

循环伏安测试时溶液电阻补偿

大多数情况下，我们认为参比电极（RE）和工作电极（WE）之间施加的电压就是在工作电极上施加的电压。如图 1 所示。

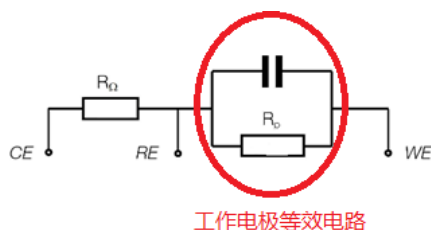


图 1

但是在实际测试体系情况下，由于电解液存在一定的电阻 R_u ， R_u 是参比电极到工作电极表面电双层（Double Layer）一边的溶液电阻。根据欧姆定律，这 R_u 就会产生一定压降，压降的大小为 $V_{ir} = I \cdot R_u$ 。这样就造成工作电极上的实际电压和相对参比电极而施加的电压有所不同。如图 2 所示。

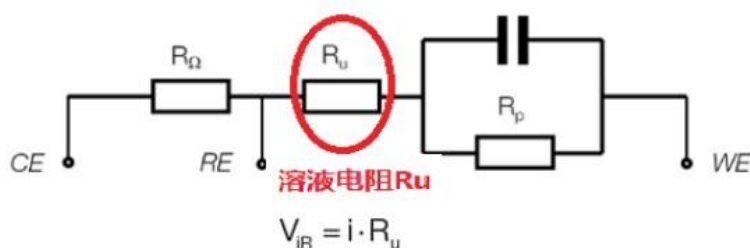
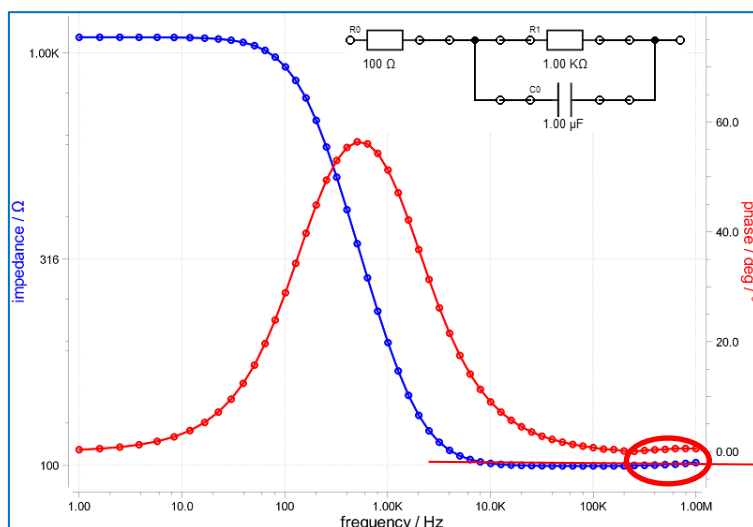


图 2 电解液的阻抗造成分压

在大多数情况下此电压降是不予考虑的。但是当实验时使用了低电导性的电解液，这个压差比较大时，就需要考虑对此 V_{ir} 电压降进行补偿。通常可以使用微电极，或者改变电解液的电导率来消除，也可以采用自动实时压降补偿的技术进行补偿。

补偿电阻 R_u 的大小可以通过直流电流快速遮断法或采用 EIS 方法进行测试。EIS 要比直流电流快速折断法更精确。电流快速折断方法是早期没有 AC 技术的时候出现的。自从有 AC 技术之后，EIS 成为首选的测试技术。使用 EIS 技术时，测试 10K-100KHz 频率范围内的交流阻抗谱。在高频区，相位为零时的阻值就是要补偿的电解液电阻 R_u ，如图 3 所示。



R_u

高频区，相位为零
这个阻值就是溶液电阻 R_u

图 3 交流阻抗 Bode 图

获得补偿的阻值之后，可以使用正反馈的方法进行实时补偿。通过不断调节补偿量（0%-100%）直到出现振荡为止。例如 R_u 为 100Ω ，推荐补偿值为 70Ω 到 90Ω 。如果是 100Ω 全值补偿，有可能会出现自激振荡现象。

