

线状铜电极在磷酸溶液中电流混沌振荡的同步行为*

李学良**，鲁道荣，王华林，何建波，朱云贵，束志恒***

(合肥工业大学化工学院应用化学系, 合肥 230009)

摘要: 研究了恒电位下两个铜线电极在磷酸溶液中的电流混沌振荡行为, 通过恒定不同的电位数值, 改变单个电极的电流振荡混沌行为, 研究了不同混沌间的相互作用. 调整线电极间的距离, 研究了电极间距对电流振荡行为的影响. 实验中两电极的振荡间呈现了复杂的耦合作用, 耦合后的频率与耦合前电极原有的频率不同. 两电极的混沌电流振荡中呈现出同步、准周期同步和反相同步等现象. 电极距离一定时, 振荡波形差别很大的两电极的电流容易呈现反相同步和准周期同步, 波形差别不大时容易产生同步. 强的耦合导致电极间电流振荡的同步, 电极距离的加大, 电极间电流振荡难以产生同步. 对耦合作用机制也进行了探讨.

关键词: 电流混沌; 同步; 耦合作用; 铜阳极溶解

中图分类号: O643.1, O646.5 文献标识码: A

Synchronization of the Current Oscillation of Copper Wire Anode in Phosphoric Acid Solution*

Li Xueliang**, Lu Daorong, Wang Hualin, He Jianbo, Zhu Yungui, Shu Zhiheng***

(Department of Applied Chemistry, School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract The coupling action and synchronization of the current oscillation for two copper wire anodes in phosphoric acid solution are studied, and the potential between the working and reference electrodes and the interval between two copper wires are adjusted in the experiment. Synchronization, anti-phase and quasi-period synchronization of current oscillation for different electrodes are found. The periods and amplitudes of current oscillation are strongly dependent on the potential and the electrode interval. In the given interval between two copper wires, synchronization is easy to be found when the difference is not obvious, and anti-phase and quasi-period synchronization of current oscillation are easy to be found when the current oscillations of two electrodes are very different. With the decrease of the interval between the copper wires, correlation, phase-lock and synchronization of current oscillation are found. When the electrode interval is small, synchronization of current oscillation is easy to be found. Waveform and frequency of the current oscillation after coupling are dependent on not only the effect of electric field, but also the course of dissolution of copper anode. The coupling mechanism and emergence of special oscillation are analyzed and discussed. Current oscillation leads to coupling action of the electric field through electric resistance of electrode interface, solution, and nonlinear coupling action in electrochemical reaction changes the previous waveforms and frequencies, inhibiting or strengthening the waves. The differences between the two electrodes signal

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29976009), the National Natural Science Foundation of Anhui province (01044302), Academic Key Teacher foundation of Education Ministry (200601B2).

** Corresponding author, E-mail: lixuel987@163.com Received 24 September 2002; in final form 6 January 2003.

*** School of Material and Chemical Engineering, Zhejiang University.

make waves modulation and produce more complex oscillation. Under the effect of coupling action of electric field and chemical wave, the waveforms of two adjacent electrode adjust to each other. The adapted waveforms are strengthened and lead to synchronization at last. Waveforms depend on the potential and coupling strength. Strongly coupling will tend to cause the synchronization of current oscillation for different electrodes.

Key words Anodic dissolution, Current oscillation, Synchronization, Coupling action.

1 引言

电化学反应系统容易呈现出电流在时空中貌似无序的持续振荡. 电化学中的复杂振荡行为的研究, 主要是围绕恒电势条件下单电极电流振荡的时间序列展开^[1-5], 同时对结果进行了理论分析^[1,2,6,7]. 近期对电化学混沌及其复杂行为间的相互作用也引起了关注^[8-12]. 然而, 电化学过程是包含多相物质参与的反应过程, 有扩散、对流、电迁移等过程, 无论是电化学振荡行为本身, 还是振荡产生的原因, 以及振荡间的耦合作用仍需大量的研究, 对复杂行为或混沌的控制, 是电化学中非线性研究的重要课题. 电极间的耦合是实现同步的重要方法, 不同电极的复杂电流振荡的相互作用研究尚需深入, 对磷酸溶液中电流振荡间的相互作用研究尚未见报道, 研究发现磷酸溶液中, 铜阳极溶解电流振荡时, 环电极上呈现出化学波和振荡中波的传播. 双电极的电流振荡的耦合行为相对简单, 我们的工作研究两个线电极行为的相互作用, 通过控制电位、改变电极间的距离来研究电流振荡的相互作用.

