

Journal of Electrochemistry

Volume 27
Issue 3 *Special Issue of the Journal of
Electrochemistry Celebrating 100 Years of
Chemistry at Xiamen University (II)*

2021-06-28

Ohmic Drop Compensation in Electrochemical Measurement

Jia-Qi Chen

Xu-Xu Ye

Ling-Wen Liao

Zhen Wei

Mian-Le Xu

Yan-Xia Chen

*Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Department of Chemical Physics,
University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, China; yachen@ustc.edu.cn*

Recommended Citation

Jia-Qi Chen, Xu-Xu Ye, Ling-Wen Liao, Zhen Wei, Mian-Le Xu, Yan-Xia Chen. Ohmic Drop Compensation in Electrochemical Measurement[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2021 , 27(3): 291-300.

DOI: 10.13208/j.electrochem.201257

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol27/iss3/2>

This Protocol is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

电化学测量中的欧姆电压降补偿问题

陈佳琦, 叶旭旭, 廖玲文, 韦臻, 许绵乐, 陈艳霞*

(合肥微尺度物质科学国家研究中心, 中国科学技术大学化学物理系, 安徽 合肥 230026)

摘要: 对工作电极与参比电极之间的溶液电阻(R_u)进行准确的欧姆电压降补偿是获取可靠的电化学实验结果的前提, 但测量中该如何进行补偿尚未建立规范的操作流程。本文首先探究了工作电极与 Luggin 毛细管末端距离对 R_u 的影响。随后对比了 Autolab PGSTAT 302N、CHI 系列恒电位仪的交流阻抗法与 CHI 系列恒电位仪所测得 R_u 的差别。并且以铂电极上的氢析出反应为例, 探究了灵敏度、补偿百分比以及仪器等因素对补偿后 HER 极化曲线带来的影响。深入讨论了产生这些偏差的原因, 最后给出了规避和减轻此类问题以实现准确有效的欧姆电压降补偿的建议。

关键词: 电化学测试; 欧姆电压降补偿; 电势阶跃法; 电化学阻抗法; 灵敏度

1 引言

弄清电化学测量方法可能存在的问题并找到行之有效的消除方法, 是研究者获得准确、可靠的实验数据的前提^[1,2]。在常规电化学测量中, 如何实现准确的欧姆电压降补偿就是我们经常遇到却未能引起足够重视的一个问题^[3-18]。在常用的三电极电解池体系中, 工作电极的电势通过施加在工作电极与参比电极间的电势差控制, 而电流回路由工作电极与对电极构成。尽管参比电极本身没有电流流过, 但电流会流经工作电极与参比电极间的溶液, 由于该段溶液存在一定的欧姆电阻 R_u , 会产生相应的欧姆电压降 (iR_u drop), 使得实际施加在工作电极上的电势与实验预设值并不一致。溶液的欧姆电压降导致工作电极的电极电势偏离预设值, 如公式(1)所示:

$$V_{\text{true}} = V_{\text{applied}} - I \cdot R_u \quad (1)$$

这对恒电位、伏安扫描及电势阶跃等常规电化学测量均会造成影响, 致使所得的实验结果与实际情形出现偏差^[7,8]。尤其是在探究反应的动力

学特征及电催化反应的构-效关系时, 欧姆电压降的存在可严重影响电催化反应动力学的测量结果, 甚至导致测得的表观反应活性趋势与实际情形反转^[3,9-14]。例如, 若待测反应动力学很快, 即使未补偿的 R_u 非常小, 也可导致测量结果呈现出表观缓慢的动力学行为^[5,15-17]。根据 Nicholson-Shain 法求准可逆反应的动力学参数时, 即使未补偿的 R_u 仅造成几毫伏的峰电势差, 也可导致得到的反应速率相差几个数量级^[18]。

Luggin 毛细管常被用于降低欧姆电压降, 这一方法由 Luggin 设计并由 Haber 首次发表^[19]。图 S1 给出了引入 Luggin 毛细管的典型三电极电解池的示意图^[20], Luggin 毛细管的使用缩短了工作电极与参比电极间的距离从而降低了相应的欧姆电压降, 若电极体系中流过较大电流或者溶液电阻较大, 欧姆电压降的影响仍然显著^[7,21-23]。因此, 即使在使用 Luggin 毛细管的三电极体系中进行电化学测量, 进一步进行正确、有效的欧姆电压降补偿对获得准确与可靠的实验结果依然至关重要。除改

引用格式: Chen J Q, Ye X X, Liao L W, Wei Z, Xu M L, Chen Y X. Ohmic drop compensation in electrochemical measurement. *J. ElectroChem.*, 2021, 27(3): 291-300.

进电解池设计外,对溶液的欧姆电压降最常用的补偿方式有:①测量后对数据进行数学修正;②在实验测量中进行实时补偿.后者主要通过两种方式:i)电流截断动态补偿;ii)正反馈补偿^[7,24-27]。

欧姆电压降的存在会影响电势的扫描速率,若在测量后通过数学计算的方式修正欧姆电压降,将无法修正扫速的变化^[7,24],严重时所记录的数据将显著偏离理想线性扫描时的行为,因此对测量结果进行后续修正的方法仅适用于不方便进行实时补偿且不存在电势扫速影响的恒电流模式(即控制电流实验)。而在控制电位的实验中如恒电位、电势阶跃、电势扫描法等测量中,在电化学测量的同时由仪器进行实时补偿更为合适。电流截断动态补偿主要适用于 R_u 不恒定的电化学体系(如反应过程导致界面区离子浓度急剧变化的情形),但频繁中断电流可能使测量结果产生误差,尤其是对高扫描速度的情形。此外,CHI 系列与 Autolab 302N 等国内常用恒电位仪并未配备电流截断动态补偿功能。正反馈补偿则是另一种广泛应用的补偿方式^[24],本文将针对正反馈补偿方式进行分析讨论。

