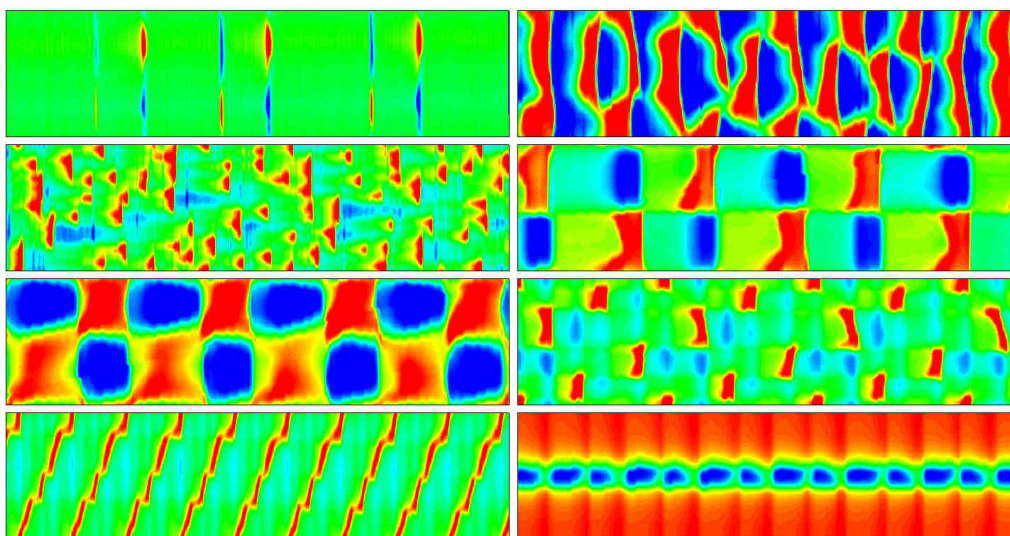


# **SPATIOTEMPORAL PATTERN FORMATION DURING ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF HYDROGEN ON PLATINUM**



**von**

**M. Sc. Hamilton Varela**

**aus Natal, Brasilien**

**im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie  
der Freien Universität Berlin  
eingereichte Dissertation**

**August 2003**

- 1. Gutachterin: Prof. Dr. K. Krischer**
- 2. Gutachter: Prof. Dr. H. Baumgärtel**

**Tag der Disputation: 12.11.2003**

## KURZFASSUNG

Diese experimentelle Arbeit behandelt Selbstorganisationsphänomene in elektrochemischen Systemen. Dabei stehen zwei Fragestellungen im Vordergrund. Auf der einen Seite wird der Einfluss einer periodischen Variation des angelegten Potentials auf ein bistabiles elektrochemisches System untersucht. Auf der anderen Seite wird die Musterbildung in Systemen mit einer oszillatorischen Reaktionskinetik und reiner Migrationskopplung, d.h. der ausschließlichen räumlichen Kopplung über das elektrische Feld des Elektrolyten, sowie mit Migrationskopplung und einer zusätzlichen globalen Kopplung, die durch die elektrische Kontrolle in das System eingeführt wird, studiert. Die erstgenannte Fragestellung wurde mit dem  $\text{Pt}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{H}_2$ -System durchgeführt. Die Instabilitäten, die in diesem System auftreten, sind auf einen negativ differentiellen Widerstand (NDR) in der N-förmigen Strom-Spannungskennlinie zurückzuführen. Dieses System weist Bistabilität bei niedriger Elektrolytleitfähigkeit auf. Zur Untersuchung der zweiten Fragestellung wurde ein prototypischer elektrochemischer Oszillator, nämlich das  $\text{Pt}|\text{H}_2\text{SO}_4, \text{Cl}^-, \text{Cu}^{2+}|\text{H}_2$ -System eingesetzt. Die Zugabe von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Cu}^{2+}$  zum schwefelsauren Elektrolyten verschiebt den NDR des ersten Systems zu weniger positiven Werten und verdeckt ihn teilweise, was zum Auftreten von Oszillationen in weiten Parameterbereichen führt.

Im bistabilen  $\text{Pt}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{H}_2$ -System sind komplexe, d.h. höher periodische oder aperiodische Zykelvoltammogramme beobachtet worden. Dieses Verhalten konnte auf das Wechselspiel des NDR und der mit der Reduktion von Oxid einhergehenden Aufräuhung der Oberfläche sowie deren anschließende Relaxation auf eine 'glatte' Oberfläche zurückgeführt werden. Mittels eines Modells wurden diese Schlüsselannahmen bestätigt.

