线一样的指数变化特征，这也印证了 Squidstat 内部的正反馈回路的可靠性。

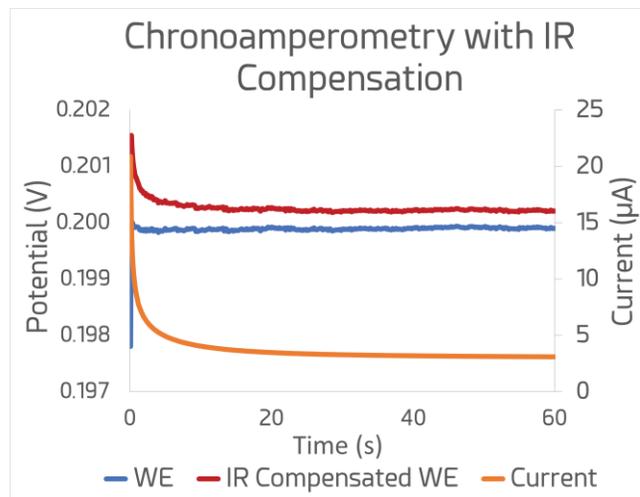


图6. 开启iR补偿功能的计时电流法测试结果