

恒电位下铜电极电流振荡的延时控制*

李学良 鲁道荣 何建波 王华林

(合肥工业大学化工学院应用化学系, 合肥 230009)

摘要 采用铜电极的阳极溶解作为研究对象, 开展电流振荡的延迟控制方法的研究. 调节控制信号中延迟时间及控制系数的大小, 延迟时间对电流影响作用明显, 观察到周期变长和变短的结果, 小延时下振荡周期变大, 大延时下周期变小. 延时控制也使振荡的波形产生明显的变化, 并使原有的周期振荡呈现出混沌振荡. 控制系数对振荡产生不同的影响, 呈现出波形分裂、混合振荡等现象. 控制系数加大时, 这种峰的分裂变得更加强烈, 阳极溶解电流产生了混沌振荡. 控制后的振荡频率与原有频率有简单的比例关系. 文中对延迟控制产生特定波形的机制进行了分析和讨论.

关键词: 铜, 阳极溶解, 电流振荡, 混沌, 延迟控制

中图分类号: O643.1, O646.54

化学反应体系中已发现了大量的非线性现象, 如化学振荡的多重定态和化学滞层现象, 空间有序现象、化学波、化学混沌和随机共振^[1-2]. 在对混沌产生机制研究不断深入的同时, 化学混沌的控制已成为化学混沌动力学研究的一个热点^[3-4]. 化学混沌的控制可以改善混合过程、提高催化性能、建立新的分析方法和揭示生命机制等诸多方面具有重要价值. 电极过程为多相反应过程, 具有非线性特征, 振荡现象丰富, 人们已发现了大量的电振荡体系^[5-9]. 电振荡复杂振荡容易通过极化而呈现, 并便于测量和控制. 化学工作者对电振荡混沌的控制研究给予了关注^[10-13].

实现对复杂行为或混沌的控制, 是非线性研究的重要课题. 尽管对化学体系延迟时间控制已有一定的研究, 但对电振荡体系中延迟时间控制研究尚需深入. 磷酸溶液中电流振荡间的相互作用研究未见报导. 研究发现^[14-15]在磷酸溶液中, 不旋转铜电极在阳极溶解时呈现电流振荡. 本文选择铜电极的阳极溶解作为研究对象, 开展延迟时间控制方法的研究. 该研究将有助于揭示振荡产生的原因, 同时也能加深对电振荡中耦合与同步作用的认识.

1 实验方法

1.1 电极体系与电解质溶液

电化学反应装置为三电极电解池, 研究电极为铜圆盘电极, 由纯度为 99.95% (质量分数) 铜棒制成, 铜电极直径为 2.73 mm. 辅助电极为铜丝绕成盘状. 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, 所用电极电势都未进行欧姆补偿.

电解液为磷酸溶液, 用二次蒸馏水配成, 氧化铜为分析纯, 电解质溶液中磷酸质量分数为 30.0%, 铜离子浓度为 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 每次实验前, 铜电极表面用 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 $(0.0 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$.

1.2 调制算法与实现方法

铜溶解过程中系统的响应是振荡电流, 通过取样电阻将电流信号变成电压信号. 控制的参数是恒电位仪的外加电位. 恒电位仪的电势输入信号由两

部分构成,一部分是原有恒定的直流分量,由控制前直接调节给定,并在控制中保持不变.另一部分是电化学振荡产生的控制信号,由振荡电流所决定,延迟控制的基本思想是:直接把系统本身的输出信号取出一部分,将延迟的电流与振荡电流相减,其差值反馈到振荡系统中去作为控制信号.电位外加扰动的信号为:

$$F(t) = kR[I(t - \tau) - I(t)]$$

式中 τ 为延迟时间, R 为采样电阻, k 为实验中可调节的微扰的控制系数. $I(t)$ 是实验中测得的电流. $F(t) = 0$ 时,系统呈现的是未加控制的振荡,此方法是利用了受控变量与系统其余变量之间的耦合,通过对控制参数的控制,驱动整个铜阳极溶解动力学系统.

上述控制方法在联机的电化学系统上通过软件实现.软件自行开发与编制.电极电流通过数据采集卡后输入计算机存储.同时,由计算机产生的控制信号也通过采集卡及恒电位仪加在研究电极上.配套采用的电化学装置主要有 DCG-2 型多功能程序给定器, DH-1 型双恒电位仪.电流振荡行为直接在显示器上观察.