Der größte Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit Untersuchungen zur raumzeitlichen Musterbildung im oszillatorischen  $\text{Pt}|\text{H}_2\text{SO}_4, \text{Cl}^-, \text{Cu}^{2+}|\text{H}_2$ -System. Unter Bedingungen, bei denen die räumliche Kopplung ausschließlich über Migrationskopplung erfolgt, wurde ein Übergang von periodischen raumzeitlichen Strukturen zu turbulentem Verhalten beobachtet. Dies scheint das erste experimentelle Beispiel eines Übergangs zu chemischer Turbulenz in oszillatorischen Systemen zu sein. Das beobachtete turbulente Regime ist durch die scheinbar zufällige Anregung einer Reihe von räumlichen Moden charakterisiert. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass bei geringerer Reichweite der

Migrationskopplung der Übergang zur Turbulenz durch eine andere Route realisiert wird und die Anzahl der aktiven Freiheitsgrade bei voll ausgebildeter Turbulenz größer ist.

Was den Einfluss einer desynchronisierenden globalen Kopplung auf die raumzeitliche Musterbildung betrifft, wurde in einem ersten Schritt experimentell gezeigt, dass eine derartige globale Kopplung in elektrochemischen Systemen immer existiert, wenn ein Teil des Zellwiderstands kompensiert wird, unabhängig von der Methode, die zur Kompensation verwendet wird. Dann wurde der Einfluss der Stärke der Kopplung auf die Dynamik des Systems untersucht. Die Ergebnisse können je nach Höhe der Kupferionenkonzentration in zwei Klassen eingeteilt werden. Bei niedriger Kupferkonzentration war die Existenz einer schwachen globalen Kopplung bereits ausreichend, um die Turbulenz, die in Abwesenheit der globalen Kopplung beobachtet wurde, zu unterdrücken. Stattdessen bildeten sich bei positiven Werten der angelegten Spannung zwei-Phasen-Cluster aus. Mit zunehmender Stärke der globalen Kopplung wurde eine Vielfalt von Mustern gefunden, darunter befanden sich unterschiedliche Typen von zwei-Phasen-Clustern, fünf-Phasen-Cluster, irreguläre Cluster und laufende Pulse. Bei höherer Kupferionenkonzentration wurde die Dynamik von modulierten Oszillationen, Zielscheibenmustern (sowie deren asymmetrische Version) und laufenden Pulsen dominiert. Raumzeitliche Strukturen, die zwischen selbstorganisierten oxidbedeckten Domänen 'eingefangen' waren, wurden bei starker globaler Kopplung beobachtet. Ihre Bildung konnte auf das Wechselspiel von zwei unterschiedlichen NDRs in der Strom-Spannungskurve zurückgeführt werden.

## ABSTRACT

This experimental thesis deals with self-organization phenomena in electrochemical systems. Two aspects are considered. On the one hand, the impact of a periodic variation of the applied voltage on a bistable electrochemical system is investigated. On the other hand, the interaction of an oscillatory reaction kinetics with a spatial coupling via the electric field of the electrolyte (migration coupling) and with a global coupling through the electric control is studied. The first type of studies was carried out with the  $\text{Pt|H}_2\text{SO}_4\text{|H}_2$  system. The instabilities occurring in this system are linked to the presence of a negative differential resistance (NDR) in an N-shaped current/potential curve, and this system exhibits bistability at low electrolyte conductivity. In the second type of studies a prototype electrochemical oscillator, namely the  $\text{Pt|H}_2\text{SO}_4, \text{Cl}^-, \text{Cu}^{2+}\text{|H}_2$  system, was employed. The addition of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Cu}^{2+}$  to sulfuric acid shifts the NDR of the first system towards less positive values and partially hides it, inducing the occurrence of oscillations in a wide parameter range.

Complex voltammetric responses including high-order periodic and aperiodic cyclic voltammograms were observed in the bistable  $\text{Pt|H}_2\text{SO}_4\text{|H}_2$  system. The behavior was rationalized in terms of the interplay between the presence of the NDR and the processes of roughening of the platinum electrode accompanying the oxide reduction and its subsequent healing during the cycling. A theoretical model was developed and numerical simulations corroborated the key premises underlying the complex responses.

Studies on the spatiotemporal pattern formation in the oscillatory  $\text{Pt|H}_2\text{SO}_4, \text{Cl}^-, \text{Cu}^{2+}\text{|H}_2$  system covered most of the present work. When subject only to migration coupling a transition from periodic spatiotemporal structures to turbulence was observed upon increasing the applied voltage. This observation seems to be the first one exhibiting a transition to chemical turbulence in oscillatory media. The turbulent regime is characterized by the existence of several modes excited in a random manner. Moreover, it was demonstrated that when decreasing the range of the migration coupling the transition towards turbulence occurs through a different route, and in the developed turbulent state the number of excited modes is larger.