图 1 为正反馈补偿欧姆电压降的电路原理图,即在传统的恒电位仪电路基础上外加了一个正反馈电路。在进行欧姆降补偿时,电流跟随器输出端电压的一部分通过外部电路反馈到整个电路的电压输入端,修正电势实现对欧姆电压降的补偿。数十年来,研究人员对如何实现正反馈补偿在技术上进行了种种探索^[28-32],然而并未实现大规模的商品化。商用恒电位仪进行正反馈补偿工作时,其固有问题仍然存在。当前采用的正反馈补偿机制仍然只能全程补偿同一电阻值。电池元件与控制电路中的运算放大器等可能导致相移,使得校正信号的应用、校正的建立以及对已经进行的校正的感知等都存在时间上的延迟。这些延迟可能会导致对输入电压的过度校正,具体表现为仪器震荡等问题,严重时甚至会失去对电池的控制,因此一般难以实现对溶液电阻造成的欧姆电压降的 100%完全补偿,测量中通常采取低于 100%的补偿百分比^[33]。此外,还存在 R_u 的测量精度等问题,要完全消除欧姆电压降仍然是一个充满挑战的课题。

为了保证测量数据有效性以及不同来源数据间具有可比性,亟待建立一套标准的欧姆电压降

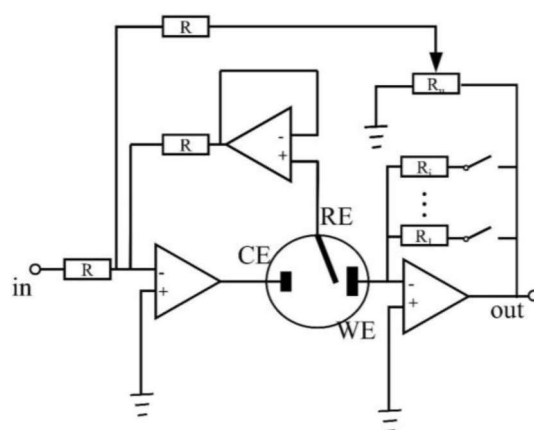


图 1 常用恒电位仪电路图(含正反馈欧姆降补偿及电流检测灵敏度控制部件)^[34]

Figure 1 Circuit diagram of conventional potentiostat equipped with the functions of compensating iR_u drop and tuning sensitivity for current acquisition^[34]

补偿工作流程。在实验操作中,除了正反馈电路系统本身的限制外,补偿工作还会受到诸多因素影响,以致在测量中产生误差,然而这一系列问题常被忽略。相较于其它材料,Pt 电极上的氢析出反应已有较为深入的研究,且酸性溶液反应电流变化较大,适于用作模型反应探讨欧姆电压降补偿的效果与偏差。因此,本文选用其作为模型反应,系统地探究与讨论测量过程中欧姆电压降补偿存在的问题与误差以及相关解决办法。以电化学实验室中较为常用的 CHI 系列及 Autolab 302N 恒电位仪为例,本文系统展示了工作电极与 Luggin 毛细管末端距离对所测 R_u 的影响,补偿百分比、 R_u 测量方式、灵敏度设置以及仪器等因素对测量结果的影响,并针对如何规避或减轻这些可能存在的误差给出了相关建议。

2 实验

2.1 仪器与试剂

文中的电化学实验由 CHI 760E、760D、660C 恒电位仪(上海辰华)与 Autolab PGSTAT 302N 恒电位仪(瑞士万通)完成。实验在三电极的玻璃电解池中进行(图 S1),工作电极为多晶 Pt(pc-Pt)电极(北斗电工;几何面积:0.196 cm²;粗糙度因子:3.28)与单晶 Pt(111)电极(由 Clavilier 方法制备^[35]),参比电极与对电极分别为 Ag/AgCl 电极与铂丝。文中所有电势都相对于可逆氢参比电极进行校正。采用氮气(99.999%,南京特气)饱和的 0.05 mol·L⁻¹

H_2SO_4 , $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (Sigma-Aldrich) 以及 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ (Sigma-Aldrich) 作为支持电解质。

2.2 实验方法

多晶 Pt 电极在实验前通过循环伏安扫描进行电化学清洗, 单晶 Pt(111) 电极在实验前需通过氢焰退火^[36], 待得到稳定特征曲线后再进行 R_u 测量及后续实验。

在进行欧姆电压降补偿前, 需确定 R_u 的值。具体通过如下两种方法测量: ① 电势阶跃法 (Potential step method, STEP)。CHI 恒电位仪自动补偿功能中, 选定一双电层区间的电位 (0.4 V vs. RHE), 仪器将在该电位上施加 50 mV 的电势阶跃, 并记录充电电流的响应, 对 $\ln i(t)-t$ 或 $i-t$ 进行外推得到 R_u , 记录及推算 R_u 的过程均由仪器自动完成^[6,37]。本文简称其为电势阶跃法; ② 交流阻抗法 (AC impedance method, EIS)。CHI 系列与 Autolab 302N 恒电位仪均可通过此方法测量 R_u 。选定一双电层区间的电位 (0.4 V vs. RHE), 测量频率为 $10 \text{ kHz} \sim 1 \text{ Hz}$, 振幅为 5 mV , 进行交流阻抗测试。对 Nyquist 图结果进行模拟电路拟合 (图 S2) 得到 R_u 。取三次测量的平均值作为 R_u 。在本文及补充材料中, $R_{u, \text{STEP}}$ 与 $R_{u, \text{EIS}}$ 分别表示由电势阶跃法与交流阻抗法测得的结果。在对比 R_u 测量结果的差异时, 保证同一实验中, 更换测量方法或仪器时工作电极与 Luggin 毛细管末端距离等条件恒定不变。

氢析出测试的扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电极转速为 $3600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。进行欧姆电压降补偿前, 设定灵敏度等基础测量参数, 手动输入待补偿的电阻值 (由补偿百分比及测得的 R_u 决定), 由仪器在测量的同时进行补偿。在对比不同仪器补偿结果时, 更换仪器时工作电极与 Luggin 毛细管末端距离等条件恒定不变。

3 结果与讨论

3.1 工作电极与参比电极 Luggin 毛细管末端距离对 R_u 的影响

为了降低溶液电阻造成的欧姆电压降, 三电极电解池设计中经常使用 Luggin 毛细管, 其形状、内径、壁厚以及与工作电极的距离等都对欧姆电压降的修正有重要影响 (参见 SI 以及相关文献)^[10,38-46]。在电解池设计时, 应当选用末端的管径较细的 Luggin 毛细管, 若使用的电解池体系固定, 前三者的影响将固定不变。但即使用具有完全相同结构的 Luggin 毛细管的电解池, 工作电极与参比电极

