

表面部分成膜金属阳极溶解模型及其振荡与混沌行为*

李学良 鲁道荣 朱云贵 何建波 王华林
(合肥工业大学化工学院应用化学研究所, 合肥 230009)

摘要 提出了金属表面生成 MOH 和 MO 两种膜的阳极溶解过程反应模型, 导出了溶解反应动力学方程. 对溶解过程中反应物浓度和表面覆盖度等系统状态变量的不动点进行了线性稳定性的分析, 研究了不动点的稳定性. 对模型的状态变量全局运动状态和行为进行了计算机模拟, 研究了其中的振荡行为, 分析了反应参数对动力学行为的影响. 结果表明: 模型中存在膜的生成与溶解导致溶解过程的复杂化, 该动力学模型呈现十分丰富的振荡和混沌行为, 反应速率常数的改变导致反应物由稳态至非稳态的变化, 呈现出溶解离子浓度和表面膜覆盖度的周期性及非周期性振荡, 非周期性振荡具有混沌的特性. 探讨了溶解过程中物质浓度、 $MOH_{(ad)}$ 和 $MO_{(ad)}$ 的覆盖度随时间变化的动态特征, 分析和讨论金属阳极溶解过程中基本规律. 成膜过程中 $MO_{(ad)}$ 、金属基体 M 和反应生成 $MOH_{(ad)}$, 构成反应过程中的反馈, 表征为反应中存在非线性及多种耦合作用. 模型中动力学速率常数等参数改变, 使得耦合在适当的条件下得到强化, 这是复杂振荡产生的主要原因.

关键词 阳极溶解, 电化学振荡, 化学混沌

中图分类号 O646.54, O643.1 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2001)05-0493-06

MODEL OF ANODIC DISSOLUTION OF METAL WITH MOH AND MO FILMS AND ITS CHAOTIC DYNAMICS

LI Xueliang, LU Daorong, ZHU Yungui, HE Jianbo, WANG Hualin

Institute of Applied Chemistry, College of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009

Correspondent: LI Xueliang, professor, Tel: (0551)2901460(O), (0551)2902396(H),

E-mail: XLLi@mail.hf.ah.cn

Manuscript received 2000-08-07, in revised form 2000-11-30

ABSTRACT A reaction mathematical model for anodic dissolution of metal covered by MOH and MO films was established, and the dynamic behavior of reaction was investigated. The stability of the equilibrium state for dissolution reaction model was examined by means of linear stability analysis, the global behavior of the model is studied by numerical simulation and the influence of the reaction rate constant on the dynamic characteristics of the model is discussed. The dynamic characteristics are affected by reaction parameters and this model exhibits remarkably rich dynamics, including Hopf bifurcation, mixed mode of oscillations and chaos. The formation and dissolution of MOH and MO films results in the complication of metal dissolution process. The feedback in the reaction of $MO_{(ad)}$, $MOH_{(ad)}$ and M causes nonlinearity and multi-coupling action. The strengthening of the coupling action with reaching critical value for the surface coverage of $MO_{(ad)}$ film results in complex attractor.

KEY WORDS anodic dissolution, electrochemical oscillation, chemical chaos

金属的阳极溶解是一种重要的电极过程. 阳极溶解本身可导致金属腐蚀、金属钝化, 也可以利用阳极溶解与氧化过程获得功能性表面膜, 进行电抛光和电加工等. 阳极溶解过程中常伴随电流、电势和电极表面浓度的振荡, 溶解过程中的振荡对系统的电化学行为有着重要的影响, 因

而阳极过程的研究受到普遍的关注. 自 Fechner 1828 年首次报道 $AgNO_3$ 溶液中 Ag 沉积过程中的阳极电流周期振荡以来, 现已发现了大量的电化学过程呈现振荡行为. 对阳极膜的研究、振荡行为的分析以及阳极膜和电流电势振荡的联系引起了广泛的研究^[1-4]. 早期对振荡解释大多是定性的, 简单地归结于膜的生成与溶解.

