

4 Grundlegendes zur zeitlichen Musterbildung in der Elektrochemie

Zur zeitlichen Musterbildung gibt es einige Übersichtsliteratur, z.B. den ausführlichen Review-Artikel von Jack Hudson [103] sowie zwei exzellente systematische Artikel: einen von Marc Koper [76] sowie den ersten Teil aus Katharina Krischer [104], deren Darstellung hier im wesentlichen gefolgt wird.

Fast alle elektrochemischen Systeme weisen in einem Parameterfenster zumindest zeitliche Selbstorganisationsphänomene auf: einfach periodische oder auch komplexe Oszillationen [76].

Diese erstaunliche Eigenschaft konnte darauf zurückgeführt werden, daß der elektrische Schaltkreis, der in allen elektrochemischen Systemen vorkommt, die Bedingung für eine positive Rückkopplung des Systems erheblich erleichtert [105]. Im Gegensatz dazu sind elektrochemische Systeme, mit der Eigenschaft auch ohne äußeren Schaltkreis Instabilitäten zu zeigen, eher selten. Diese können genau in der gleichen Weise modelliert werden wie andere chemische Systeme (die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion beispielsweise) oder oszillatorisch heterogen katalysierte Systeme, und unterscheiden sich nicht qualitativ von diesen. Die Klassifizierung elektrochemischer Oszillatoren in solche, die durch „chemische“ Modelle, und solche, die durch elektrische Modelle beschrieben werden müssen, ist durch Wojtowicz schon 1973 vorgeschlagen worden [106].

Bei elektrischen Modellen rührt die Instabilität also vom Zusammenspiel der Elektrode/Elektrolyt-Eigenschaften mit dem Schaltkreis her, also der Faradayschen Impedanz mit dem elektrischen Schaltkreis, der durch die Doppelschichtkapazität, den Elektrolyten und den äußeren Schaltkreis gegeben ist. In elektrochemischen Systemen wird demnach der Potentialabfall über die Doppelschicht ϕ_{DL} die zentrale Variable darstellen. Oszillationen können dann für bestimmte Rückkopplungen entstehen [107-109], wobei die Oszillatoren in zwei Kategorien eingeteilt werden konnten [76, 110].

Koper und Sluyters [111, 76] konnten aufbauend auf Arbeiten von Frumkin und seiner Schule [112-115] ganz allgemein zeigen, daß es zwei Bedingungen für das Auftreten von elektrochemischen Instabilitäten gibt: Erstens wird die geeignete positive Rückkopplung um genuin elektrochemische Instabilitäten zu erhalten, durch eine negative Steigung der Strom-

Spannungs-Charakteristik in einem Potentialbereich verursacht. Anders ausgedrückt verlangt die erste Bedingung einen negativ differentiellen Widerstand. Die zweite Bedingung für das Auftreten von Instabilitäten bezieht sich auf die Elektrolyteigenschaften: Der Elektrolytwiderstand muß groß genug sein.

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden die verschiedenen Möglichkeiten, einen negativ differentiellen Widerstand zu realisieren, diskutiert. Dann wird der Stand der Modellbildung zur Beschreibung zeitlicher Instabilität kurz dargestellt: zunächst zum bistabilen und dann zum oszillatorischen Regime, da die räumlich ausgedehnten Modelle Erweiterungen der zeitlichen Modelle sind.

4.1 Negativ differentieller Widerstand

Ein negativ differentieller Widerstand kann, muß aber nicht, direkt sichtbar sein in einer N- oder S-förmigen Strom-Spannungs-Charakteristik. Ist in einem elektrochemischen System lediglich ein potentialabhängiger Prozeß involviert, so wird ein negativ differentieller Widerstand notwendig in der Strom-Spannungs-Charakteristik sichtbar. Spielen mindestens zwei potentialabhängige Prozesse eine Rolle, so kann einer der Prozesse mit einem negativ differentiellen Widerstand in einem bestimmten Potentialbereich verbunden sein, die Strom-Spannungs-Kurve aber nichtdestotrotz mit dem Potential ansteigen. Dies kann immer dann passieren, wenn der zweite potentialabhängige Prozeß den negativ differentiellen Widerstand überlagert und somit „versteckt“. Koper und Sluyters unterscheiden aufgrund dessen elektrochemische Systeme mit negativ differentiellem Widerstand (NDR-Systeme: negative differential resistance) von solchen mit „verstecktem“ negativ differentiellem Widerstand (HNDR-Systeme: hidden negative differential resistance), eine Benennung, die hier übernommen wird [109].

Ein negativ differentieller Widerstand kann durch unterschiedliche Mechanismen hervorgerufen werden. Allgemein kann man für den Reaktionsstrom schreiben (diese Betrachtung folgt [116]):

$$I_{\text{reac}} = \chi \cdot nF \cdot A \cdot c \cdot k(\phi_{\text{DL}}), \quad (4.1)$$

wobei n die Anzahl der Elektronen darstellt, die beim Ladungstransfer an der Elektrode beteiligt sind, F die Faraday-Konstante, A den Anteil der Elektrodenfläche, der an der Reaktion beteiligt ist, c die Konzentration der reagierenden Spezies am Ort der

Arbeitselektrode und $k(\phi_{DL})$ die potentialabhängige Geschwindigkeitskonstante. χ stellt einen Vorzeichenfaktor dar, wobei $\chi=-1$ für Reduktionsreaktionen und $\chi=1$ für Oxidationsreaktionen gilt.

Ein negativ differentieller Widerstand ist durch die folgende Bedingung gekennzeichnet:

$$\frac{dI_{\text{reac}}}{d\phi_{DL}} = \chi \cdot nF \cdot \left(\frac{dA}{d\phi_{DL}} \cdot c \cdot k(\phi_{DL}) + A \cdot \frac{dc}{d\phi_{DL}} \cdot k(\phi_{DL}) + A \cdot c \cdot \frac{dk(\phi_{DL})}{d\phi_{DL}} \right) < 0. \quad (4.2)$$

Es gibt demzufolge drei mögliche Ursachen für das Auftreten eines negativ differentiellen Widerstandes im Reaktionsstrom:

Erstens kann die Fläche A bei zunehmender Überspannung für die Reaktion schrumpfen und so die Reaktion hemmen. Dies kann leicht realisiert werden, wenn eine Spezies im Elektrolyten an der Oberfläche potentialabhängig adsorbiert und dann die für die Reaktion zur Verfügung stehende Fläche reduziert.

Eine *zweite* Möglichkeit ist, daß die Elektronenübertragungsrate $k(\phi_{DL})$ mit zunehmendem ϕ_{DL} abnimmt. Dies kann dadurch realisiert werden, daß eine adsorbierte Spezies die Aktivierungsenergie der Reaktion erhöht aber nicht vollständig hemmt und mit zunehmender Überspannung desorbiert. Ein anderer Mechanismus, der die zweite Möglichkeit realisiert, ist die potentialabhängige Desorption eines Katalysators.

Eine *dritte* Möglichkeit besteht darin, daß die Konzentration der reagierende Spezies mit zunehmendem ϕ_{DL} abnimmt. Der in Kap. 3 beschriebene Frumkin-Effekt gewährleistet genau dies.

Es bietet sich an, einen Reaktionsstrom, der ein Gebiet negativ differentiellen Widerstandes aufweist, mit Hilfe eines Polynoms dritten Grades in ϕ_{DL} anzufitten [117]

$$k(\phi_{DL}) = b_0 \cdot \left(|\phi_{DL}|^3 + b_1 \cdot |\phi_{DL}|^2 + b_2 \cdot |\phi_{DL}| \right), \quad (4.3)$$

$$\text{mit } b_0 = \frac{2\Delta k}{\Delta p^3}; b_1 = -3 \left(\frac{\Delta p}{2} - \min \right); b_2 = 3 \left(\min^2 - \min \cdot \Delta p \right), \quad (4.4)$$

wobei \min das Minimum der Strom-Spannungs-Kurve, Δp die Höhe und Δk die Breite der Kurve darstellen. $k(\phi_{DL})$ ist in dieser Schreibweise immer positiv.