Luggin 毛细管末端距离的微小变化也可能显著影响 R_u 的大小^[6], 这里我们将着重讨论。如图 2 所示, R_u 随着工作电极和 Luggin 毛细管末端之间距离的增大而增大。这与我们在补充材料中提到的通过溶液电导率与电解池几何条件参数计算 R_u 的表达式 (SI) 也是相符的。图 2 中显示, 距离每增大 1.0 mm , R_u 增大 $1.9 \sim 7.1 \Omega$, 若反应电流仅 $100 \mu\text{A}$, 则对应的欧姆电压降的改变低于 1 mV ; 若反应电流达 10 mA , 则将产生几十毫伏电压降, 这对于 Pt 电极上氢析出等对过电势非常敏感的、动力学很快的反应影响巨大。

Luggin 毛细管与工作电极距离并不能简单的理解为越近越好, 一旦 Luggin 毛细管太靠近工作电极表面将产生“屏蔽作用”, 可改变电极表面的电流密度及附近电势分布。在工作电极为平板电极时, 建议距离 $\geq 2d$ ^[41]。Barmatt 讨论了当 Luggin 毛细管与工作电极距离为 $2d$ 时, 电流密度与溶液电阻率对欧姆电压降的影响, 结果显示即便是使用最细的 Luggin 毛细管 ($d = 2.0 \text{ mm}$), 当溶液电阻率较大或体系中电流密度较大时产生的欧姆电压降依然无法忽略^[42]。图 2 中, 当距离为 $2d$ (5.0 mm) 时, 测得的 R_u 为 24.6Ω , 一旦体系中电流达 1 mA 将造成 24.6 mV 欧姆电压降, 且无法通过 Luggin 毛细管进一步降低。

在使用时除了须严格规范 Luggin 毛细管的形状外, 在不影响工作电极表面的电流密度以及扩散行为的前提下, 尽可能缩短工作电极表面与

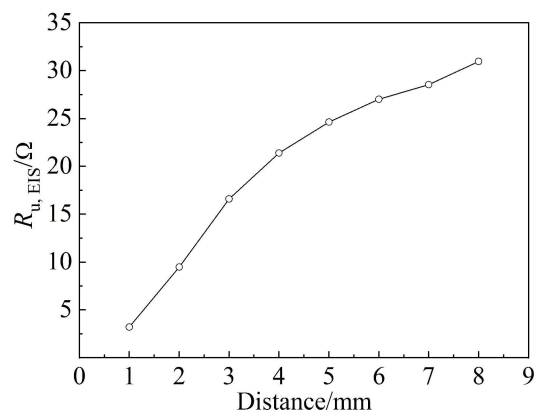


图 2 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 溶液中, CHI 760D 恒电位仪测得 $R_{u, \text{EIS}}$ 与多晶 Pt 电极和 Luggin 毛细管末端间距离的关系^[6]。

Figure 2 Relationship between the $R_{u, \text{EIS}}$ and the distance between pc-Pt electrode and the tip of Luggin capillary in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$. $R_{u, \text{EIS}}$ was measured using CHI 760D potentiostat^[6].

Luggin 毛细管末端距离以降低 R_u 及相应的欧姆电压降对测量造成的影响。在一系列对比实验,例如比较不同电催化剂对某个特定反应的催化活性时,要尽量保持工作电极与参比电极的 Luggin 毛细管的距离恒定。由于 Luggin 毛细管的效果有限,在体系中流过的电流较大或溶液电导率较差时,应比较经欧姆电压降补偿的数据与未补偿的数据,若存在明显差异,则在此项实验中需进行欧姆电压降的补偿。此外,我们也系统探究了溶液中电解质浓度对于 R_u 的影响。关于电解质浓度、工作电极与 Luggin 毛细管末端间的距离与 R_u 的关系的详细内容可以参考廖玲文的博士学位论文^[6]。

3.2 R_u 的补偿百分比对实验结果的影响

尽管欧姆电压降补偿在电化学实验中被广泛使用,但 R_u 的补偿百分比并未被严格规定。不同文

献中采用的补偿百分比并不一致,大多在 80%~100%。然而,对电流较大的反应体系, R_u 的补偿百分比不同可使得实验结果产生显著差异。图 3 给出了多晶 Pt 电极在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 和 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中,补偿不同百分比 R_u 后的氢析出反应的 i - E 曲线。可以看出随着 R_u 的补偿百分比上升,相同电势下的析氢电流明显增大。如图 3A 所示,在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中,当补偿百分比高于 90% 时,随着电势的增大,电流急剧变化,且曲线发生变形,出现了过补偿现象。当补偿百分比增至 95% 时,过补偿使得相应的 Tafel 斜率明显偏离 Volmer-Tafel 机制下的正常值 $30 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ (图 3(C)),这种情况下得到的数据显然是无效的。为得到准确、有效的实验数据,在这一情况下补偿 90% 的 R_u 最为合适。而图 3(B) 显示,在 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

