

文章编号: 1004 - 0609(2003) 04 - 1011 - 06

电解气泡析出时电位波动的频谱分析^①

谢 中, 程迎军, 徐清燕

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 结合恒电流阶跃和信号处理技术, 用统计直方图和快速傅里叶变换(FFT)对电解槽中电解气泡产生时电极电位的波动信号进行了统计和频谱分析。采用 MatLab 语言及其提供的信号处理工具箱构造算法, 获得电位波动在频域上的波形信号, 通过计算功率谱密度 PSD 随频率的变化, 分析了电解气泡行为特性, 获得平均气泡脱离速率、气泡脱离的平均直径以及平均气泡体积等特性参数。研究表明: 用电位波动的直方图和 FFT 频谱分析可以获得有关电极表面气泡释放行为的信息, 如气泡脱离时电位波动的平均幅值、平均气泡脱离速率、气泡脱离的平均直径以及电解气泡平均体积等特性参数, 以用于分析研究电解过程电极界面的气泡行为。

关键词: 电解气泡; 电位波动; 频谱分析; FFT; MatLab

中图分类号: O 646.54

文献标识码: A

在 Al 和 Mg 熔盐电解, Zn、Ni、Mn 电沉积及其它电化学工业过程中, 由于气泡在电极上的电化形核、长大或聚并及脱离电极使电极电位/电流随时间发生波动。气体放出对电极的极化有重要影响, 由此引起的电位波动使电极/电解质界面上电流分布不均和界面电阻增加, 进而影响电化学反应器的性能。早期的研究工作主要涉及气泡形核、长大和脱离的物理过程, 而较少将气泡行为与对应电极的响应联系起来^[1]。电位/电流波动信号的分析可以将电位时间暂态响应同电解过程中电极界面气泡行为和传质特性联系起来, 为电化学过程的模拟分析及电解槽的优化设计提供依据。有关这方面的研究已经得到愈来愈广泛的重视^[2~9]。

电位或电流随时间波动可视为一种信号, 这种波动信号具有随机性与非稳态特性。目前电位波动的分析方法主要有原始数据分析、统计分析(直方图分析)和频谱分析, 其中以快速傅里叶变换为基础的频谱分析应用最为普遍。本文作者以碱水电解阴极析氢过程为研究对象, 采用快速傅里叶变换算法, 用 MatLab 语言构造算法代替专用频谱分析仪, 将电位波动在计算机上进行直方图和离散快速傅里叶变换频谱分析, 以便为冶金过程电解气泡行为的研究提供一个有效的分析手段。

1 电位波动数据处理技术及其原理

1.1 直方图统计分析

采用电位波动法分析气泡行为的主要依据是电位一时间响应上电位波动的突变过程是气泡在电极上的脱离所造成的^[9]。在一定的条件下, 随着时间的变化, 由于气泡在电极上长大、脱离, 使得电极电位在稳定极化电位上下波动。电位随时间的线性增加是由于气泡在电极表面上长大, 屏蔽效应越来越大; 而电位的突然下降则起源于气泡在电极表面上的脱离。不同气泡行为在电位一时间或电流一时间曲线上存在典型的“暂态”特征, 即它们的电位一时间或电流一时间响应上均有锯齿状的峰。电位波动图上每一段电位与时间的线性关系对应着单个或多个气泡的长大过程, 电位突变的幅值与气泡在析气反应中的存在时间成正比, 故通过对电位突变幅度的直方图统计分析可获得电解气泡的定性行为。进一步的频谱分析可计算气泡脱离的速率、气泡脱离的平均直径以及气泡平均体积等特性参数。

1.2 快速傅里叶变换(FFT)频谱分析

快速傅里叶转换是频谱分析的一个重要手段, 一个波形的傅里叶转换的实质是把这个波形分解成许多频率不同的正弦波之和^[10]。如果这些正弦波

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59974034)