近年来, 对电化学中复杂的电流、电势振荡现象进行了大量的研究, 文献 [5-10] 对酸性溶液中 Cu , Fe 阳极溶解过程进行了较仔细的研究, 观察到多种持续振荡和非周期的混沌运动. 由于振荡的产生及其行为与反应机理有

* 国家自然科学基金 29976009 和教育部高等学校骨干教师计划资助项目 200601B2

收到初稿日期: 2000-08-07, 收到修改稿日期: 2000-11-30

作者简介: 李学良, 男, 1961 年生, 教授, 硕士

直接的联系, 涉及的反应历程十分复杂, 这些研究主要针对非线性行为的分析, 对振荡现象本身有不少的研究, 而对反应过程的机理多为定性讨论, 对金属阳极溶解机理振荡的数学模型仍缺乏研究.

建立金属阳极溶解过程的恰当的反应模型, 并对模型进行分析和模拟, 是深化对阳极溶解过程认识的重要方法. 基于阳极溶解中表面成膜方式的多种可能性, 本文提出了经过两种中间膜过程的金属阳极溶解反应模型, 结合数学分析和采用非线性技术进行分析, 对模型的动力学行为进行了计算机模拟, 研究了其中的振荡和混沌行为.

1 基于表面成膜的金属阳极溶解模型

金属阳极溶解过程常呈现出复杂的动力学行为, 在不同的极化电位下其反应的机理和行为有很大的差异. 在较大的电流密度或较正的电势极化下, 电极表面伴随着膜的生成, 膜的竞争性生长与溶解, 导致电流电势呈现多稳态、振荡及更复杂的运动模式. 对于能以多种价态离子存在的金属而言, 电极表面可能生成多种膜, 本文考虑表面生成两种膜的阳极溶解过程. 图 1 为溶解反应途径的示意图. 溶解过程中生成两种表面膜, 分别是 $MO_{(ad)}$ 和 $MOH_{(ad)}$, 电极表面还具有裸露的金属基体部分, 整个溶解过程由 9 步构成, 其中包含 4 个单电子传递步骤. 金属 M 失去第一个电子, 生成中间物 M^+ . 活性大的 M^+ , 不仅可以进一步失去电子生成二价离子, 且在特定的阳极极化下 (电极表面 OH^- 浓度很大) 易生成水合态低价的金属氧化物 $MOH_{(aq)}$, 中间物 M^+ 与低价吸附态的氧化物 $MOH_{(ad)}$ 达动态平衡, $MOH_{(ad)}$ 进一步阳极氧化成氧化物 $MO_{(ad)}$. 而 $MO_{(ad)}$ 与金属基体反应又生成 $MOH_{(ad)}$ 构成反应过程中的反馈. 阳极溶解的反应动力学模型由反应步骤 (I)~(VII) 所组成.

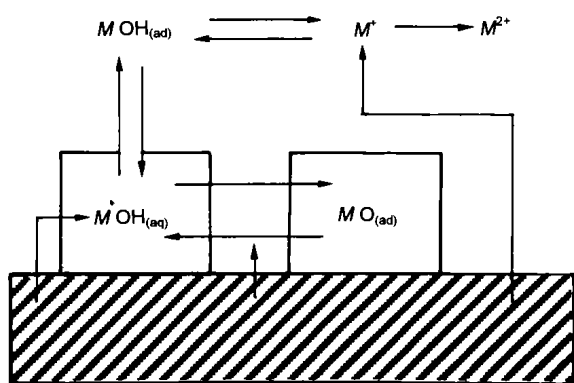
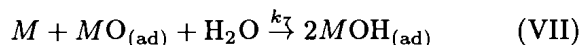
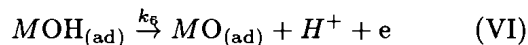
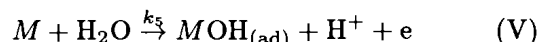
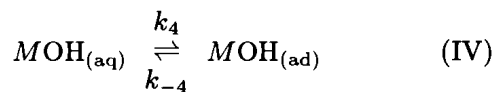
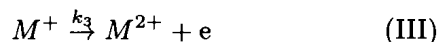
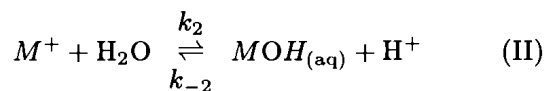


