

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

经验模态分解对瞬态电化学响应的滤波处理

赵永韬^{1,2,*} 燕尽尘^{2,3}

¹青岛双瑞防腐防污工程有限公司, 山东 青岛 266071; ²中国船舶重工集团公司第七二五研究所, 海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室, 山东 青岛 266071; ³中国海洋大学电子系, 山东 青岛 266071)

摘要: 用经验模态分解(EMD)对恒电量瞬态响应信号进行滤波处理. 通过计算机仿真实验评估 EMD 的滤波效果. 为了提高 EMD 滤波的实用性和减少滤波过程的主观性, 仿真实验主要针对混入了白噪声、高频噪声和市电干扰以及上述混合噪声的恒电量瞬态响应. 在此基础上, 阐述了 EMD 滤波对多个时间常数恒电量瞬态响应的重要性, 并利用电化学阻抗谱结果验证了 EMD 滤波后的恒电量频谱. 结果表明, 经过 EMD 滤波的恒电量频谱和 EIS 有很好的相关性. 恒电量瞬态响应的 EMD 滤波, 采用前两项内在模函数(IMF)和 IMF4 的 50 Hz 成分置零的固定模式, 可以获得满意的滤波结果.

关键词: 经验模态分解; 瞬态响应; 恒电量; 滤波; 暂态

中图分类号: O646; TG174.42

Filtering of Electrochemical Transients by Empirical Mode Decomposition Method

ZHAO Yong-Tao^{1,2,*} YAN Jin-Chen^{2,3}

¹SunRui Corrosion and Fouling Control Company, Qingdao 266071, Shandong Province, P. R. China; ²State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266071, Shandong Province, P. R. China;

³Department of Electronics, Ocean University of China, Qingdao 266071, Shandong Province, P. R. China)

Abstract: A filtering method based on empirical mode decomposition (EMD) for coulometrically-induced transients (CITs) was presented. The effect of EMD filtering was evaluated from different simulation systems. To boost the applicable solution for EMD filtering and reduce the subjectivity of filtering, discussions of the simulating noises were mainly focused on white noise, high frequency noise, 50 Hz noise from commercial power and blend of above-mentioned noises. To illustrate the most importance of EMD filtering for the goodness of fit of CIS, one real corrosion system involving multi-time constant was simultaneously investigated by electrochemical impedance spectrum (EIS) and coulometrically-induced spectrum (CIS). The results reported here demonstrate that EMD de-noising is applicable for CITs. The proposed method shows good performance of de-noising and is an alternative de-noising method for the CITs analysis. CIS with EMD filtering are in good agreement with EIS. For practical application of EMD, removal of the first two items of intrinsic mode function (IMF) and 50 Hz element in forth IMF will be generally satisfactory for CIS analysis.

Key Words: Empirical mode decomposition; Transient response; Coulostatic; Filtering; Non-stationary

通常情况下, 恒电量瞬态响应(CIT)的解析是在时域对过电位衰减曲线进行曲线拟合, 以获得与腐蚀相关的电化学信息参数^[1-4]. 我们曾报导过用恒电

量作为激励信号的时域法阻抗测量技术^[5], 并分别用等效电路和实际腐蚀体系证明该方法可以快速获得电极阻抗谱. 对于阻抗谱复杂的腐蚀体系^[6], 曾利

Received: August 13, 2007; Revised: September 18, 2007; Published on Web: November 26, 2007.

*Corresponding author. Email: zhaoyt@sunrui.net; Tel: +86532-85841152; Fax: +86532-85841063.

总装备部预研基金(51412060305-CB55-01)资助项目

用拉普拉斯变换及其逆运算推导出多个时间常数体系在恒电量激励条件下线性响应暂态方程,并讨论了运用频谱解析获得腐蚀电化学体系中多个时间常数暂态方程各参数的方法。

然而,在恒电量激励条件下,噪声的干扰对恒电量瞬态响应的频谱(CIS)解析结果的精度影响很大。因此,提出了结合时频域分析的方法对恒电量瞬态响应进行滤波处理^[7-9],结果表明,经验模态分解(EMD)这种新的时频分析方法对恒电量瞬态响应信号进行滤波处理,可以获得满意的效果^[9]。但是对于置零分量个数的选择都是根据瞬态响应信号的光滑程度来判断的,具有很大的主观性。本文在仿真试验和大量实际体系测量的基础上,采用经验模态分解处理不同噪声类别的恒电量瞬态响应信号,试图找出 EMD 对恒电量瞬态响应的实用模式。