Aus diesen Betrachtungen folgt, daß ein sehr allgemeiner Ausdruck für die Reaktionsstromdichte mit negativ differentieller Charakteristik gegeben ist durch ein Polynom dritten Grades in ϕ_{DL} mit je nach Mechanismus angepaßten Konstanten b_0 , b_1 und b_2 :

$$i_{\text{reac}} = \chi \cdot nF \cdot b_0 \cdot \left(\phi_{DL}^3 + b_1 \cdot \phi_{DL}^2 + b_2 \cdot \phi_{DL} \right) \cdot c. \quad (4.5)$$

Dies bedeutet, die Nichtlinearität, die das autokatalytische Doppelschichtpotential erzeugt, ist dritten Grades im Doppelschichtpotential, ist also dritter Ordnung, mit nicht vernachlässigbarer zweiter Ordnung. Wenn eine zweite Variable, z.B. die Konzentration der reagierenden Spezies eine Rolle spielt, so ist dann die Nichtlinearität vierten Grades. Dadurch, daß diese Nichtlinearitäten vergleichsweise kompliziert sind, werden analytische Betrachtungen erschwert.

4.2 Modell für zeitlich bistabiles Verhalten

Um ein adäquates Modell zur Beschreibung der bistabilen Dynamik eines elektrochemischen Systems zu erhalten, ist es ausreichend, die Gleichung der autokatalytischen Variablen (in unserem Fall also des Potentialabfalls über die Doppelschicht) zu kennen. Weitere mögliche Variablen, wie die Konzentration der an der Reaktion beteiligten Spezies oder die Adsorbatbedeckung von Molekülen der Lösung können als konstant angenommen werden. Demzufolge kann $c = \bar{c}$ angesetzt werden, wobei \bar{c} die Bulkkonzentration der reagierenden Spezies ist. Die Reaktionsstromdichte wird also gegeben sein durch (vgl. (4.5)):

$$i_{\text{reac}} = \chi \cdot nF \cdot \bar{c} \cdot b_0 \cdot \left(\phi_{DL}^3 + b_1 \cdot \phi_{DL}^2 + b_2 \cdot \phi_{DL} \right) =: \chi \cdot nF \cdot \bar{c} \cdot k(\phi_{DL}). \quad (4.6)$$

Nehmen wir an, wir hätten es mit einer räumlich homogenen eindimensionalen Ringelektrode zu tun. Um die dynamische Gleichung für den Potentialabfall über die Doppelschicht aufzustellen, betrachten wir den Ersatzschaltkreis einer elektrochemischen Zelle unter potentiostatischer Kontrolle. Dieser setzt sich zusammen aus einer externen Spannungsquelle U , dem in Reihe geschalteten Widerstand R_{elek} , der den Ohmschen Widerstand des Elektrolyten zwischen Arbeits- und Referenzelektrode repräsentiert, und

dem in Reihe geschalteten Ersatzschaltkreis für die Doppelschicht. Diese wird modelliert durch die Parallelschaltung einer Kapazität C_{DL} für die Doppelschicht und einer Faradayschen Impedanz Z_F für die Elektronentransferreaktionen an der Elektrode (siehe Abb. 4. 1).

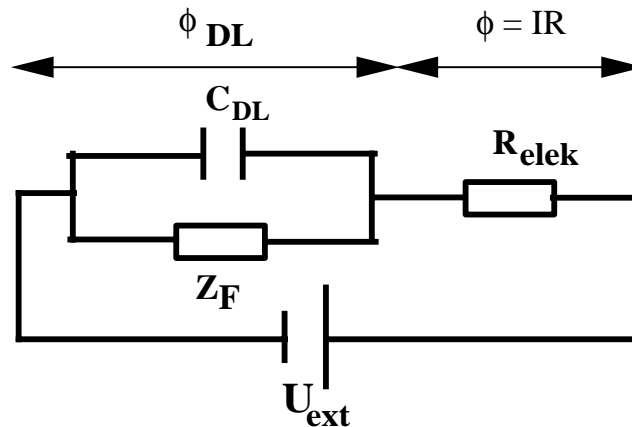


Abb. 4. 1 Ersatzschaltkreis einer elektrochemischen Zelle unter Vernachlässigung der räumlichen Ausdehnung.

Unter potentiostatischen Bedingung gilt:

$$U = \phi_{DL} + \phi = \text{konst} \quad (4. 7)$$

mit $\phi = I R_{elek}$ dem Potential im Elektrolyten

Durch eine Strombilanz kann die Gleichung für die zeitliche Entwicklung des Potentialabfalls über die Doppelschicht gewonnen werden (siehe [116]):

$$C_{DL} \cdot \frac{d\phi_{DL}}{dt} + i_{\text{reac}}(\phi_{DL}) = \frac{\phi}{R_{elek}} \quad (4. 8)$$

Also gilt unter Berücksichtigung von (4. 7):

$$C_{DL} \cdot \frac{d\phi_{DL}}{dt} = -i_{\text{reac}}(\phi_{DL}) + \frac{(U - \phi_{DL})}{R_{elek}} \quad (4. 9)$$

Man kann für (4. 9) auch schreiben:

$$C_{DL} \cdot \frac{d\phi_{DL}}{dt} = -i_{\text{reac}}(\phi_{DL}) + \frac{\sigma}{w} \cdot (U - \phi_{DL}), \quad (4.10)$$

wobei σ die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten darstellt und w den Abstand zwischen Arbeits- und Referenzelektrode. C_{DL} bezeichnet dabei die spezifische Kapazität und i_{reac} die Reaktionsstromdichte. Da keine räumlichen Variationen zugelassen wurden, handelt es sich um eine gewöhnliche Differentialgleichung.

Da für Oxidationsreaktionen $\chi=1$, $\phi_{DL}>0$ und $U>0$ gilt und für Reduktionsreaktionen $\chi=-1$, $\phi_{DL}<0$ sowie $U<0$, wenn der Nullpunkt von ϕ_{DL} mit dem jeweiligen Gleichgewichtspotential gleichgesetzt wird (dies wurde auch bei der Formulierung der Reaktionsstromdichte (4. 5) bzw. (4. 6) angenommen), sind beide Prozesse vollständig beschrieben durch

$$|U| = |\phi_{DL}| + |\phi|_{z=-w} = \text{konst}, \quad (4.11)$$

und

$$C_{DL} \cdot \frac{d|\phi_{DL}|}{dt} = -nF \cdot \bar{c} \cdot k(\phi_{DL}) + \frac{\sigma}{w} \cdot (|U| - |\phi_{DL}|). \quad (4.12)$$

Dies kann leicht eingesehen werden, wenn man für Reduktionsreaktionen schreibt

$$-C_{DL} \cdot \frac{d|\phi_{DL}|}{dt} = -(-1) \cdot nF \cdot \bar{c} \cdot k(\phi_{DL}) + \frac{\sigma}{w} \cdot (-1) \cdot (|U| - |\phi_{DL}|), \quad (4.13)$$

$$\text{also } C_{DL} \cdot \frac{d|\phi_{DL}|}{dt} = -nF \cdot \bar{c} \cdot k(\phi_{DL}) + \frac{\sigma}{w} \cdot (|U| - |\phi_{DL}|). \quad (4.14)$$