下面使用 Zahner 的 Zennium 系列电化学工作站做一些实际测试。测试时使用图 4 所示的模拟元件电路。

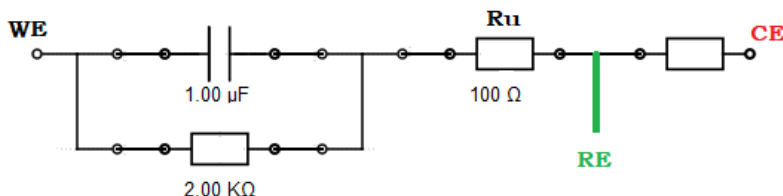


图 4 实际测试电路和元件值

使用 EIS 测试技术，频率范围设定为 10Hz-100KHz，得到的 EIS 谱图后再进行拟合。拟合结果和实际电路完全一样（考虑元件误差）。 $R_u=100\Omega$ ， $R_p=1995\Omega$ ，电容为 993.8nF ，如图 5 所示。

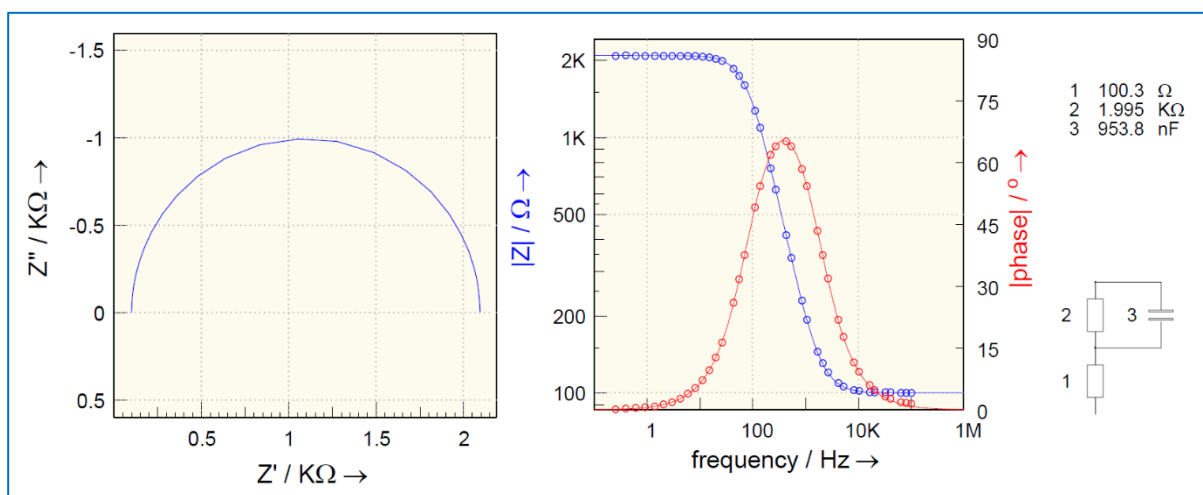


图 5 EIS Nyquist 谱图和拟合结果

当进行 CV 和 I/E 测试时，若果需要补偿，在 Ohmic drop 下面的输入框中输入*，回车后软件自动采用上面描述的交流阻抗的测试方法快速获得 R_u 的值（图 6），然后就可以进行溶液阻抗补偿的循环伏安测试。测试过程中电化学工作站进行实时进行电压补偿。补偿前后的 CV 曲线如图 7 和图 8 所示。