收稿日期: 2002 - 07 - 19; 修订日期: 2003 - 02 - 19

作者简介: 谢 中(1964 -), 男, 教授, 博士。

通讯联系人: 谢 中, 教授, 博士。

迭加起来变成原来波形的话,那么,就确立了这个波形的傅里叶转换。傅里叶转换可以辨认出或区分开组成任意波形的一些不同频率的正弦波和它们各自的振幅。在数学上,这种关系可表示为

$$F(\omega) = \int x(t) \exp(-j\omega t) dt \quad (1)$$

当采用计算机对波形进行傅里叶转换时,须将波形中的数据离散化和量化,即对波形进行离散采样,得到一个采样序列 $\{X_k\}$,然后利用 FFT 算法计算序列 $\{X_k\}$ 的离散傅里叶转换, X_n , ($n = 0, 1, 2, \dots, n-1$)。

根据离散傅里叶转换的定义,频谱输出 X_k 和 X_{k+1} 之间的谱线间隔为 $f_x = f_s/N$ (f_s 为采样频率, N 为采样点),其中 $N = 2^n$ 。在本次实验中,根据恒电位仪的特性,取采样频率为 66.7 Hz(采样点为 4 000 min^{-1}), v 取 11,即取 2 048 个点,谱线的间隔为 0.032 5 Hz。

功率谱密度分析是频谱分析的重要手段,其计算方法有两种:一种是首先计算电位序列的傅里叶转换,然后取其绝对值的平方;另一种是先计算电位序列的自相关,然后计算傅里叶转换。MatLab 即提供了这两种方法,本文中采用了第一种方法进行分析。

传统的 FFT 分析需采用专用硬件如频谱分析仪和分析软件,Garbrielli 等^[7]的研究采用 HP 频谱分析仪和多通道滤波器进行 FFT 分析。随着数学理论和计算机技术及数据处理方法的发展,目前已可以通过计算机采用合适的算法通过软件编程分析。本研究用 MatLab 5.2 中的 FFT 算法和其信号处理工具箱的时-频分析和频谱分析工具进行数据处理。

2 实验

实验以 2 mol/L 的 KOH 溶液中阴极析氢过程为测试对象。

电位波动信号的电化学测试采用三电极体系,工作电极为直径 1 mm 和 100 μm 的铂盘微电极。微电极的制备是将直径 1 mm 的 Pt 丝弯制成 L 形结构与导电铜丝焊接,封入 GG17 玻璃管。测试前用一系列金相砂纸进行抛光(最细 4000[#]),丙酮除油,超声波清洗器中清洗 5 min,蒸馏水洗涤处理,以使电极具有良好的重现性和易于控制。辅助电极采用大面积的 Pt 片(20 mm × 10 mm),饱和甘汞电极为参比电极。

实验仪器采用美国 EG&G Parc 公司生产的

Model 273A 恒电流/电位仪,用 M270 电化学研究软件通过 GPIB 接口由计算机控制恒电流/电位仪进行数据采集、显示和存储。测得电位-时间波动信号存入指定的文件中,然后用编制的 MatLab 程序绘制相应的电位-时间波形图、电位突变大小的直方图以及电位波动的功率谱密度图。交流阻抗谱采用 EG&G Model 5210C 双相锁定放大器和 Powersine 软件测定分析。