Für Oxidationsreaktionen gilt

$$C_{DL} \cdot \frac{d\phi_{DL}}{dt} = -nF \cdot \bar{c} \cdot k(\phi_{DL}) + \frac{\sigma}{w} \cdot (U - \phi_{DL}). \quad (4.15)$$

Es ist damit klar, daß die Modellgleichung für Reduktions- und Oxidationsreaktionen die gleiche ist. Dabei wird ein großes ϕ_{DL} im Sinne einer großen Überspannung verstanden.

$$\text{Mit } \frac{nF}{RT} \cdot \phi \rightarrow \phi, \quad \frac{nF}{RT} \cdot U \rightarrow U, \quad (4.16)$$

$$\text{sowie } k_r \cdot t \rightarrow t, \quad (4.17)$$

wobei mit $k_r=1 \text{ m/s}$ die Einheit von $k(\phi_{DL})$ bezeichnet wird, lautet die dimensionslose Gleichung

$$\frac{d\phi_{DL}}{dt} = -k(\phi_{DL}) + \sigma \cdot (U - \phi_{DL}). \quad (4.18)$$

Hierbei ist

$$\frac{RT}{n^2 \cdot F^2 \cdot \bar{c} \cdot C_{DL} \cdot k_r \cdot w} \cdot \sigma \rightarrow \sigma, \quad (4.19)$$

$$\text{und } \frac{1}{C_{DL} \cdot k} \cdot k(\phi_{DL}) \rightarrow k(\phi_{DL}). \quad (4.20)$$

Die Stabilität der Fixpunkte des Systems wird, wie in Kap. 2 erläutert, durch die Determinante der Jacobi-Matrix gegeben. Im hiesigen Fall ist ein Fixpunkt instabil, wenn für die Faradaysche Inpedanz Z_F ,

$$Z_F = \left(\frac{\partial i_{\text{reac}}}{\partial \phi_{DL}} \Big|_{\phi_{DL}^0} \right)^{-1}, \quad (4.21)$$

folgende Relation erfüllt ist

$$\boxed{Z_F < 0 \text{ und } |Z_F| < R_{\text{elek}}}. \quad (4.22)$$

Die erste Ungleichung bedeutet, daß eine Instabilität nur bei negativ differentielltem Widerstand möglich ist, und die zweite Ungleichung, daß sie bei großem Leitelektrolytwiderstand bzw. bei kleiner Leitfähigkeit zu erwarten ist.

Die Fixpunkte des Systems ergeben sich aus den Schnittpunkten der N-förmigen $i-\phi_{DL}$ -Charakteristik mit der Lastgeraden des Elektrolytwiderstandes (siehe Abb. 4. 2).

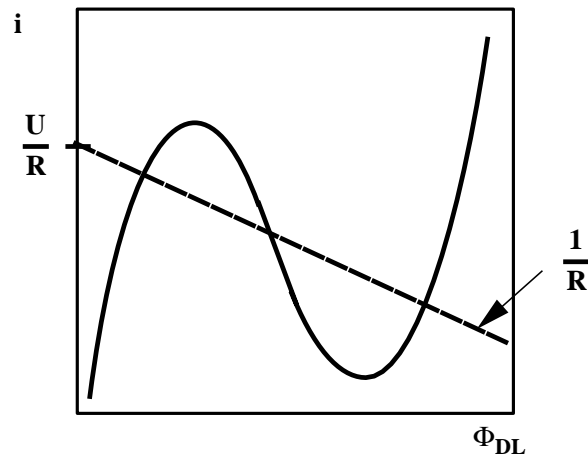


Abb. 4. 2 Bei N-förmiger Strom-Spannungs-Kennlinie ergeben sich die drei Fixpunkte des Systems als Schnittpunkt der Kennlinie mit der Lastgeraden des Elektrolytwiderstandes.

Das bistabile Gebiet wird durch zwei Parameter bestimmt: die externe Spannung U sowie die Leitfähigkeit σ . Durch Verfolgung der Sattel-Knoten-Bifurkation in einem Zwei-Parameterdiagramm wird deutlich, daß das bistabile Gebiet für kleine Werte der Leitfähigkeit σ und große Werte der externen Spannung U existiert (siehe Abb. 4. 3).

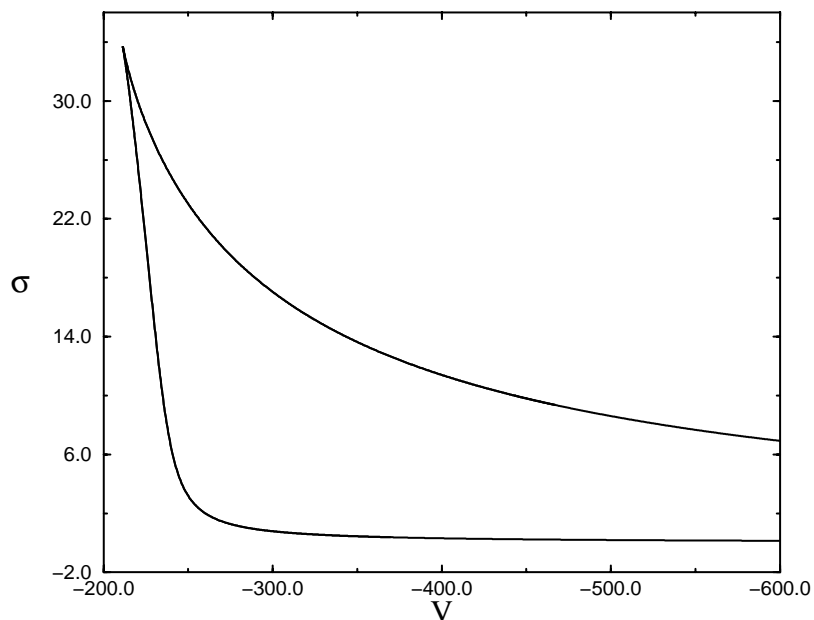


Abb. 4. 3 Zwei-Parameter Kontinuation der Sattel-Knoten-Bifurkation für Gleichung (4. 10) in Abhängigkeit von U und σ .

Die beiden stabilen Äste des bistabilen Systems zeichnen sich durch unterschiedliche Doppelschichtpotentiale aus. Der Ast, der durch ein großes Doppelschichtpotential und einen kleinen IR-Abfall charakterisiert ist, wird passiver, und der Ast, der durch ein kleines ϕ_{DL} und einen großen IR-Abfall charakterisiert ist, wird aktiver Ast genannt (siehe Abb. 4. 4).

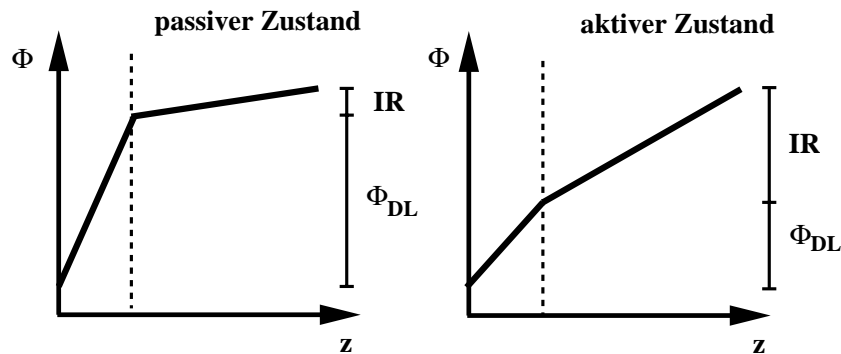


Abb. 4. 4 Passiver und aktiver Zustand im bistabilen Bereich.