图 1 金属阳极溶解的反应途径

Fig.1 Reaction route of anodic dissolution of metal with MOH and MO films on substrate



生成 $MOH_{(ad)}$ 的方式除了可以由离子 M^+ 与 H_2O 反应外, 还可由金属基体直接阳极氧化. 这一溶解机理中包含两个逆反应的步骤, 分别是第 II 步和第 IV 步中的逆反应. 式中 k 为反应速率常数, 下标 aq 为水合态, ad 为吸附态, 速率常数 k_4 和 k_{-4} 与 $MOH_{(ad)}$ 的表面覆盖度有关^[5], 假设 θ_{OH} 和 θ_O 分别为 $MOH_{(ad)}$ 和 $MO_{(ad)}$ 的表面覆盖度, C 为 M^+ 在电极表面的浓度, τ 为时间变量. 步骤 (IV) 的速率常数与 $MOH_{(ad)}$ 覆盖度的函数关系分别表示为 $k_4 = k'_4 f(\theta_{OH})$ 和 $k_{-4} = k'_{-4} g(\theta_{OH})$.

由质量作用定律得到反应动力学方程的微分形式

$$dC/d\tau = k_1\theta_M - k_3C \quad (1)$$

$$d\theta_O/d\tau = k_6\theta_{OH} - k_7\theta_M\theta_O \quad (2)$$

$$d\theta_{OH}/d\tau = k'_4\theta_M C f(\theta_{OH}) + k_5\theta_M - k'_{-4}g(\theta_{OH})\theta_{OH} - k_6\theta_{OH} + 2k_7\theta_M\theta_O \quad (3)$$

由于 M^+ 与 $MOH_{(aq)}$ 的转化达动态平衡, 因而 $\theta_{MOH(aq)}$ 的浓度与 C 成正比, 式中 θ_M 为裸露的金属基体分数.

2 阳极溶解过程中的电化学振荡行为

2.1 简化反应模型

对反应动力学方程中的变量进行无因次化处理, 得到包含两种表面膜的金属阳极溶解速率如下

$$dx/dt = p(1 - \theta_{OH} - \theta_O) - qx \quad (4)$$

$$d\theta_O/dt = r\theta_{OH} - s\theta_O(1 - \theta_{OH} - \theta_O) \quad (5)$$

$$d\theta_{OH}/dt = [axf(\theta_{OH}) + b](1 - \theta_{OH} - \theta_O) - [g(\theta_{OH}) + r]\theta_{OH} + 2s\theta_O(1 - \theta_{OH} - \theta_O) \quad (6)$$

其中 x 为与 M^+ 离子浓度成正比的变量, t 为无因次时间, 分别由下式表示.

$$x = k'_4 C / (ak_{-4}) \quad t = k_{-4}\tau \quad (7)$$

b, p, q, r, s 是阳极溶解过程的反应参数, 它们与原参数间存在下述关系式

$$\begin{aligned} p &= k_1 k'_4 / [a(k'_4)^2] & q &= k_3 / k'_4 \\ r &= k_6 / k'_4 & s &= k_7 / k'_4 & b &= k_5 / k'_4 \end{aligned} \quad (8)$$

这里的参数 b, r, s 与上述对应的反应基元步骤的速率常数成正比.

这一阳极溶解的数学模型是一个具有三变量多参数的微分方程. 不同形式的 $f(\theta_{\text{OH}})$ 和 $g(\theta_{\text{OH}})$, 其反应模型呈现的反应动力学行为为差异很大, 会产生性状各异的动力学行为. 这里采用^[5]

$$f(\theta_{\text{OH}}) = 1 \quad g(\theta_{\text{OH}}) = \exp(-\beta\theta_{\text{OH}}) \quad (9)$$

结合这一特定函数形式, 反应动力学方程如下

$$dx/dt = p(1 - \theta_{\text{OH}} - \theta_{\text{O}}) - qx$$

$$d\theta_{\text{O}}/dt = r\theta_{\text{OH}} - s\theta_{\text{O}}(1 - \theta_{\text{OH}} - \theta_{\text{O}})$$

$$d\theta_{\text{OH}}/dt = (ax + b)(1 - \theta_{\text{OH}} - \theta_{\text{O}}) -$$

$$[\exp(-\beta\theta_{\text{OH}}) + r]\theta_{\text{OH}} + 2s\theta_{\text{O}}(1 - \theta_{\text{OH}} - \theta_{\text{O}})$$