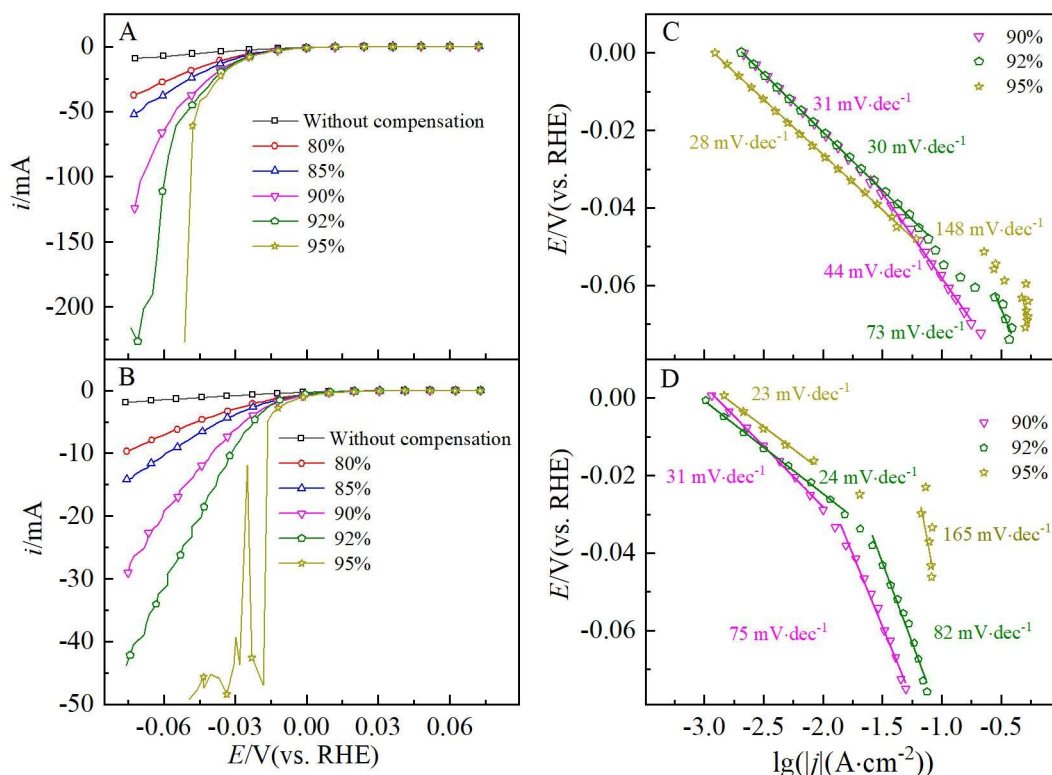


图 3 多晶 Pt 电极 (A) $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 和 (B) $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中不同 $R_{u,ES}$ 补偿百分比下记录的氢析出 i - E 曲线以及相应的 Tafel 曲线 (C, D)。 $R_{u,ES}$ 值分别为 5.2Ω (A, C) 与 36.4Ω (B, D)。所有的测量及欧姆电压降的补偿均由 Autolab 302N 恒电位仪完成,测量使用的电流灵敏度分别为 $0.1 \text{ A}\cdot\text{V}^{-1}$ (A, C) 与 $0.01 \text{ A}\cdot\text{V}^{-1}$ (B, D)。电势扫描速率为 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。(网络版彩图)

Figure 3 i - E curves for HER on pc-Pt electrode in (A) $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ and (B) $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, recorded with various percentages of $R_{u,ES}$ compensation. (C) and (D) show the corresponding Tafel slopes of the i - E curves in (A) and (B), respectively. The values of $R_{u,ES}$: 5.2Ω (A, C) and 36.5Ω (B, D). All measurements and compensations were performed using Autolab 302N potentiostat. Sensitivity: $0.1 \text{ A}\cdot\text{V}^{-1}$ (A, C) and $0.01 \text{ A}\cdot\text{V}^{-1}$ (B, D). Scan rate: $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (color on line)

H₂SO₄ 中, 即便补偿至 92% 时 i - E 曲线上观察不到明显的过补偿现象, 但 Tafel 斜率偏离理论值, 且由于正反馈电路系统自身的限制, 仪器发生震荡导致曲线轻微抖动, 而补偿百分比进一步增大到 95% 时, 则观察到明显的过补偿现象(图 3(B))。由于仪器震荡对电极以及仪器电路本身有一定损害, 此种情况下, 最合适的补偿百分比应当在 90% ~ 92% 之间。

显然, 在研究高活性催化剂(反应电流大)的构效关系时, 应当注意规避补偿百分比不同造成的误差。然而, 补偿百分比难以严格统一。除了仪器本身性能以及电化学系统中各部件的影响外, 最合适的补偿百分比严重依赖于 R_u 测量值的准确度, 且不同条件下, 最合适的补偿百分比并非完全一致。为了得到更有效的实验数据, 我们建议在性能测试前, 首先以较高的精度测量 R_u , 然后测试一系列补偿不同百分比的实验曲线, 如图 3 所示。由于在达到或尚未达到过补偿时仪器均可能出现震荡^[7], 如果是类似氢析出等已经具有颇为深刻认识的电化学反应, 可通过对数据进行进一步的机理分析, 以帮助辨别是否存在过补偿情况。在其它反应中, 也可通过以上方法获得最合适的补偿百分比, 并将其应用于后续的相关实验。对于电流较小, 或是对电势变化并不敏感的反应, 则可能补偿百分比的细微差异并不存在如此明显的影响, 但在实验前仍建议通过一系列不同补偿百分比的实验以界定补偿百分比对于该反应的影响程度以及最佳百分比。

3.3 R_u 测量方法的比较

R_u 的准确测定是实现有效欧姆电压降补偿的前提。我们发现使用不同方法测得的 R_u 显著不同。由于三电极体系几何结构的复杂性, 通过数学建

模直接准确计算 R_u 难度较大。实验中, 交流阻抗法(EIS)常被用于测量 R_u ^[7,9,21,23,24,47,48], 国内常用的辰华公司出产的 CHI 系列恒电位仪还可通过自动补偿功能中的电势阶跃法测量(STEP)^[6,37]。理想情况下, 不同方法测得的 R_u 应当一致, 然而现实中通过这两种方法测得的 R_u 常常存在较大差异(表 1)。

如表 1 所示, CHI 760E 恒电位仪采用电势阶跃法测得的 R_u 总是低于交流阻抗法测得的值, 而不同仪器通过交流阻抗法得到的结果较相近。我们还结合电解池结构、电极的几何面积以及电解液的电导率等要素计算了 R_u (SI), 结果与交流阻抗法测得的电阻值接近。自动补偿功能中电势阶跃法的误差并非 CHI 760E 独有, 660C 等也存在这一现象(表 S1)。在使用 CHI 760E 恒电位仪测量氢析出的 i - E 曲线时, 即便补偿的电阻大于电势阶跃法测得电阻值, 依然观察不到过补偿的现象(图 S4)。这一系列现象表明, 在 CHI 系列恒电位仪上采用自动补偿功能中电势阶跃法测得的 R_u 很可能低于体系的真实值。此外我们注意到, 在类似条件下进行重复实验时(表 S2), 利用该方法与交流阻抗法测得的结果间的偏差并不恒定, 且变化幅度极大, 最高可达 50% 左右。同时, CHI 760E 与 Autolab 302N 恒电位仪通过交流阻抗法测得的 R_u 总是相近且变化较小。这意味着, CHI 系列恒电位仪自动补偿功能中的电势阶跃法的准确性及稳定性低于交流阻抗法。

这一情况警示了研究人员应当注意 R_u 测量方式的准确性问题, 我们建议在进行欧姆电压降补偿前, 参考经验值或采用不同测试方法进行校准, 尤其是使用与我们相同类型的 CHI 系列恒电位仪的电化学研究者。此外, 为规避此前出产的 CHI 系列恒电位仪自动补偿功能中存在的 R_u 测量准确性

表 1 不同仪器及方法测得 R_u 的对比

Table 1 Comparison of the R_u measured by different methods and instruments

Method	0.1 mol·L ⁻¹ HClO ₄	0.5 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄	0.05 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄
EIS, Autolab 302N	27.0 Ω	6.0 Ω	37.0 Ω
EIS, CHI 760E	24.7 Ω	6.0 Ω	35.5 Ω
STEP, CHI 760E	12.7 Ω	4.2 Ω	21.4 Ω
Calculation	31.3 Ω	6.0 Ω	/

*All of the R_u values were measured with the same pc-Pt electrode. The R_u values given are the average of three repeated measurements in the same solution while keeping other conditions the same.

