

ΜΕΛΕΤΗ ΑΠΛΩΝ ΚΑΙ ΣΥΖΕΥΓΤΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΤΑΛΑΝΤΩΤΩΝ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΛΥΣΗΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΕ ΟΞΙΝΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΛΟΓΟΝΩΝ

Δ. Κουτσαύτης, Α. Καραντώνης, Ν. Κουλουμπή

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης της παρουσίας αλογόνων στην εμφάνιση και στα χαρακτηριστικά των παρατηρούμενων ταλαντώσεων του ρεύματος τόσο σε απλά συστήματα ηλεκτροδίου σιδήρου σε διαλύματα θεικού οξέος όσο και σε συζευγμένα ηλεκτρόδια σιδήρου. Ειδικότερα μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης ιόντων χλωρίου και βρωμίου στην απόκριση και των δύο συστημάτων καθώς και η επίδραση της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων του συζευγμένου συστήματος.

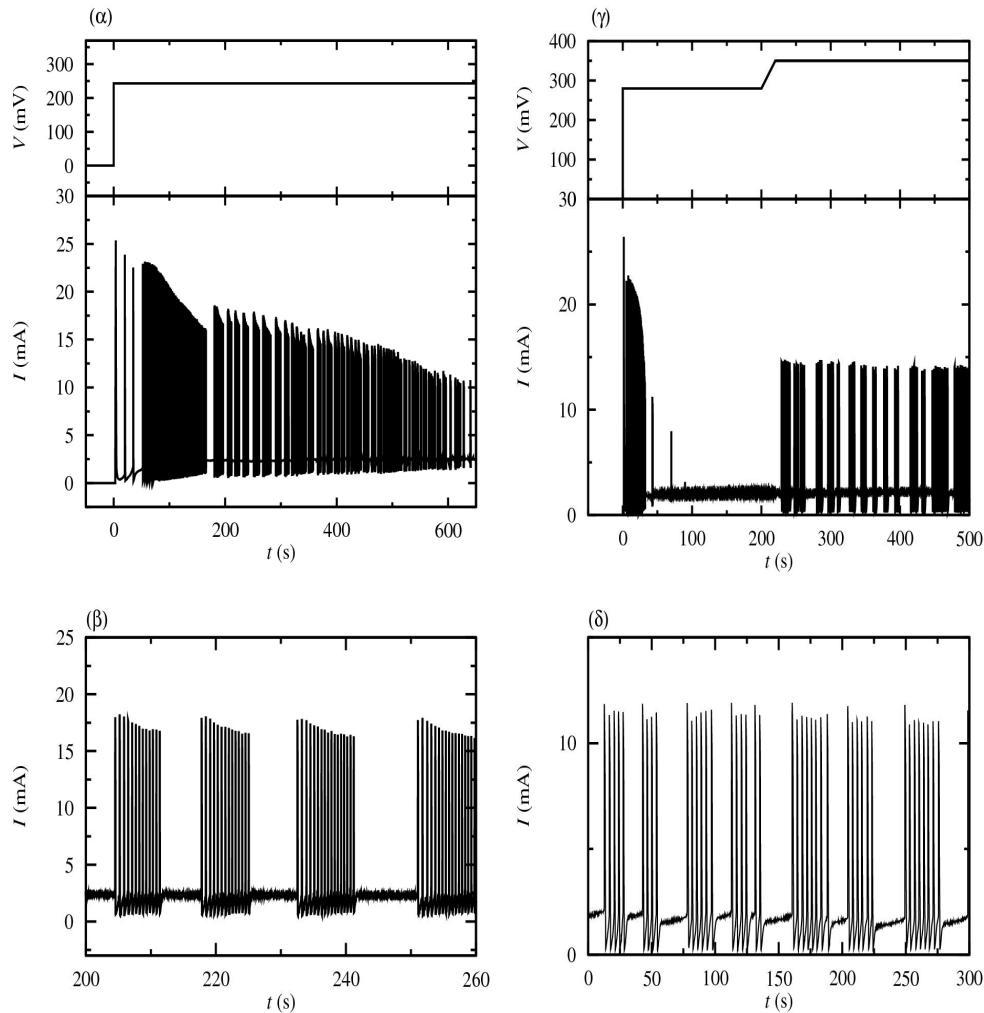
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είναι γνωστό ότι η ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου σε θεικό οξύ υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες συνοδεύεται από ταλαντώσεις του ολικού ρεύματος που ρέει εντός του ηλεκτρολυτικού κελιού. Οι ταλαντώσεις αυτές, οι οποίες είναι περιοδικές και τύπου αποδιέγερσης, παρατηρούνται κοντά στην περιοχή όπου το ηλεκτρόδιο σιδήρου μεταβαίνει από την ενεργή ηλεκτροδιάλυση στην παθητική κατάσταση [1].