1 实验原理

恒电量技术是将已知量的电荷作为激励信号,在极短的时间内对所研究的腐蚀体系进行扰动,记录并分析极化电位随时间的衰减曲线,获得电化学参数的一种测量技术。它是一种暂态测量技术,其理论和实际应用的精度都依赖于恒电量瞬态响应的解析^[10-12]。

随着时频理论研究的不断发展, Huang 等人^[13]于 1998 年提出一种新的数据处理方法——经验模态分解方法,它的特点是能够对非线性非平稳过程的数据进行线性化和平稳化处理,并在分解的过程中保留了数据本身的特性,再对各分量进行 Hilbert 变换,得到各自的瞬时频率和瞬时振幅,而瞬时振幅在频率-时间平面上的分布就是 Hilbert 谱,同 Fourier 谱相比较, Hilbert 谱在客观性和分辨率方面都具有明显的优越性。EMD 是根据信号的局部时间特征尺度来分析原始信号,从原信号中提取出内在模函数(IMF)。它克服了 Fourier 变换用高次谐波频率分量拟合非线性、非平稳信号的缺点^[14-19],所分解出的 IMF 包含并突出了原信号的局部特征信息,并且各 IMF 分量分别包含了原信号的不同时间尺度的局部特征信息。所谓的局部特征时间尺度是指信号中两邻近极大值点或极小值点的时间间隔。

IMF 具有如下特点:其极点和零点数目相等或最多相差 1 个;分别连接其局部极大值和局部极小值所形成的两条包络线的均值在任一点处为零。

提取非平稳信号 $f(t)$ 的 IMF 分量的计算过程如下:

首先,利用三次样条函数把 $f(t)$ 的局部极大值点与局部极小值点分别拟合成 $f(t)$ 的上包络线与下包络线,计算两包络线的均值 m_1 , 求出信号 $f(t)$ 与包络线均值 m_1 的差值 h_1 ,

$$h_1 = f(t) - m_1 \quad (1)$$

通常情况下, h_1 并不是 IMF 分量, 仍需将 h_1 作以上处理, 重复公式(1) k 次(k 次“筛选”过程),

$$h_{1k} = h_{1(k-1)} - m_{1k} \quad (2)$$

其中 h_{1k} 为第 k 次筛选时所得数据, $h_{1(k-1)}$ 为第 $k-1$ 次筛选时所得数据, m_{1k} 为 $h_{1(k-1)}$ 上下包络线的均值, 利用方差变化值 SD 来判断每次筛选结果是否为 IMF 分量,

$$SD = \sum_{t=0}^t \frac{|h_{1(k-1)}(t) - h_{1k}(t)|^2}{h_{1(k-1)}^2(t)} \quad (3)$$

SD 通常取 0.2 至 0.3。其中 t 为采集信号的时间长度。

当 h_{1k} 满足 SD 值的要求, 则令 $c_1 = h_{1k}$ 为信号 $f(t)$ 的第一个 IMF 分量。

从原信号 $f(t)$ 中减去 c_1 , 得剩余信号 r_1

$$r_1 = f(t) - c_1 \quad (4)$$

若 r_1 中仍包含信号 $f(t)$ 的较长的局部特征时间尺度信息, 将 r_1 再作为要分解的信号重复(1)至(4)的过程, 直至所剩余信号 r_n 中的信息对所研究的内容意义很小或者是一个单调函数时, 停止此分解过程。

至此, 我们便获得了信号 $f(t)$ 的一系列 IMF 分量 $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$ 。

$$r_1 - c_2 = r_2, r_2 - c_3 = r_3, \dots, r_{n-1} - c_n = r_n \quad (5)$$

并有

$$f(t) = \sum_{i=1}^n c_i + r_n \quad (6)$$

式(6)表明了信号 $f(t)$ 经过 EMD 的完备分解, 任意信号可以分解成为 n 个 IMF 分量和一个 r_n 分量。

由于各 IMF 分量分别包含了原信号的不同时间尺度的局部特征信息, 所以不同的恒电量瞬态响应经过 EMD 分解后, 可以尝试去除其中不同的 IMF 分量, 剩下的 IMF 分量所组成的就是滤噪后的信号。