3 结果与分析

3.1 直方图分析

电位-时间暂态的直方图统计分析结果见图 1 和 2。实验发现:直径 1 mm 的 Pt 电极上在电流为 100 μA 时,析出的氢气泡数量少、直径也小,而且速度很慢,反映在电位波动响应上其幅度低;随着电流的增加,析气速度(频率)明显加快,数量也明显增多,电位波动响应上波动幅度增大。对不同波动幅值的电位阶跃进行统计可获得相应气泡脱离的数量。从电位波动幅值与对应的气泡脱离数目的直方图统计结果可以看出:对于直径为 1 mm 的 Pt 微盘电极,低电流密度下气泡脱离数目与电位波动幅值(停留时间)呈近线性关系;随着电流密度的增大,气泡脱离的频率显著增加,气泡脱离的数量与电位波动幅值呈近似正态分布,即大部分脱离气泡的存在时间集中在某一范围内。这反映了低电流强度时,单个气泡的行为比较独立,气泡之间的干扰小;随电流增加,由于大量的气泡形核与长大,气泡之间的干扰增加,直接放出的气泡增多,同时发生聚并的几率也增加,气泡的停留时间宏观上服从正态分布规律。

对直径 100 μm 、水平向下布置的 Pt 微盘电极,其电位波动的直方图统计分析如图 2 所示。电位的波动呈现类似的正态分布规律,电流增加,分布规律或比例基本保持不变,仅波动幅值和气泡脱离数目随电流的增加而增加,所采用研究电极的布置方式对气泡脱离规律或趋势的影响并不很明显,主要影响因素是电极电流密度发生变化。高电流密度下,气泡放出数量增大,所引起的电位波动难以区分,此时单纯的统计分析仅能获得一些变化趋势,很难获得一些更详细的参数,频谱分析可以提供更为有用的信息。

3.2 频谱分析

对电位-时间波动的进一步分析是通过 FFT 变

换到频域进行的。不同电流下, 两种尺寸电极的电位波动在时域的信号及以频域的功率谱密度(PSD)谱线如图3和4所示。PSD表示电位波动所具有的能量依赖于频率的分布情况。在低电流密度下, 如图3(a)所示, 频谱图的低频区出现弯曲段, 这与直方图显示的线性关系相对应, 这种变化归因于在低电流密度下, 连续析出的气泡之间的影响小, 电位的波动表现为单个气泡的行为; 随着电流增加或电极面积降低(采用100 μm 的微电极), PSD水平随电

流密度增加而增加, 低频弯曲段趋向消失, 功率谱密度谱线逐渐变得杂乱, 这说明析出气泡之间的相互影响加强, 电位的波动不再表现为单个气泡的行为, 而是群体气泡的行为。原因是由于电流密度提高后, 电极表面单位面积活性点增多, 因而气泡成核点数目增多, 一个气泡的成核与另一个气泡的长大、聚并可能同时进行, 造成了功率谱图中的主峰杂乱。频谱图在整个频率范围呈现一平台状, 与文献[5]的结果相似, 但未出现如文