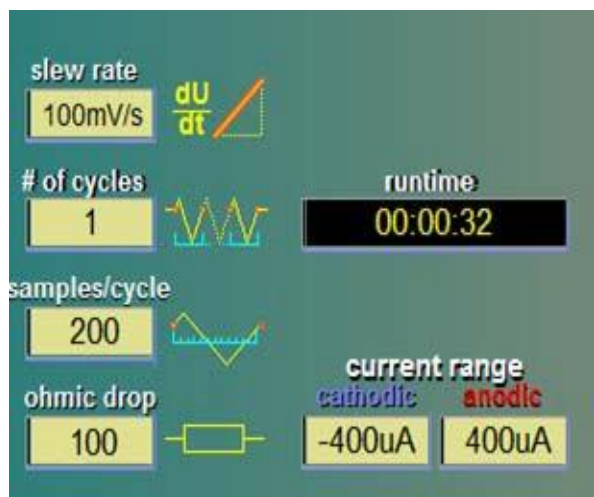


图 6 自动获取溶液电阻 R_u

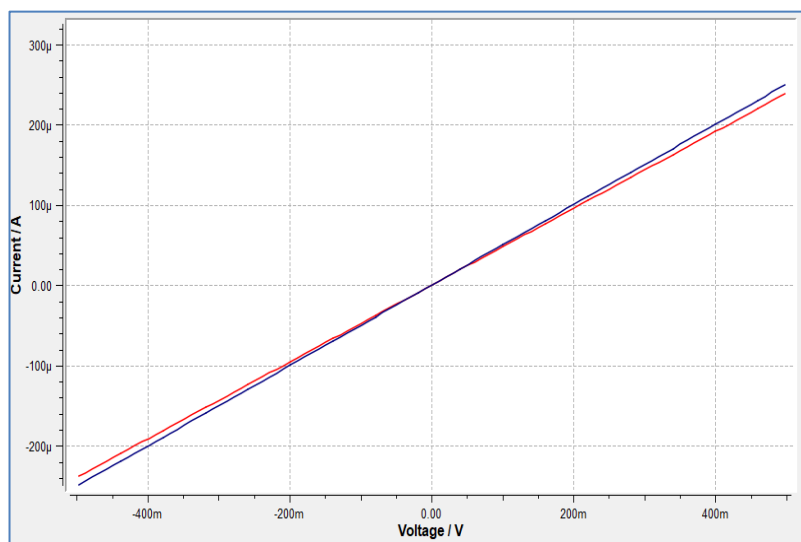


图 7，红色为未补偿的 CV 曲线
蓝色为 IR 补偿后的 CV 曲线
通过计算，两者之间的电阻差为 100Ω 左右。这个正是电解液阻值 R_u ，说明 IR 的实时补偿效果有效。

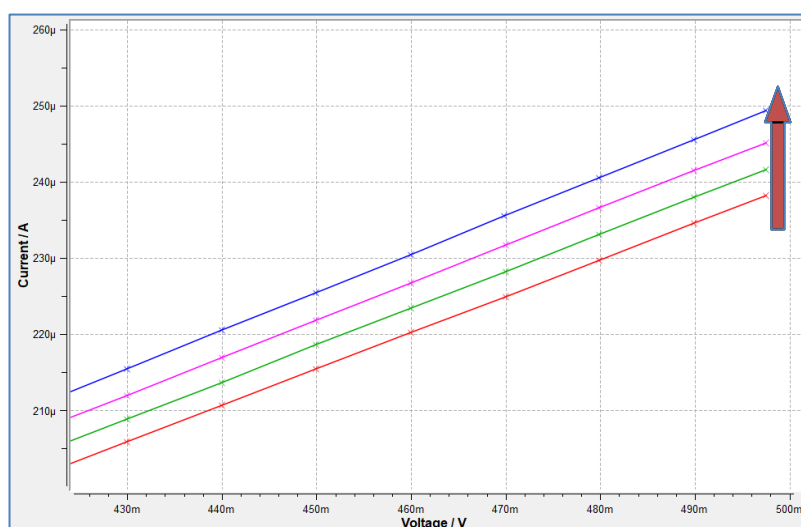


图 8，改变不同的补偿电阻值，就会得到不同的 CV 曲线。在扫描电压一样时，电流值会依次增加，用以补偿设置的 R_u 的压降。

- 无补偿
- 30 欧姆补偿
- 60 欧姆补偿
- 100 欧姆补偿

综合以上测试结果，Zahner 电化学工作站采用自动 EIS 方法测试补偿电阻 R_u ，然后在 CV 或者 I/E 测试方法中进行实时的补偿。在实际体系测试时，可能由于体系的性质不同，补偿电阻的大小需要调整来实现最佳补偿效果。