问题,我们建议在进行测试前使用交流阻抗法测量 R_u 并手动输入待补偿值,在测试时由仪器进行欧姆电压降补偿。

3.4 电流灵敏度对测量结果的影响

即使是根据交流阻抗法测量 R_u 进行欧姆电压降的补偿也可能存在其它问题,图4展示了测量时所使用的电流灵敏度对于测量结果的影响。图4(A)为单晶 Pt(111)电极在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中的氢析出 i - E 曲线,电流随灵敏度的提高显著增大,直至灵敏度达到 $0.001 \text{ A} \cdot \text{V}^{-1}$ 。类似的趋势也在多晶 Pt 电极上被观察到(图4B),但灵敏度达 $0.01 \text{ A} \cdot \text{V}^{-1}$ 后,电流即不再随灵敏度提高而增加。同时,该溶液中单晶 Pt(111)电极对应的 R_u 高达 189.0Ω (图4(A)),远大于多晶 Pt 电极对应的 37.1Ω (图4(B)),

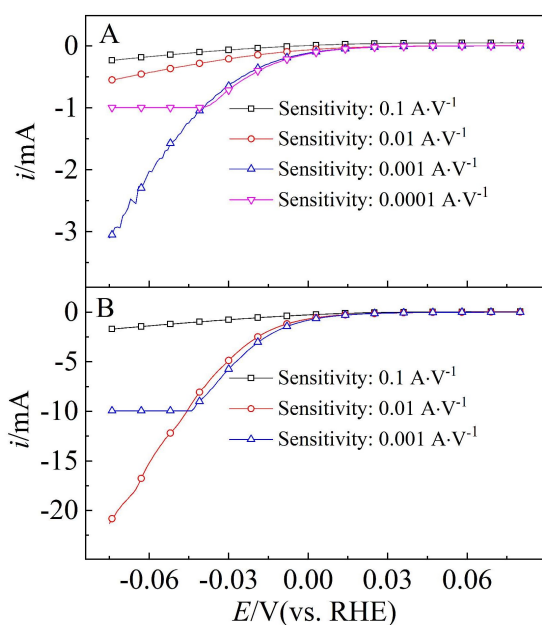


图4 (A) Pt(111)和(B)多晶 Pt 电极在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,在不同灵敏度下进行欧姆电压降补偿后的氢析出 i - E 曲线。 $R_{u,ES}$ 由 Autolab 302N 测得,分别为 189.0Ω (A)与 37.1Ω (B)。氢析出的 i - E 曲线的测量及补偿均由 CHI 760E 恒电位仪完成, R_u 补偿百分比分别为 95% (A)与 90% (B)。扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。(网络版彩图)

Figure 4 i - E curve for HER on (A) Pt (111) and (B) pc-Pt electrodes in $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, compensated at different sensitivities. The $R_{u,ES}$ values of 189.0Ω (A) and 37.1Ω (B) were measured using Autolab 302N potentiostat. Curves were compensated and measured using CHI 760E potentiostat with 95% (A) and 90% (B) of $R_{u,ES}$ compensation. Scan rate: $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. (color on line)

关于这一现象的原因请参见 SI。对比图4(A)与图4(B)的结果,灵敏度对电流的影响显然与 R_u 相关。

导致图4中这一现象的原因是电流灵敏度决定仪器可补偿电阻的上限值,超出部分将无法补偿。尽管在通过手动输入电阻值进行欧姆电压降补偿时,不论输入值是否超过上限,CHI系列恒电位仪软件始终显示已成功补偿该输入值。图2为恒电位仪电路图,灵敏度与电流跟随器上一系列并联的电阻 R_i 相关,为 $1/R_i$ 。如前文所述,输出端电压的 $(-i \cdot R_i)$ 的一部分反馈到输入端以实现欧姆电压降补偿,因此,灵敏度提高的同时仪器可补偿的电阻上限增大。表2给出了 CHI 760E 与 Autolab 302N 恒电位仪上不同灵敏度对应的补偿上限。图5则为在灵敏度为 $0.1 \text{ A} \cdot \text{V}^{-1}$ 的条件下,输入 35.2Ω 与 10Ω 进行补偿得到氢析出的 i - E 曲线,二者较为相似,且其电流最大值较正确补偿后的结果还是低了近10倍(参见图5蓝色曲线与图4红色曲线)。这些情况说明尽管仪器软件显示已经成功补偿 35.2Ω ,实际仅补偿了该灵敏度下的上限电阻值 10Ω 。

有趣的是,在使用 CHI 系列恒电位仪的自动补偿功能或 Autolab 302N 恒电位仪进行补偿时,一旦电阻值超过补偿上限值,仪器软件会提示使用者存在错误,而相同情况下,CHI 系列恒电位仪在手动输入电阻值补偿时不会给出类似提示,导致测得错误的实验结果。故而,希望电化学研究者,尤其是新接触欧姆降补偿操作的研究人员在实验中注意此类问题,选择灵敏度(Autolab: 电流范围)时,综合考虑待测电流范围及电阻补偿上限等因素,以规避相关测量误差。

3.5 不同仪器进行欧姆电压降补偿后所测实验结果的差异

除以上影响因素外,使用不同仪器进行欧姆

表2 不同灵敏度对应的可补偿的上限电阻值

Table 2 Upper limit of compensable R_u at different sensitivities

Instrument	Sensitivity	Sensitivity	Sensitivity
	$0.1 \text{ A} \cdot \text{V}^{-1}$	$0.01 \text{ A} \cdot \text{V}^{-1}$	$0.001 \text{ A} \cdot \text{V}^{-1}$
CHI 760E	10Ω	100Ω	1000Ω
Autolab 302N*	20Ω	200Ω	2000Ω

*On Autolab 302N potentiostat the sensitivity is replaced by the current range (A).