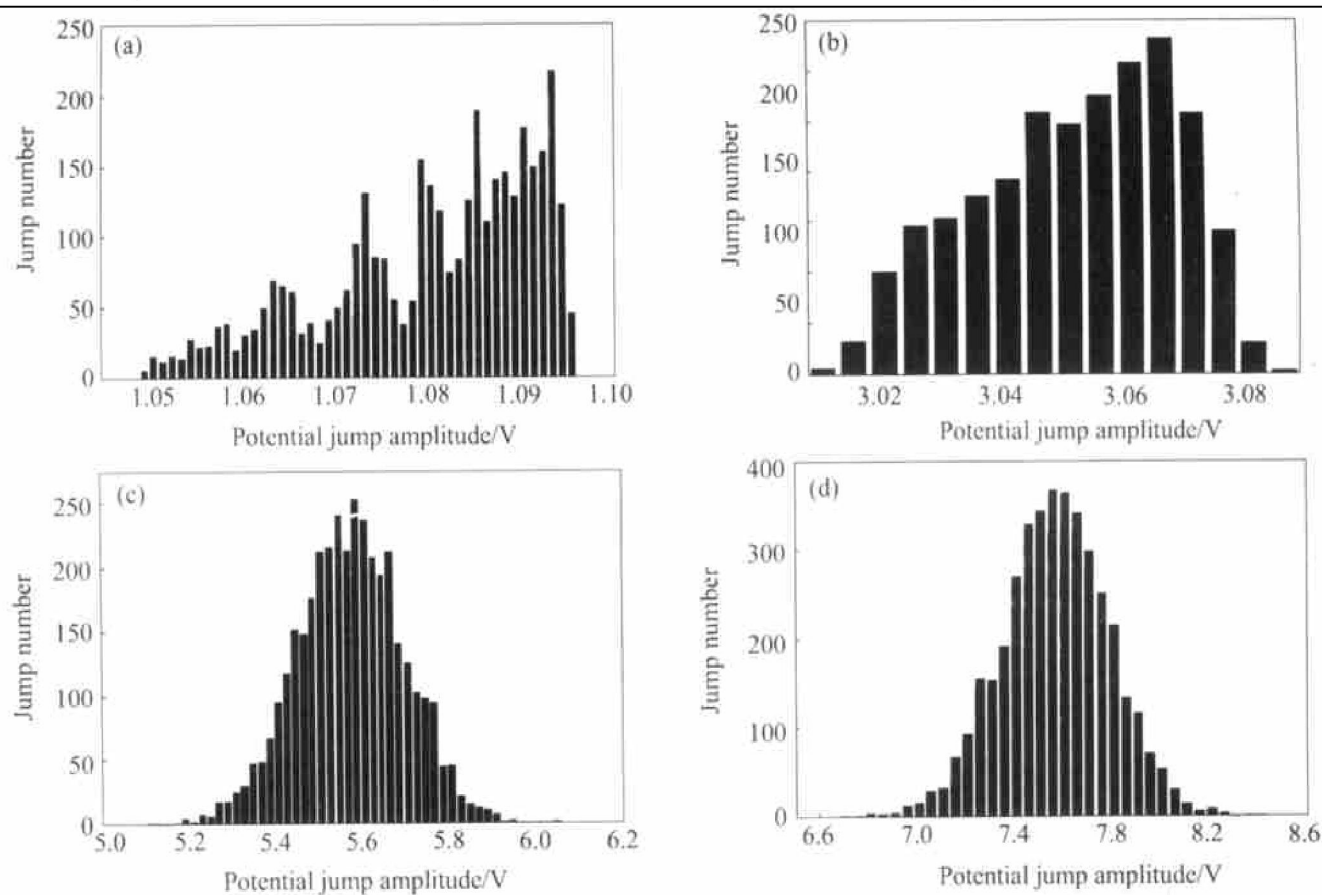


图1 不同电流下 Pt 盘电极直径为 1 mm 时电位波动直方图

Fig. 1 Histogram of potential jumps on 1 mm Pt disk electrode with L type structure at different currents

(a) $-I = 100 \mu\text{A}$; (b) $-I = 5 \text{ mA}$; (c) $-I = 50 \text{ mA}$; (d) $-I = 100 \text{ mA}$