2 实验

2.1 实验材料

实验验证选用 Ni-P 镀层/紫铜/海水作为腐蚀体系, 其中, 海水是自然海水, 取自青岛海滨。Ni-P 镀液组成为 $20-30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $30-40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

NaH₂PO₂·H₂O, 20 ml·L⁻¹ CH₃CHOHCOOH, 10 g·L⁻¹ CH₃COONa, 2 mg·L⁻¹ Pb(Ac)₂, 镀液温度恒定在(90±2) °C, 氨水调节镀液至 pH=4.7. 基体紫铜片尺寸为 50 mm×25 mm×2 mm, 在施镀之前依次用稀硫酸, 去离子水和丙酮清洗, 然后干燥备用.

电化学测试采用三电极体系, 辅助电极为螺旋状环绕的铂丝, 参比电极为饱和甘汞电极. 采用扁式电解池, 测试时固定并压紧试片, 以保证工作电极面积为 1 cm².

2.2 电化学测量

恒电量测量采用自制的 Coul-1 便携式恒电量腐蚀测量系统^[20]. 测试参数选择全自动设置. 测量软件为CoulTest 3.01版, 解析软件为CoulView 2.1版^[21]. 恒电量瞬态响应的时频变换和滤波处理采用 Matlab 7.0 和 VC 6.0 混合编程开发的软件, 获得恒电量频域图谱. 最终获得的频谱数据文本导入 Zview2.1 进行解析.

EIS 测量用 EG&G PARC M283A 恒电位/电流仪和 1025 频响检测仪, 所用软件为 EG&G 公司 Powersuite 2.11 版软件包中的 Powersine 软件, 施加的正弦波电位幅值 5 mV, 频率扫描范围为 100 kHz-1 mHz, 对数扫描, 每倍频程 5 步. EIS 解析软件为 ZSimpwin 3.0 版.

3 结果与讨论

3.1 计算机仿真实验

为评价 EMD 提纯采样信号后得到恒电量瞬态响应的质量, 我们先进行计算机仿真, 首先对图 1 中 Randle 等效电路的各元件设定理论参数值, 其中 R_s=10 Ω, R_p=200 Ω, C_d=200 μF, 恒电量 Δq=1.94 μC. 用计算机仿真生成的恒电量激励下瞬态响应曲线 ΔE(t)-t 即为原始的理想信号(见图 2), 并在原始的理想信号上迭加不同类型的噪声, 噪声幅度的均方

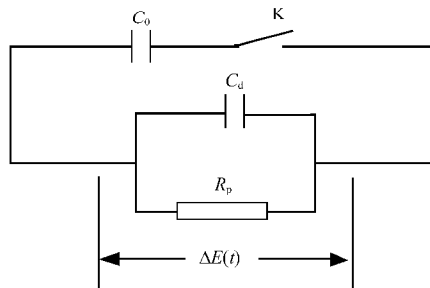


图 1 恒电量扰动下的 Randle 电路

Fig.1 Randle equivalent circuit for coulostatic perturbation

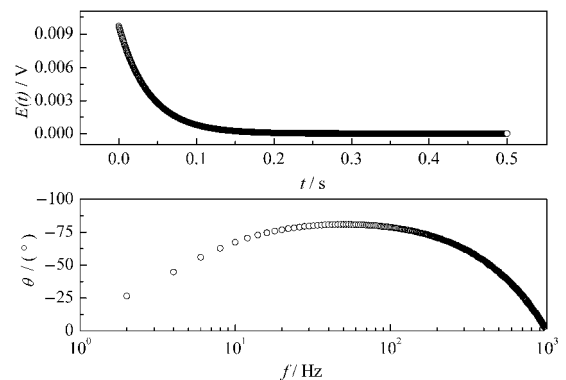


图 2 无噪声的恒电量瞬态响应及其频谱

Fig.2 Ideal CIT and its associated spectrum

CIT: coulostatically-induced transient

差为理想恒电量瞬态响应最大幅值的 1%. 将迭加了噪声的曲线视为实验采样所得信号, 然后利用 EMD 方法进行滤波降噪.