2 实验

电解液为磷酸溶液, 用新制的二次蒸馏水配成, 试剂均为分析纯, 电解质溶液中磷酸质量分数为 0.300, 铜离子为 0.100 mol/L. 工作电极为铜丝, 电极的长度和直径分别为 8.0 和 1.0 mm. 辅助电极是为铜丝绕成盘状. 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 研究电极的电极电位值相对于饱和甘汞电极, 所用电极电势都没有进行欧姆补偿.

实验前铜电极表面用由 1~4 号的金相砂纸打磨、擦亮, 电极先后用丙酮和二次蒸馏水浸洗, 为防止电极表面可能氧化的干扰, 测试前在 -0.20 V 阴极化 5 min. 测试前通入高纯氮 20 min 除氧. 实验中恒定温度 25.0°C. 测量数据由自行组装联机电化学测试系统采集, 联机部分主要有 PCL-1710HG 数据采集卡、PⅢ-1G 的 CPU 的计算机. 软件自行编制与开发. 配套装置有 DCG-2 型多功能程序给定器,

DH-1 型双恒电位仪.

3 结果与讨论

3.1 不同电流振荡波形间的同步

恒定电势下分别测出电极 1 和电极 2 的电流振荡曲线(见图 1), 单独恒电位的电流波形并不相同, 电极 1 为单峰的电流振荡, 幅度还不稳定, 呈现一定的减幅振荡. 功率分析得出, 电极 1 电流振荡的频率主要是 0.32 Hz, 0.61~0.69 Hz 有一定的功率密度. 而电极 2 则是由三部分组成, 分别是 2^0 、 2^1 和 2^1 型的电流振荡, 三部分振荡构成一个周期-8 的电流振荡.

同时, 恒电位下电极间的电流振荡出现耦合作用. 电极 1 电流振荡峰受到抑制, 而电流振荡的峰的个数增加, 电极 2 的波形变化更大, 原有周期-8 的尖峰被削弱, 小峰的振幅加大, 由渐变部分和尖锐振荡组合而成的原有振荡峰相互耦合作用后, 振荡变得均匀.

耦合后两相邻电极的基本振荡频率加大, 周期变小, 两电极振荡频率相同. 由图所给数据的频谱分析得到同步后电流振荡频率, 振荡的基频为 0.47 Hz (图 2). 最大峰相位相同, 呈现出电流振荡同步. 耦合前后电流振荡的频率不同, 表明耦合中存在着明显的非线性作用.

同时恒定电位后, 整体上电极 1 的振幅变小, 两电极的作用使电极 1 的大峰抑制, 小峰加强. 与耦合前电极相比, 振荡的频率加大. 由电极的波形可以看出, 电极 1 对电极 2 的振荡形态起到稳定作用. 同步后的频率并非原有频率在两电极上的呈现, 也不是原有单电极频率线性组合, 说明电化学反应中的非线性作用, 这种耦合能使波形差异较大的振荡同步.

3.2 振荡间耦合产生的准周期同步

除了上述的电流振荡和混沌同步之外, 改变电极的恒定电势值, 振荡间的耦合, 呈现出更丰富的振荡形式, 可以看到电流振荡反相同步和准周期振荡锁相现象.