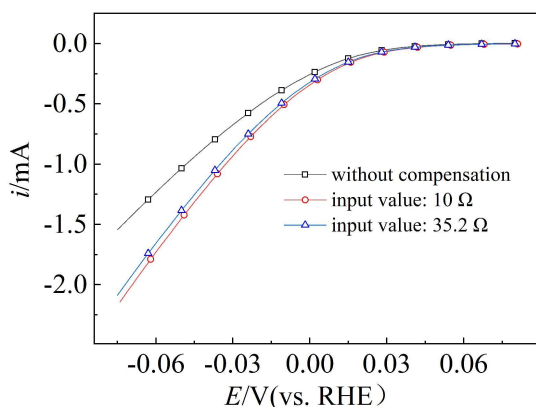


图5 多晶 Pt 电极在 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,通过手动输入不同电阻值进行欧姆降补偿后记录的氢析出 i - E 曲线。 $R_{u,EIS}$ 由 Autolab 302N 恒电位仪测得,其值为 37.1Ω 。氢析出的 i - E 曲线的测量均由 CHI 760E 恒电位完成,灵敏度为 $0.1 \text{ A}\cdot\text{V}^{-1}$ 。扫描速率为 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。(网络版彩图)

Figure 5 i - E curves for HER on pc-Pt electrode in $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ with the manual compensation using CHI 760E potentiostat. The $R_{u,EIS}$ value of 37.1Ω was measured using Autolab potentiostat. Sensitivity: $0.1 \text{ A}\cdot\text{V}^{-1}$. Scan rate: $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (color on line)

电压降补偿也可能导致实验结果存在差异。如图 6 所示,若不对体系进行欧姆电压降补偿,相同条件下在 Autolab 302N 与 CHI 760E 型恒电位仪上记录的氢析出的 i - E 曲线基本一致。然而,即使 Autolab 302N 与 CHI 760E 恒电位仪补偿相同的电阻值,补偿后的氢析出的 i - E 曲线依然存在明显的差异,不论电解液为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (图 6(A))或 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (图 6(B)),使用 CHI 760E 恒电位仪补偿后的氢析出电流总小于同等条件下 Autolab 302N 恒电位仪测得的电流。由于铂电极上氢析出反应的电流较大,这种差异很容易被观察到。

造成这种情况的原因很可能是仪器电路元件不同,使得仪器电路存在的欧姆电阻或其固有性能存在差异。具体原因尚不明确,有待进一步的研究。考虑到由不同仪器补偿后得到的结果可能存在偏差,尤其是在实验电流较大的情况下,这一差异可能会掩盖电极材料或体系本身的性质,不利于电极过程动力学的定量研究尤其是电催化反应构-效关系的研究。为消除因测量仪器不同造成的误差,建议电化学工作者在进行某一研究工作时,若条件允许,所有的实验均由同一仪器设备完成,并在最终的报告或文章中严格标注各实验所

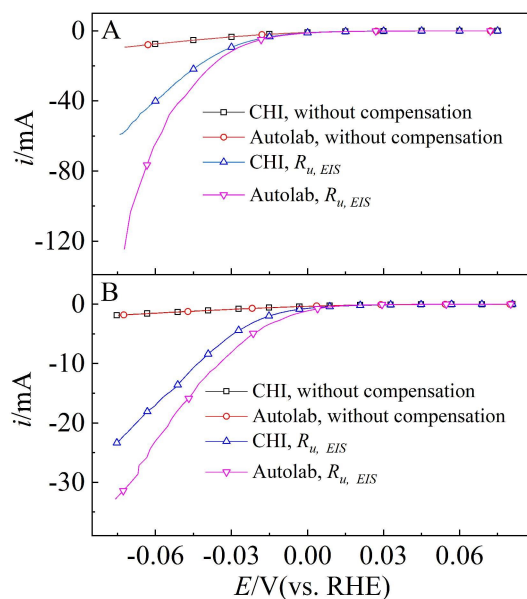


图6 多晶 Pt 电极在(A) $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 与(B) $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的氢析出 i - E 曲线,分别由 CHI 760E 与 Autolab 302N 恒电位仪进行测量。 $R_{u,EIS}$ 值由 Autolab 302N 恒电位仪测得,分别为 5.2Ω (A) 与 37.1Ω (B)。补偿的百分比均为 90%。灵敏度为 $0.01 \text{ A}\cdot\text{V}^{-1}$,扫描速率为 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。(网络版彩图)

Figure 6 i - E curves for HER on pc-Pt electrode in (A) $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and (B) $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ recorded using CHI 760E and Autolab 302N potentiostats. The $R_{u,EIS}$ values of 5.2Ω (A) and 37.1Ω (B) were measured using Autolab 302N potentiostat. Curves were done with a 90% of $R_{u,EIS}$ compensation. Sensitivity: $0.01 \text{ A}\cdot\text{V}^{-1}$. Scan rate: $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (color on line)

使用仪器型号,以方便比较由不同实验室对相同体系的测量结果。

4 结论

本文以 Pt 电极上的氢析出反应为例,采用 CHI 系列恒电位仪与 Autolab 302N 恒电位仪,系统地展示并讨论了电化学测量中,进行欧姆电压降补偿时可能出现的问题及相关问题对实验结果造成的误差。相关要点与建议如下:① 工作电极与 Luggin 毛细管末端间距离会显著影响 R_u ,在不影响工作电极表面的电流分布及扩散行为前提下,缩短这一距离能够降低 R_u 及相应的欧姆电压降造成的影响;② CHI 系列恒电位仪自动补偿功能中的电势阶跃法测得 R_u 值可能较实际值明显偏低,准确性难以保证,在使用该功能时应参考其它方法的结果或经验值进行检查校正。为规避 CHI 系

列恒电位仪中电势阶跃法可能造成的误差,建议使用交流阻抗法测量 R_u , 通过手动输入由仪器进行欧姆降补偿; ④ 电流灵敏度的选择将决定可补偿的上限电阻值, 在 CHI 恒电位仪上通过手动输入电阻值进行补偿时, 软件总显示已完全补偿手动输入的数值, 而实际上仅能补偿上限电阻值以内的部分, 这有可能造成对实验结果的错误判断。因此, 需综合考虑补偿上限及电流范围再选择灵敏度, 切勿选择上限电阻值低于待补偿电阻值的灵敏度; ⑤ R_u 的补偿百分比对于补偿后反应动力学数据存在明显影响, 考虑到最佳补偿百分比等实验条件并不具有普适性, 建议在测试前先系统检测不同补偿百分比得到的数据可靠性, 明确最佳的实验条件再进行实际测量; ⑥ 由不同恒电位仪进行表观相同的欧姆电压降补偿后的测量结果也可能存在差异, 在研究同一内容时, 建议全程使用同一型号仪器, 并严格注明所用仪器型号以及各类补偿参数。