2 结果及讨论

电化学电流振荡呈现出十分复杂的振荡行为,对复杂振荡及混沌控制基础理论工作有待于深入.在对复杂振荡控制之前,有必要先开展对相对简单振荡进行控制的研究,本文选用非控制下的振荡为周期振荡,采用延迟方法进行研究.

2.1 延迟时间对振荡周期的影响

在延时控制中,我们观察到了周期变长和变短这两种截然不同的控制结果.

小延迟时间下铜阳极溶解过程中电流振荡曲线由图 1 给出.控制前恒定电位 0.490 V,恒定时间 10.00 s,采样电阻为 20 Ω ,控制系数 k 为 0.3.以 10.00 s 时间为分界,图中前段振荡和后段振荡,分别对应于未加控制和实施控制的电流时间曲线,两种振荡有明显的不同.控制前波形与振荡的波形基本没有变化,控制后的周期加大,说明延时控制信号的加入,使铜阳极溶解电流振荡行为发生了变化.控制后电流振荡的频率减小,周期加大.

图 1 延迟时间为 60 ms,远小于其固有振荡周

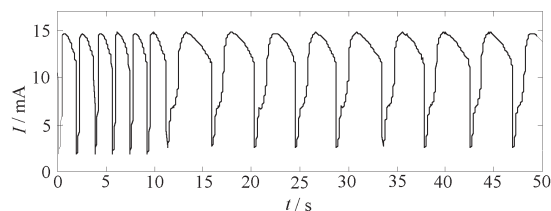


图 1 小延迟时间下的电流振荡

Fig. 1 The current oscillation at small delay time

$E = 0.490 \text{ V}$, $R = 20 \Omega$, $t_0 = 10.00 \text{ s}$, $k = 0.3$,
 $\tau = 60 \text{ ms}$

期.改变延迟时间的实验结果表明,延迟时间加大,振荡的频率逐步变大,振荡的周期由大变小.振荡周期随延迟时间的变化在小延时最为显著,延迟时间 40 ms 改至 60 ms 时,由功率谱计算得出对应的振荡周期由 4.93 s 变为 4.43 s.延迟时间的进一步加大,振荡的周期变小,但改变的幅度不大.

较大延迟时间下铜阳极溶解过程中电流振荡曲线由图 2 给出.图中所用的延迟时间 τ 为 700 ms.图中 20 s 之前为未加控制的电流振荡,原振荡的固有周期为 5.00 s.当延迟的控制信号加入时,振荡并未立即变化,而是存在一过渡期,这一过渡时间超过 11 s.这是由于延迟时间较大,反应系统不能立即对控制信号进行响应.越过渡期,振荡周期为 750 ms.延迟时间加大,振荡周期不是变大,而是变小,小于未加控制的振荡周期,略大于延迟时间 700 ms.对于其它的延迟时间下的控制,也呈现出振荡周期略大于延迟时间的现象,表明振荡并不完全是延迟信号所决定.

延时时间对控制效果的影响是非常显著的.导致这两种不同结果的原因是受控参数(电极电流)与系统的其余参数间的耦合情况不同,延迟控制加入系统的电压所引起的电流变化恰与原来的电极电流发生了耦合,产生了稳定的周期性振荡.可以清楚

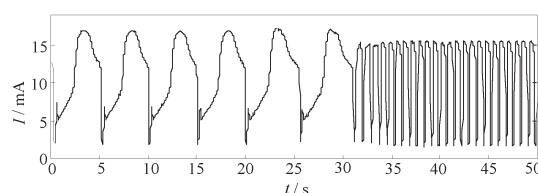


图 2 大延迟时间控制的电流振荡曲线

Fig. 2 The current oscillation at large delay time

$E = 0.500 \text{ V}$, $R = 20 \Omega$, $t_0 = 20.00 \text{ s}$, $k = 0.3$, $\tau = 700 \text{ ms}$

地看到, 电流振荡由原来的长周期变成了短周期. 延迟时间远小于电极电流的固有振荡周期时, 延时控制会使得振荡周期变长. 而当延迟时间与电极电流的固有振荡周期可以相比较时, 延时控制会使振荡周期变小.