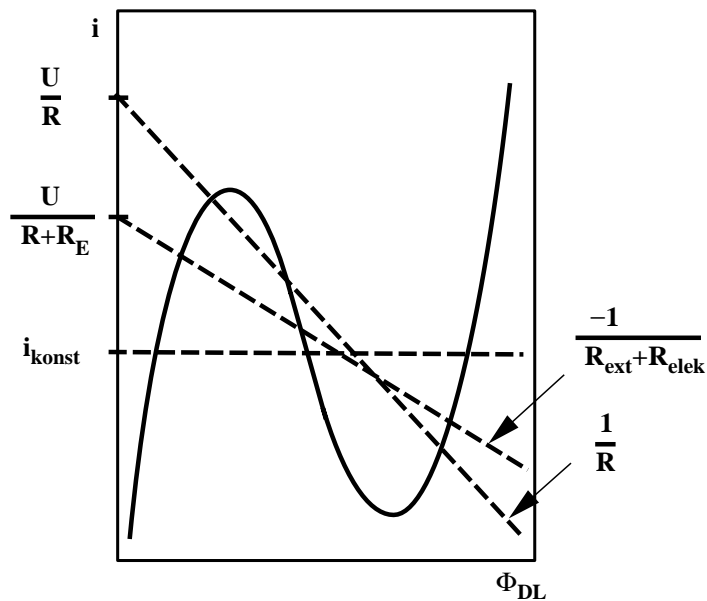


Abb. 4. 5 Lastgerade (gestrichelte Kurve) bei potentiostatischer Kontrolle, bei potentiostatischer Kontrolle mit externem Widerstand sowie bei galvanostatischer Kontrolle mit gleichem i_{reac} (durchgezogene Kurve).

Schaltet man einen zusätzlichen externen Widerstand R in Reihe mit der elektrochemischen Zelle, so gilt die erweiterte Zwangsbedingung:

$$U = V + \phi_{DL} + \phi = \text{konst} , \tag{4. 23}$$

wobei $V=I \cdot R_{\text{ext}}$ die Spannung über den externen Widerstand beschreibt.

Zu galvanostatischer Kontrolle geht man über, wenn der externe Widerstand sowie die angelegte Spannung gegen unendlich gehen. In diesem Fall ist $I=\text{konst.}$ In Abb. 4. 5 sind die Lastgeraden bei potentiostatischer Kontrolle, bei potentiostatischer Kontrolle mit externem Widerstand und bei galvanostatischer Kontrolle eingezeichnet.

Eine lineare Stabilitätsanalyse der Strombilanz zeigt, daß die Bedingungen für Instabilität in diesem Fall gegeben sind durch die folgende Erweiterung der oben bereits erwähnten Ausdrücke (4. 22):

$$\boxed{Z_F < 0 \text{ und } |Z_F| < (R_{\text{elek}} + R_{\text{ext}})}. \quad (4. 24)$$

Mit Hilfe dieses Modells kann lediglich das Verhalten eines elektrochemischen Systems (bei adäquatem i_{reac} siehe unten) im bistabilen Bereich untersucht werden (siehe Abb. 4. 2) oszillatorisches Verhalten wird erst durch ein zwei-Variablen-Modell beschrieben.

4.3 Modelle für zeitlich oszillatorisches Verhalten

Oszillationen können immer dann auftreten, wenn zu einem System, das einen negativ differentiellen Widerstand aufweist, ein langsamer Rückkopplungsmechanismus hinzukommt. Dies kann durch unterschiedliche Prozesse geschehen; einige werden in diesem Abschnitt vorgestellt.

Es gibt, wie oben schon erwähnt, zwei verschiedene Typen von Oszillatoren, die in den nächsten beiden Abschnitten besprochen werden.

4.3.1 NDR-Systeme

In diesem Abschnitt wird ein Modell für den Fall beschrieben, daß ein einziger potentialabhängiger Prozeß das Systemverhalten bestimmt.

Eine Möglichkeit, einen langsamen Rückkopplungsmechanismus zu erhalten, besteht darin, den Antransport der reagierenden Spezies zu limitieren. Dann verarmt nämlich die Zone vor der Arbeitselektrode an reagierender Spezies und man kann Oszillationen bekommen. Der Idee gemäß wird die Konzentration der reagierenden Spezies, am Ort der Arbeitselektrode die zweite Variable neben dem Potential darstellen.

Rotiert man die Arbeitselektrode, so wird der Elektrolyt gut durchmischt bis auf eine Schicht in unmittelbarer Nähe zur Elektrode. Ist der Strom diffusionskontrolliert, so kann man die Diffusions-Konvektions-Gleichungen lösen, und man erhält einen nahezu linearen Abfall der Konzentration von der Arbeitselektrode bis zur sogenannten Diffusionsschichtdicke δ (auch Nernstsche Diffusionsschicht genannt). Ab δ ist die Konzentration konstant und gleich der Bulkkonzentration. Die Ausdehnung der Nernstschen Diffusionsschicht hängt von der Rotationsfrequenz ω der Elektrode ab:

$$\delta = 1.61 \cdot D^{\frac{1}{3}} \cdot \nu^{\frac{1}{6}} \cdot \omega^{-\frac{1}{2}}, \quad (4.25)$$

wobei ν die kinematische Zähigkeit des Elektrolyten und D die Diffusionskonstante der reagierenden Spezies in der Lösung darstellt.

In Abb. 4. 6 ist das Konzentrationsprofil der reagierenden Spezies an der Phasengrenze und in den Elektrolyten hinein gezeigt (diese Achse wird mit z bezeichnet). Eine gute Näherung der Konzentrationsverhältnisse bis zur Nernstschen Diffusionsschicht ist durch einen linearen Konzentrationsgradienten gegeben. Ist \hat{c} die Konzentration an jedem Ort im Elektrolyten und c die Konzentration an der Arbeitselektrode, so kann man die lineare Näherung folgendermaßen ausdrücken:

$$\hat{c}(z) = c + (\bar{c} - c) \cdot \frac{\delta}{z} \quad \text{für } 0 < z \leq \delta, \quad (4.26)$$

$$\hat{c}(z) = \bar{c} \quad \text{für } z > \delta. \quad (4.27)$$

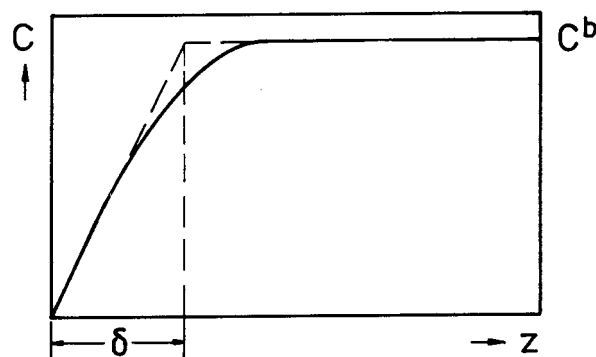


Abb. 4. 6 Konzentrationsprofil in den Elektrolyten hinein.

Die zeitliche Dynamik der Konzentration c am Ort der Arbeitselektrode ist durch zwei konkurrierende Prozesse gegeben: Die Reaktion verbraucht einerseits die Ionen an der Elektrode, der diffusive Antransport andererseits füllt sie auf.

Die Konzentration am Ort der Arbeitselektrode genügt dem ersten Fickschen Gesetz:

$$\left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{\text{WE}} = \frac{i_{\text{reac}}}{nF}. \quad (4.28)$$

Die zeitliche Änderung der Anzahl der Teilchen N in der Nernstschen Diffusionsschicht ergibt sich aus dem Flächenintegral über alle Teilchenströme, in unserem Fall also dem Reaktionsstrom und dem diffusiven Antransport:

$$\frac{dN}{dt} = A \cdot j_{\text{reac}} + A \cdot D \cdot \frac{(\bar{c} - c)}{\delta}, \quad (4.29)$$

wobei A die Fläche der Arbeitselektrode bezeichnet.