Εάν στο όξινο ηλεκτρολυτικό διάλυμα προστεθεί μια μικρή ποσότητα αλογόνων, της τάξης των 10 mM, η απόκριση του συστήματος υπό τις ίδιες συνθήκες δυναμικού μεταβάλλεται δραστικά. Στην περίπτωση αυτή το ποσοστό της παθητικοποιημένης επιφάνειας μειώνεται σημαντικά λόγω σημειακής διάβρωσης. Η απόκριση του συστήματος στο χρόνο αποτελείται από ταλαντώσεις του ρεύματος που διακόπτονται περιοδικά από διαστήματα όπου το ρεύμα βρίσκεται σε στατική κατάσταση, δηλαδή οι ταλαντώσεις είναι εκρηκτικές (bursting) [2-3]. Οι δυναμικές αυτές καταστάσεις συναντώνται αρκετά συχνά κατά την απόκριση διαφόρων ειδών νευρικών κυττάρων, υπό ανάλογες συνθήκες, και κατά συνέπεια η μελέτη τους μπορεί να οδηγήσει σε μοντέλα που αναπαράγουν τη συμπεριφορά των νευρώνων [4].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή των τεχνικών της κυκλικής βολταμετρίας για τον προσδιορισμό των περιοχών ταλάντωσης του ρεύματος καθώς και της χρονοαμπερομετρίας. Με τη μέθοδο της χρονοαμπερομετρίας καταγράφονται ως προς το χρόνο οι εκρηκτικές ταλαντώσεις του ρεύματος που λαμβάνουν χώρα κατά την επιβολή στο σύστημα ενός βήματος δυναμικού $V(t) = V_{osc}$, καθώς και κατά τη σταδιακή μεταβολή του εφαρμοζόμενου δυναμικού σε τιμές $V > V_{osc}$, όπου V είναι το εφαρμοζόμενο και V_{osc} μία τιμή δυναμικού εντός της περιοχής όπου παρατηρούνται ταλαντώσεις του ρεύματος.



Σχήμα 1. α) Απόκριση συστήματος κατά την επιβολή βήματος δυναμικού. $V = 275$ mV, $C_{Cl^-} = 15$ mM, β) Χρονοσειρά μεταβατικών ταλαντώσεων, γ) Απόκριση συστήματος κατά την επιβολή προγράμματος δυναμικού. $V_1 = 280$ mV, $V_2 = 350$ mV δ) Χρονοσειρά μόνιμων ταλαντώσεων.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

A. ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΕΣ ΕΚΡΗΚΤΙΚΕΣ ΤΑΛΑΝΤΩΣΕΙΣ (TRANSIENT BURSTING)

Στην περίπτωση αυτή στο σύστημα επιβάλλεται μια τιμή δυναμικού εντός της περιοχής των ταλαντώσεων η οποία προσδιορίστηκε με χρήση κυκλικής βολταμετρίας. Μια τυπική απόκριση του συστήματος που περιέχει 15 mM Cl^- υπό την επίβολή ενός βήματος δυναμικού στα 275 mV παρουσιάζεται στο Σχήμα 1α. Η χρονοσειρά, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 1β, αποτελείται από θυσάνους εκρηκτικών ταλαντώσεων του ρεύματος οι

οποίοι διακόπτονται από διαστήματα που το ρεύμα βρίσκεται σε στατική κατάσταση. Κατά την εξέλιξη του φαινομένου η μορφή των θύσανων μεταβάλλεται ενώ και η έντασή τους ελαττώνεται σταδιακά με αποτέλεσμα το ρεύμα να φτάνει σε στατική κατάσταση. Η χρονική διάρκεια αυτών των μεταβατικών εκρηκτικών ταλαντώσεων ποικίλει από 600 έως 1500 s, ανάλογα με την τιμή του επιβαλλόμενου δυναμικού. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζεται και παρουσία βρωμιόντων.