图 3(a)是迭加了均匀分布的伪白噪声的恒电量频谱. 图3(b)是采用EMD滤波后CIT的频谱. 对 EMD 滤波, 分解层数越高, IMF 分量反映信号的频率越低, 而分解层数低的 IMF 分量则反映信号的高频成份. 对图3(a)中CIT进行EMD滤波时, 置前两项 IMF

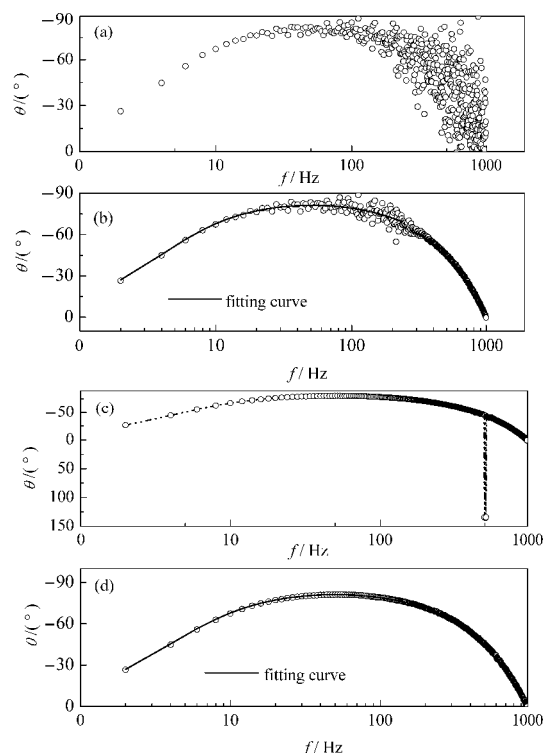


图 3 去噪前后的恒电量频谱对比

Fig.3 Comparison between noisy CIS and EMD de-noised CIS

(a) CIS with white noise; (b) white noise filtering; (c) CIS with high frequency noise; (d) high frequency noise filtering; CIS: coulostatically-induced spectrum, EMD: empirical mode decomposition

表 1 EMD 滤波后恒电量瞬态响应的拟合值
Table 1 Calculated parameters of CIT after filtering by EMD*

Element	Case	Fitting result	Error(%)
R_p/Ω	1	199.60	0.20
	2	199.50	0.25
	3	199.90	0.05
	4	197.80	1.10
$C_d/\mu\text{F}$	1	205.08	2.54
	2	204.56	2.28
	3	205.05	2.53
	4	200.45	0.23

*Cases 1, 2, 3, 4 denote CIT with white noise, high frequency noise, 50 Hz noise, and poly-noise, respectively.

为零, 其结果见图 3(b). 图 3(c)是在原始的理想信号上同时迭加 2500、3500 和 4500 Hz 高频噪声的频谱. 对于此高频噪声进行 EMD 滤波时, 同样置前两项 IMF 为零. 滤波后的 CIS 见图 3(d), 拟合结果见表 1.

在模拟实际信号采集过程中, 并非单一噪声源的情况. 图 4(a, b)中同时迭加了白噪声、高频噪声和市电 50 Hz 三种噪声. 混合噪声的最大幅值仍取恒电量瞬态响应信号最大幅值的 1%. 上面的结果似乎表明, IMF 分量的前两项置零, 拟合误差应最小即

