

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 。如果在实验中在使用大电极、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 。

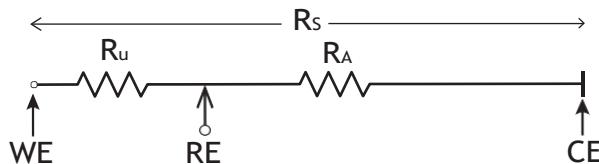


图 1. 三电极体系中的未补偿电阻

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 ($10.0\ K\Omega$)与双层电容 $C(1\ \mu F)$ 并联组成。

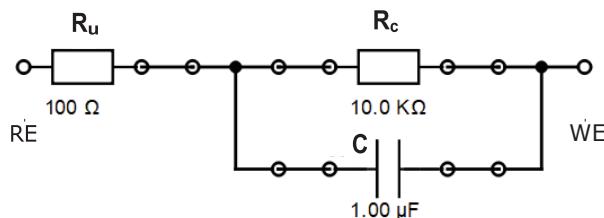


图 2. 电化学体系中 RE 和 WE 之间的未补偿电阻 (R_u) 和电解液/WE 界面 (R_cC) 的电路图

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。

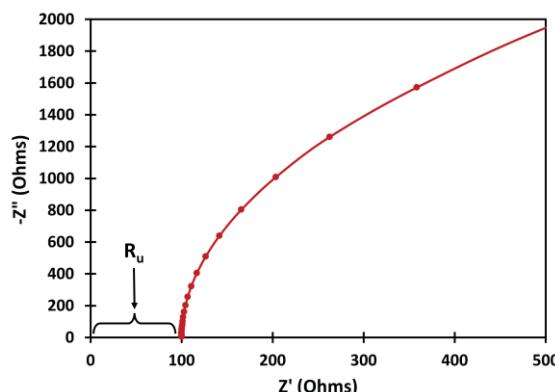


图3. 图2中电路在高频下获得的 Nyquist 谱图，未补偿电阻 R_u 等于 x 轴的截距

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 。

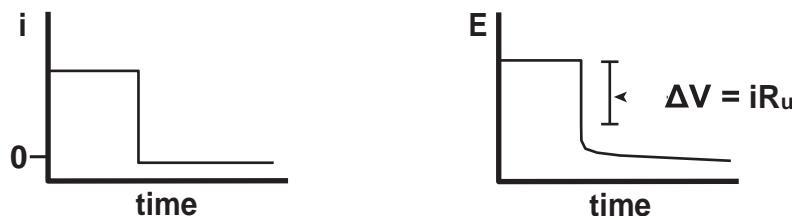


图 4. 电流中断的施加电流波形（右）和电压曲线（左）。线性区域的电压变化等于 iR_u 。

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 $200 \mu\text{s}$ ，因此体系的时间常数最好为 $1000 \mu\text{s}$ 或更大。这意味着如果 R_u 为 10Ω ，则体系的电容应为 $100 \mu\text{F}$ ，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。