B. ΕΚΡΗΚΤΙΚΕΣ ΤΑΛΑΝΤΩΣΕΙΣ ΜΟΝΙΜΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ (PERSISTENT BURSTING)

Στην περίπτωση αυτή εφαρμόζεται στο σύστημα ένα βήμα δυναμικού στα 280 mV, όπου παρατηρούνται μεταβατικές εκρηκτικές ταλαντώσεις του ρεύματος, και το σύστημα αφήνεται να φτάσει σε στατική κατάσταση. Στη συνέχεια αυξάνεται σταδιακά το εφαρμοζόμενο δυναμικό ανά 10 mV και καταγράφεται το ρεύμα που ρέει μέσα από το σύστημα. Κατά τη σταδιακή αυτή αύξηση το ρεύμα αρχίζει πάλι να ταλαντώνεται ενώ εκρηκτικές ταλαντώσεις μόνιμης κατάστασης κάνουν την εμφάνισή τους σε υψηλότερες τιμές δυναμικού. Οι ταλαντώσεις αυτές χαρακτηρίζονται από υψηλή περιοδικότητα, αμετάβλητη ένταση και σχετικά μεγάλη διάρκεια (πάνω από 1800 s). Στα Σχήμα 1γ και 1δ παρουσιάζεται το πρόγραμμα δυναμικού που εφαρμόζεται στο σύστημα, η απόκριση του συστήματος στο πρόγραμμα αυτό καθώς και μια χαρακτηριστική χρονοσειρά αυτής της μορφής εκρηκτικών ταλαντώσεων

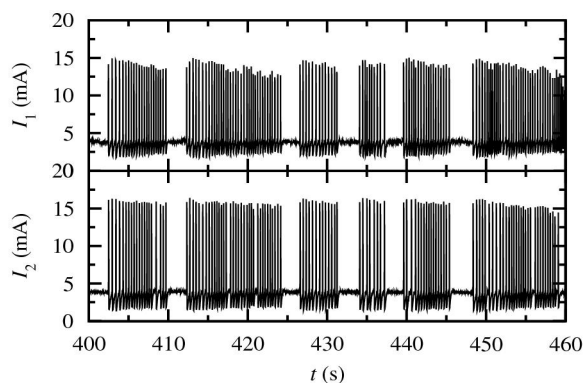
Γ. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Έχει παρατηρηθεί ότι συζευμένοι ταλαντωτές εκρηκτικής μορφής έχουν την ιδιότητα να συγχρονίζονται με μία ποικιλία τύπων συγχρονισμού. Ως αποτέλεσμα, δίκτυα συζευμένων εκρηκτικών ταλαντωτών αποκρίνονται σε εξωτερικές διαταραχές μεταβάλλοντας τον τύπο συγχρονισμού τους. Προκειμένου να μελετηθεί η δυνατότητα σύζευξης σε σύστημα δύο ηλεκτροδίων σιδήρου, εμβλαπτισμένων στο ίδιο ηλεκρολυτικό λουτρό, εφαρμόζεται μια τιμή δυναμικού $V(t) = V_{osc}$ και καταγράφεται το ρεύμα που ρέει από το κάθε ηλεκτρόδιο ξεχωριστά ως προς το χρόνο. Μια τυπική απόκριση του συστήματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 2 για την περίπτωση μεταβατικών εκρηκτικών ταλαντώσεων. Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό, οι ταλαντωτές είναι συγχρονισμένοι εντός φάσης, δηλαδή τόσο οι θύσανοι όσο και οι ταλαντώσεις λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα.

