

电化学工作站EIS教程 - 新手入门

电化学阻抗谱概述

它使用一个小振幅交流电信号去探测电解池的阻抗特征。交流信号在大频率范围扫描以产生一个测试中电化学电解池的阻抗谱。EIS与直流电技术的区别在于它可以对发生在电化学电解池的电容性，电感性和扩散过程进行研究。EIS背后的理论比直流技术更加复杂，所以建议您在入门前先对基本原理有一个基础的了解。EIS有深远的应用包括涂层，电池，燃料电池，光伏，传感器和生物化学。这个指南将集中于EIS技术在涂覆铝面板腐蚀性能分析方面的应用。

先知道一些关于被调查的电化学系统的知识也是很有帮助的。有了对系统的基本了解，就可以知道电化学工作站是否能够收集所需的信息且收集到的数据是否满足精度要求。

注意：这个指南讲述的是初次电化学工作站组装和软件安装后的部分。它假设授权码已被正确输入，而且仪器被校准了。

电极和电解池安装

EIS最常运行在三电极模式。在此配置中有一个工作电极（您的材料样品），对电极（常用石墨和铂）和一个独立的参比电极—饱和甘汞电极（SCE）和银/氯化银（Ag/AgCl）是最常见的。更多电极设置可以在这里找见。

对于这个教程，包覆铝板被用作工作电极，石墨棒被用作对电极，Gamry的SCE被用作参比电极。注意：为了与工作电极有一个电连接，裸金属的一部分必须暴露出来。如图1所示。

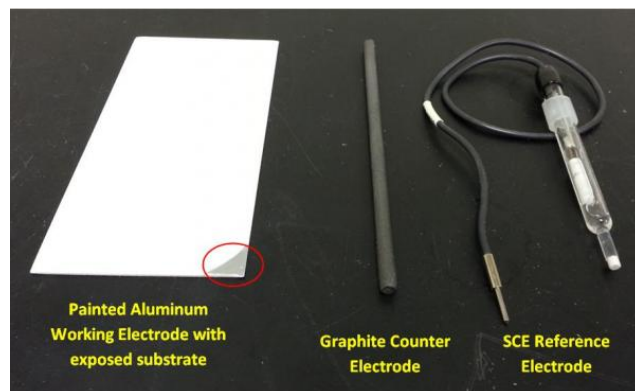


图1三电极EIS实验所用材料。为了与工作电极有一个电连接，裸金属的一部分必须暴露出来。

现在电极可以被连接到电解池上了。在这个教程中，Gamry的PTC1 Paint Cell因其较适合的电极几何结构被选用了。依赖于溶液体积和电极几何，Gamry的Paracell或Eurocell也能用。工作电极被连接到电解池平台，并置于电解池之下。辅助和参比电极用橡胶塞固定着，盖着池体。装载着电极的电解池如图2所示。

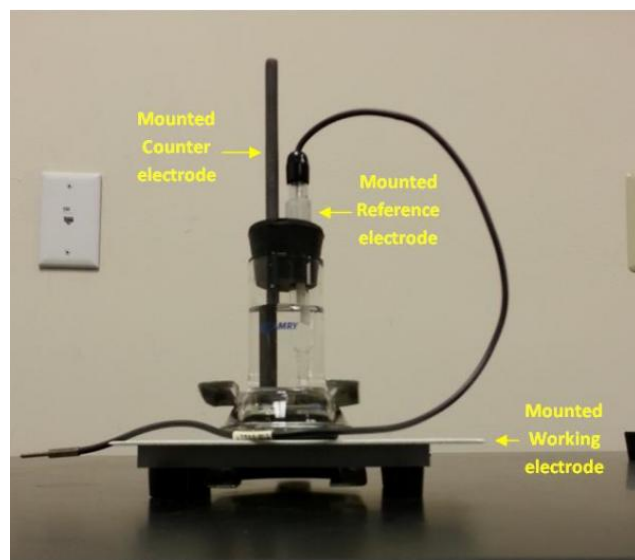


图2 包覆铝工作电极被夹在电解池平台和电解池池体之间。SCE参比电极和石墨对电极通过橡胶塞固定。

一旦电极被安到电解池上后，您就可以倒入电解质溶液了。这个演示中用氯化钠（NaCl）溶液。整个电解

池装置放入法拉第笼（这个例子用Gamry VistaShield）以移除会使低电流测量变得困难的噪声。

注意：对于所有的电化学实验，所有的电极必须浸于电解质。

对于EIS实验，电化学工作站的四条导线是一直要用的，第五条导线被强烈推荐。工作导线（绿色，载流），工作传感导线（蓝色，电压传感），参比导线（白色，电压传感）和辅助导线（红色，载流）一直连在仪器。如果用法拉第笼，例如VistaShield的话，浮地线（黑色）要连到笼上。辅助传感线（橘色，电压传感）在实验中是关闭的。它可以不连，或者连上但不发指令。导线的布局如图3所示。