上述方程是无因次的反应方程, 其中各参数为正值, 3 个变量数值也大于零. 该模型具有非线性特征, 存在不同变量间的耦合与反馈, 难以采用解析方法进行处理. 为此对阳极溶解反应模型, 采用数值方法求出反应达动态平衡时状态变量的不动点, 用线性稳定性分析方法研究不动点的稳定性, 对反应过程中状态变量的全局运动状态和行为进行了计算机数值模拟, 分析了反应参数对动力学行为的影响.

2.2 模型的线性稳定性分析

上述微分方程组中不仅有平方项, 还有呈现高度非线性的指数项, 其表现出的动力学行为会随参数的改变而有很大的不同. 采用严格的解析方法不仅难以求解, 而且复杂形式的解析解也很难表征反应模型的主要特征. 这里对反应模型的动态平衡点采用数值方法求解, 令

$$\frac{d(x, \theta_{\text{OH}}, \theta_{\text{O}})^T}{dt} = 0 \quad (10)$$

采用数值方法求出其解, 得到微分方程的不动点, 记为 $(x(i), \theta_{\text{OH}}(i), \theta_{\text{O}}(i)) (i = 1, 2, \dots)$, 另记 $\Delta x = x - x(i), \Delta\theta_{\text{OH}} = \theta_{\text{OH}} - \theta_{\text{OH}}(i), \Delta\theta_{\text{O}} = \theta_{\text{O}} - \theta_{\text{O}}(i)$, 对动力学微分方程线性化处理, 可得

$$\frac{d(\Delta x, \Delta\theta_{\text{OH}}, \Delta\theta_{\text{O}})^T}{dt} = A \begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta\theta_{\text{OH}} \\ \Delta\theta_{\text{O}} \end{pmatrix} \quad (11)$$

式中, 线性化的系数矩阵 A 为

$$A = \begin{pmatrix} -q & -p & -p \\ 0 & r + s\theta_{\text{O}}(i) & -s + s\theta_{\text{OH}}(i) - 2s\theta_{\text{O}}(i) \\ H & K & L \end{pmatrix}$$

其中

$$H = a(1 - \theta_{\text{O}}(i) - \theta_{\text{OH}}(i))$$

$$K = -ax(i) - b + \beta \exp(-\beta\theta_{\text{OH}}(i))(\theta_{\text{OH}}(i) - 1) - r + 2s\theta_{\text{O}}(i)$$

$$L = -ax(i) - b + 2s(1 - \theta_{\text{O}}(i) - \theta_{\text{OH}}(i)) - 2s\theta_{\text{O}}(i)$$

这一溶解模型有 7 个参数, 在对不同反应参数大量的数值模拟的基础上, 选定 (p, q, s, β, a, b) 为 $(0.004, 0.004, 0.0032, 5.00, 0.05, 0.06876)$. 这里着重讨论反应参数 r 对动力学行为的影响. 不同的 r 下动力学系统的行为依赖于系统中参数的取值, 数值分析表明, r 从接近于 0 的很小数值至 0.044469 整个取值范围, 系统有两个平衡点, 其中一个 $(x, \theta_{\text{OH}}, \theta_{\text{O}})$ 为 $(0, 0, 1)$ 的平衡点, 它与 r 的取值无关.

对于状态变量 $(x, \theta_{\text{OH}}, \theta_{\text{O}})$ 为 $(0, 0, 1)$ 的平衡点, 其线性化系数矩阵 A 的三个特征值均为实数, $r = 1.0 \times 10^{-5}$ 时, 特征值为 $(-4 \times 10^{-3}, 2.976 \times 10^{-3}, -1.075)$, 有一个是正值. 随着 r 的加大, 其特征值稍有变化, r 从 0.01 变至 0.04 时, 特征值分别为 $(-4 \times 10^{-3}, 2.288 \times 10^{-3}, -1.084)$ 和 $(-4 \times 10^{-3}, 2.891 \times 10^{-4}, -1.112)$. 由稳定性理论可知 $(x, \theta_{\text{OH}}, \theta_{\text{O}})$ 为 $(0, 0, 1)$ 的平衡状态是不稳定的, 只要有微小的扰动系统就偏离平衡点, 并且不再返回至该平衡状态.