Andererseits kann die Anzahl der Teilchen in der Diffusionsschicht durch Integration der Kontinuitätsgleichung gewonnen werden

$$\frac{dN}{dt} = \int_V \frac{dc}{dt} dV = A \cdot \int_0^{\delta} \frac{dc}{dt} dz = A \cdot \frac{\delta}{2} \cdot \frac{dc}{dt}. \quad (4.30)$$

Aus der Gleichsetzung von (4.29) und (4.30) folgt die Differentialgleichung für die Konzentration. Man erhält folgendes Gleichungssystem:

$$C_{\text{DL}} \frac{d\phi_{\text{DL}}}{dt} = -\chi \cdot nF \cdot k(\phi_{\text{DL}}) \cdot c + \frac{\sigma}{w} \cdot (U - \phi_{\text{DL}}), \quad (4.31)$$

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{2}{\delta} \cdot k(\phi_{\text{DL}}) \cdot c + \frac{2D}{\delta^2} \cdot (\bar{c} - c), \quad (4.32)$$

wobei \bar{c} die Bulkkonzentration der reagierenden Spezies und δ die Diffusionsschichtdicke darstellt. Die beiden Gleichungen sind über den Reaktionsstrom aneinander gekoppelt. Ist δ klein, so ist der Diffusionsterm groß, also auch vor der Arbeitselektrode schnell die Bulkkonzentration erreicht. Man kann dann die zweite Gleichung vernachlässigen und erhält das bistabile Modell des obigen Abschnitts. Auf dem autokatalytischen Ast (negativ

differentieller Widerstand) nimmt der Reaktionsstrom mit zunehmendem ϕ_{DL} ab. Dann wird weniger Reaktand verbraucht, und die Konzentration an der Arbeitslektrode nimmt zu. So kann man sagen „produziert“ die autokatalytische Variable ϕ_{DL} die Konzentration c . Ist diese aber groß, so nimmt der Reaktionsstrom zu, also das Doppelschichtpotential (im Bereich negativ differentiellen Widerstandes) ab. So, kann man sagen, daß die Konzentration c das Doppelschichtpotential „verbraucht“. In diesem System spielt also das Potential die Aktivator- und die Konzentration die Inhibitorrolle.

Dimensionslos kann das Modell gemacht werden mit (4. 16) und folgenden Umformungen:

$$\frac{c}{\bar{c}} \rightarrow c, \quad (4. 33)$$

$$\frac{2D}{\delta^2} \cdot t \rightarrow t. \quad (4. 34)$$

Das dimensionslose Gleichungssystem lautet dann:

$$\varepsilon \cdot \frac{d\phi_{DL}}{dt} = -\chi \cdot c \cdot k(\phi_{DL}) + \sigma \cdot (U - \phi_{DL}), \quad (4. 35)$$

$$\frac{dc}{dt} = -c \cdot k(\phi_{DL}) + 1 - c, \quad (4. 36)$$

mit

$$\varepsilon = \frac{2C_{DL} \cdot RT}{\bar{c} \cdot n^2 \cdot F^2 \cdot \delta}, \quad (4. 37)$$

$$\frac{RT \cdot \delta}{n^2 F^2 \cdot \bar{c} \cdot D \cdot w} \cdot \sigma \rightarrow \sigma, \quad (4. 38)$$

$$\text{und } \frac{\delta}{D} \cdot k(\phi_{DL}) \rightarrow k(\phi_{DL}). \quad (4. 39)$$

Die Koeffizienten des Reaktionsstromes, die für die hier gezeigten Simulationen verwendet wurden, sind für die Reduktion von Peroxodisulfat an Silber angepaßt worden und lauten: $b_0=7.2932 \cdot 10^{-5}$, $b_1= 472.5$ und $b_2=55932$.

Bei gegebenem Reaktionsstrom, also festem $k(\phi_{DL})$, gibt es nun drei Parameter, die das dynamische Verhalten bestimmen: U , σ und ϵ .

Das Gleichungssystem (4. 35)-(4. 36) kann über eine Hopf-Bifurkation oszillatorisch werden.

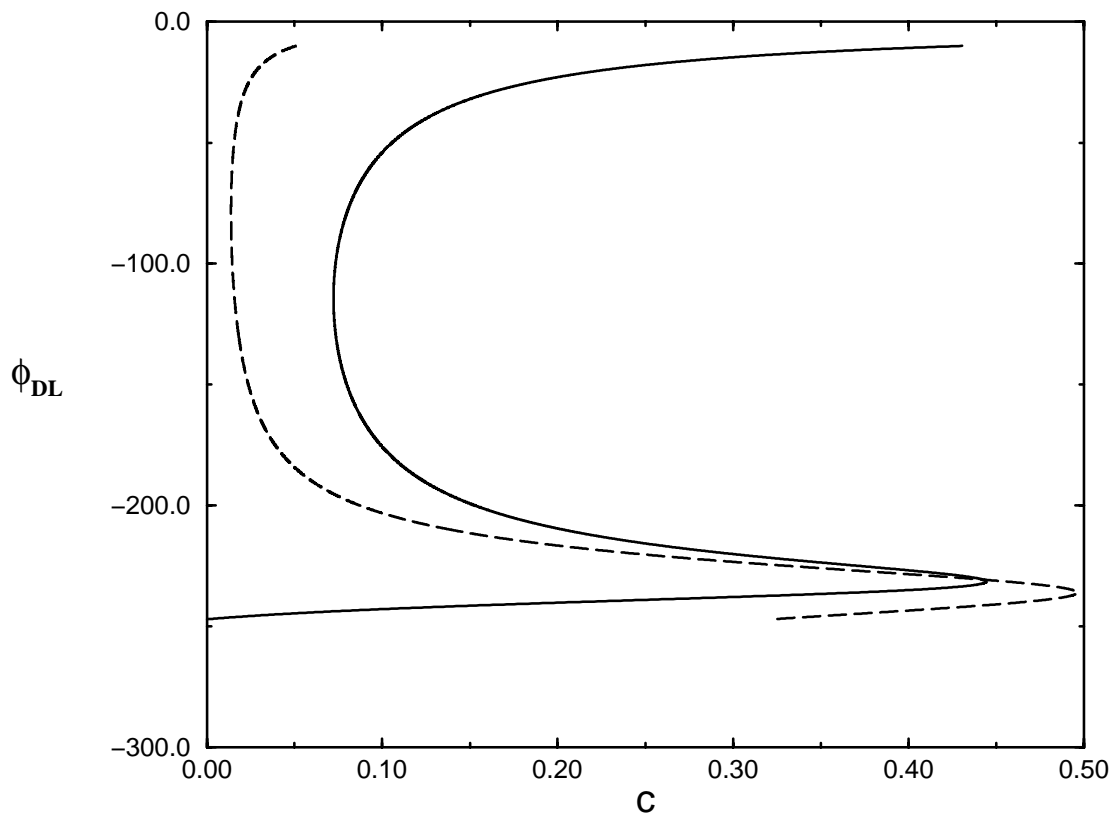


Abb. 4. 7 Potentialnullkline (durchgezogene Kurve) und Konzentrationsnullkline (gestrichelte Kurve) des Gleichungssystems (4. 35)-(4. 36) im Parameterbereich oszillatorischen Verhaltens. Dabei ist $\sigma=0.015$, $U=-247$.