使用 Thales XT 版本软件时，CV 测试中的 IR 补偿设置如下（图 9）：

1. 英文输入状态下，在 ohmic drop resistance [ohm] 后面，输入一个星号 * 并按回车键。
2. 软件自动获得溶液电阻 R_u ，*号自动变为 R_u 的数值。
3. 一般情况下，补偿溶液电阻的 80%-90%即可，也可根据情况改动 R_u 的数值。
4. 溶液电阻 R_u 补偿前后 CV 图对比（图 10）

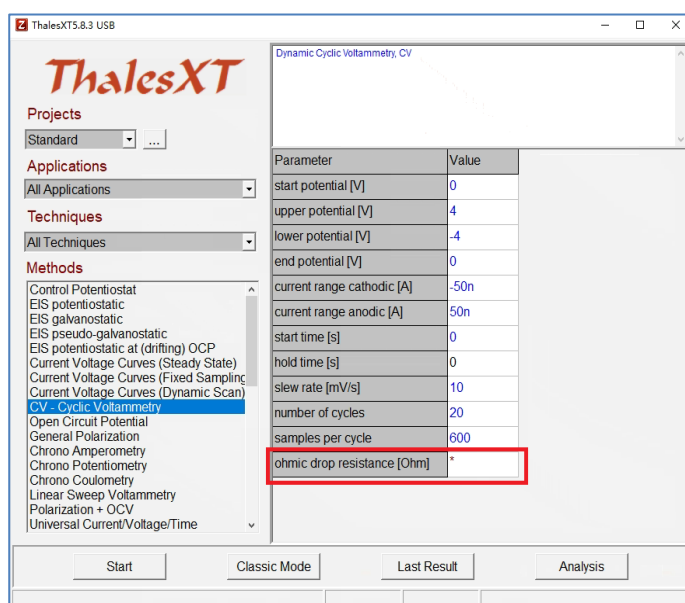


图 9 CV 测试 IR 补偿设置

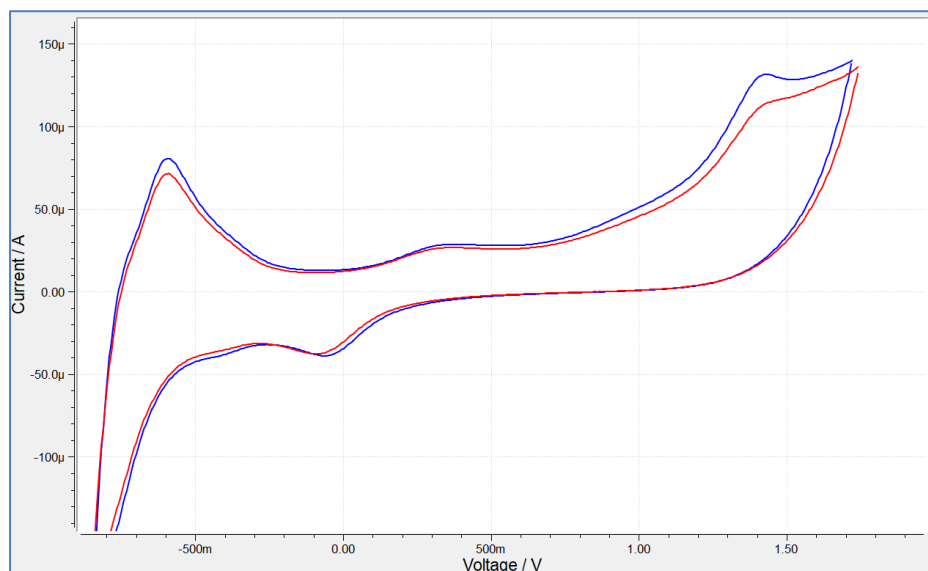
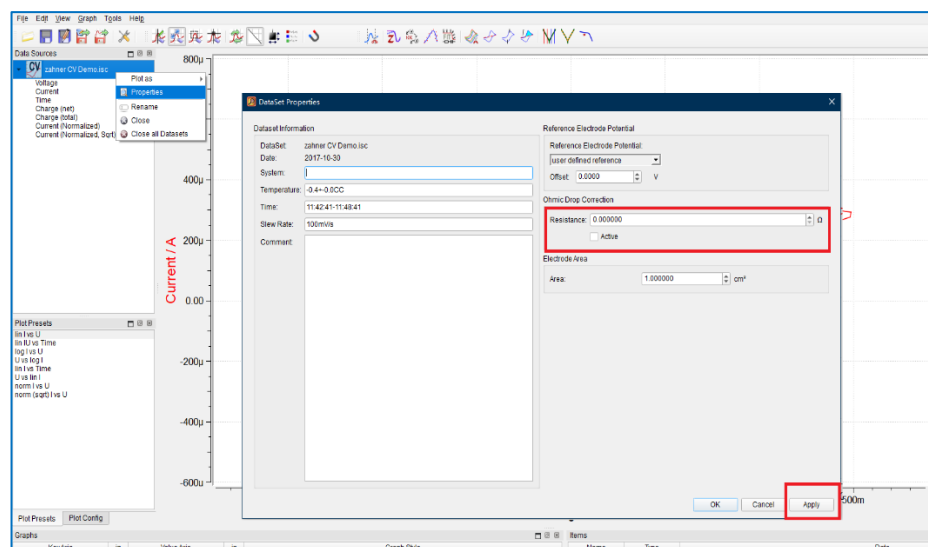