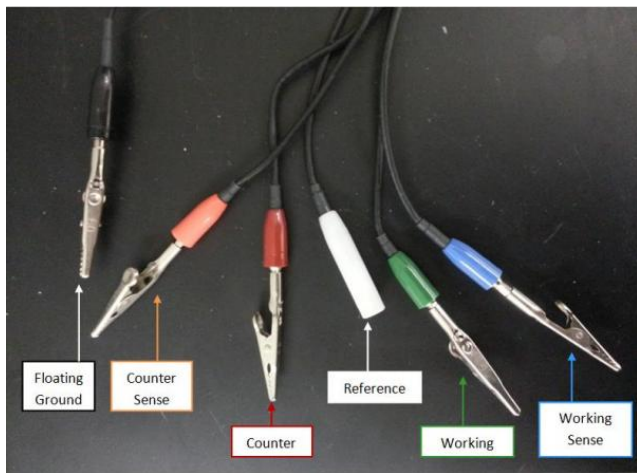


图3 LPR实验中辅助，参比，工作和工作传感导线都要用

现在电极可以与电化学工作站的导线相连了。工作和工作传感导线连接于裸露工作电极，在这个例子中是包覆铝，参比导线与参比电极相连，辅助导线与对电极（石墨）相连，接地导线与VistaShield里的地线接柱相连。一个采用如此接线方式的电解池如图4所示。

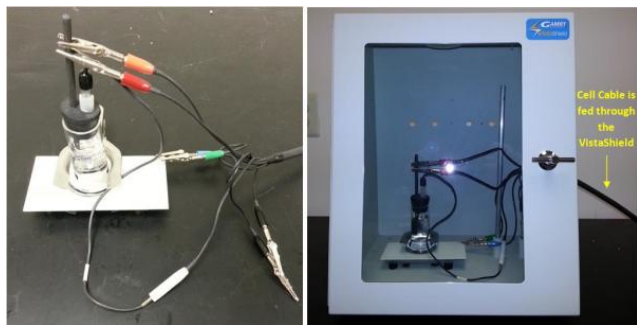


图4（左）显示电解池电缆连接方式的测试用电解池（右）电解池放于法拉第笼之中以减小测试过程中的噪声。电解池导线穿过法拉第笼。

现在电解池完全连接好，可以开始实验了。打开电化学工作站，保证它与电脑相连。

运行实验

打开Framework开始实验。打开“Experiment”菜单，点击“EIS300 - Electrochemical Impedance”，然后选择Potentiostatic EIS。跳出一个新的窗口，如图5所示。

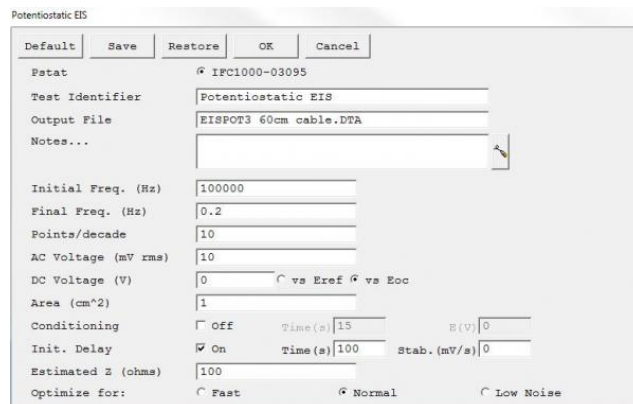


图5 EIS实验中实验参数的输入屏幕

您会用到的参数高度依赖于实验设置，会受到材料类型，电解质类型和电解质浓度等因素的影响。简单解释一下这些参数：

初始频率：这个参数定义了数据采集过程中施加信号的频率。频率的单位是赫兹。通常建议您以高频开始，扫描到低频。

最终频率：这个参数定义了数据采集过程中最后一个施加信号的频率。频率单位是赫兹。

每10倍频率采点数：这个参数定义了每10倍频率内产生的测量数值。每一个数据点对应于所施加交流信号的一个不同频率。数据以对数形式排列，每个10倍频率内数据点的数值完全等于每10倍频率采点数。因此，频率扫描常常在最终频率处也不停，除非扫描范围包含了整数倍的10倍频率，如5 kHz到0.05 Hz（5个10倍）。

