

摘要

EISART 是一款交流阻抗数据快速分析软件，开发时原用于固体氧化物燃料电池阻抗数据分析。

EISART 支持以下功能的一键操作：

- 弛豫时间分布 (DRT) 分析
- 全自动或半自动等效电路模型 (ECM) 拟合、ZView *.mdl 模型文件的导入导出
- 数据批量处理、通用文本保存格式 (txt, csv)

EISART 对阻抗数据中的噪音、个别坏点和电感具有较强的抗干扰功能。运行时可将原始数据和分析结果实时绘制为 Nyquist 图和 Bode 图，并同时显示残差。

引用

在研究中使用 EISART 软件时，请引用以下论文：

Li, Hangyue, Zewei Lyu, and Minfang Han. "Robust and Fast Estimation of Equivalent Circuit Model from Noisy Electrochemical Impedance Spectra." *Electrochimica Acta* (2022): 140474. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140474>

目录

1	简介	1
1.1	功能	1
1.2	工作流程	3
1.3	使用图形界面	4
2	设置	7
2.1	文件及 DRT 设置	7
2.2	绘图及 ECM 设置	9
3	输入输出文件格式	13
3.1	输入文件格式	13
3.2	输出: EISART 创建的文件夹	14
4	关于开发者	15
5	参考资料	15

1 简介

1.1 功能

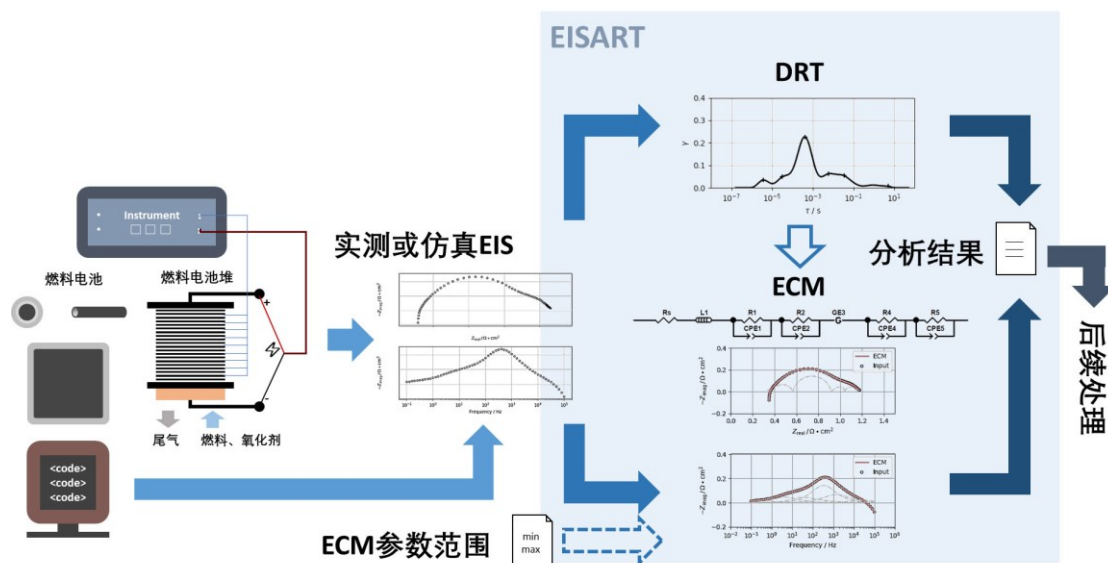


图 1-1 EISART 功能原理图

EISART 是一款交流阻抗数据快速分析软件，开发时原用于固体氧化物燃料电池阻抗数据分析。

EISART 对阻抗数据中的噪音、个别坏点和电感具有较强的抗干扰功能。运行时可将原始数据和分析结果实时绘制为 Nyquist 图和 Bode 图，并同时显示残差。

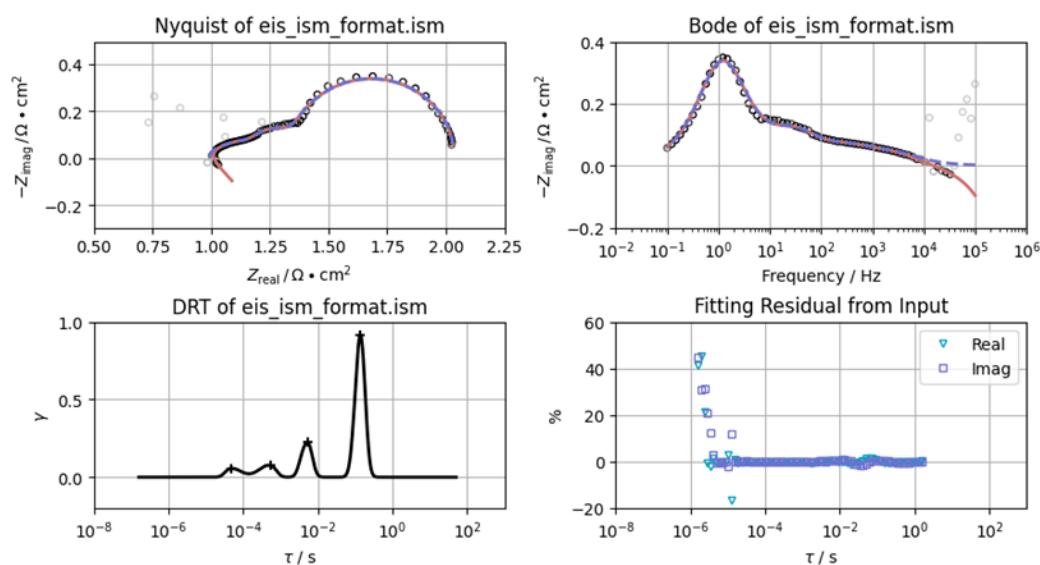


图 1-2 EISART 绘图样例：K-K Test 模式关，DRT 按 τ 绘制

进行 DRT 分析时，EISART 可进行 K-K Test (Krämers-Krönig Test) 分析，以使用户检查输入数据质量，以及输入数据是否适合 EISART 所用的非负 γ DRT 分析方法。