另一平衡点与 r 的取值大小有关, $r \leq 2.1948 \times 10^{-5}$ 时, 系数矩阵的特征值均为负值, 这一平衡点是稳定的, r 的加大导致特征值出现了复数根, 三个特征值的实部均具有负数的实部, 该平衡点是稳定的. 随着 r 的进一步加大, 共轭虚根的实部逐步加大, 图 2 中给出了特征值实部 λ 随 r 的变化曲线.

在 $r < 7.30834 \times 10^{-5}$ (记为 r_0) 时, 其虚根的实部 λ 为负数, 是一稳定的焦点, 状态仍是稳定的, 系统处于稳定状态, x, θ_{O} 和 θ_{OH} 不随时间变化. 图 3 中给出了 MO 的在电极表面上的覆盖度与参数 r 的变化曲线.

当 θ_{O} 在表面达到一定的积累后, $r = r_0$ 时, 其复数根的实部 λ 为 0, r_0 为运动状态的分叉点, 当参数 $r = r_0$ 时, 发生动力学分叉. 不仅 $(0, 0, 1)$ 平衡点不稳定, 而且另一平衡点是 $(0.299546, 0.650832, 0.049622)$, 其特征值为 $1.13 \times 10^{-8} + (8.257 \times 10^{-3})i$,

$1.13 \times 10^{-8} - (8.257 \times 10^{-3})i$ 和 -1.887×10^{-3} , 特征值的实部大于 0, 平衡状态从原来的吸引点变成排斥点, 在平衡点邻近的轨迹将发散. 一个小的激励将导致不动点系统状态偏离平衡点, 平衡状态不再稳定.