图 3 给出的是准周期振荡的锁相行为. 单独恒

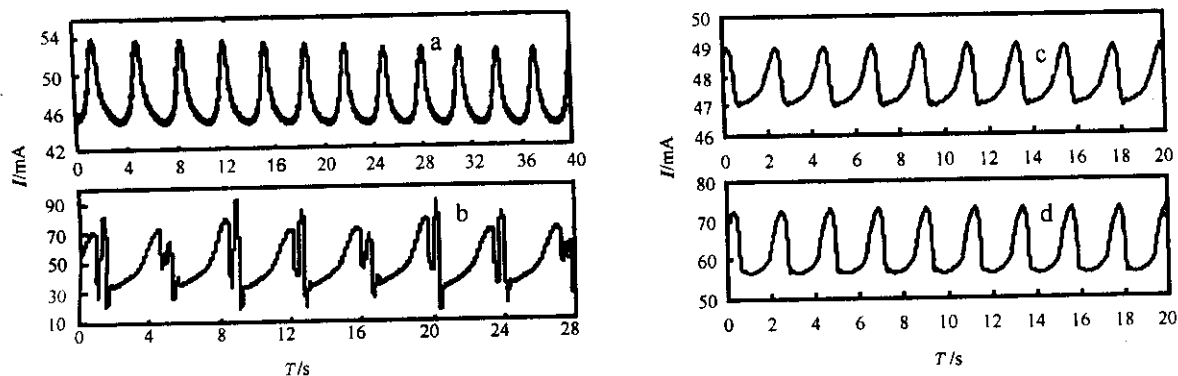


图1 恒电位下的电流振荡时间序列及耦合后同步行为

a: 电极1, $E_1 = 0.409$ V; b: 电极2, $E_2 = 0.485$ V; c, d: 分别为同时恒电位下电极1和电极2的电流振荡

Fig. 1 Time series of current oscillations of copper anodes and synchronization of current oscillations for coupled copper anodes

a: Electrode 1, $E_1 = 0.409$ V; b: Electrode 2, $E_2 = 0.485$ V; c, d: The synchronization of current oscillations for coupled copper anodes are for electrode 1 and electrode 2 respectively.

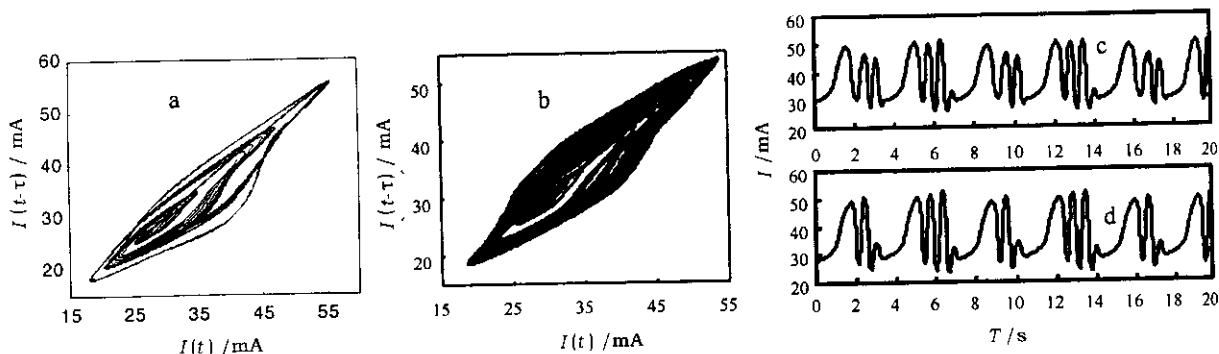


图2 电流振荡混沌吸引子及耦合后同步振荡 ($\tau = 0.040$ s)

a: 电极1, $E_1 = 0.478$ V; b: 电极2, $E_2 = 0.513$ V; c, d: 同时恒电位电极1和电极2的电流时间序列

Fig. 2 Chaotic attractor of current oscillations of copper anode and current synchronous oscillation for coupled copper anode ($\tau = 0.040$ s)

a: Electrode 1, $E_1 = 0.478$ V; b: Electrode 2, $E_2 = 0.513$ V; c, d: Time series of current oscillations for coupled copper anodes are for electrode 1 and electrode 2 respectively.

电位时两电极电流振荡都是混沌的,同时恒电位后,变成了准周期振荡,电极1和电极2的振荡波形都发生较大的变化,相互作用后两电极仍不呈周期性,电极2的大幅振荡受到抑制,小幅振荡得到放大。由图可以看出,两振荡显然是锁相的。另对照图3e和f,容易看出两电极的频谱曲线基本相同,频率峰有一定的宽度,呈现准周期性。进一步还发现,从图3c和d中的曲线可知,电极1振荡的峰和谷与电极2峰和谷完全对应,可以看作“准周期同步。”

上述多种振荡的锁相中,电极1和电极2的振荡频率、周期和振幅同时发生改变。经过相互调制,削弱和抑制不相适应的波形和振荡频率,使与另一电极能保持共振和协调的振荡形态并得到强化。耦合后电流的振荡行为不只取决于电场作用,与铁在

硫酸溶液中的耦合行为相比,磷酸溶液中铜阳极溶解的电流振荡更复杂,显然是与铜阳极溶解过程密切相关的。

3.3 振荡间耦合的反相同步

电极间电流振荡的同步与两电极间的距离有很大的关系。在图1和图2中电流振荡呈现的是同步,电极距离为3.0 mm。而当距离较大时,则不易产生同步行为。图4给出的是电极间距离为7.0 mm时的耦合的振荡行为。