您可以使用初始频率，最终频率和每10倍频率采点数参数来计算阻抗谱中数据点的总数。

假设 初始频率 = 5000，最终频率 = 0.2，每10倍频率采点数 = 10：

$$\text{扫描范围} = \log(\text{初始频率}) - \log(\text{最终频率}) = 3.69 - (-0.69) = 4.39 \text{ (个10倍频率)}$$

$$\text{估算点数} = 1.5 + \text{扫描范围} \times \text{每10倍频率采点数} = 1.5 + 4.39 \times 10 = 45.4$$

$$\text{采点数} = 45 \text{ 点}$$

采点的估算值常常通过去掉小数点部分来将其转换成整数。阻抗谱不能包含超过32000个数据点。这个限制

不是一个大问题，因为大多数的阻抗谱含的点都少于100个。

交流电压：交流电压参数决定了施加到电解池上的交流信号振幅。单位是rms（均方根）毫伏。通过乘以2（ $2\sqrt{2}$ ）（大约是2.83）把输入值转换成峰间值。

交流电压参数的分辨率和它的范围对不同的系统是不一样的。他们依赖于频率响应分析仪（FRA）和电化学工作站。一般来说，您可以输入1 mV到2.1 V间的值。

直流电压：直流电压参数定义了数据采集过程中，施加到电解池上的常电位补偿。交流电压被合计成直流电压。

估算的Z值：估算的Z参数是用户在初始频率处输入的电化学阻抗估值。它是用来限制需要尝试的次数的，同时系统会优化电化学工作站硬件设置中的增益，电流量程，补偿和过滤。在采个数据点之前，系统选择对估算Z值是理想的电化学工作站设置。如果估值相对精确，次（或第二次）测量阻抗的尝试会成功。如果估值不好，系统可能需要尝试5次，同时它会优化电化学工作站硬件设置。如果估算的Z在电化学阻抗的5倍范围内，通常是足够的。

优化：优化是电化学阻抗谱脚本中的一个设置参数。它控制了特定频率，一个阻抗数据点被测得前必须完成的循环的最小值。它提供了三种选择：快速，正常和低噪声。当a) 电解池的稳定性较差且阻抗谱必须快速测量时或者b) 系统的阻抗较低且定义良好时，快速档是一个合适的选择。当电解池的阻抗很高或者电化学系统嘈杂时，正常档是恰当的选择。选择低噪声档可以得到最好的数据，它强制了获得一个数据点之前最高的最小值。

在这个指南中，我们将使用默认参数，如图5所示。在设置对话框点击‘OK’以启动实验。它会先测量开路电压，然后开始频率扫描。在实验过程中，活动窗口在李沙育曲线和波特曲线间切换。李沙育曲线如图6所示，y轴是电流，x轴是电压。

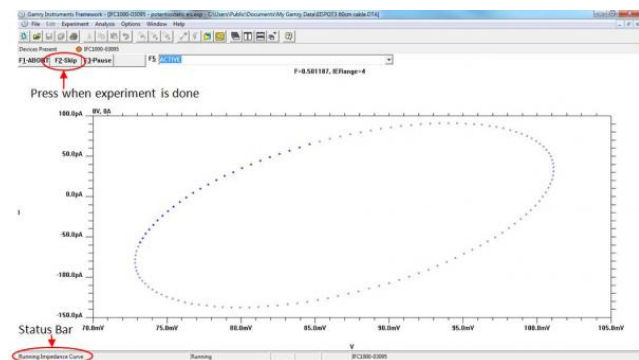


图6 EIS测试中的活动窗口。电化学工作站正在施加交流电压并读取相应的电流响应。

实验完成后，会在下面显示对话框‘Experiment done, press “F2-Skip” to continue’，点击此按钮，可以在图6中看到。

运行分析

EIS是一个应用于很多不同电化学领域的技术，包括腐蚀，电池与能源，和物理电化学。因为这个原因，就没有一个所谓“普适”的分析方法。这个章节将展示如何用模型拟合数据。我们有一个完整的技术指南对Echem Analyst的工具和特征做了详细的解释。

一旦实验跑完了，打开Framework中的‘Analysis’菜单，选择刚才跑的文件的名字。在这个例子中，它被取名为‘EISPOT3 60cm cable.DTA’。选择这个文件将打开Echem Analyst程序。数据显示在两个选项卡上。当您点击‘Bode’选项卡时，EIS数据将以重叠的Bode阻抗值和Bode相位角位移曲线的形式显示。这种表示法中，阻抗值对应于左边的y轴，相位角是右边的y轴。当您点选‘Nyquist’选项卡时，EIS数据将以一个x轴为Zreal而y轴为-Zimag的复平面曲线的形式显示。图7显示了Bode曲线以及可以切换Bode和Nyquist的选项卡。