Die Nulllinien des Gleichungssystems (4. 35)-(4. 36) sind gegeben durch:

$$c = \chi \cdot \frac{\sigma \cdot (U - \phi_{DL})}{k(\phi_{DL})}, \quad (4. 40)$$

$$\text{und } c = \frac{1}{k(\phi_{DL}) + 1}. \quad (4. 41)$$

Sie sind in Abb. 4. 7 für Parameterwerte, bei denen das System oszillatorisch ist, gezeigt.

Anhand der Nullklinen kann ein Oszillationszyklus einfach erläutert werden (siehe Abb. 4. 7): Die Nullklinen schneiden sich im einzigen Fixpunkt des Systems, auf dem Ast negativ differentiellen Widerstandes des Potentials. Es gilt $d\phi_{DL}/dt > 0$ links von der Potentialnullkline und $d\phi_{DL}/dt < 0$ rechts davon. Also wird eine Störung im Doppelschichtpotential um den Fixpunkt herum anwachsen. Bei der Konzentration ist es umgekehrt: es gilt $dc/dt > 0$ links von der Konzentrationsnullkline und $dc/dt < 0$ rechts davon; Störungen in der Konzentration werden somit ausgedämpft.

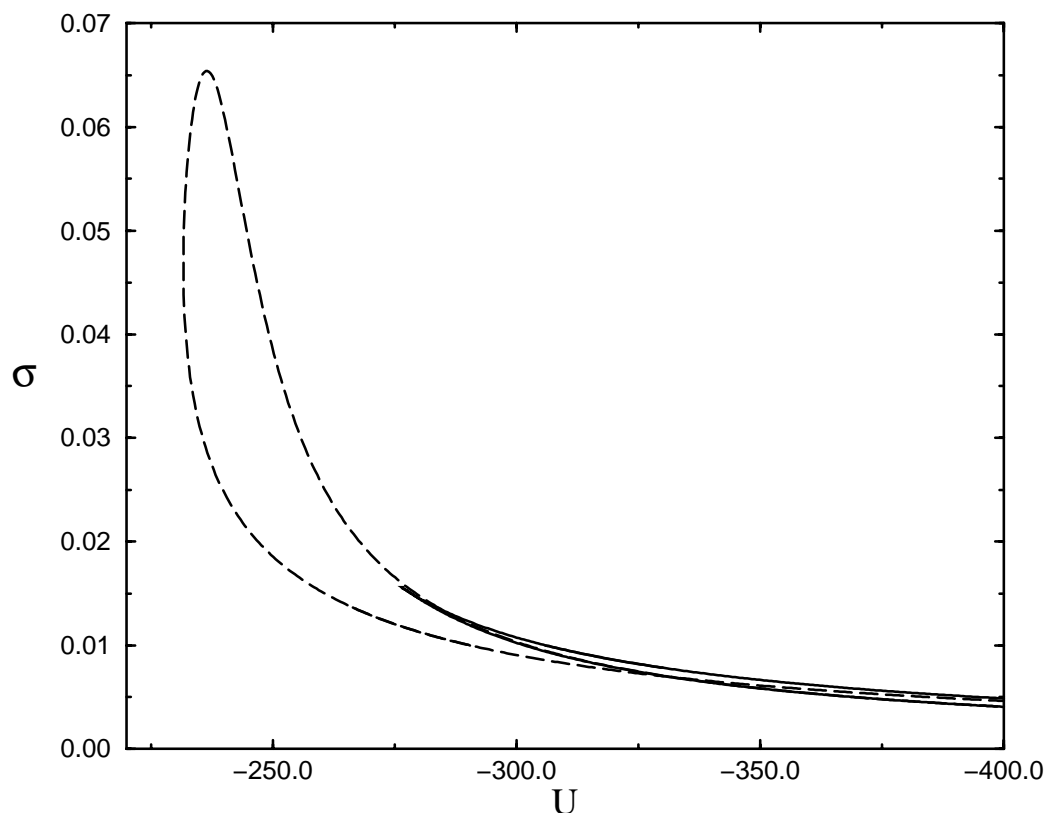


Abb. 4. 8 Zwei-Parameter-Kontinuation der Hopf- (gestrichelte Kurve) und der Sattel-Knoten Bifurkationen (durchgezogene Kurve) des Gleichungssystems (4. 35)-(4. 36) mit U und σ als Parameter. Dabei ist $\varepsilon = 1/3 \cdot 10^{-3}$.

Eine Störung um den Fixpunkt herum wird sich folgendermaßen entwickeln, wenn die Potentialdynamik schneller ist als die Konzentrationsdynamik (also ε klein): Das Doppelschichtpotential wird bei nahezu konstanter Konzentration schnell abnehmen, bis der

obere Ast der Potentialnullkline erreicht ist. Dann wird die Konzentration langsam abnehmen bis zum Ende des oberen Astes der Potentialnullkline. Dort wird dann das Potential schnell auf seinen Wert auf dem unteren Ast der Potentialnullkline fallen. An diesem Punkt wird die Konzentration langsam abnehmend, bis das Ende des unteren Astes der Potentialnullkline erreicht ist. Daraufhin steigt das Potential wieder, und ein neuer Zyklus beginnt.

Verfolgt man die Hopf-Bifurkation in einer Zwei-Parameter-Kontinuation, so kann man die Parameterabhängigkeit des oszillatorischen Gebietes bestimmen. Diese sind in Abb. 4. 8 dargestellt.

Innerhalb des V-förmigen schmalen Bereichs ist das System bistabil, in der Schlaufe oszillatorisch (siehe Abb. 4. 8). Oszillationen können also nur dann auftreten, wenn ein Wert von σ überschritten wird. Also kann es keine galvanostatischen Oszillationen geben. Eine weitere Voraussetzung ist, daß ε klein genug ist, d.h., die Potentialdynamik schneller als die Konzentrationsdynamik ist.

Es gibt also drei Bedingungen dafür, daß ein elektrochemisches System Oszillationen zeigt: Erstens muß das System einen negativ differentiellen Widerstand aufweisen, zweitens darf die Leitfähigkeit nicht zu klein sein und drittens muß die reagierende Spezies langsamer sein als das Potential (also der Inhibitor langsamer als der Aktivator), d.h., die reagierende Spezies erholt sich nur langsam.

Beispiele für Oszillatoren, die mit diesem Modell beschrieben werden können, sind in [104] und in [76] beschrieben.

4.3.2 HNDR-Systeme

In vielen Systemen werden Oszillationen auf einem Ast mit positivem Polarisationswiderstand beobachtet. Man kann zeigen, daß auch in solchen Systemen ein potentialabhängiger Prozeß existiert, der mit zunehmender Überspannung in dem Parameterbereich in dem Oszillationen auftreten, abnimmt. Ein zweiter, langsamer, potentialabhängiger Prozeß überlagert aber die negative Steigung dieses ersten negativ differentiellen Widerstand und "versteckt" ihn [109]. Beispiele für "versteckt" negativ differentielle Oszillatoren sind die H_2 -Oxidation auf Platin in Anwesenheit bestimmter

elektrosorbierender Metalle wie Cu^{2+} , Ag^+ oder Cd^{2+} und stark adsorbierenden Ionen wie Cl^- oder Br^- [118, 119] sowie die Oxidation von Ameisensäure [120, 121].

Folgender Mechanismus weist zwei derartige potentialabhängige Prozesse auf: Neben der reagierenden Spezies gibt es eine weitere Spezies, die eine potentialabhängige Isotherme aufweist. Sie inhibiert den Elektronendurchtritt der reagierenden Spezies, und ihre Bedeckung nimmt mit zunehmendem ϕ_{DL} ab, die Reaktionsrate aber steigt mit zunehmendem ϕ_{DL} an.