DRT 分析结果可以按弛豫时间 τ 或 特征频率 $f=1/(2\pi\tau)$ 绘制。

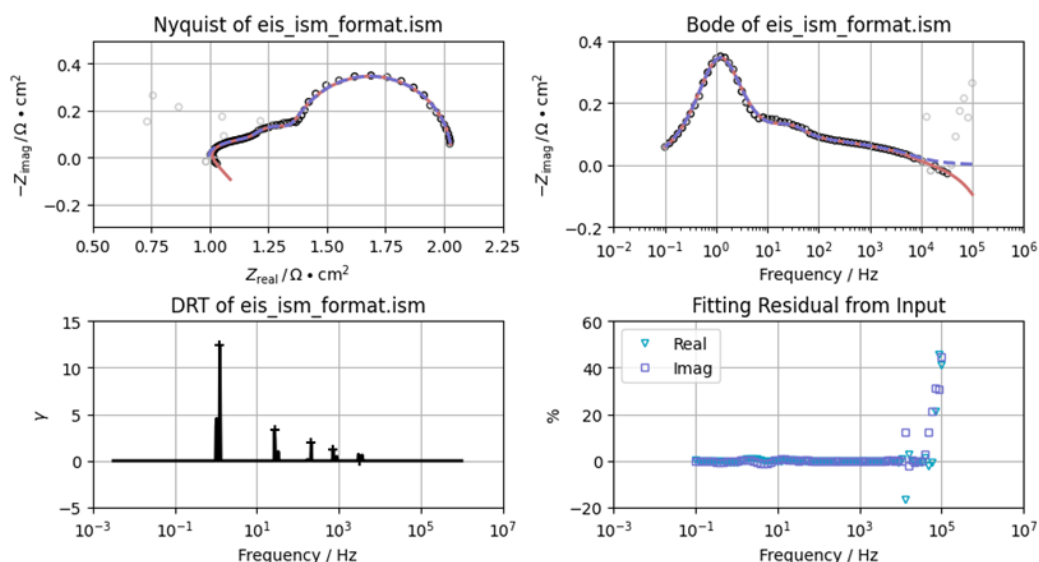


图 1-3 EISART 绘图样例：K-K Test 模式开，DRT 按频率绘制

进行 ECM 拟合时，EISART 支持含有 RQ/RC 元件、Gerischer 元件、电阻和电感的等效电路拟合。

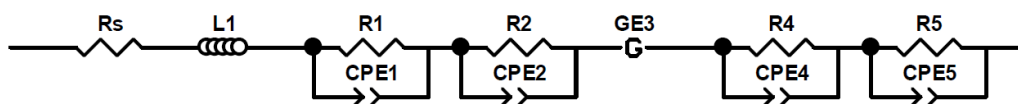


图 1-4 举例：EISART 中使用等效电路图

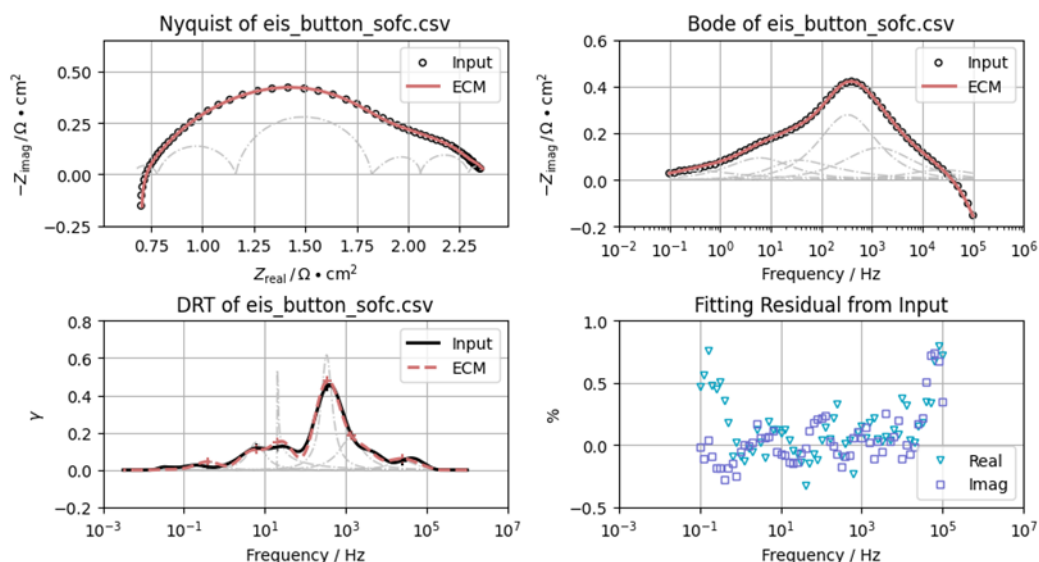


图 1-5 EISART 绘图样例：进行 ECM 拟合，DRT 按频率绘制

EISART 具有全自动拟合 ECM 的功能，同时支持半自动拟合，用户可以指定 ECM 中部分元件的参数范围，即自定 ECM 上下限。自定 ECM 上下限可存储为文件或从文件加载。Zview *.mdl 格式文件可以直接导入。

半自动拟合 ECM 时，RQ/RC 元件和 Gerischer 元件的总数可在 1 到 20 之间指定。

EISART 可存储用户选定的部分结果为选定格式的文件。目前，EISART 支持保存为 *.txt 和 *.csv 格式的文件。

分析结果将被保存在输入 EIS 数据文件所在的路径中。分析结果的快照图也可以被一并保存。

使用相同的分析设置时，EISART 支持一键批处理。批处理运行时，分析结果将实时显示。按照用户设置，分析结果的快照图可以在批处理时被自动保存。

1.2 工作流程

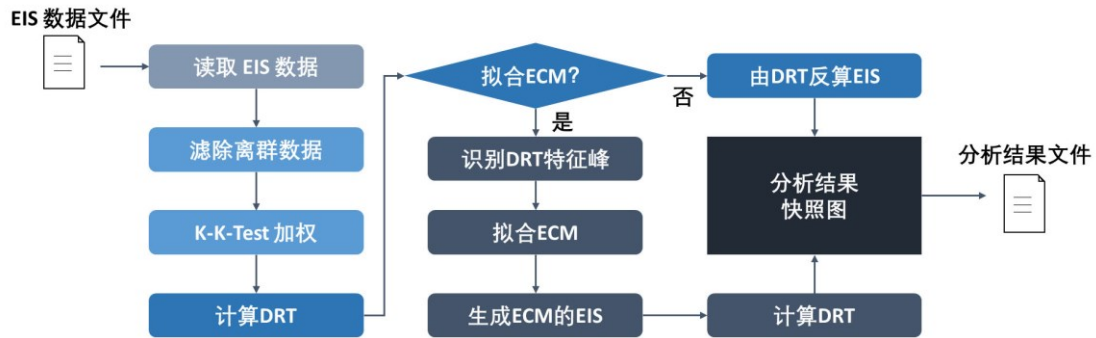


图 1-6 EISART 工作流程示意图

输入数据后，EISART 将按照如下所示的多个步骤进行处理。EISART 的图形界面将引导用户进行这些步骤。拟合 / 不拟合 ECM 时，EISART 将执行两个不同的工作流程。