电极1与电极2呈现的是周期振荡,但电流并不正相同步,两电极的最大值对应的时间不同。电极1电流出现最大值时,电极2的电流为极小值,反过来当电极1的电流为极小值时,电极2的振荡电流达极大值。两个振荡的周期相同,呈现出反相同步。

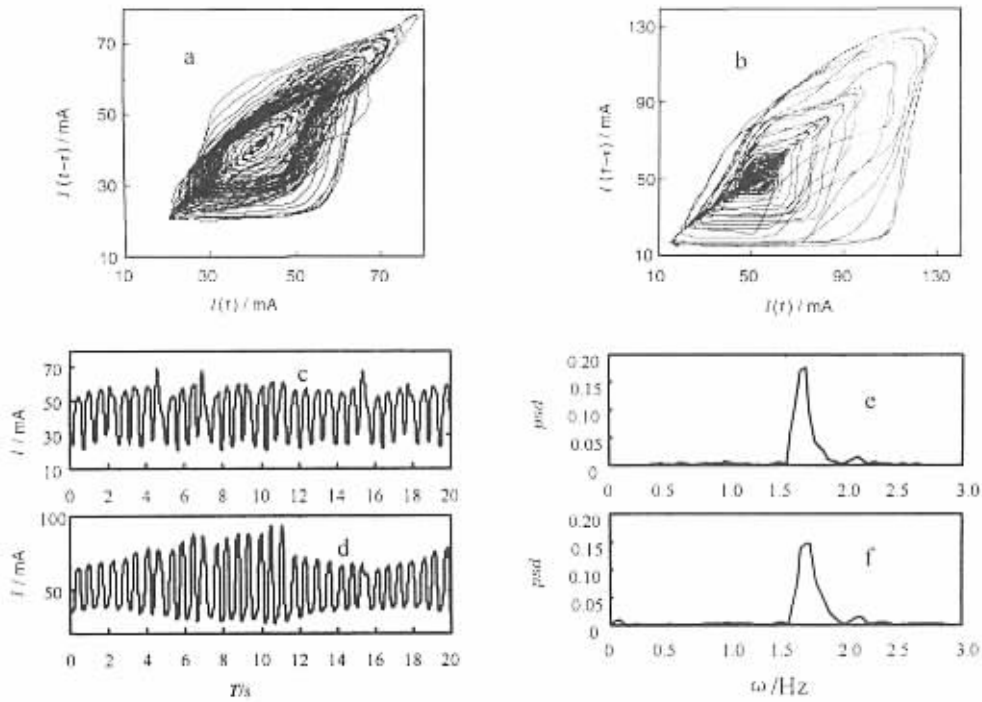


图 3 恒电位下的电流振荡、重构吸引子及耦合同步行为 ($\tau=0.040\text{ s}$)

a : 电极 1 的吸引子 $E_1=0.471\text{ V}$; b : 电极 2 的吸引子 $E_2=0.547\text{ V}$;

c , d : 耦合后电极 1 和电极 2 的电流振荡 , e , f : 耦合后电极 1 和电极 2 功率谱

Fig.3 Current oscillations , reconstruction attractions and synchronization of oscillations for coupled copper electrodes ($\tau=0.040\text{ s}$)

a : Attractor for electrode 1 , $E_1=0.471\text{ V}$; b : Attractor for electrode 2 , $E_2=0.547\text{ V}$;

c , d : Current oscillations for coupled copper electrodes are for electrode 1 and electrode 2 respectively ;

e , f : Power spectrum of current oscillation are for electrode 1 and electrode 2 respectively.

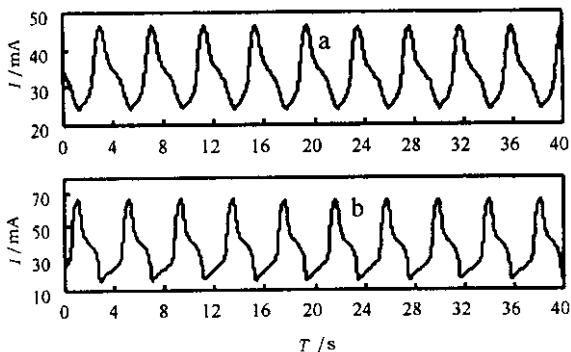


图 4 电流振荡的反相同步行为

a : 耦合后电极 1 的电流振荡 , $E=0.388\text{ V}$;

b : 耦合后电极 2 的电流振荡 , $E=0.405\text{ V}$.