图 10

红色曲线为没有补偿的 CV 图
蓝色曲线为实施补偿的 CV 图

另外使用 Zahner Analysis 分析软件也可以在试验完成后，对测试数据进行溶液电阻 R_u 修正。



溶液电阻后补偿步骤(图 11)

- 1.在 Data Source 中鼠标右键点击文件名
- 2.弹出 DataSet property 对话框
- 3.在 Ohmic drop Correction 下输入要补偿的溶液电阻值
- 4.勾选 Active，点击 Apply 完成

图 11 CV 数据溶液电阻补偿后处理操作

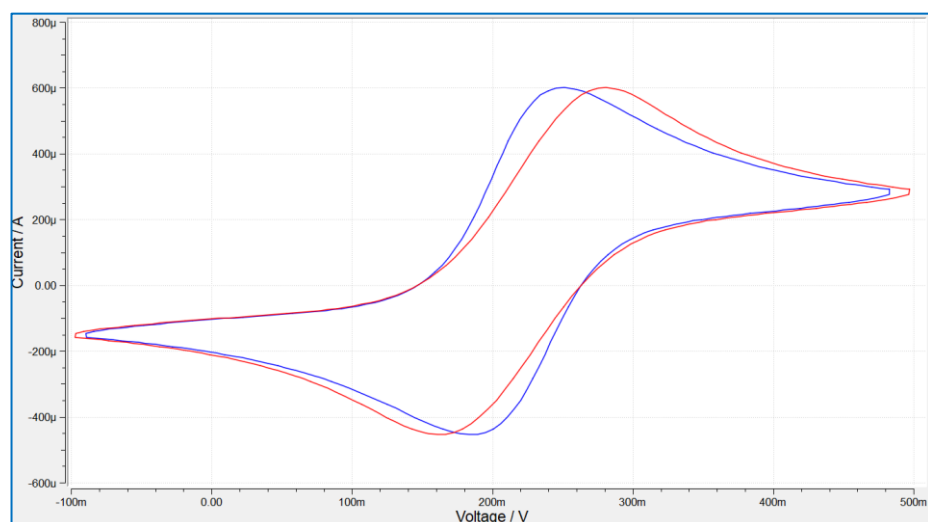


图 12:

蓝线为后补偿的 CV 图
红线为未补偿的原 CV 图

图 12 测试后的数据进行溶液电阻补偿结果对比