1.2.1 不拟合 ECM 时：

EISART 中的 DRT 结果包含两列：弛豫时间分布函数 $\gamma(\tau)$ 和相应的弛豫时间 τ (tau)。DRT 与输入 EIS 数据的关系由下式所示：

$$Z(\omega) = \int_0^{+\infty} \frac{\gamma(\tau) d\tau / \tau}{1 + 1j \cdot \omega \tau} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\gamma(\tau) d\ln(\tau)}{1 + 1j \cdot \omega \tau}$$

其中 $Z(\omega)$ 是角频率 $\omega = 2\pi f$ 处的复数阻抗， f 是阻抗测量时的扰动电流频率。

由于阻抗 Z 中包含噪声，使得 γ 的精确解可能并不存在，EISART 利用最小二乘法求解 γ ，即最小化 $\sum_i w_i \left| Z(\omega_i) - \int_0^{+\infty} \frac{\gamma(\tau) d\tau / \tau}{1 + 1j \cdot \omega_i \tau} \right|^2$ ，其中 w_i 是输入数据中第 i 个频率点的权重。

不拟合 ECM 时，EISART 可用于实验数据检视，其运行速度显著更快（通常不超过 1 秒），以使用户检查 EIS 数据质量以及 DRT 分析结果的可信度。

不拟合 ECM 时可以开启 K-K Test 模式。开启 K-K test 模式时，EISART 可以对输入的 EIS 数据进行平滑处理，并将平滑后的 EIS 数据以及推荐的权存储为文件，以便进行后续处理。

1.2.2 拟合 ECM 时：

在 EISART 中，ECM 可以包含串联的电阻 R_s ，电感，RQ 元件（或 ZARC 元件，由并联的电阻和常相位元件 CPE 构成），以及 Gerischer（G 元件）。其中，RQ 元件的阻抗 $Z_{RQ}(\omega)$ 和 Gerischer 元件的阻抗 $Z_G(\omega)$ 分别为：

$$Z_{RQ}(\omega) = \frac{R}{1 + (j\omega\tau)^\alpha}$$

$$Z_G(\omega) = \frac{R}{\sqrt{1 + j\omega\tau}}$$

为考虑被测电池及接线的自感，以及电压引线及电流引线的互感，EISART 拟合等效电路时建模了自感量 L_{self} ，其相应阻抗为 $Z_{L_{\text{self}}}(\omega) = 2\pi f L_{\text{self}}$ ，以及假想互感量 L_{wire} 其相应阻抗为 $Z_{L_{\text{wire}}}(\omega) = 2\pi f L_{\text{wire}}$ 。此处 L_{wire} 并没有实际物理含义。其存在的意义仅在于减少电感和互感对分析结果的干扰。

ECM 的总阻抗为：

$$Z_{\text{total}}(\omega) = R_s + Z_{L_{\text{self}}}(\omega) + Z_{L_{\text{wire}}}(\omega) + \sum Z_{RQ}(\omega) + \sum Z_G(\omega)$$

拟合 ECM 时，EISART 能够自动识别 DRT 特征峰作为 ECM 参数的参考。用户也可以自行限定 ECM 参数的范围，进行半自动 ECM 拟合。EISART 拟合 ECM 的算法为 Complex Nonlinear Least Squares (CNLS)，即复数非线性最小二乘法。

除输入的 EIS 数据外，EISART 还可根据累积 DRT (cDRT) 进行拟合。拟合将在数秒内完成。

1.3 使用图形界面



图 1-7 EISART 图形界面介绍 (1)

EISART 的图形界面包含以下功能分区及关键按钮：

1.3.1 文件浏览区 File Browser ①

用于导入 EIS 数据文件。导入文件时，可以点击“Browse”即浏览按钮；或者输入/粘贴文件所在的路径，输入完成后按回车键即可。

EISART 软件包内的样本文件夹“samples”包含可供试运行的 EIS 数据样本。

1.3.2 有效电池面积 Active cell area ②

输入 cm^2 单位下的有效电池面积，以便使用 EISART 获得 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 单位下的结果。