Fig.4 Anti-phase synchronization of current oscillations for coupled copper electrodes

a : Attractor for electrode 1 with $E_1=0.388\text{ V}$;

b : Attractor for electrode 2 with $E_2=0.405\text{ V}$.

4 结 论

电流振荡容易通过电极界面和溶液的电阻产生电场的耦合作用 ,耦合作用对原有的振荡电流波形的调制表现为改变波形和频率 ,对振荡中波的抑制或加强.

在电场耦合和化学波耦合的作用下 ,相邻两电极电流波形相互调制 ,相适应的波形在耦合中得以强化 ,不相适应的波形在耦合中得以抑制 ,最终达到完全同步.

一定电极距离下 ,两电极电流波形差别很大时 ,大多呈现出反相同步、 k/n 锁相和准周期同步 ,波形差别不大时容易产生同步.

电极间电流振荡的同步与两电极间的距离密切相关 ,随着电极间距的变小 ,两电极的振荡间依次呈现出相关、锁相和同步等行为 .电极距离较近时 ,电场作用较强 ,容易呈现电流振荡的同步行为 .电极

间距离较大时,振荡间仅呈现一定的振荡锁相和相关性.

参 考 文 献

- [1] Hudson J L ,Tsotsis T T. *Chemical Engineering Science* , 1994 ,**49** :1493
- [2] Koper M T M. Oscillations and Complex Dynamical Bifurcations in Electrochemical Systems , In I. Prigogine , Rice S A. *Advances in Chemical Physics* , New York : Wiley , Vol. 92 ,1996.
- [3] Dimitra Sazou , Aggeliki Diamantopoulou , Michael Pagitsas. *J. Electroanal. Chem.* ,2000 ,**489** :1
- [4] Baba R ,Shiomi Y ,Nakabayashi S. *Chemical Engineering Science* ,2000 ,**55** :217
- [5] Li Xueliang (李学良) , He Jianbo (何建波) , Lu Daorong (鲁道荣) , Wang Hualin (王华林). *Chemistry Online* (化学通报(网络版)) ,2000 ,**2** :000277

- [6] Parmananda P , Jiang Yu. *J. Phys. Chem.* , 1998 ,**102** : 4532
- [7] Li Xueliang (李学良) , Lu Daorong (鲁道荣) , Zhu Yungui (朱云贵) , et al. *Metal Acta* (金属学报) ,2001 ,**37** : 493
- [8] Hohmann W , Schinor N , Kraus M , Schneider F W. *J. Phys. Chem. A* ,1999 ,**103** :5742
- [9] Xin Houwen (辛厚文). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) ,2000 ,**13** :388
- [10] Li Xueliang (李学良) , Lu Daorong (鲁道荣) , He Jianbo (何建波) , Wang Hualin (王华林). *Acta Phys. Chem. Sin.* ,2002 ,**18** :218
- [11] Antonis Karantonis , Yuka Shiomi , Seiichiro Nakabayashi. *J. Electroana. Chem.* ,2000 ,**493** :57
- [12] Li Xueliang (李学良) , He Jianbo (何建波) , Lu Daorong (鲁道荣) , Wang Hualin (王华林). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) ,2002 ,**15** :97

第二届全国物理及其应用学术研讨会议征文通知

为配合西部科学技术交流活动,给广大物理科学工作者、教师和热爱物理科学的人们提供相互学习和交流的机会,由云南省科技学术交流中心主办的“第二届全国物理及其应用学术研讨会”会议将于2004年7月9~12日在云南省昆明市召开.现将有关事项通知如下:

一、会议征文范围:理论物理学、声学、光学、电磁学、电动力学、无线电物理学、真空电子学、凝聚态物理学、半导体物理学、固体物理学、低温物理学、高压与高温物理学、等离子体物理学、热学与分子运动论、分子物理学、原子物理学、原子核物理学、高能物理学、应用物理学、物理教学研究、物理学史话及其它。

二、征文日期:提交论文的截止日期为2004年3月30日,论文录取通知日期为2004年4月10日前。

三、联系方式:

地 址: 云南省昆明市人民东路246号,邮编:230026

云南省科技学术交流中心“物理及其应用”会务组

电 话: 0871-3111462,传真:0871-3192426,E-mail:ln@yacc.net.cn

联系人: 云南省科技学术交流中心 鲁玉琼

(来稿请注明通讯地址、邮政编码、联系电话、传真及E-mail)

云南省科技学术交流中心

2003年11月