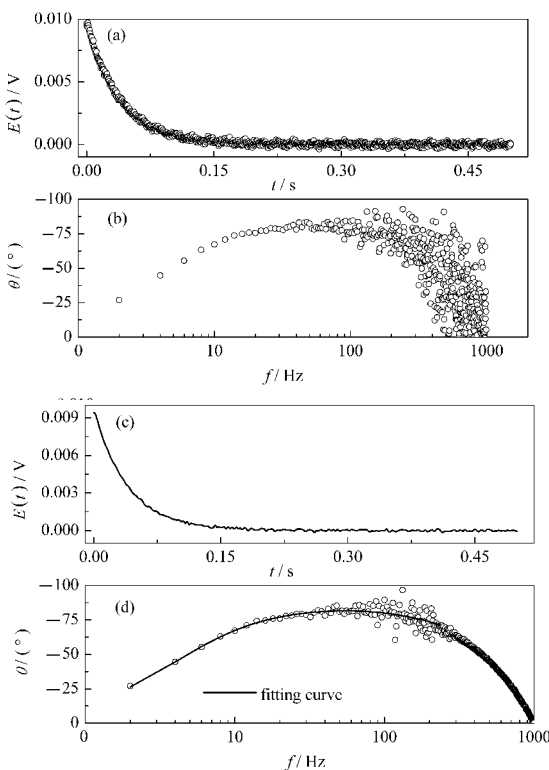


图 4 去噪前后的恒电量瞬态响应对比
Fig.4 Comparison of noisy CIT to de-noised CIT

(a) CIT with poly-noise, (b) CIS with poly-noise,
(c) de-noised CIT, (d) de-noised CIS

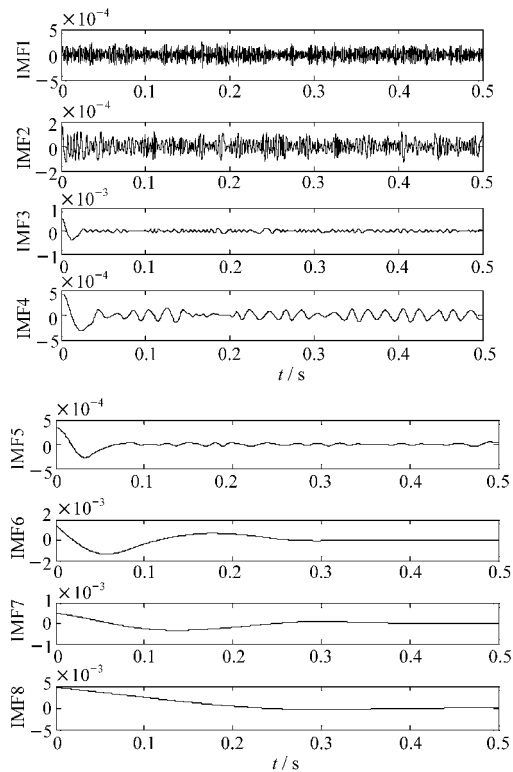


图 5 加入三种噪声后的 EMD 分解图
Fig.5 EMD plots of CIT with poly-noise

滤波效果最好. 但从 EMD 分解图(图 5)中可看出 IMF 的前两项分量包含绝大多数的小时间尺度信号, 而市电噪声则集中在 IMF4, 对 IMF4 进行频域变换, 发现 IMF4 中也同时存在有用成分, 将 IMF4 的 50 Hz 以外的成分都置零, 再反变换回时域得到新的 IMF4. 将前两项 IMF 以及新的 IMF4 置零, 以获得最佳滤波效果. 降噪后的结果见图 4(c, d), 拟合结果见表 1.

从图 3 和图 4 可以看到, EMD 滤波降噪效果十分明显. 在实际应用 EMD 滤波时, 采用的是将前两项 IMF 和 IMF4 的 50 Hz 成分置零的固定方法, 可以看到, 除中频段数据有波动外, 整个频谱图散点较少, 由此频谱拟合获得的阻抗数据与理论值十分接近(见表 1). 并且通过大量仿真实验, 结果表明, 上述 EMD 的固定滤波方法能够保证恒电量频谱解析获得足够精度. 因此, 认为上述固定的 EMD 方法可以成为恒电量瞬态响应滤波的实用模式.