1.3.3 绘图区 ③

在绘图区，输入和输出数据将显示为 Nyquist 图、Bode 图、DRT 图像和残差图像。

刷新图像时，可以双击文件浏览区显示的文件，或在有效电池面积输入框中按回车键。

1.3.4 图像控制器 ④

图像控制器中的按钮可用于平移、缩放以及保存图像。

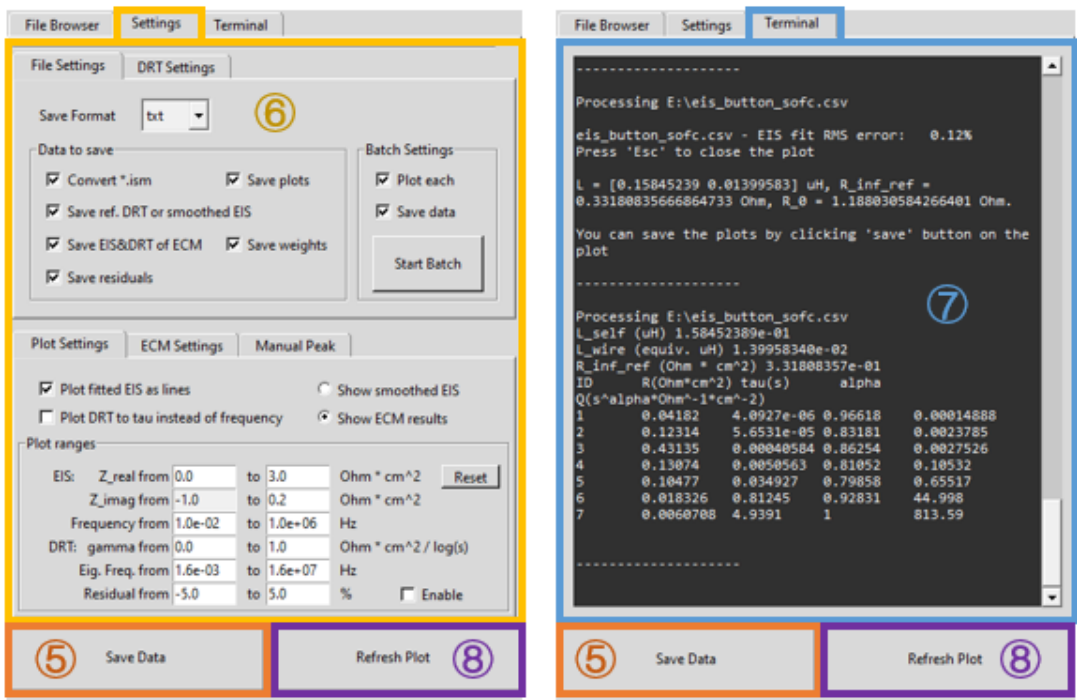


图 1-8 EISART 图形界面介绍 (2)