用模型拟合数据，按以下步骤：

1. 点选‘Impedance’菜单，选择‘Fit A Model (Simplex Method)’。模型选择器窗口将出现
2. 在这个指南中，‘reap2cpe’模型将被使用。注意：使用的模型是高度依赖于要研究的电化学系统的。建议您对模型先有一个基本的了解，并且了解如何创建定制模型。
3. 在选择好一个合适模型后，阻抗拟合窗口会出现。它允许输入并锁定某些已知值（例如溶液电阻）。如果没有参数已知，最好将所有参数都放开，并使用‘AutoFit’来获得参数。‘Calculate’尝试使用为每一个成分输入的初始参数值来做拟合。AutoFit通常会在首次尝试时得到最佳拟合，而计算需要跑多次。如图8所示。
4. 一旦‘Auto Fit’被点选了，拟合曲线将在数据上显示。拟合结果应该像真实数据。模型元件的数值和拟合优良度可以在以刚用模型为名的新选项卡中找到。在这个例子中，新选项卡被命名为‘REAP2CPE’。如图9所示。

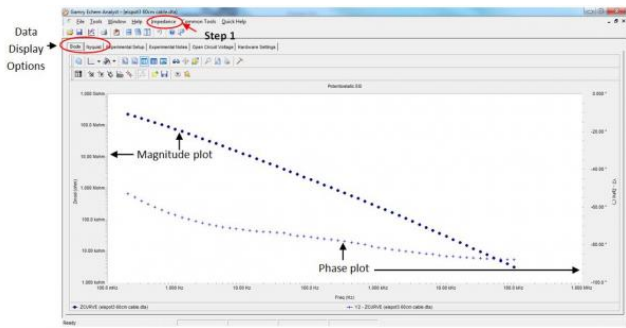


图7 显示在Echem Analyst上的EIS阻抗数据。该图显示了一条Bode曲线。‘Data Display Options’显示了允许在Bode和Nyquist曲线间切换的选项卡。

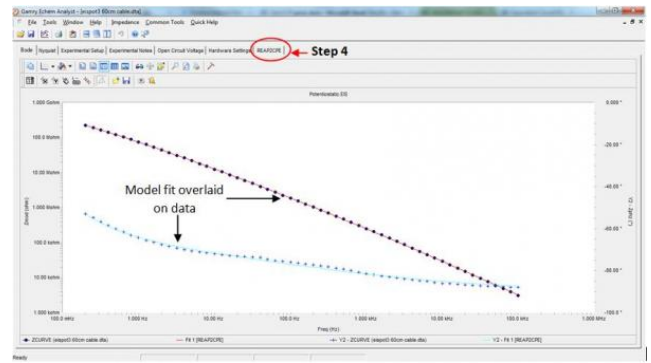


图9 红线和蓝线是模型对数据的拟合结果。选择被圈的选项卡可以看到拟合优良度和模型参数

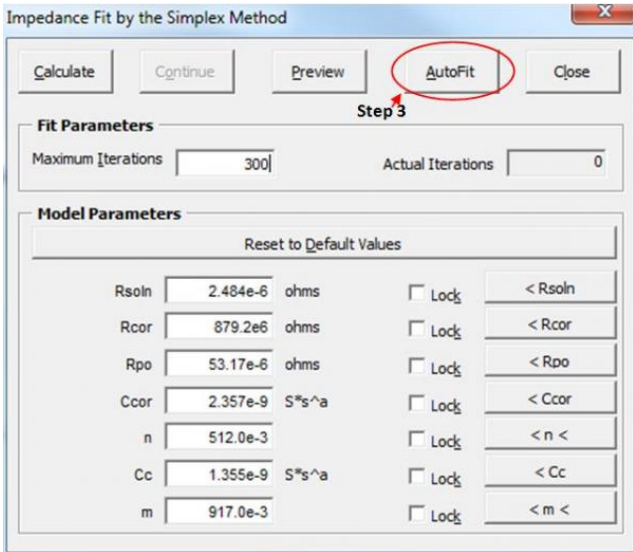


图8 阻抗拟合窗口，显示了模型参数。解锁参数并选择‘AutoFit’

该指南到此结束，您已经完成运行并分析了您的个阻抗实验！一旦知道了如何运行基本的EIS实验后，就可以进一步探索更多EIS应用如涂层，电池，超级电容器和传输线等。所有EIS相关应用报告的完整列表可以在这里找到。

如果遇到困难，请查看检修预演或常见技术支持问题。如果您不能在这些资源中找到任何解决方案，请联系我们的技术支持工程师，他们会进一步帮助您。

Application Note Rev. 1.0 10/26/2017 © Copyright 1990-2016 Gamry Instruments, Inc.



734 Louis Drive • Warminster PA 18974 • Tel. 215 682 9330 Fax 215 682 9331 • www.gamry.com • info@gamry.com

Gamry Instruments Consulting (Shanghai) Co.,Ltd. • 刚瑞（上海）商务信息咨询有限公司 • 上海市杨浦区逸仙路25号同济晶度310室

邮编：200437 • 电话：021-65686006 • 传真：021-65688389 Mob:13811027502 • 微信公众号：Gamry电化学