Der Reaktionsstrom wird nun proportional zur zeitabhängigen freien Fläche $(1-\theta)$. Also gilt:

$$C_{\text{DL}} \frac{d\phi_{\text{DL}}}{dt} = -\chi \cdot nF \cdot \bar{c} \cdot k(\phi_{\text{DL}}) \cdot (1-\theta) + \frac{\sigma}{w} \cdot (U - \phi_{\text{DL}}). \quad (4.42)$$

Die Dynamik der Bedeckung kann dann folgendermaßen modelliert werden:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} = & k_{\text{ad}} \cdot \bar{c}_a \cdot (1-\theta) \cdot \exp\left[\frac{\alpha \cdot nF}{RT} \cdot (\phi_{\text{DL}} - E)\right] \\ & - k_{\text{d}} \cdot \theta \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha) \cdot nF}{RT} \cdot (\phi_{\text{DL}} - E)\right]. \end{aligned} \quad (4.43)$$

Dabei ist θ die Bedeckung der adsorbierenden Spezies, definiert als $\theta = N/N_{\text{max}}$ mit N der Anzahl der adsorbierten Moleküle und N_{max} der maximalen Anzahl an adsorbierten Molekülen. \bar{c}_a stellt die Bulkkonzentration der Adsorbatspezies, E das Gleichgewichtspotential und α den Durchtrittsfaktor dar.

Das Gleichungssystem kann dimensionslos gemacht werden mit:

$$\frac{\alpha \cdot nF}{RT} \cdot \phi_{\text{DL}} \rightarrow \phi_{\text{DL}}, \quad \frac{\alpha \cdot nF}{RT} \cdot U \rightarrow U \quad \text{und} \quad \frac{\alpha \cdot nF}{RT} \cdot E \rightarrow E, \quad (4.44)$$

$$k_{\text{ad}} \cdot t \rightarrow t, \quad (4.45)$$

Dann ist

$$\varepsilon \cdot \frac{d\phi_{\text{DL}}}{dt} = -k(\phi_{\text{DL}}) \cdot (1-\theta) + \sigma \cdot (U - \phi_{\text{DL}}), \quad (4.46)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = (1-\theta) \cdot \exp[(\phi_{DL} - E)] - p \cdot \theta \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha)}{\alpha} \cdot (\phi_{DL} - E)\right], \quad (4.47)$$

oder mit $\alpha = 0.5$

$$\frac{d\theta}{dt} = (1-\theta) \cdot \exp[(\phi_{DL} - E)] - p \cdot \theta \cdot \exp[-(\phi_{DL} - E)]. \quad (4.48)$$

Dabei ergeben sich die dimensionslosen Parameter folgendermaßen:

$$\varepsilon = \frac{k_{ad} \cdot \bar{c}_a \cdot C_{DL} \cdot \alpha \cdot RT}{n^2 \cdot F^2 \cdot \bar{c} \cdot k_r}, \quad (4.49)$$

$$\frac{\alpha \cdot RT}{n^2 \cdot F^2 \cdot \bar{c} \cdot k_r \cdot w} \sigma \rightarrow \sigma, \quad (4.50)$$

$$\text{und } p = \frac{k_d}{k_{ad} \cdot \bar{c}_a}, \quad (4.51)$$

wobei $k_r = 1$ m/s ist. Der Reaktionsstrom $k(\phi_{DL})$ wurde mit folgenden Koeffizienten angefitet: $b_0 = 6.6 \cdot 10^{-5}$, $b_1 = 105$ und $b_2 = 3000$.

In Abb. 4. 9 (oben) sind die Isotherme sowie $k(\phi_{DL})$ über dem Doppelschichtpotential aufgetragen. Der Reaktionsstrom weist einen Bereich negativ differentiellen Widerstandes auf. Genau in diesem Bereich ändert sich die Isotherme maximal. Trägt man den Reaktionsstrom, der ja proportional zu $(1-\theta) \cdot k(\phi_{DL})$ ist, über dem Doppelschichtpotential auf, wie in Abb. 4. 9 (unten), so wird deutlich, daß der Bereich negativ differentiellen Widerstandes teilweise verdeckt wird. Die Oszillationen treten auf dem Ast des verdeckten negativ differentiellen Widerstandes auf.

Die Nullklinen sind bestimmt durch

$$\frac{\partial \phi_{DL}}{\partial t} = 0 \Rightarrow \theta = -\frac{\sigma \cdot (U - \phi_{DL})}{k(\phi_{DL})} + 1, \quad (4.52)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = 0 \Rightarrow \theta = \frac{\exp[\phi_{DL} - E]}{\exp[\phi_{DL} - E] + p \cdot \exp[-(\phi_{DL} - E)]} \quad (4.53)$$

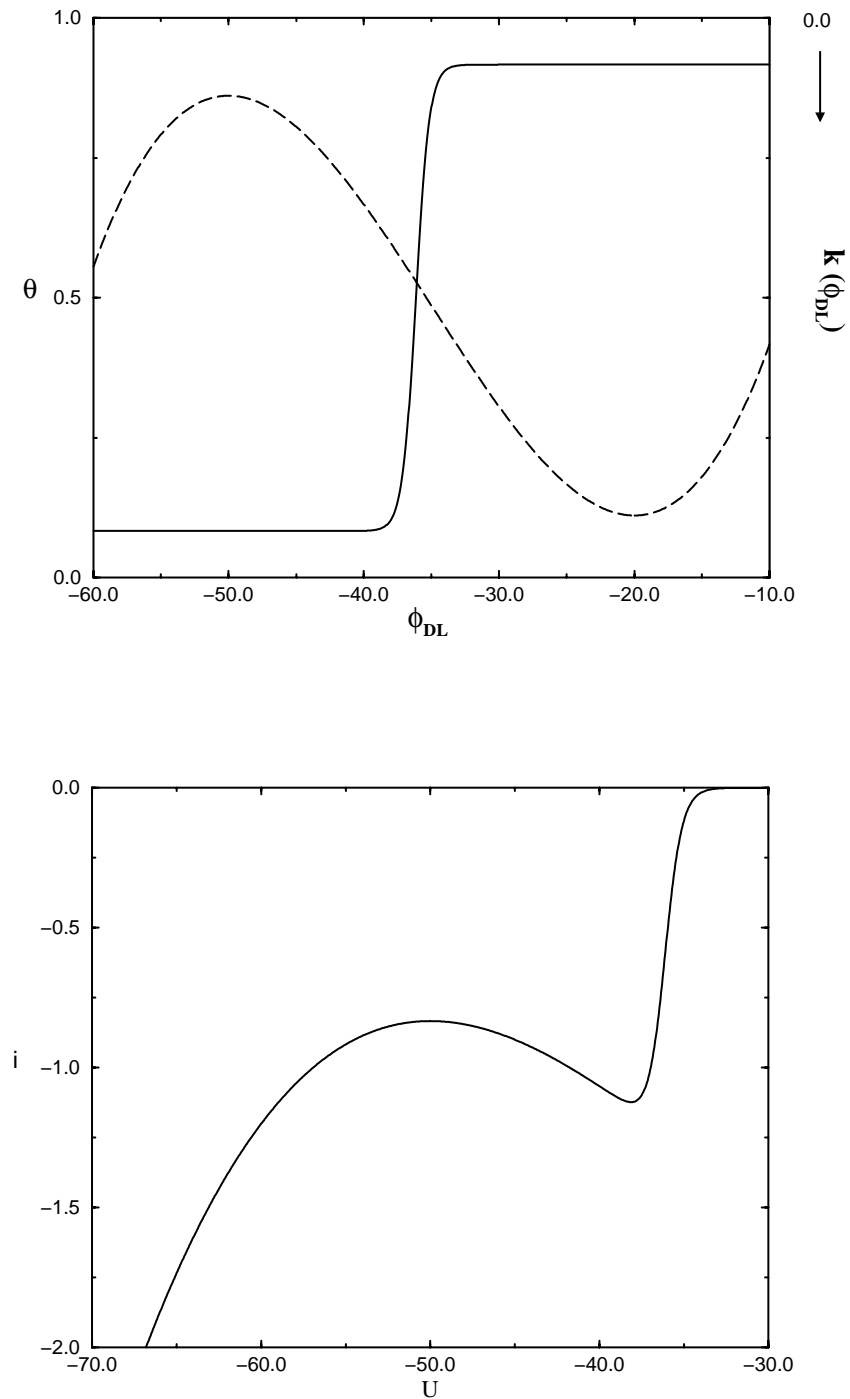


Abb. 4. 9 (oben) Potentialabhängige Isotherme (durchgezogene Kurve) und $k(\phi_{DL})$ mit negativ differentiellem Widerstand (gestrichelte Kurve). (unten) Strom Spannungs-Charakteristik.