1.3.5 Save Data 按钮 ⑤

重新计算，绘制并保存结果。

1.3.6 Settings 功能区 ⑥

用于设置数据分析中的选项和参数。

1.3.7 Terminal 功能区 ⑦

EISART 的分析结果在此处以文字形式展示。

1.3.8 Refresh Plot 按钮 ⑧

重新计算并绘图，但不保存结果。

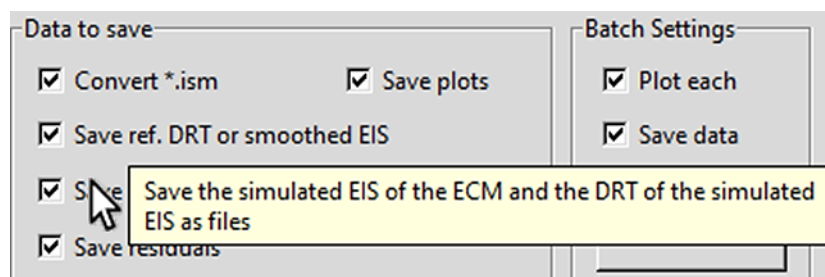


图 1-9 EISART 图形界面中的提示显示方式

1.3.9 提示

将鼠标放在特定文字标签上即可显示提示，当前版本提示仍为英文。

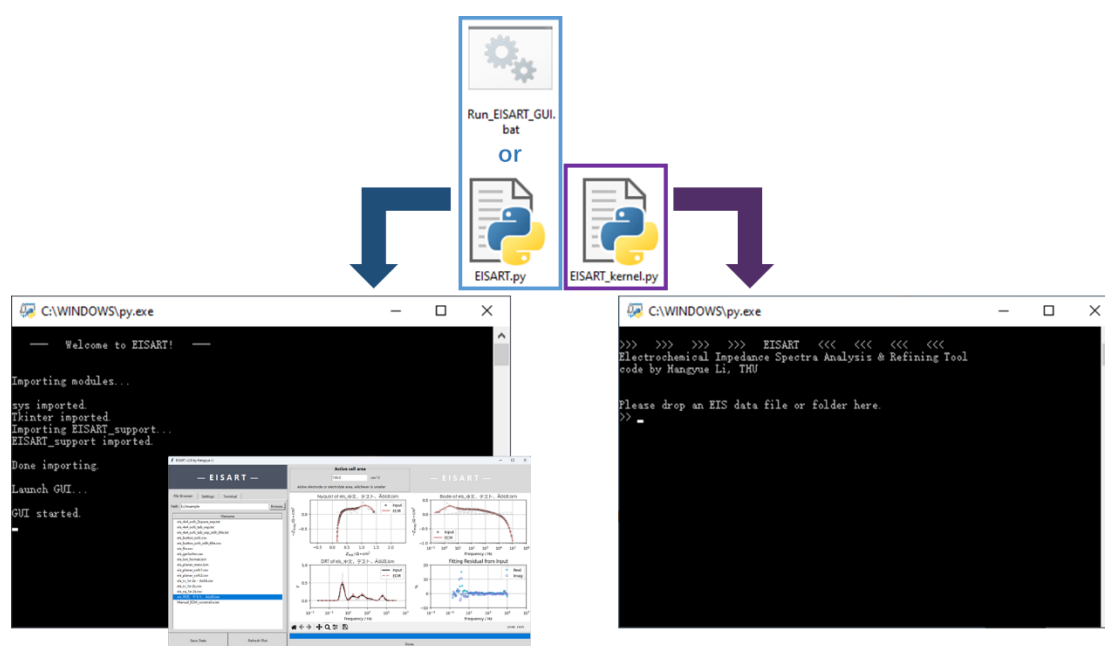


图 1-10 EISART 的文本界面

1.3.10 EISART 的文本界面

运行 EISART 时，在图形界面出现之前，首先会出现文本界面。文本界面可能显示软件调试的关键信息。

EISART 的内核 (kernel) 可独立运行，运行时图形界面不出现。

2 设置

2.1 文件及 DRT 设置

2.1.1 File Settings 文件设置

控制是否绘图及文件保存选项。

Save Format: 保存文件的格式, txt (由 tab 符分隔) 或 csv (由逗号分隔)。

Data to save: 选择要保存的数据类别。详情见文件导出。

Batch Settings: 控制批量处理运行时的绘图刷新和文件保存。

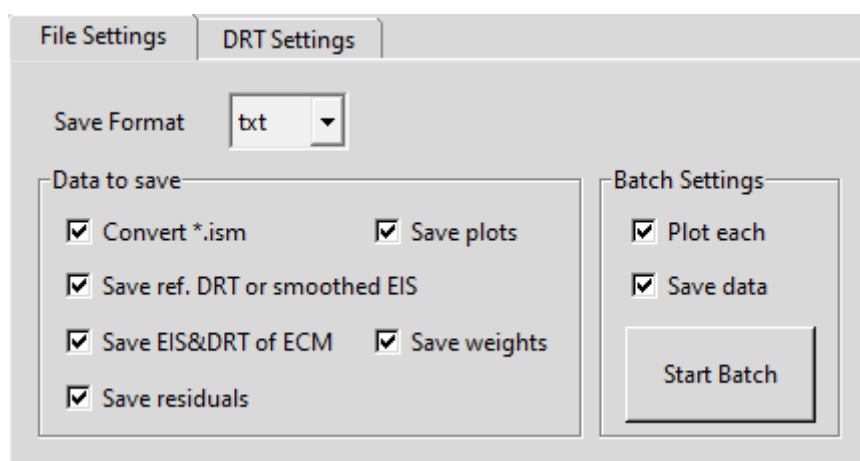


图 2-1 文件设置

2.1.2 DRT Settings DRT 设置

控制 DRT 的计算过程, 此设置同时影响 ECM 的拟合。

K-K Test Mode: 是否显示 K-K Test 结果。仅在不拟合 ECM 时有效 (不显示 K-K Test 结果时, 仍会进行 K-K Test)。EISART 所参考的不加权 K-K Test 算法原型由 Schönleber 等人提出。

False Peak Sup.: 抑制 DRT 分析频率范围两端可能出现的伪峰。

Weight Iter.: 权重计算迭代次数。每次迭代的权重更新由上次迭代的加权 K-K Test 结果与原始数据的差异决定。

R_{inf} = : 欧姆电阻值指定, 单位为 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。用户可在此框内输入指定的欧姆电阻, 此值将在分析全过程中保持不变。如果希望 EISART 自动计算欧姆电阻值, 请将此框留空。

L = : 电感值指定, 等效单位为 μH 。用户可在此处输入指定的电感值, 输入的电感值将在分析全过程中保持不变。左侧的框内为被测物自身的电感, 只影响阻抗虚部; 右侧的框内为假想的电流导线和电压导线的互感导致的阻抗, 只影响阻抗实部。如果希望 EISART 自动计算电感值, 请将相应的框留空, 或将两个框同时留空。

- **Regularization: DRT 计算中 Tikhonov 正则化算法的控制选项**

当启用 Auto lambda（自动 lambda），作用于 EIS 输入数据中不同频率点的 lambda 值由阻抗拟合的相对残差分布确定，残差较大的频率，将被更强烈地平滑，这部分频率分辨率将下降。Radius 为自动调整 lambda 时，对残差进行平滑化处理的平滑半径，单位为十倍频程。

lambda 的推荐值为 0.001，对常见的 $\pm 0.5\%$ 噪声级别输入数据，可达到 DRT 结果分辨率和不确定性的平衡。如果 EIS 输入数据中的干扰更严重，建议增大 lambda 数值。

• **Screening: EIS 数据筛选（即降低“坏点”权重）过程控制选项。**

分析时，EIS 输入数据会被筛选器逐点检查。筛选器将找出可能最不可信的数据点，如果达到筛选条件则将其权重清零，并在剩余数据中重新寻找可能最不可信的数据点。当剩余数据质量被判定为合格，筛选器将停止筛选。

Unskip 给定筛选器要检查的最少数据点数。此设定可能导致筛选器检查更多数据点，但不一定筛除更多数据点。

筛选级别 (Filter lvl.) 为筛选器筛选时，判断是否停止筛选的判定则参数。其值越大，越多数据点将可能被视为“坏”点而筛除。

Max Trim 给定筛选器筛选时可以筛出的数据点数上限。当与 Unskip 设置冲突时，以此设置为准。

• **Ranges: 要分析的 EIS 数据频率范围和 DRT 分析所用的弛豫时间范围。**

EIS LF. Dis. Dec.: 在 EIS 输入数据的低频极限处，要舍弃（不参与分析）的数据点距离 EIS 数据中最低频率的十倍频程。当 EIS 数据中低频部分质量不高时使用此功能。

EIS HF. Dis. Dec.: 在 EIS 输入数据的高频极限处，要舍弃（不参与分析）的数据点距离 EIS 数据中最高频率的十倍频程。当 EIS 数据中高频部分质量不高时使用此功能。

DRT LF. Ext. Dec.: DRT 分析中考虑的最低特征频率/最长弛豫时间低于用于分析的 EIS 数据中最低频率的十倍频程。推荐使用不超过 1.0 的数值。

DRT HF. Ext. Dec.: DRT 分析中考虑的最高特征频率/最短弛豫时间高于用于分析的 EIS 数据中最高频率的十倍频程。推荐使用不超过 1.0 的数值。