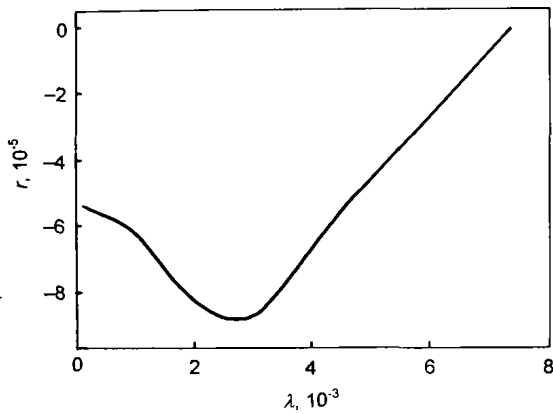


图 2 矩阵 A 特征值实部 λ 与参数 r 的关系

Fig.2 Real (λ) of eigenvalue vs reaction parameter r

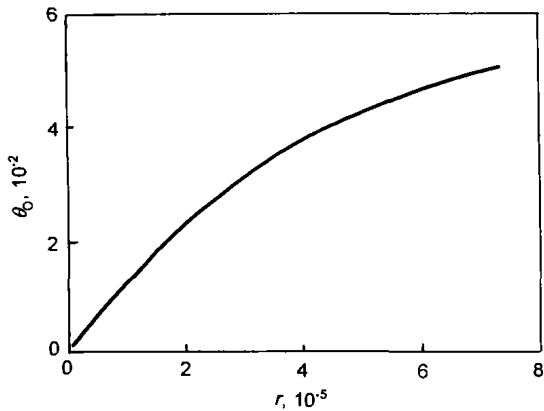


图 3 覆盖度 θ_0 与参数 r 的关系

Fig.3 Relation of MO surface coverage (θ_0) with reaction parameter r

2.3 浓度振荡的同宿分叉行为与混沌行为

对特定的平衡点稳定性的分析, 线性化方法很有效, 但对反应模型的全局行为的分析却难以凑效. 因而需要采用数值模拟. 状态变量随时间的变化是动力学行为的直观表达, 这里在给出了状态变量与时间的关系的同时, 也给出了状态变化中不同状态变量之间的关系. 图 4 呈现的是金属离子表面浓度振荡典型时间序列, 其反应参数 r 为 7.315×10^{-5} . 此条件下平衡点 $(0,0,1)$ 不稳定, 另一平衡点为 $(0.29966, 0.65070, 0.04963)$, 它是鞍形焦点, 三个特征值分别为 $1.344 \times 10^{-5} + (8.254 \times 10^{-3})i$, $1.344 \times 10^{-5} - (8.254 \times 10^{-3})i$ 和 -1.889×10^{-3} , 由于该平衡点的一特征值具有的负根, 而且除了上述的两个平衡点外再没有其它不动点, 因而系统发生围绕平衡点 $(0.29966, 0.65070, 0.04963)$ 振荡. 图 5 给出了二价氧化物的表面覆盖度与表面一价金属离子浓度的变化关系. 图中曲线可

以看出, 在围绕平衡点处有许多小的振荡, 每一周期内具有 111 个小峰值的振荡. 在连续的小峰之后是大幅度的振荡, 经过一个大幅振荡系统的状态迅速返回至平衡点的邻近. 正实部的复数特征值使轨迹以振荡方式离开动态平衡点, 负实部的特征根使状态变量 x 的轨迹随着时间的增加, 以非振荡方式趋向平衡点. r 取邻近值时, 状态变化与图 4 和 5 类似. 若记特征值的实部和虚部的值分别为 λ 与 ρ , 在 r 稍大于分叉值 r_0 时, (λ/ρ) 的绝对值很小, 导致出现大量的振荡.

在其它参数不变的条件下, r 的加大导致步骤 (VI) 的速率加快, 生成较多的 MO, 基元步骤 (VII) 形成的反馈与非线性作用加强, 产生了电极表面反应物浓度和表面覆盖度的振荡. 这里从稳态至振荡的稳定性的这种变化属于同宿分叉.

图 6 给出了参数 $r = 7.34 \times 10^{-5}$ 时的振荡, 状态

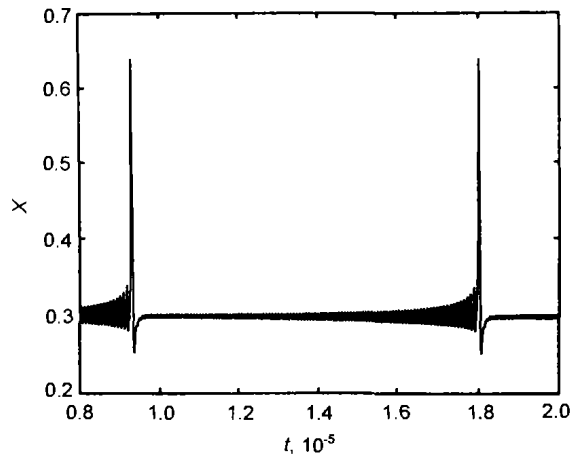


图 4 无因次浓度 x 的时间序列

Fig.4 Time series of the dimensionless concentration of M^+ ion ($r = 7.315 \times 10^{-5}$)

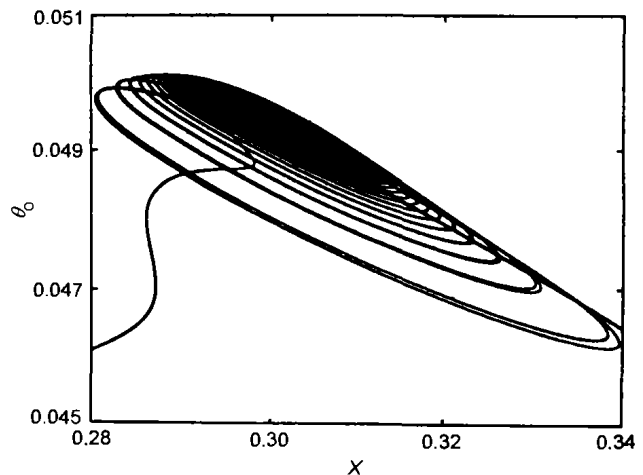


图 5 覆盖度 θ_0 与无因次浓度 x 的关系

Fig.5 Relation of MO coverage (θ_0) with the dimensionless concentration of M^+ ion ($r = 7.315 \times 10^{-5}$)