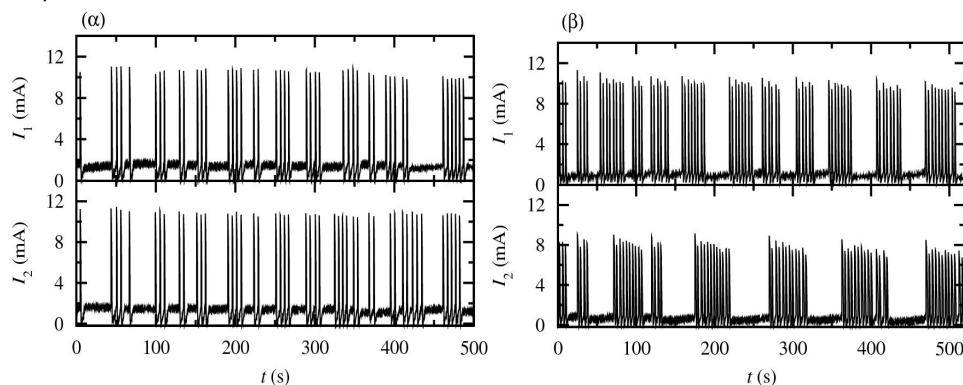
Σημαντικό ρόλο στον τύπο του συγχρονισμού, εκτός από την απόσταση των δύο ηλεκτροδίων σιδήρου, διαδραματίζει και η απόστασή τους από το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Στο Σχήμα 3α παρουσιάζεται μια τυπική απόκριση συγχρονισμού εντός φάσης ενώ στο Σχήμα 3β απεικονίζεται μια χαρακτηριστική απόκριση των δύο ταλαντωτών σε συγχρονισμό εκτός φάσης. Στην πρώτη περίπτωση, το ηλεκτρόδιο αναφοράς βρίσκεται πολύ μακριά από το ζεύγος των ηλεκτροδίων και τόσο οι θύσανοι όσο και οι ταλαντώσεις εμφανίζονται ταυτόχρονα. Αντίθετα, όταν το ηλεκτρόδιο αναφοράς βρίσκεται σε απόσταση 1 mm από το ζεύγος των ηλεκτροδίων, οι ταλαντωτές τείνουν να συγχρονίζονται εκτός φάσης, δηλαδή οι θύσανοι σχηματίζονται σε διαφορετικές χρονικές στιγμές.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κατά την ηλεκτροδιάλυση του σιδήρου σε όξινα διαλύματα, παρουσία αλογόνων, το ολικό ρεύμα ταλαντώνεται αυτόνομα. Οι ταλαντώσεις είναι εκρηκτικές (bursting) και τα χαρακτηριστικά τους εξαρτώνται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου σιδήρου.



Σχήμα 2. Σύζευξη μεταβατικών εκρηκτικών ταλαντωτών. $V = 340$ mV, $C_{Cl} = 15$ mM. Απόσταση ηλεκτροδίων 3 mm.



Σχήμα 3. Σύζευξη εκρηκτικών ταλαντωτών μόνιμης κατάστασης α) Απόκριση συστήματος σε κατάσταση συγχρονισμού εντός φάσης $V = 400$ mV, β) Απόκριση συστήματος σε κατάσταση συγχρονισμού εκτός φάσης $V = 380$ mV

Στην περίπτωση που η επιβολή του δυναμικού γίνεται σε ενεργή (μη παθητικοποιημένη) επιφάνεια, οι ταλαντώσεις είναι μεταβατικές ενώ αν η επιβολή του δυναμικού γίνει σε παθητικοποιημένη επιφάνεια που έχει προκύψει από εντοπισμένη διάβρωση οι ταλαντώσεις είναι μεγάλης διάρκειας και σταθερότητας.

Συζευγμένοι εκρηκτικοί ταλαντωτές έχουν τη δυνατότητα να συγχρονίζονται εντός ή εκτός φάσης. Ο τύπος συγχρονισμού εξαρτάται τόσο από την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων και την τιμή του δυναμικού όσο, κυρίως, από την απόσταση του ηλεκτροδίου αναφοράς. Η ικανότητα συγχρονισμού συζευγμένων εκρηκτικών ταλαντωτών μπορεί να οδηγήσει στην κατασκευή δικτύων με συγκεκριμένους τρόπους απόκρισης σε εξωτερικές διαταραχές.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] D. Sazou, A. Karantonis, M. Pagitsas, *Int. J. Bifurc. Chaos* **3**: 981 (1993)
- [2] M. Pagitsas, A. Diamantopoulou, D. Sazou, *Electrochim. Acta* **47**:4163 (2002).

- [3] D. Sazou, A. Diamantopoulou, M. Pagitsas, *J. Electroanal. Chem.* **489**:1 (2000).
- [4] D. E. Postnov, O. V. Sosnovtseva, S. Y. Malova, E. Mesokilde, *Phys. Rev. E* **67**:016215 (2003)