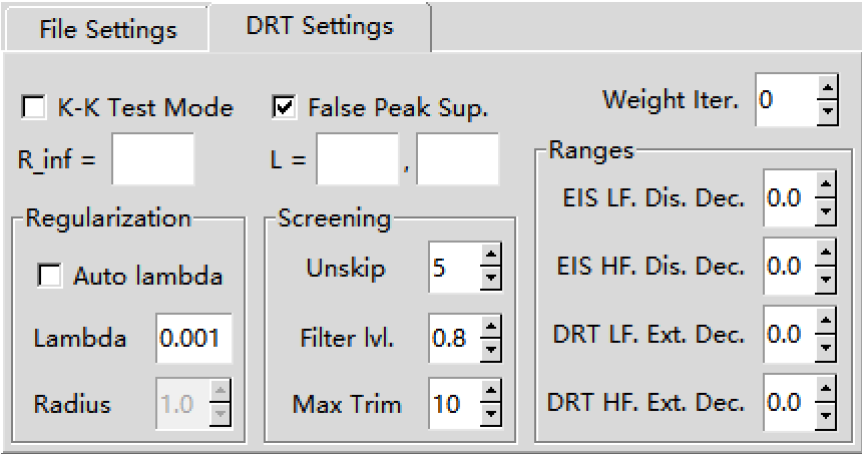


图 2-2 DRT 设置

2.2 绘图及 ECM 设置

2.2.1 Plot Settings 绘图设置

控制绘图选项和绘图范围。

选项效果如图。

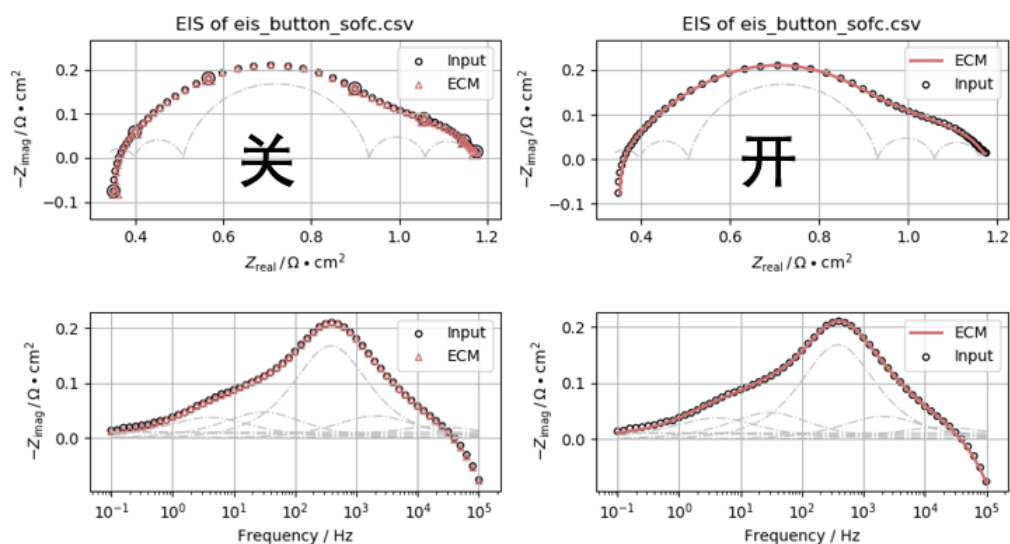


图 2-3 Plot fitted EIS as lines 即绘制 EIS 图线而非散点选项开关效果

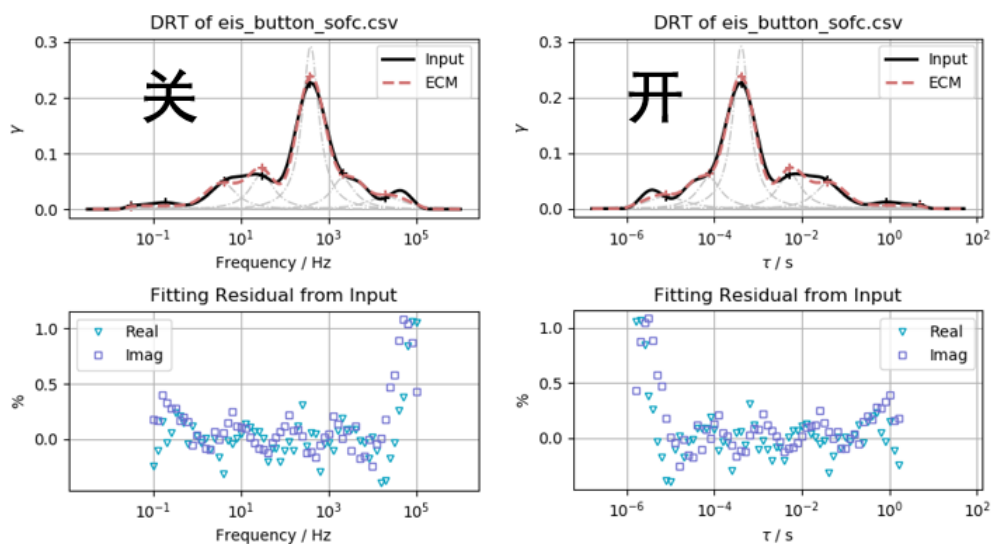


图 2-4 Plot DRT to tau instead of frequency 即按频率绘制 DRT 而非按弛豫时间选项开关效果，图形界面将相应变化

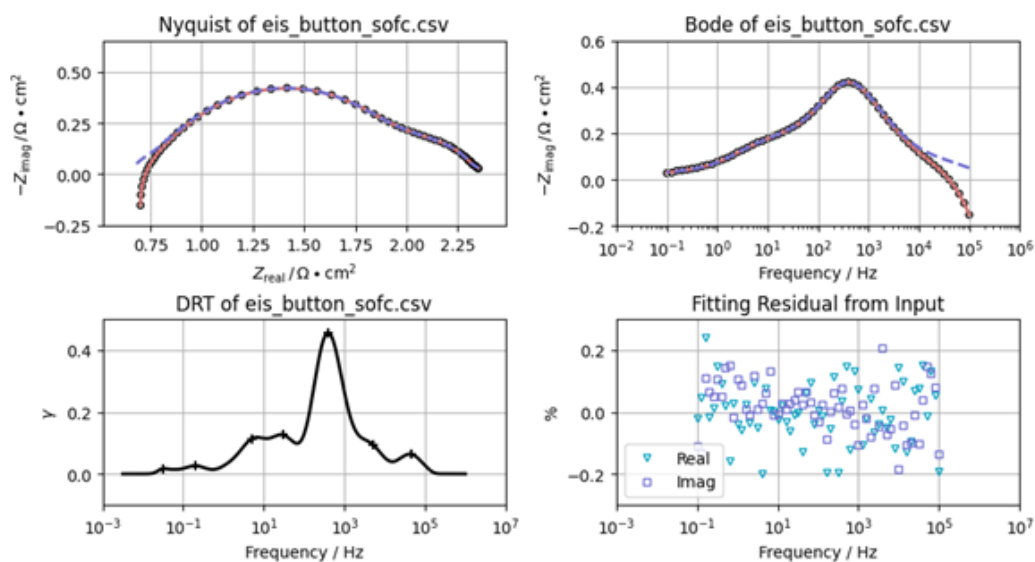


图 2-5 Show smoothed EIS 即绘制 EIS 平滑结果选中时绘图效果

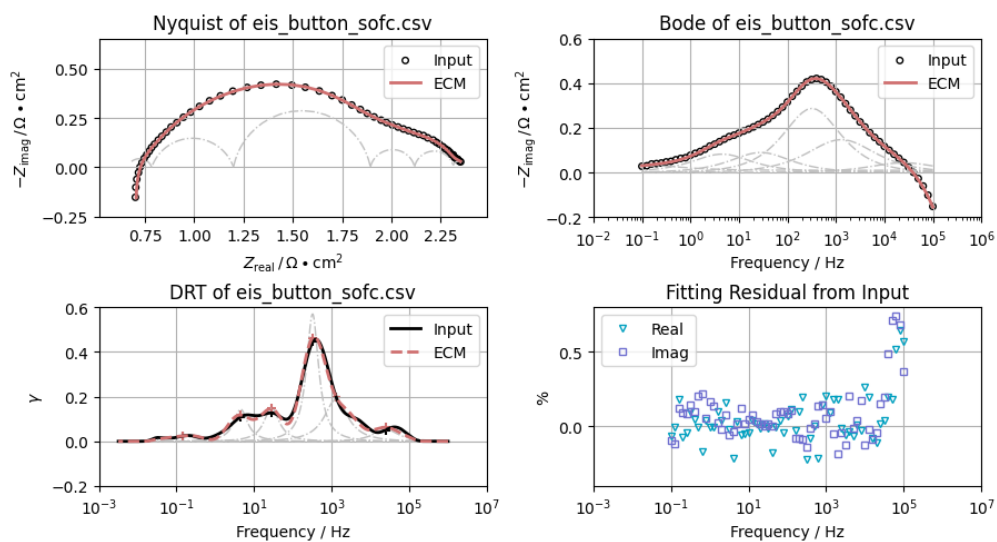


图 2-6 Show ECM results 即绘制 ECM 拟合结果选中时绘图效果

Plot Settings

ECM Settings

Manual Peak

☒ Plot fitted EIS as lines
 ☐ Show smoothed EIS

☐ Plot DRT to tau instead of frequency
 ☒ Show ECM results