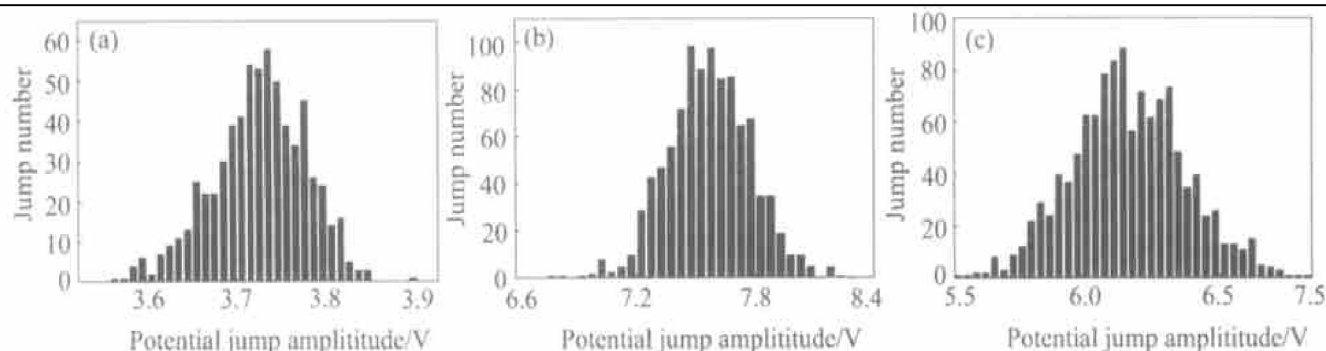


图2 不同电流时电位波动直方图

Fig. 2 Histogram of potential jump at different currents

(Pt disk microelectrode with diameter of 100 μm , downward)

(a) $-I = 1 \text{ mA}$; (b) $-I = 2.5 \text{ mA}$; (c) $-I = 5 \text{ mA}$

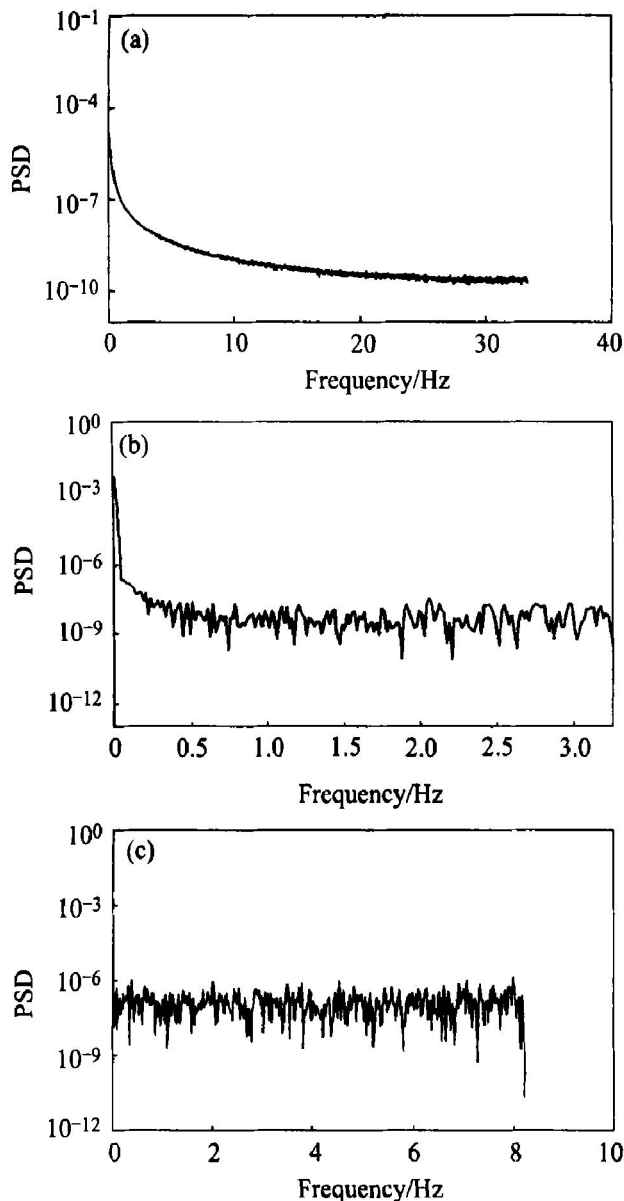


图3 直径1mm的L型结构Pt盘电极的电位波动功率谱密度分析

Fig. 3 Power spectrum analysis of potential jumps on 1mm Pt disk electrode with L type structure at different currents (a) -5 mA; (b) -50 mA; (c) -100 mA