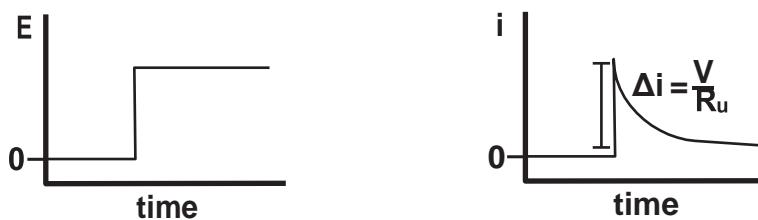


图 5. 位阶跃的施加电位波形 (右) 和电流曲线 (左)。初始电流尖峰等于 V/R_u

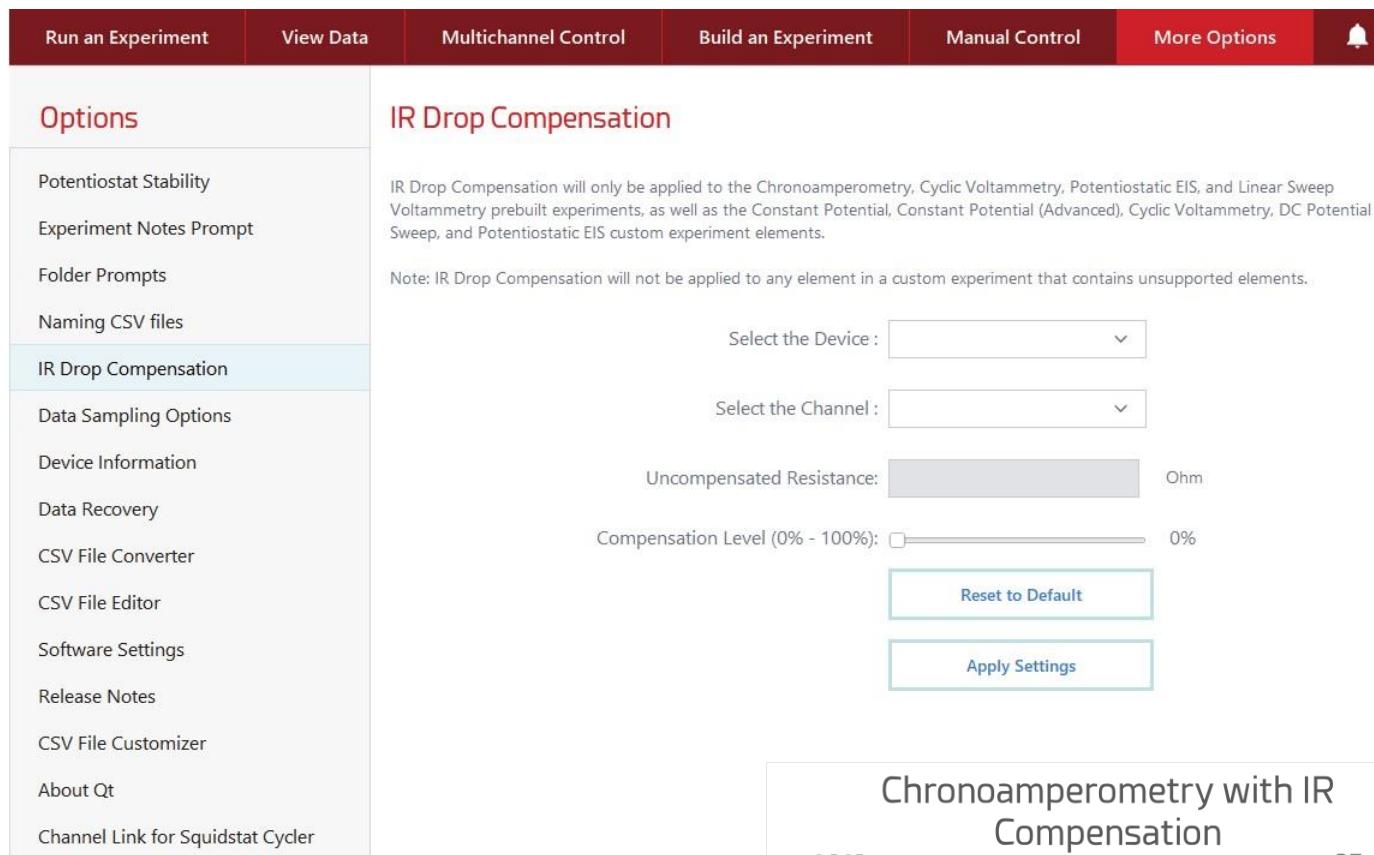
电位阶跃法的优点与电流中断法大致相同，但是对于对大电流敏感的系统，电位阶跃更适合，因为通过的电流量较小。另外，当电流中断法的线性区域不明显时，可以使用电位阶跃法确定 R_u 。

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。



The screenshot shows the Squidstat software interface with the 'More Options' tab selected. On the left, a sidebar lists various options: Potentiostat Stability, Experiment Notes Prompt, Folder Prompts, Naming CSV files, IR Drop Compensation (which is highlighted), Data Sampling Options, Device Information, Data Recovery, CSV File Converter, CSV File Editor, Software Settings, Release Notes, CSV File Customizer, About Qt, and Channel Link for Squidstat Cycler. The main panel is titled 'IR Drop Compensation' and contains the following information:

- A note stating: "IR Drop Compensation will only be applied to the Chronoamperometry, Cyclic Voltammetry, Potentiostatic EIS, and Linear Sweep Voltammetry prebuilt experiments, as well as the Constant Potential, Constant Potential (Advanced), Cyclic Voltammetry, DC Potential Sweep, and Potentiostatic EIS custom experiment elements."
- A note stating: "Note: IR Drop Compensation will not be applied to any element in a custom experiment that contains unsupported elements."
- Input fields for "Select the Device" and "Select the Channel".
- A slider for "Uncompensated Resistance" with units "Ohm".
- A slider for "Compensation Level (0% - 100%)".
- Buttons for "Reset to Default" and "Apply Settings".

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。

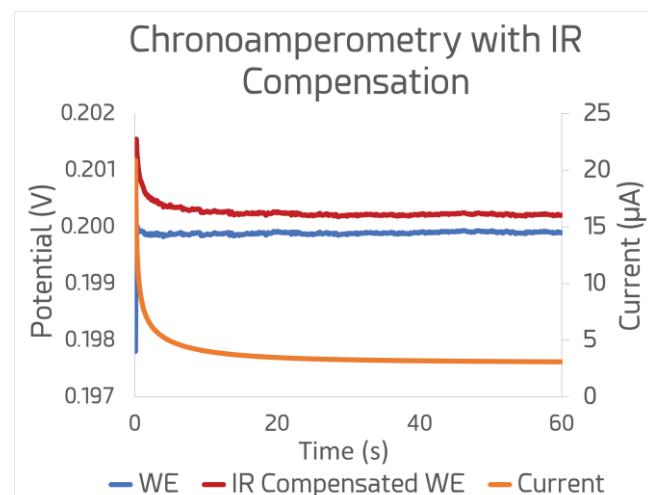


图6. 开启iR补偿功能的计时电流法测试结果