Plot ranges

EIS: Z_real from	0.0	to	3.0	Ohm * cm ²	Reset
Z_imag from	-1.0	to	0.2	Ohm * cm ²	
Frequency from	1.0e-02	to	1.0e+06	Hz	
DRT: gamma from	0.0	to	1.0	Ohm * cm ² / log(s)	
Eig. Freq. from	1.6e-03	to	1.6e+07	Hz	
Residual from	-5.0	to	5.0	%	<input type="checkbox"/> Enable

图 2-7 绘图设置

Plot ranges（绘图范围）控制所绘图像中显示的数据范围。如果未启用，绘图范围将由 EISART 自动决定。

2.2.2 ECM Settings ECM 设置

控制 ECM 拟合过程，典型等效电路见图 1-4。

ECM Settings：ECM 拟合选项，仅在 Plot Settings 中的“Show ECM results”被选中时可用。

DRT peak detection：拟合 ECM 所用 DRT 特征峰的提取设置

Auto：自动提取 DRT 特征峰信息

Peak Damping：DRT 特征峰提取器模糊程度

Max Num. Peak：DRT 特征峰的最大个数

Based on：拟合 ECM 时，待最小化的拟合误差计算方式，可选择 EIS 或累积 DRT（CDRT）。CDRT 误差算法仅推荐用于 DRT 峰又矮又宽的情形。