献[9]报道的高频下功率谱密度随 f^{-2} 降低的趋势。低频部分电位波动的功率谱密度代表电极活性面积的变化,结合直方图分析,可以得出在本研究实验条件下,电位波动主要是由于电极被气泡覆盖时活性面积(气泡电阻)的变化引起的。高频下 $\text{PSD} \propto f^{-2}$ 是由于气泡脱离电极时电位突变很陡而产生的^[9],气泡脱离时电位下降较平缓,这可能是未出现高频段PSD下降的原因。

对PSD进一步分析可以获得有关气泡行为的特性参数。假定两个连续气泡的脱离过程是系列独立的随机变量,且服从同样的分布函数。当间隔短

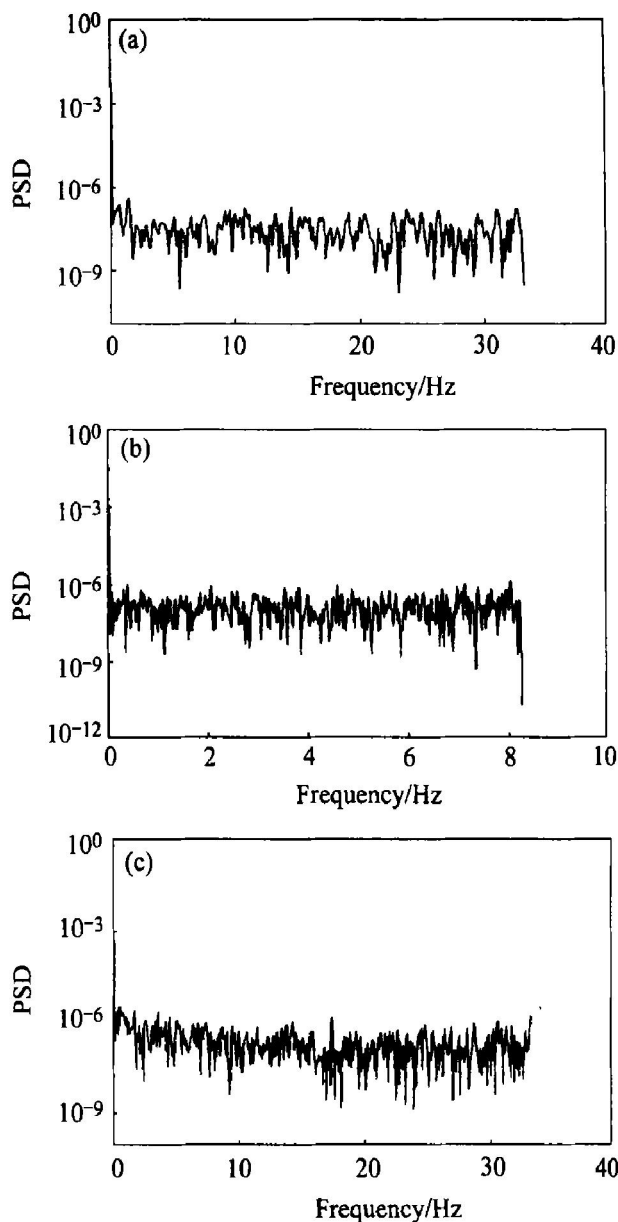


图4 直径0.1 mm的Pt盘电极的电位波动功率谱密度分析

Fig. 4 Power spectrum analysis of potential jump on 0.1 mm Pt disk microelectrode at different currents (downward) (a) -1 mA; (b) -2.5 mA; (c) -5 mA

的电位波动多于间隔长的时,在本研究中,可认为随机变量服从Poisson分布,通过理论推导^[8]可得:

$$\Psi_V(f) = 2\lambda(\Delta\eta)^2 / (\lambda^2 + 4\pi^2 f^2) \quad (2)$$

式中 $\Psi_V(f)$ 为功率谱密度; λ 为气泡放出速率; $(\Delta\eta)^2$ 为平均电位波动幅值的平方; f 为频率。

从不同频率 f 下的功率谱密度 $\Psi_V(f)$ 值计算得单位时间气泡放出速率 λ 、气泡脱离时平均电位波动幅值的平方 $(\Delta\eta)^2$ 。计算结果见表1。