In Abb. 4. 10 sind die Nullklinen gezeigt.

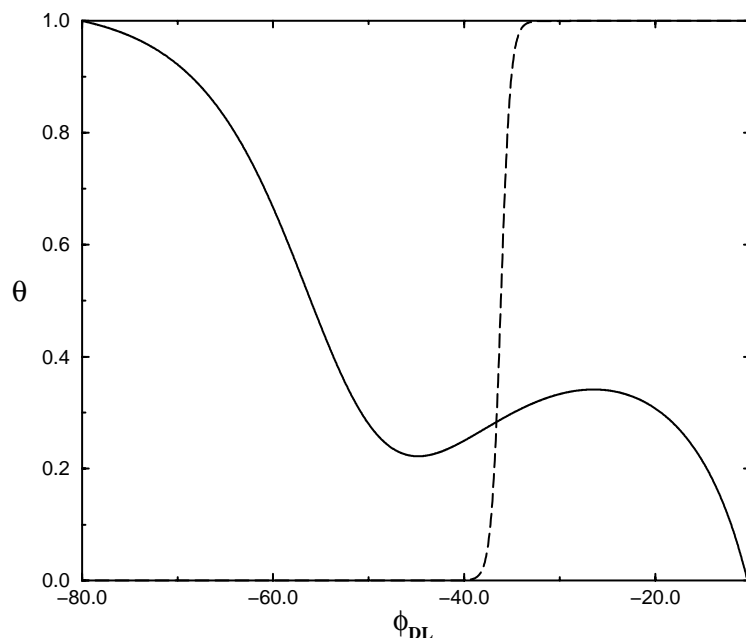


Abb. 4. 10 Nullkline des Potentials (durchgezogene Kurve) und der Bedeckung (getrichelte Kurve) im Parameterbereich oszillatorischen Verhaltens. Dabei ist $U=-80$, $\sigma=0.02$, $E=-35$ und $p=0.1$.

Die Potentialnullkline ist qualitativ der Potentialnullkline des Modells mit nur einem potentialabhängigen Prozeß ähnlich, sie ist aber “auf den Kopf gestellt”, da die zweite Variable hier negativ in den Reaktionsstrom eingeht. Die Bedeckungsnulklie entspricht einer einfachen Langmuir-Isotherme.

Durch eine Zwei-Parameter-Kontinuation können der oszillatorische und der bistabile Bereich als Funktionen der Leitfähigkeit und der externen Spannung bestimmt werden.

Die Hopf- und die Sattel-Knoten-Linie treffen sich im Takens-Bogdanov Punkt. Sowohl der oszillatorische als auch der bistabile Bereich ist zu kleinen Leitfähigkeiten und großen Spannungen hin offen, es sind demnach auch für $\sigma=0$ (also für galvanostatische Kontrolle) Oszillationen möglich. Es zeigt sich, daß in diesem System, anders als im vorigen, die Grenze des Oszillationsbereichs bei großen Werten von σ nicht von einer Hopf-Bifurkation, sondern von einer Saddle-Loop-Bifurkation gebildet wird. Diese verläuft in etwa in der Mitte des bistabilen Gebietes hindurch.

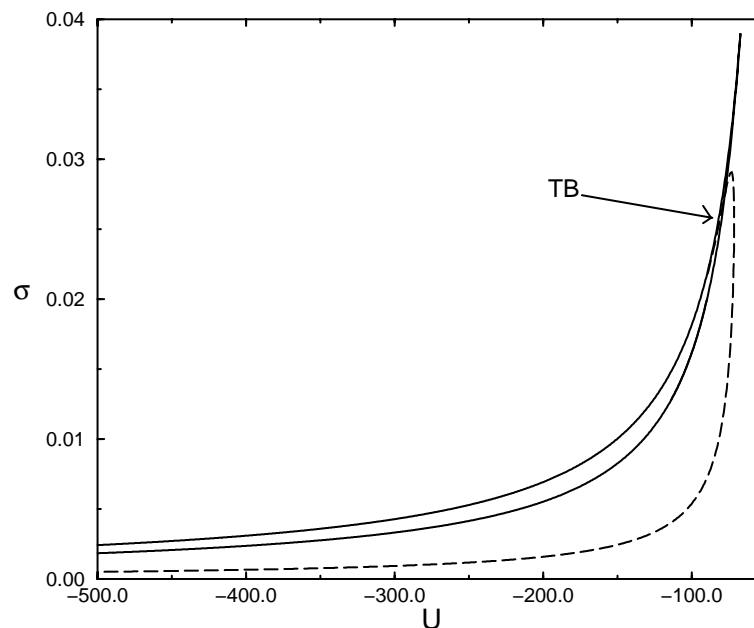


Abb. 4. 11 Zwei-Parameter-Kontinuation der Sattel-Knoten-Bifurkation (durchgezogene Kurve) und der Hopf-Bifurkation (gestrichelte Kurve) im Gleichungssystem (4. 46)-(4. 48) mit U und σ als Parameter. Weiterhin ist $\epsilon=10^{-2}$, $p=0.1$ und $E=-35$.

Bei dem hier vorgestellten Modell wird angenommen, daß weder die Reaktionsrate noch die Adsorptionsgeschwindigkeit durch den Antransport begrenzt werden. Für den Fall, daß der Antransport ratenbestimmend wird, muß die zeitliche Änderung der Konzentration der reagierenden Spezies bzw. der Adsorbatspezies ebenfalls berücksichtigt werden. Sie gehorchen einer Gleichung des Typs (4. 32): Man erhält ein Drei-Variablen- oder Vier-Variablen-Modell.

Ein anderer Mechanismus, der bei nicht diffusionslimitierter Versuchsführung zu strukturell gleichen Modellgleichungen führt wie das gerade besprochene Beispiel, beruht auf der potentialabhängigen Adsorption der reagierenden Spezies. Folgendes Gleichungssystem beschreibt diesen Prozeß:

$$C_{DL} \frac{d\phi_{DL}}{dt} = -\chi \cdot nF \cdot \bar{c} \cdot k(\phi_{DL}) \cdot \theta + \sigma \cdot (U - \phi_{DL}), \quad (4. 54)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a(\phi_{DL}) \cdot \bar{c} \cdot (1 - \theta) - k(\phi_{DL}) \cdot \theta. \quad (4. 55)$$

Dabei stellt θ die Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit Reaktand dar, c die Konzentration der Spezies, die adsorbiert und reagiert, sowie k_a die Adsorptionsrate. Angenommen wurde, daß die reagierende Spezies eine vernachlässigbare Desorptionsrate besitzt. Oszillationen können dann auftreten, wenn die Adsorptionsrate mit dem Doppelschichtpotential ansteigt und in dem Potentialbereich groß wird, indem die Steigung der Faradayschen Impedanz negativ ist.