3.2 实际腐蚀体系的应用

图 6 是镍磷镀层/TUP 紫铜基体浸泡在天然海水中 8 h 时的 EIS. 从图中看到, 对于这种腐蚀反应缓慢、时间常数较大的体系, 在 EIS 测量过程中, 体系足够稳定, 获得的阻抗谱曲线光滑. 能够从多个频

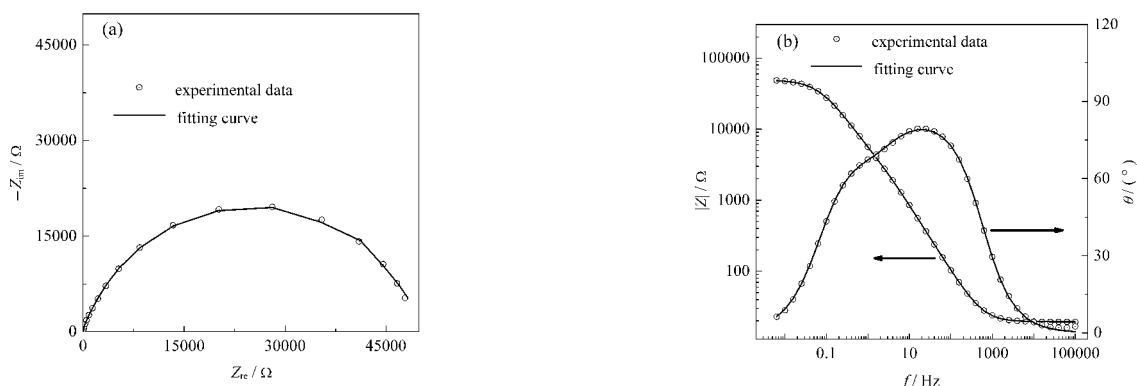


图 6 镍磷镀层浸泡在海水中 8 h 时的 EIS 及其拟合结果

Fig.6 EIS and its fitting result for Ni-P alloy electroless plating exposed to natural seawater for 8 h

(a) Nyquist plot; (b) bode plot; EIS: electrochemical impedance spectroscopy

表 2 电化学阻抗谱和恒电量频谱的对比

Table 2 Comparisons of data analyses between EIS and CIS

Duration	Method	R_s/Ω	$10^5 Q_1/(\Omega^{-1} \cdot s^{-\alpha})$	n_1	R_1/Ω	$10^5 Q_2/(\Omega^{-1} \cdot s^{-\alpha})$	n_2	R_2/Ω
8 h	EIS	19.4	2.43	0.934	9521	2.33	0.796	40147
	CIS	-	2.79	0.921	15455	5.12	0.777	36983

system: Ni-P alloy electroless plating exposed to natural seawater for 8 h

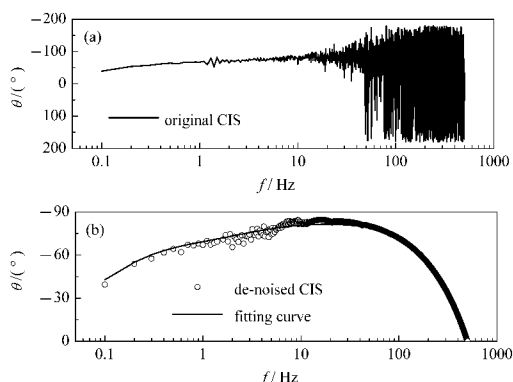


图 7 去噪前后的恒电量频谱对比

Fig.7 Comparison between noisy CIS (a) and EMD de-noised CIS (b)

率段的信息初步判定出至少包含两个时间常数. 如果采用 $R_s(Q_1(R_1(Q_2R_2)))$ 模型拟合, 结果见表 2.

文献^[2]曾报导, 通过恒电量频谱分析, 可以促进恒电量瞬态响应的解析. 而对含有多时间常数的恒电量瞬态响应, 通过阻抗谱局部拟合以确定拟合初值的设置, 对恒电量频谱解析至关重要. 图 7 是与 EIS 同时间点的恒电量瞬态响应经时频变换获得的频谱图. 明显看到, 原始的恒电量频谱受中高频段噪声影响很大, 无法判定时间常数. 因此, 直接利用恒电量频谱解析多时间常数体系, 难度非常大. 可是, 经过 EMD 滤波后的恒电量频谱等数据散点大大减少. 因此, 可以利用阻抗拟合软件, 进行初级拟合、分段拟合等方法来解析相关参数, 就有可能避免上述

时域的曲线拟合时遭遇的困扰, 于是大大提高了恒电量瞬态响应数据解析的准确性. 从表 2 的结果对比看到, 经过 EMD 滤波的恒电量频谱和 EIS 有很好的相关性.