假定气泡的脱离是个瞬时过程,电极表面的二次电位分布尚未形成,可以认为电位波动的幅度

$\Delta\eta$ 与气泡脱离引起的电解质的阻力变化相关, 电极表面的气泡近似球形, 这在高电流密度时是合理的^[3]。由微电极的直径、 $(\Delta\eta)^2$ 、极化电流及气泡覆盖时电解质的电阻 R_e , 可以按方程 (3) 计算气泡脱离的平均直径:

$$\bar{r}_d = r_e [(\Delta\eta)^2 / (R_e I \alpha_e)]^{1/2} \tag{3}$$

式中 $\bar{r}_d$ 为气泡脱离的平均半径; r_e 为微电极的半径; R_e 为电解质的电阻; I 为极化电流; α_e 为无因次比例常数, 其值近似取 $0.4^{[5]}$ 。

R_e 由交流阻抗谱 Nyquist 图通过等效电路拟合从实轴高频截距获得 (见图 5)。由 $\bar{r}_d$ 可计算出单位时间气泡放出的平均体积 $\bar{V}_e$, 结果见表 1。

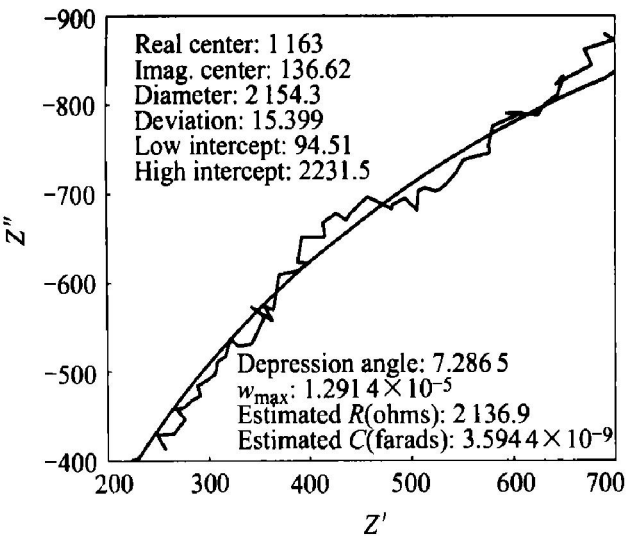


图 5 扫描频率 110~ 20 kHz 时 0.1 mm Pt 微电极的交流阻抗谱

Fig. 5 Typical impedance response on 0.1 mm Pt disk microelectrode at frequency of 110~ 20 kHz

表 1 100 μm Pt 微电极不同电流下气泡放出的特性参数

Table 1 Characteristic parameters of bubble evolving on 100 μm Pt micro-disk electrode at different currents

I / mA	$(\Delta\eta)^2 / \mu\text{V}$	$N / 10^{-3} \text{s}^{-1}$	$\bar{r}_d / \mu\text{m}$	$\bar{V}_e / 10^{-15} \text{m}^3$
1.0	54.73	6.075	44.00	2.20
2.5	249.80	11.340	40.95	3.26
5.0	646.00	46.600	36.68	9.63

从表中数据发现, 随电流的增加, 气泡平均波动幅值、平均脱离速率提高, 特别是当电流从 2.5 mA 提高到 5 mA 时, 变化幅度更大, 但气泡的平均脱离直径保持在一个数量级且有所降低, 可能原因是析气速度提高后, 大量气体放出改变了本体电