需要注意的是, 本文目的主要针对正反馈补偿中可能出现的问题进行分析讨论而并非对电化学反应或材料性能进行探讨, 故而忽略了 R_u 可能存在变化的情况。在实际实验中, 进行正反馈补偿的前提是 R_u 在实验中保持恒定, 若 R_u 发生显著变化, 则更建议使用电流截断法对溶液电阻进行动态测量并对相关的欧姆电压降进行实时动态补偿。我们希望本文的相关讨论能引起电化学工作者对准确进行欧姆降补偿操作的重视, 并能很好规避因欧姆补偿问题导致测量数据不够准确等问题以及由此导致的对相关反应体系的动力学规律或催化剂的构效关系的误判。

参考文献(References):

- [1] Chen Y X(陈艳霞), Huang J(黄俊), Zhan D P(詹东平). Encouraging more frogs in electrochemistry[J]. J. Electrochem.(电化学), 2020, 26(1): 1-2.
- [2] He F, Chen W, Chen J Q, Zhen E F, Cai J, Chen Y X. The effect of water on the quantification of volatile species by differential electrochemical mass spectrometry[J]. Anal. Chem., 2021, 93(13): 5547-5555.
- [3] Vliet D, Strmcnik D S, Chao W, Stamenkovic V R, Markovic N M, Koper M. On the importance of correcting for the uncompensated ohmic resistance in model experiments of the oxygen reduction reaction[J]. J. Electroanal. Chem., 2010, 647(1): 29-34.
- [4] Bauer H, Foo D. Second-harmonic alternating current polarography[J]. Aust. J. Chem., 1966, 19(7): 1103-1115.
- [5] Milner D F, Weaver M J. The influence of uncompensated solution resistance on the determination of standard electrochemical rate constants by cyclic voltammetry, and some comparisons with ac voltammetry[J]. Anal. Chim. Acta, 1987, 198: 245-257.
- [6] Liao L W(廖玲文). Methodology and electrocatalysts for oxygen reduction reaction[D]. Hefei: University of Science and Technology of China(中国科学技术大学), 2013.
- [7] Britz D. iR elimination in electrochemical cells[J]. J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem., 1978, 88(3): 309-352.
- [8] Oldham K. The effect of uncompensated resistance on the potential-step method of investigating electrochemical kinetics[J]. J. Electroanal. Chem., 1966, 11(3): 171-187.
- [9] Newman J. Current distribution on a rotating disk below the limiting current[J]. J. Electrochem. Soc., 1966, 113(12): 1235-1241.
- [10] Piontelli R, Bianchi G, Bertocci U, Guerci C, Rivolta B. Meßmethoden der Polarisationsspannungen II[J]. Z. Elektrochem., 1954, 58(1): 54-64.
- [11] Bockris J M, Azzam A. The kinetics of the hydrogen evolution reaction at high current densities[J]. Trans. Faraday Soc., 1952, 48: 145-160.
- [12] Montella C. Discussion of the potential step method for the determination of the diffusion coefficients of guest species in host materials: Part I. Influence of charge transfer kinetics and ohmic potential drop[J]. J. Electroanal. Chem., 2002, 518(2): 61-83.
- [13] Liu X, Cui S S, Qian M M, Sun Z J, Du P W. *In situ* generated highly active copper oxide catalysts for the oxygen evolution reaction at low overpotential in alkaline solutions[J]. Chem. Commun., 2016, 52(32): 5546-5549.
- [14] Chan S H, Chen X J, Khor K A. Reliability and accuracy of measured overpotential in a three-electrode fuel cell system[J]. J. Appl. Electrochem., 2001, 31(10): 1163-1170.
- [15] Roullier L, Laviron E. Effect of uncompensated ohmic drop in surface linear potential sweep voltammetry: Application to the determination of surface rate constants[J]. J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem., 1983, 157(2): 193-203.
- [16] Mirčeski V, Lovric M. Ohmic drop effects in square-wave voltammetry[J]. J. Electroanal. Chem., 2001, 497(1-2): 114-124.
- [17] Juárez A, Baruzzi A, Yudi L. Ohmic drop effects in square-wave voltammetry response for an ion transfer process at a liquid-liquid interface[J]. J. Electroanal. Chem., 2005, 577(2): 281-286.
- [18] Nicholson R S, Shain I. Correction. Theory of stationary