4 结论

基于时频域分析的 EMD 滤波, 是一种新的恒电量瞬态响应的降噪方法. 它的应用大大促进了恒电量数据分析, 尤其对解析多个时间常数的恒电量瞬态响应极为关键.

通过 EMD 方法处理不同的噪声, 结果表明, 恒电量瞬态响应的 EMD 滤波, 采用前两项 IMF 和 IMF4 的 50 Hz 成分置零的固定模式, 可以获得满意的滤波结果.

References

- 1 Kanno, K.; Suguki, M.; Sato, Y. *J. Electrochem. Soc.*, **1978**, **125**: 1389
- 2 Kopistko, O. A.; Nauryzbase, M. K. *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, **451**: 19
- 3 Kirowa-Eisner, E.; Kaplevatsky, A.; Yarnitzky, C. *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, **394**: 127
- 4 Kaplevatsky, A.; Kirowa-Eisner, E.; Gileadi, E. *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, **407**: 51
- 5 Zhao, Y. T.; Wang, Y.; Guo, X. P. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, **2005**, **25**(3): 129 [赵永韬, 王昱, 郭兴蓬. 中国腐蚀与防护学报, **2005**, **25**(3): 129]

- 6 Zhao, Y. T.; Wang, Y.; Guo, X. P. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, **21**(5): 544 [赵永韬, 王 昱, 郭兴蓬. 物理化学学报, **2005**, **21**(5): 544]
- 7 Zhao, Y. T.; Wang, Y.; Guo, X. P. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, **21**(9): 1017 [赵永韬, 王 昱, 郭兴蓬. 物理化学学报, **2005**, **21**(9): 1017]
- 8 Zhao, Y. T.; Guo, X. P. *Electrochim. Acta*, **2007**, **52**(12): 4101
- 9 Zhao, Y. T.; Guo, X. P. *Corrosion*, **2007**, **63**(8): 749
- 10 Glass, G. K. *Corrosion Science*, **1995**, **37**(4): 597
- 11 Neumann-Spallart. M.; Etman, M. J. *Electroanal. Chem.*, **1994**, **373**: 33
- 12 Glass, G. K.; Hassanein, A. M.; Buenfeld. N. R. *Electrochim. Acta*, **1998**, **43**(12): 1863
- 13 Huang, N. E.; Shen, Z.; Long, S. R. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1998**, **454**: 903
- 14 Xiong, X. J.; Guo, B. H.; Hu, X. M.; Liu, J. J. *Ocean of Huang and Bo*, **2002**, **20**(2): 12 [熊学军, 郭炳火, 胡筱敏, 刘建军. 黄渤海海洋, **2002**, **20**(2): 12]
- 15 Vincent, B.; Hu, J.; Hou, Z. Damage detection using empirical mode decomposition method and a comparison with wavelet analysis. In: Structural health monitoring—The demands and challenges. Chang, F. K. Ed. Proceedings of the Second International Workshop on Structural Health Monitoring, Stanford University, Stanford, CA, September 8-10, CRC Press, 1999: 891–900
- 16 Yang, J. N.; Lei, Y. System identification of linear structures using hilbert transformation and empirical mode decomposition. Proceedings of 18th International Modal Analysis Conference, a Conference on Structural Dynamics, San Antonio, 2000: 213
- 17 Yang, J. N.; Lei, Y. *Earthquake Engineering & Structural Dynamics*, **2003**, **32**(10): 1533
- 18 Niethammer, M.; Jacobs, L. J.; Qu, J. *J. Acoust. Soc. Am.*, **2001**, **109**(5): 1841
- 19 Flandrin, P.; Rilling, G. *IEEE. Sig. Proc. Lett.*, **2004**, **11**(2): 112
- 20 Zhao, Y. T.; Guo, X. P.; Dong, Z. H. *The Chinese Journal of Scientific Instrument*, **2003**, **24**: 108 [赵永韬, 郭兴蓬, 董泽华. 仪器仪表学报, **2003**, **24**: 108]
- 21 Song, M. X.; Zhao, Y. T.; Qin, B. *Computer Measurement & Control*, **2005**, **13**(11): 1174 [宋明霞, 赵永韬, 秦 勃. 计算机测量与控制, **2005**, **13**(11): 1174]