2.2 延时控制对振荡波形的影响

延时控制也对振荡的波形产生明显影响. 延时控制后, 振荡的波形及周期均有较明显的变化. 在图 3a 中电极电流的振荡周期从 5.00 s 变到了 6.60 s. 特别是振荡的波形也出现了明显的变化. 在振荡电位 0.500V 原来的大峰上, 由于延时控制的加入而分裂出一个小峰. 在图 3 的 a 至 d 四幅图中, 控制系数分别为 0.1、0.2、0.3 和 0.4. 从图中我们可以很明显地看到控制系数对控制效果的影响, 在控制系数为 0.1 时, 其振荡周期性比较强. 但当控制系数变为 0.2 时, 原有波形分裂为多个波峰, 波峰的峰形也有明显的变化. 当控制系数变为 0.3 和 0.4 时, 这种峰的分裂变得更加强烈, 而且峰的强度也更大, 电极振荡产生了混沌的振荡, 显然这是由于控制系数过大, 导致了反馈的电极电压变化的增大, 这种较大的电压波动破坏了电极电流振荡的周期稳定性. 更确切地说是高强度的受控变量的引入, 使原有阳极溶解过程受到很大的扰动, 与系统的其余变量之间发生强的耦合, 从而破坏了原有的周期性

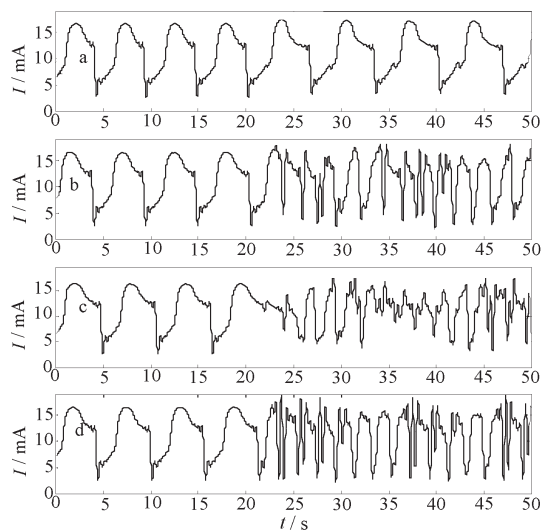


图 3 控制强度对电流振荡的影响

Fig. 3 The influence of control strength on current oscillation

$E = 0.500 \text{ V}$, $R = 20 \Omega$, $t_0 = 20.00 \text{ s}$, $\tau = 200 \text{ ms}$,
a) $k = 0.10$, b) $k = 0.20$, c) $k = 0.30$, d) $k = 0.40$

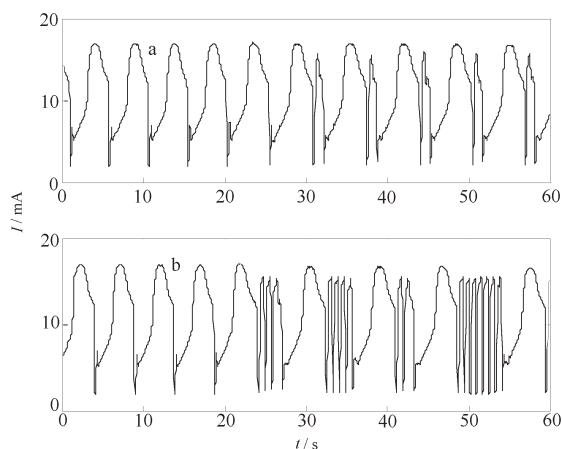


图 4 控制产生的波峰分裂电流振荡

Fig. 4 The peak splitting of current oscillation under time-delay control

$E = 0.500 \text{ V}$, $R = 20 \Omega$, $t_0 = 20.00 \text{ s}$, $k = 0.10$,
a) $\tau = 500 \text{ ms}$, b) $\tau = 600 \text{ ms}$

振荡.

图 4a 给出了控制产生的周期 3 电流振荡现象. 延时时间 500 ms 时, 呈现明显的波峰分裂现象, 电极电流的固有振荡由周期 2 转变为周期 3, 而且, 这种周期 3 的振荡是很稳定的.