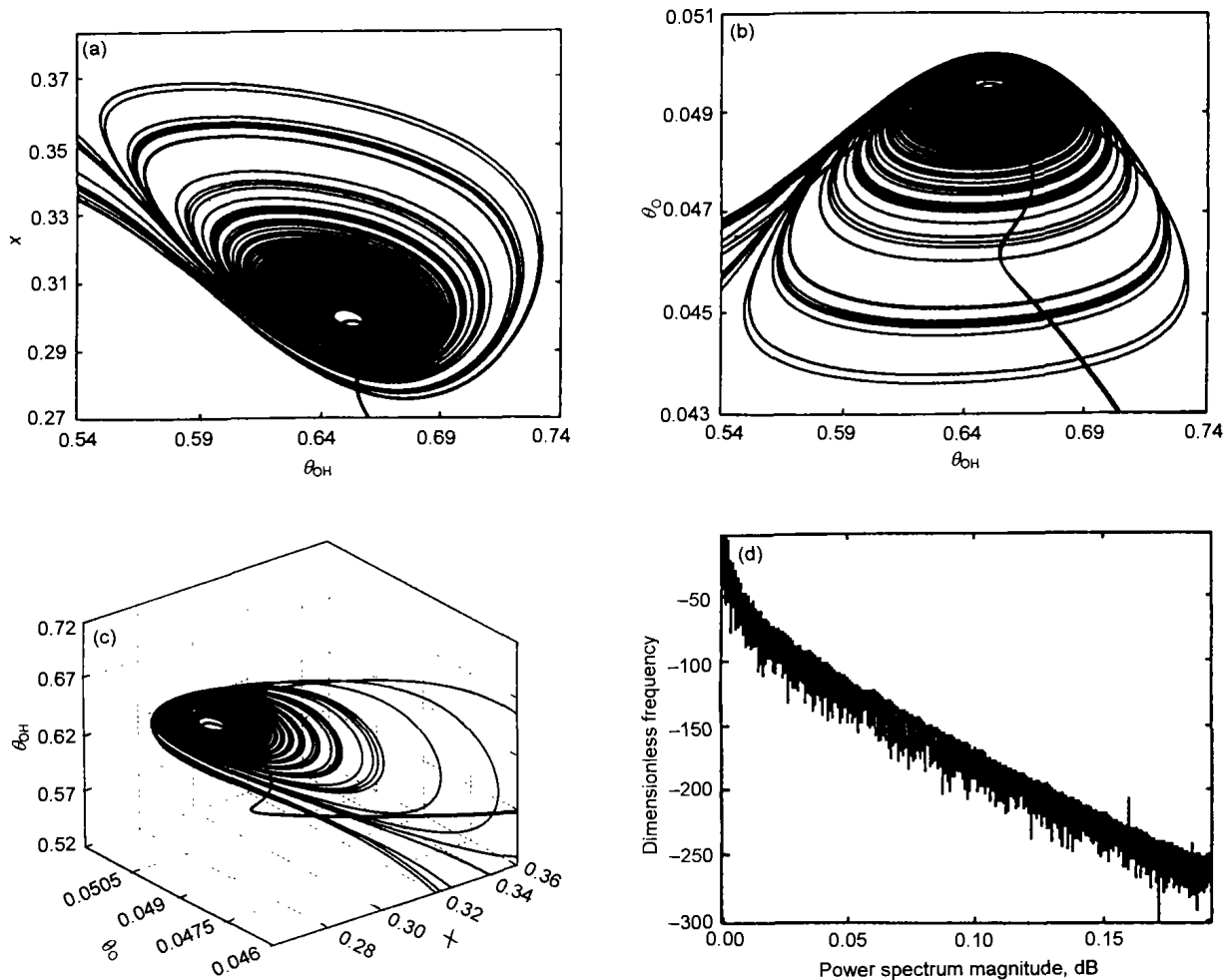


图 6 金属阳极溶解中的吸引子和功率谱

Fig.6 Attractor and power spectrum of the anodic dissolution with MO and MOH films on metal substrate ($r=7.34 \times 10^{-5}$)
 (a) relation of x with θ_{OH} (b) relation of θ_O with θ_{OH} (c) relation of θ_{OH} , θ_O and x (d) power spectrum density