质溶液的流动状况, 使气泡放出易于进行。从测得的特性参数可以对不同电解过程及电解槽内流体流动进行进一步的分析 (待发表)。

4 结论

电位—时间波动响应的直方图分析可以对电位波动信号进行定性分析, 获得电位波动幅度的分布特征; 采用 MatLab 软件编制的程序可以对电位一时间响应进行 FFT 频谱分析, 由电位波动的功率谱密度 PSD 来分析气泡在电极界面的特性, 获得气泡脱离时电位波动的平均幅值、平均气泡脱离速率、气泡脱离的平均直径以及电解气泡平均体积等气泡行为的特性参数, 是一种对电解过程电极/电解质界面电信号 (电位、电流或电阻) 波动进行原位分析的有效手段, 特别是在光学或其它技术无法直接应用的电解过程更为有效方便。频谱分析为电解过程电极气泡行为及流体流动的分析研究提供了一个有效手段。

REFERENCES

[1] Kristof P, Pritzker M. Effect of electrolyte composition on the dynamics of hydrogen gas bubble evolution at copper micro-electrodes[J]. J Appl Electrochem, 1997, 27: 255 - 265.

[2] Gabrielli C, Huet F, Nogueira R P. Electrochemical noise measurements of coalescence and gas oscillator phenomena on gas-evolving electrodes[J]. J Electrochem Soc, 2002, 149 (3): E71 - E77.

[3] Silva J M, Nogueira R P. Hydrogen absorption estimation on Pd electrodes from electrochemical noise measurement[J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(6): E241 - E247.

[4] Bertocci U, Frydman J, Gabrielli C, et al. Analysis of electrochemical noise by power spectral density applied to corrosion studies[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(8): 2780 - 2786.

[5] Hodgson D R. Application of electrochemical noise and in situ microscopy to the study of bubble evolution on chlorine evolving anodes[J]. Electrochim Acta, 1996, 41(4): 605 - 609.

[6] Gabrielli C, Huet F, Wiat R. Dynamic behaviors of an electrolyser with a two phase solid-liquid electrolyte[J]. J Appl Electrochem, 1994, 24: 1228 - 1234.

[7] Gabrielli C, Huet F, Keddam M. Real-time measurement of electrolyte resistance fluctuation[J]. J Electrochem Soc, 1991, 138(12): L81 - L84.

[8] Gabrielli C, Huet F, Keddam M A, et al. Investigation of

- water electrolysis by spectral analysis- I . Influence of current density[J]. J Appl Electrochem, 1989, 19: 683 - 696.
- [9] Gabrielli C, Huet F, Keddam M. Characterization of electrolytic bubble evolution by spectral analysis [J]. J Appl Electrochem, 1985, 15: 503 - 508.
- [10] 应怀樵. 波形和频谱分析与随机数据处理[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1983. 57.
- YING Huaqiao. Wave and Spectral Analysis and Spatial Data Processing [M]. Beijing: Chinese Railway Press, 1983. 57.
- [11] 张志涌. 精通 MatLab 语言[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1999. 91 - 99.
- ZHANG Zhiyong. Master MatLab[M]. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 1999. 91 - 99.

Spectral analysis of potential fluctuations on electrolytic gas evolution

XIE Zhong, CHENG Ying-jun, XU Qing-yan

(College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The potential fluctuations observed under current control during gas evolution were analyzed by statistic histogram and FFT spectral analysis. Potential fluctuation signals were processed by means of program coded with MatLab and its signal processing toolbox. Calculated power spectral densities (PSDs) were used to analyze bubble behaviors occurring at a platinum disk microelectrode of 100 μ m and 1 mm in diameter during galvanostatic polarization. Some characteristic parameters of the gas evolution, such as the average number of detached bubbles per time unit, the average radius of detached bubble and the mean volume of bubble, were derived from measured PSD of potential fluctuation. The results show that useful information related to bubble behaviors on interface of electrode/ electrolyte can be obtained by histogram and FFT spectral analysis, which can be applied to investigate the electrolytic bubble occurring within electrochemical reactor.

Key words: electrolytic bubble; potential fluctuation; spectral analysis; FFT; MatLab

(编辑 龙怀中)