图 4b 给出的是延时时间为 600 ms 下的控制产生电流振荡现象. 在其他条件不变的情况下, 将延迟时间由原来的 500 ms 改为 600 ms, 控制之后, 波峰也发生了分裂, 但在此情况下呈现的是混合模式的振荡, 其中包含多种周期的振荡. 与图 4a 相比较, 我们不难发现延时时间这一重要控制参数对控制结果的影响. 延时时间从 500 ms 变至 600 ms, 以电极的固有振荡周期为 4800 ms 计算, 二者之间的改变量仅为电极电流固有振荡周期的 2%, 控制的结果便由周期性振荡变为混沌, 可见, 延时时间对振荡波形的调制作用非常显著. 导致这两种不同结果产生的原因是受控参数(电极电流)与系统的其余参数间的耦合情况不同.

延时控制不仅可以改变振荡的波形和周期, 在实验中, 我们也发现了延时控制改变电流振荡范围的情况. 在延时 1200 ms、控制系数 0.4, 电流振荡的范围也从 1.50 ~ 16.50 mA 变为 5.00 ~ 17.50 mA.

2.3 固有振荡频率与受控振荡频率的比例关系

图 5 为较大延时控制下的电流振荡曲线, 容易

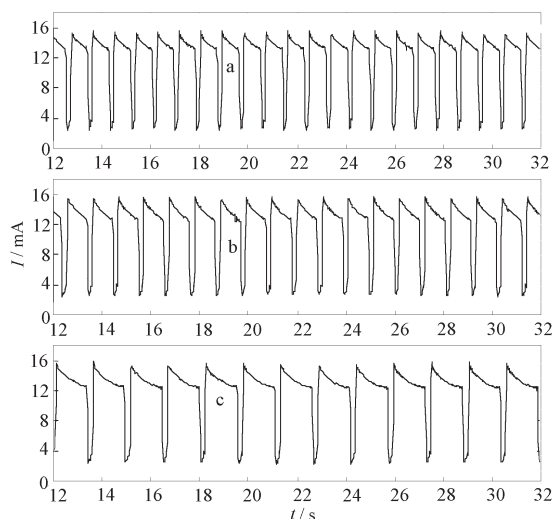


图5 频率呈现比例关系的电流振荡

Fig. 5 The simple integral ratio of current oscillation frequency

$E = 0.540 \text{ V}$, $R = 20 \Omega$, $t_0 = 10.00 \text{ s}$, $k = 0.10$,
a) $\tau = 800 \text{ ms}$, b) $\tau = 1\,000 \text{ ms}$, c) $\tau = 1\,500 \text{ ms}$

看出振荡幅度最大的振荡频率,与原固有幅度变化最大振荡的频率不同.图5a至图5c的变化中,延迟时间加大,延时控制均使振荡周期加大,频率变小.由实验数据的频谱分析得出,固有的振荡频率为0.50 Hz,图5a和5b的延迟时间分别为800 ms,1 000 ms,对应的振荡频率分别为1.10 Hz和0.95 Hz.振荡的周期与延迟时间有关,但振荡周期并不等于延迟时间,不过控制后的振荡频率与原有频率有简单的比例关系,图5a和5b的频率比分别为11:5和19:10.正是由于这种简单的整数比关系,保证了固有振荡与受控信号间的协调,使得控制后周期振荡得以稳定出现.在图5c中延迟时间为1 500 ms,控制后振荡频率为0.65 Hz,频率比为13:10.其行为本质上保留了原有的阳极溶解动力学的主要特征,这是由于控制系数不大,延迟信号的作用表现为对原有的阳极溶解动力学上的扰动,而当控制系数很大时受控的振荡周期主要由延迟时间决定.在其他温度、浓度及电位下观察到的延时控制效果也均为振荡周期变小.实验中发现振荡波形复杂的情况下,实施延时控制后,波形和振荡周期会有较大和复杂的变化,特别是容易产生波形分裂的现象.

3 结论

圆盘电极的延迟调制效果明显,能产生丰富而复杂的电流振荡行为.小延时条件下电流振荡的波形变化不大,改变的主要是振荡的周期,使控制下的周期加大,延迟时间的进一步加大,振荡的周期变小.中等延时条件下,电流振荡的周期与延迟时间相近.

延时控制不仅会对振荡的周期产生显著的影响,而且也会对振荡的波形产生影响.较大延时下电流振荡波形的变化明显,振荡幅度显著变化.