变化的时间序列不再是周期性振荡，状态变化呈现混沌行为。由时间序列的结果发现，不同准周期中状态变化的最大值是不同的，图 6a, b 给出的是在平衡点邻近的状态变化曲线。图 6c, d 分别给出的是状态变量在变化中的三维图形和功率谱。

从图 6 中可以看出，从平衡点出发再回到平衡点邻近的周期中，不同返回次数的振荡轨迹是不同的，呈现出非周期的混沌振荡行为。图 6d 中呈现的是宽带的功率谱，没有明显的周期峰，表明状态变化具有混沌特征。反应参数 r 在 7.34×10^{-5} 的邻近，表面浓度和表面覆盖度的变化仍保持浓度的混沌振荡。随着 r 的进一步加大，单个周期振荡峰的数目变少，并出现多种混合模式的振荡和非周期混沌。Cu 在酸性溶液中电化学振荡的序列研究结果，已表现出上述模型得到的同宿分叉振荡、混合模式振荡及其混沌的基本特征^[7,9,10]，表明上述模型能揭示部分成膜阳极溶解的机理和较好地解释部分成膜的阳极溶解过程的电化学振荡和混沌行为。此外 p, q, s, β, a, b 等反应参

数的改变，导致变量 x, θ_{OH} 和 θ_O 呈现稳态外，还出现复杂多样的非稳态变化和混沌行为。有关的结果这里不予给出。

3 结论

(1) 表面生成 MOH 和 MO 膜的反应动力学模型存在两个平衡点。平衡点 I 状态为 $(0, 0, 1)$ ，与反应参数 r 无关。平衡点 II 的状态 $(x(2), \theta_{OH}(2), \theta_O(2))$ 与反应参数 r 有关。平衡点 I 是不稳定的，平衡点 II 的稳定性与 r 有关。

(2) 在给定的参数范围内， $r=7.30834 \times 10^{-5}$ 为一临界值，当 r 小于临界值时，平衡点 II 是稳定的。当 r 大于临界值时，发生动力学分叉，此时系统的两个平衡点均为排斥点，平衡状态是不稳定的。

(3) 参数 r 稍大于临界值时，金属阳极溶解时状态变量随着时间的变化呈周期振荡，由小幅振荡和大幅振荡组合而成，随着 r 的加大，小幅振荡的个数逐步增加。

(4) 参数 r 为 7.34×10^{-5} 及其临近值时，状态变化的

时间序列呈现出非周期的混沌振荡行为. 反应体系中存在的非线性和反应耦合作用, 在远离平衡条件下得到强化, 这是复杂振荡行为产生的主要原因.

参考文献

- [1] Hudson J L, Tsotsis T T. *Chem Eng Sci*, 1994; 49: 1493
- [2] Kiper M T M, Gaspard P. *J Phys Chem*, 1991; 95: 4945
- [3] Kiss I Z, Gaspar N L, Parmananda P. *J Phys Chem*, 1997; 101: 8668
- [4] He J B, Li X L, Lin J X. *Acta Chimica Sin*, 1997; 55: 1103
(何建波, 李学良, 林建新. 化学学报, 1997; 55: 1103)
- [5] McCoy J K, Parmananda P, Rollins R W. *J Mater Res*, 1993; 8(8): 1858
- [6] Lei J L, Luo J L. *Chem Chin Univ*, 2000; 21: 453
(雷惊雷, 罗久里. 高等学校化学学报, 2000; 21: 453)
- [7] Li X L, He J B, Lu D R, Wang H L. *CHEM Online*, 2000; 3: 000277
(李学良, 何建波, 鲁道荣, 王华林. 化学通报 (网络版)2000; 3: 000277)
- [8] Glarum S H, Marshall J H. *J Electrochem Soc*, 1985; 132: 2872
- [9] Albahadily F N, Ringland J, Schell M. *J Chem Phys*, 1989; 90: 813
- [10] Schell M, Albahadily F N. *J Chem Phys*, 1989; 90: 822