As for the influence of a desynchronizing global coupling upon spatiotemporal pattern formation, in a first step it was experimentally demonstrated that a global coupling is induced in electrochemical experiments whenever some portion of the cell resistance is compensated,

irrespective of the method used to achieve the compensation. Then the impact of the strength of the global coupling on the dynamics of the system was studied. The results are divided into two main classes, corresponding to different copper concentrations. At lower copper concentration the addition of a weak global coupling was already enough to suppress the turbulence observed in its absence. Instead, two-phase clusters formed at high applied voltages. Increasing the strength of the global coupling, a plethora of patterns was found including different types of two-phase clusters, five-phase clusters, irregular clusters and traveling pulses. At higher copper concentrations modulated oscillations, target patterns (as well as its asymmetric version) and pulses dominated the dynamics. Spatiotemporal patterns trapped between oxide covered domains were also observed under strong global coupling as a result of the interplay between two different regions exhibiting an NDR.

# CONTENTS

Chapter 1: Introduction .....	1
Chapter 2: Background.....	7
2.1 Nonlinear Dynamics .....	8
2.1.1 Bistability.....	8
2.1.2 Oscillations .....	9
2.1.3 Spatially Extended Systems.....	10
2.2 Nonlinear Phenomena in Electrochemical Systems .....	13
2.2.1 The Solid/Liquid Interface.....	13
2.2.2 The Negative Differential Resistance (NDR).....	15
2.2.3 Bistability in N-NDR Systems.....	15
2.2.4 Oscillations in HN-NDR Systems .....	18
2.2.5 Spatially Extended Reaction-Migration Systems .....	19
2.3 The Hydrogen (electro)Oxidation Reaction (HOR) .....	23
2.3.1 The Bistable $\text{Pt} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{H}_2$ System .....	23
2.3.2 The Oscillatory $\text{Pt} \text{H}_2\text{SO}_4, \text{Cl}^-, \text{Cu}^{2+} \text{H}_2$ System .....	29
2.4 Pattern Characterization: the Karhunen-Loève Decomposition.....	33
Chapter 3: Experimental.....	35
3.1 Electrodes .....	36
3.1.1 Working Electrode (WE).....	36
3.1.2 Counter Electrode (CE) .....	36
3.1.3 Reference Electrode (RE) and Potential Probe (PP).....	37
3.2 Electrochemical Cell and General Setup.....	37
3.3 Chemicals and Electrolyte Solutions.....	38
3.4 Instrumentation and Techniques.....	39
3.4.1 Potentiostat .....	39
3.4.2 Rotating System.....	39
3.4.3 Negative Impedance Device (NID) .....	40
Chapter 4: Complex Voltammetric Response.....	43
4.1 Introduction .....	44
4.2 Experiments.....	45
4.2.1 Main Findings.....	45
4.2.2 Discussion.....	51

4.3 Model and Simulations.....	54
4.3.1 The Model.....	54
4.3.2 Simulations and Discussion.....	57
4.4 General Discussion.....	64
4.5 Concluding Remarks .....	69
Chapter 5: Electrochemical Turbulence .....	71
5.1 Introduction .....	72
5.2 Experimental Strategy .....	73
5.3 Case 1: CE/WE Distance of 40 mm .....	75
5.4 Case 2: CE/WE Distance of 5 mm .....	78
5.5 Karhunen-Loève Decomposition .....	81
5.6 Discussion and Summary .....	90
Chapter 6: Ohmic Drop Compensation and Negative Global Coupling .....	93
6.1 Introduction .....	94
6.2 Ohmic Drop Compensation and The Negative Impedance Device (NID).....	95
6.3 Results .....	98
6.4 Discussion .....	103
6.5 Summary.....	106
Chapter 7: Turbulence Suppression and Emerging Coherence.....	107
7.1 Experiments at low copper concentration .....	108
7.1.1 Results .....	108
(a) $R_c/R_\Omega \approx 0.3$ : Two-Phase Clusters of Type I.....	108
(b) $R_c/R_\Omega \approx 0.4$ : Two-Phase Clusters of Type II .....	112
(c) $R_c/R_\Omega \approx 0.5$ : Irregular Clusters.....	115
(d) $R_c/R_\Omega \approx 0.6$ : Five-Phase Clusters.....	117
(e) $R_c/R_\Omega \approx 0.7$ : Pulses.....	119
7.1.2 Discussion.....	120
7.2 Experiments at high copper concentrations.....	126
7.3 Summary.....	130
Chapter 8: Trapping Electrochemical Oscillations between Self-Organized Potential Walls .....	133
8.1 Overview .....	134
8.2 Traveling Pulses .....	138
8.3 Stationary Potential Walls in the Bistable $\text{Pt} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{H}_2$ System .....	142
8.4 Trapped Oscillations.....	145



8.5 Concluding Remarks .....	149
Chapter 9: Summary.....	151
References .....	155
Curriculum Vitae.....	171