Gerischer Positions：要被替换为 Gerischer 元件的 RQ 元件的位置。

CNLS based on EIS / CDRT：CNLS 拟合算法的运行选项，详情请参见图形界面中的提示。

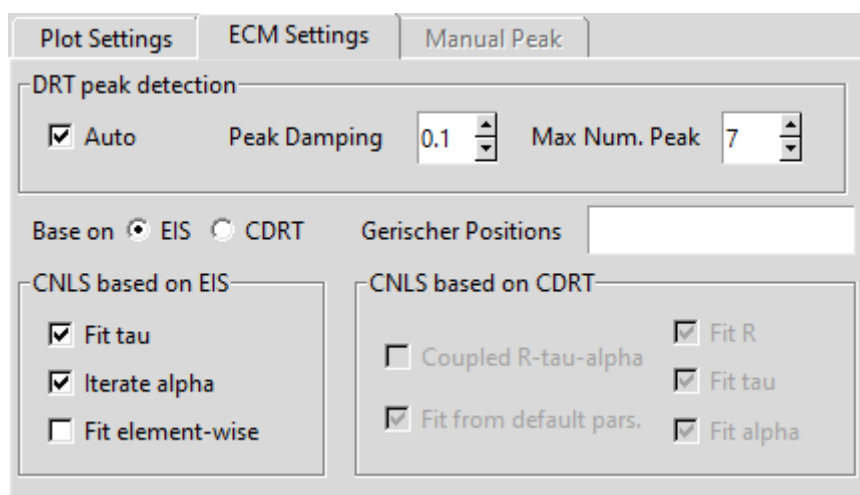


图 2-8 ECM 设置

2.2.3 Manual Peak 半自动 ECM 拟合

用于半自动 ECM 拟合中，自定 ECM 的参数范围设置，典型等效电路见图 1-4。

Manual Peak: 自定 ECM 参数范围设置。仅在 ECM Settings 中 Auto 自动提取特征峰功能未启用时，此功能才可用。

自定 ECM 参数范围可由文件载入，也可保存为文件。与 EISART 中 ECM 结构匹配的 ZView *.mdl 电路模型文件可被直接导入 EISART。

EISART 可以自动生成自定 ECM 参数范围，以便进行进一步的人工调整。

选定 DRT 特征峰（ECM 元件）时，即可显示及修改相应参数。用户可以对 ECM 元件进行新增、删除、排序。

ECM 元件的参数范围将在编辑时以长方形的形式实时显示于此标签页中。

ECM 元件被固定（Fix）时，相应的长方形将变红，DRT 特征峰的弛豫时间 τ 和集中指数 α 在拟合时不会改变，但峰强度/阻值 R 仍可能变化。

未被固定时，Gerischer 元件显示为绿色，RQ 元件显示为蓝色。

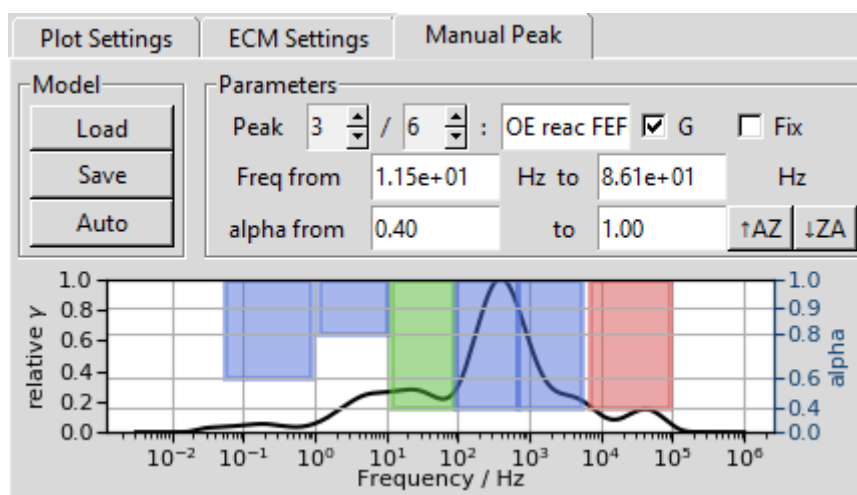


图 2-9 半自动 ECM 拟合设置

- 关于 ECM 中的元件：

每个 RQ 元件有 3 个参数：R、tau (τ) 和 alpha (α)；每个 Gerischer 元件有 2 个参数：R 和 tau (τ)，其阻抗的数学表达式详见 1.2 工作流程。

R 是 RQ 元件或 Gerischer 元件的直流电阻。R 增大时，Nyquist 图像中相应半圆弧的半径增大，DRT 图像中特征峰下的面积增大。

tau 是 RQ 元件或 Gerischer 元件的弛豫时间。tau 变化时，Nyquist 图线不变，DRT 特征峰左右平移。

alpha 是 RQ 元件的集中指数。其范围由 0 到 1。Alpha 减小时，Nyquist 图像中的圆弧变扁，DRT 特征峰变扁变宽。

3 输入输出文件格式

3.1 输入文件格式

f (Hz)	real(Z)	imag(Z) (Ω)
54463	0.011942	0.002333
44954	0.012158	0.0016927
37105	0.012288	0.0010789
30627	0.012461	0.00057649
25279	0.012694	0.00012743
20866	0.012906	-0.0002106
17223	0.013127	-0.0005367
14216	0.013385	-0.00078684
11734	0.0137	-0.00094189
9685	0.013932	-0.0010762
7994	0.014161	-0.0011479
6598	0.014415	-0.0011877

图 3-1 输入数据格式举例

EISART 支持输入*.txt、*.csv 和*.ism 格式的 EIS 数据文件。

输入*.txt and *.csv 格式文件时，EIS 输入文件应包含 3 列，带不带标题均可：频率、阻抗实部和阻抗虚部。打开*.txt 格式时，相邻的列由任意个 tab 符 或 空格 隔开。打开*.csv 格式时，相邻的列由英文半角逗号隔开。小数点应为英文半角句点。如果输入的阻抗数据单位是 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，请将 EISART 中的有效电极面积设为 1.0 cm^2 。

由 Zahner 仪器的 Thales 软件保存的 *.ism 格式二进制文件可直接导入 EISART。

3.2 输出：EISART 创建的文件夹

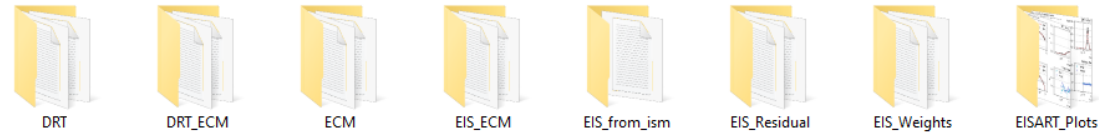


图 3-2 EISART 创建的文件夹

文件夹名	文件夹中文件内容	文件夹中文件格式
DRT	EIS 输入数据的 DRT 结果	输出结果有文字标记
DRT_ECM	EIS_ECM 的 DRT 结果	输出结果有文字标记
ECM	ECM 中各个元件的参数	输出结果有文字标记，包含参数 Q， G 代表 Gerischer 元件
		同时导出 *.mdl models 供 ZView 读取
EIS_ECM	利用 ECM 参数生成的 EIS	频率、阻抗实部、阻抗虚部
EIS_from_ism	由*.ism 格式转换而来的 原始阻抗数据	频率、阻抗实部、阻抗虚部
EIS_Residual	对 EIS 输入数据的相对残差	频率、阻抗实部和阻抗虚部分别的 相对残差
EIS_Weights	作用于 EIS 数据的权重	频率、阻抗实部和阻抗虚部分别的 权重
EISART_Plots	EISART 显示的图像/快照	与 EISART 图形界面中显示的图像 相同，*.png 格式

• 默认数据单位：

频率为 Hz，tau 为秒，阻抗为 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，DRT 中的 γ 为 $\Omega \cdot \text{cm}^2 / \ln(\text{秒})$ 。

4 关于开发者



固体氧化物燃料电池实验室
Solid Oxide Fuel Cell Laboratory

EISART 由北京清华大学能源与动力工程系韩敏芳教授课题组研究生李航越开发。

- 参见：

<https://scholar.google.com/citations?user=p0S-PukAAAAJ&hl=zh-CN>

<http://www.depe.tsinghua.edu.cn/depeen/info/1035/1131.htm>

https://www.researchgate.net/profile/Hangyue_Li

此算法及案例分析：Li, Hangyue, Zewei Lyu, and Minfang Han. "Robust and Fast Estimation of Equivalent Circuit Model from Noisy Electrochemical Impedance Spectra." *Electrochimica Acta* (2022): 140474. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140474>

5 参考资料

- **EIS 及 ECM 基础：**

<https://orbit.dtu.dk/files/2369271/Electrochemical%20characterisation%20and%20performance%20evaluation.pdf>

- **K-K Test:**

M. Schönleber et al. (2014), *Electrochimica Acta* vol.131, pages20-27

- **DRT:**

<https://ciucci.org/project/drt/>

DRTtools: T. Wan et al. (2015), *Electrochimica Acta*, vol.184, pages483-499

Hyper λ : Effat et al. (2017), *Electrochimica Acta*, vol.247, pages1117-1129

- **ECM:**

RQ 元件 (<http://www.consultrsr.net/resources/eis/zarc.htm>) Gerischer

(<http://www.consultrsr.net/resources/eis/gerischer.htm>)