控制系数对振荡行为影响明显,控制后电流振荡周期和波形均发生改变.电流振荡分裂为多个波峰,波峰的峰值也有明显的提高.小控制系数下,呈现出新的振荡峰、周期3的振荡和复合振荡.控制系数加大,这种峰的分裂变得更加强烈,峰的强度也更大,电极振荡产生了混沌行为.一定条件下,控制后的振荡频率与原有频率有简单的比例关系.我们对复杂和混沌振荡的延迟、噪声和混沌控制,环电极的振荡行为及电流振荡间的耦合与同步作用进行了研究,有关结果将另文讨论.

References

- Hudson J L, Tsotsis T T. *Chemical Engineering Science*, **1994**, **49** (10): 1493
- Epstein I R, Showalter K. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 13132
- Lebender D, Muller J, Schneider F W. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**: 4992
- Song H, Cai ZS, Zhao XJ, Li YJ, Xi BM, Li YN. *Science in China (Series B)*, **2000**, **30**(1): 8 [宋浩,蔡遵生,赵学庄,李勇军,习保民,李艳妮. *中国科学(B辑)*, **2000**, **30**(1): 8]
- Baba R, Shiomi Y, Nakabayashi S. *Chemical Engineering Science*, **2000**, **55**: 217
- Koper M T M. *Advances in Chemical Physics*. New York: Wiley, 1996: 92
- Sazou D, Diamantopoulou A, Pagitsas M. *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, **489**: 1
- Li XL, He JB, Lu DR, Wang HL. *Chemistry Online*, **2000**, **2** (3): 000277 [李学良,何建波,鲁道荣,王华林. *化学通报(网络版)*(*Huaxue Tongbao*), **2000**, **2**(3): 000277]
- Krischer K. Principles of temporal and Spatial Pattern Formation in Electro-chemical System. In: Conway B E, Bochrus J O' M, Ralph E W, ed. *Modern Aspects of Electrochemistry*. Vol. 32, New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999: 1
- Parmananda P, Jiang Yu. *J. Phys. Chem.*, **1998**, **102**: 4532
- Kiss I Z, Gaspar V, Nyikos L, Parmananda P. *J. Phys. Chem. A*,

- 1997, 101: 8668
- 12 Hohmann W, Schinor N, Kraus M, Schneider F W. *J. Phys. Chem. A*, 1999, 103: 5742
- 13 Karantonis A, Shiomi Y, Nakabayashi S. *J. Electroana. Chem.*, 2000, 493: 57
- 14 Albahadily F N, Ringland J, Schell M. *J. Chem. Phys.*, 1989, 90 (2): 813, 822
- 15 Li XL, Lu DR, Zhu YG, He JB, Wang HL. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, 37(5): 493 [李学良, 鲁道荣, 朱云贵, 何建波, 王华林. 金属学报 (*Jinshu Xuebao*), 2001, 37(5): 493]

The Time Delay Control of Current Oscillation of Potentiostatic Anodic Dissolution of Copper*

Li Xue-Liang Lu Dao-Yong He Jian-Bo Wang Hua-Lin

(*Institute of Applied Chemistry, Hefei University of Technology, Hefei 230009*)

Abstract The difference between the delayed out put signal and the output signal itself is used as a control signal, time-delayed control is applied to the course of copper anodic dissolution in phosphoric acid solution. The time of delay and the weight of the feedback are adjusted in the experiment; the influence of time delay and control strength on potentiostatic current oscillation of anodic dissolution of copper is studied. The periods and amplitudes of current oscillation are strongly dependent on the delay time and control weight. Time delay has a distinct effect on the frequency of current oscillation. This feedback performs the self-control and self-adjust. Oscillation period is large at small time delay, but is small at large time delay. Time delay has a profound effect on waveform of current oscillations, and the increase of the control strength results in a bifurcation of current oscillations. Low control strength will tend to stabilize periodic orbits. With the increase of the control strength, the newly created periodic oscillation states increase, and mixed-mode oscillations and these orbits can be stabilized. Under appropriate control conditions, period-3 oscillations are found and can be stabilized. At higher feedback strengths, chaotic states appear. Simple integer proportions are exhibited and oscillations are controlled by the periods of inherent oscillation and the periods of delay time. The control mechanism and emergence of special oscillation are analyzed and discussed.

Keywords: Copper, Anodic dissolution, Current oscillation, Chaos, Time delay control