- electrode polarography[J]. *Anal. Chem.*, 1964, 36(7): 1212-1212.
- [19] Haber F. Über die elektrische Reduktion von Nichteletrolyten[J]. *Z. Phys. Chem.*, 1900, 32(1): 193-270.
- [20] Tang Y L(唐延丽). Electrochemical impedance spectroscopy study of hydrogen and oxygen-containing species adsorption on Ir(111) electrode[D]. Hefei: University of Science and Technology of China(中国科学技术大学), 2020.
- [21] Scribner L L. The measurement and correction of electrolyte resistance in electrochemical tests[M]. Philadelphia: ASTM, 1990: 180-191.
- [22] Metrohm Instruments. Ohmic Drop: Part 1 - Basic Principles[EB/OL]. [2021-03-18]. <https://www.metrohm.com/zh-cn/applications/AN-EC-003?fromProductFinder=true>.
- [23] Cooper K R, Smith M. Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurement[J]. *J. Power Sources*, 2006, 160(2): 1088-1095.
- [24] Oelbner W, Berthold F, Guth U. The iR drop-well-known but often underestimated in electrochemical polarization measurements and corrosion testing[J]. *Mater. Corros.*, 2006, 57(6): 455-466.
- [25] Booman G, Holbrook W. Electroanalytical controlled-potential instrumentation[J]. *Anal. Chem.*, 1963, 35(12): 1793-1809.
- [26] Gamry Instruments. Understanding ir compensation [EB/OL]. [2021-03-18]. <https://cn.gamry.com/application-notes-3/instrumentation/understanding-ir-compensation/>.
- [27] Metrohm Instruments. Ohmic Drop: Part 2-Measurement [EB/OL]. [2021-03-18]. <https://www.metrohm.com/zh-cn/applications/AN-EC-004?fromProductFinder=true>.
- [28] Yamagishi H. Automatic compensation of the IR drop in three-electrode systems by use of an electronic unit[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 326(1-2): 129-137.
- [29] Yarnitzky C, Friedman Y. Dynamic compensation of the over all and uncompensated cell resistance in a two-or three-electrode system. Steady state techniques[J]. *Anal. Chem.*, 1975, 47(6): 876-880.
- [30] Guo Z Y, Lin X Q. Ultrafast cyclic voltammetry at scan rates of up to 3 MV s⁻¹ through a single-opamp circuit with positive feedback compensation of ohmic drop[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 568: 45-53.
- [31] Britz D. 100% ir compensation by damped positive feedback[J]. *Electrochim. Acta*, 1980, 25(11): 1449-1452.
- [32] Chen G, Xie J J, Zhang Z H, Meng W Q, Zhang C F, Kang K, Wu Y B, Guo Z Y. A portable digital-control electrochemical system with automatic ohmic drop compensation for fast scan voltammetry and its application to ultrasensitive detection of chromium (III)[J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2019, 301: 127135.
- [33] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*[M]. New York: John Wiley & Sons, 2001: 632-657.
- [34] Jia Z(贾铮), Dai C S(戴长松), Chen L(陈玲). *Electrochemical measurement methods*[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2006: 193-196.
- [35] Clavilier J, Faure R, Guinet G, Durand R. Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes[J]. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, 1980, 107(1): 205-209.
- [36] Tang Y L(唐延丽), Chen W(陈微), Xu M L(许绵乐), Wei Z(韦臻), Cai J(蔡俊), Chen Y X(陈艳霞). Unravelling the hydrogen adsorption kinetics on Ir(111) electrode in acid solutions by impedance spectroscopy[J]. *Chinese J. Chem. Phys.(化学物理学报)*, 2020, 33(4).
- [37] He P, Faulkner L R. Intelligent, automatic compensation of solution resistance[J]. *Anal. Chem.*, 1986, 58(3): 517-523.
- [38] Piontelli R, Bianchi G, Aletti R. Messungsmethoden der Polarisationspotenzen mittels Modellversuchen[J]. *Z. Elektrochem*, 1952, 56(2): 86-93.
- [39] Piontelli R, Bertocci U, Bianchi G, Guerci C, Poli G. Meßmethoden der Polarisationspotenzen. III[J]. *Z. Elektrochem*, 1954, 58(2): 86-95.
- [40] Piontelli R, Rivolta B, Montanelli G. Meßmethoden der Polarisationspotenzen. IV[J]. *Z. Elektrochem*, 1955, 59(1): 64-67.
- [41] Barnartt S. Primary current distribution around capillary tips used in the measurement of electrolytic polarization [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1952, 99(12): 549.
- [42] Barnartt S. Magnitude of IR-drop corrections in electrode polarization measurements made with a Luggin-Haber capillary[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1961, 108(1): 102.
- [43] Hayes M, Kuhn A, Patefield W. Techniques for the determination of ohmic drop in half-cells and full cells: A review[J]. *J. Power Sources*, 1977, 2(2): 121-136.
- [44] Müller E, Soller M. Die Rolle des Bleisuperoxyds als Anode bei der elektrolytischen Oxydation des Chromsulfates zu Chromsäure[J]. *Z. Elektrochem*, 1905, 11(48): 863-872.
- [45] Milligan A. A method for measuring the potential of a current-carrying electrode[J]. *Br. J. Appl. Phys.*, 1952, 3(12): 372.
- [46] Pletcher D, Greff R, Peat R, Peter L, Robinson J. *Instrumental methods in electrochemistry*[M]. New York: Ellis Horwood Ltd, 2001: 368-370.
- [47] Newman J. Ohmic potential measured by interrupter tech-

niques[J]. J. Electrochem. Soc., 1970, 117(4): 507-508.
[48] Arjmand F, Zhang L F. Solution resistivity, ohmic drop

and oxygen reduction rate at high temperature pressurized water[J]. Electrochim. Acta, 2016, 216: 438-448.

Ohmic Drop Compensation in Electrochemical Measurement

Jia-Qi Chen, Xu-Xu Ye, Ling-Wen Liao, Zhen Wei, Mian-Le Xu, Yan-Xia Chen*

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, China)

Abstract: The solution resistance (R_u) between the working electrode (WE) and the reference electrode (RE) may lead to significant Ohmic drop (iR_u) and deviation of actually applied potential at the WE to the desired ones in electrochemical measurement. In the case of high current or large R_u , iR_u compensation is imperative. Errors associated with insufficient compensation of the iR_u drop may significantly affect the accuracy of data measured by conventional electrochemical methods, which may consequently result in wrong judgment and conclusions. In this article, we discuss important factors which may affect the accuracy of iR_u compensation as well as ways how to eliminate such errors through examples. Since R_u will be changed sensitively with the distance between the tip of the Luggin capillary of the RE and the WE, it should always be kept at a fixed distance (usually as close to the surface of the WE as possible but without affecting the behavior of electrode processes) during a set of measurements.

In addition to the structure of the cell (relative positions of WE and RE), the methods of measuring R_u , current sensitivity for recording data, percentage of R_u compensation, and instruments could cause the result to be deviated from the actual value, which are demonstrated by taken hydrogen evolution reaction on Pt electrode as model reactions measured using both CHI and Autolab PGSTAT 302N potentiostats. Comparing the AC impedance method with the potential step method in the automatic compensation function of CHI potentiostat, the R_u measured by the potential step method was smaller than the R_u measured by the AC impedance method and the actual value. It is suggested to use the AC impedance method to measure R_u , input the resistance value manually and complete the compensation by the instrument. Current sensitivity may limit the maximum R_u to be compensated, hence, one should select the right current sensitivity before recording data. In particular, when compensating by manual input using some types of potentiostat, one should be aware that the software may show the completely compensated resistance, in reality, however, the part of the resistance that exceeded the upper limit will not be compensated successfully. Furthermore, the percentage of R_u compensation should be carefully optimized before carrying out the actual measurements, through comparing curves recorded with different percentages of compensation. Moreover, the same compensation level but conducted with different instruments may lead to significantly different results, using the same instrument in a series study is recommended to mitigate related errors. A set of strict compensation standards applied to all instruments and electrochemical systems is difficult to be established. Hence, we suggest carrying out some control experiments to optimize the iR_u compensation before the actual measurements, and write in detail their compensation methods and parameters in the published results, especially the factors mentioned in this paper.

Key words: measurement; iR_u compensation; STEP; EIS; sensitivity

