

6 Räumliche Kopplungen in elektrochemischen Systemen

Dieses Kapitel versucht, allgemeine Aussagen über die Modellierung der räumlichen Kopplung in elektrochemischen Systemen unabhängig von konkreten Systemen vorzustellen. Wie in Kapitel 4 beschrieben wurde, ist die autokatalytische Variable in der Elektrochemie normalerweise das Doppelschichtpotential. Aber auch in Systemen, in denen das Elektrodenpotential nicht den Aktivator darstellt, spielt es bis auf wenige Ausnahmen immer eine Rolle.

Ein allgemeines Grundmodell zur Beschreibung der raum-zeitlichen Dynamik an eindimensionalen Ringelektroden wurde von G. Flätgen und K. Krischer [77, 123] hergeleitet². Dabei wird vorausgesetzt, daß die Elektrode während der Reaktion unverändert bleibt. Räumliche Muster an der Elektrode gehen einher mit Potentialmustern, welche wiederum ein elektrisches Feld parallel zur Elektrode induzieren, das zu Migration von Ionen Anlaß gibt: Der Hauptkopplungsmechanismus der verschiedenen Orte entlang der Elektrode wird demnach durch Migration und nicht durch Diffusion erzeugt. Daneben können aber auch in elektrochemischen Systemen Kopplungen vorkommen, die durch differente Transportprozesse hervorgerufen werden. Ein Beispiel ist die Diffusion, oder auch attraktive Wechselwirkungen durch Van-der-Waals-Kräfte. Allerdings sind die durch solche Transportprozesse hervorgerufenen räumlichen Kopplungen in elektrochemischen Systemen zusätzliche Kopplungen, da die Migration immer involviert ist. Weiterhin werden wir zeigen, daß auch der äußere Schaltkreis eine räumliche Kopplung induzieren kann.

6.1 Grundmodell für das räumlich ausgedehnte System

Die Elektrode sei ringförmig und ihr Umfang im Vergleich zu ihrer Breite so groß, daß die Annahme eines eindimensionalen Systems eine gute Näherung darstellt. Ist die Gegenelektrode ebenfalls ringförmig, so kann der Elektrolyt durch eine Zylinderfläche beschrieben werden, die von den Arbeits- und Gegenelektroden begrenzt wird. Die Gegenelektrode stellt eine Äquipotentialfläche dar. Die Referenzelektrode befindet sich auf der Höhe der Gegenelektrode. Die Doppelschicht kann durch infinitesimale Grenzflächenschaltkreise (die aus der Parallelschaltung einer Faradayschen Impedanz und

² In [104] wird gezeigt, was an den Vorläufermodellen [124] und [125] falsch ist.

einer Kapazität bestehen) beschrieben werden. Diese sind durch den Elektrolyten gekoppelt. In Abb. 6. 1 ist der zu diesem Bild zugehörige Ersatzschaltkreis gezeigt.

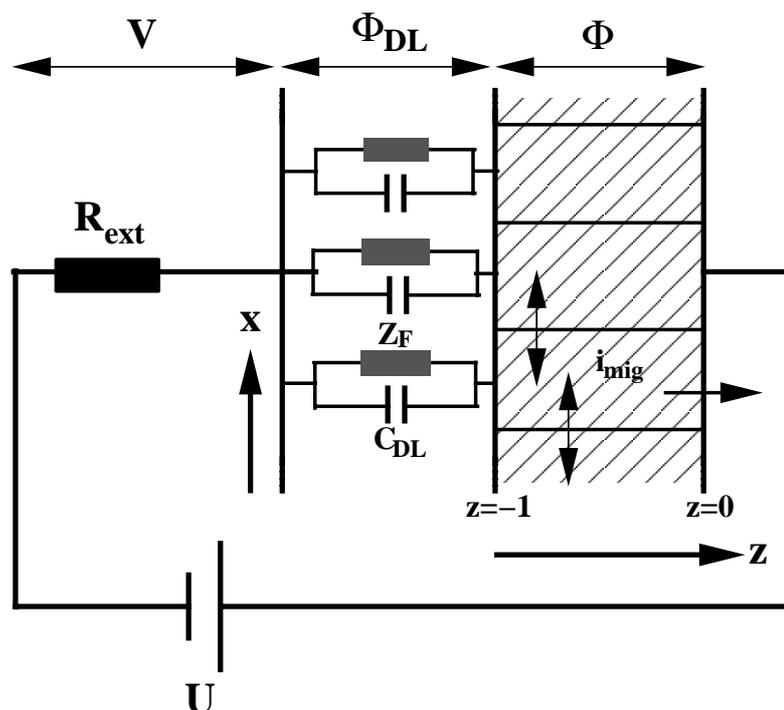


Abb. 6. 1 Ersatzschaltkreis eines räumlich ausgedehnten Systems mit potentiostatischer Kontrolle und externem Widerstand R . Die Richtung entlang der Arbeitselektrode wird mit x und die Richtung in den Elektrolyten hinein wird mit z bezeichnet. Am Ort der Arbeitselektrode ist $z = -w$ und am Ort der Äquipotentialfläche ist $z = 0$.

Die einzelnen Teile der Elektrode kommunizieren über Migrationsströme im Elektrolyten, wie Flätgen und Krischer in [77, 123] gezeigt haben. Dies bedeutet, daß die Potentialverteilung an der Arbeitselektrode von der Potentialverteilung im gesamten Elektrolyten abhängt. Wir müssen also ein zwei-dimensionales System betrachten, um die Musterbildung in der Richtung parallel zur Elektrode, in der hier verwendeten Nomenklatur die x -Richtung, zu untersuchen.

6.1.1 Laplace-Gleichung

Die Potentialverteilung im Elektrolyten wird wegen der Elektroneutralität des Elektrolyten durch die Laplace-Gleichung bestimmt. Zu diesem Punkt siehe [77, 123, 126]. Es gilt also für das Potential ϕ im Elektrolyten:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad (6.1)$$

Mit periodische Randbedingungen in x-Richtung

$$\phi(x + L, z, t) = \phi(x, z, t) \quad (6.2)$$

der Randbedingung an der Äquipotentialfläche

$$\phi(x, z = 0, t) = 0 \quad (6.3)$$

sowie der Anfangsbedingung

$$\phi(x, z = -w, t = 0) = \phi^0 \quad (6.4)$$

kann die Laplace-Gleichung über einen Produktansatz gelöst werden; man erhält für die Potentialverteilung im Elektrolyten folgende Fourier-Reihe:

$$\phi(x, z, t) = \sum_{q=1}^{\infty} \left\{ a_q^{\phi}(t) \cdot \cos\left[\frac{2\pi \cdot q}{L} x\right] + b_q^{\phi}(t) \cdot \sin\left[\frac{2\pi \cdot q}{L} x\right] \right\} \cdot \sinh\left(\frac{2\pi \cdot q}{L} z\right) + a_0^{\phi}(t) \cdot \frac{z}{w} \quad (6.5)$$

mit L dem Umfang der Elektrode und w dem Abstand zwischen Arbeitselektrode und Äquipotentialfläche.

Es ist günstig, das Modell in dimensionslose Größen zu überführen. Hierzu werden die beiden Ortsrichtungen folgendermaßen transformiert:

$$x \rightarrow \frac{2\pi \cdot x}{L} \quad (6.6)$$

$$\text{und } z \rightarrow \frac{z}{w} \quad (6.7)$$

also ist das dimensionslose $x \in [0, 2\pi)$ und $z \in [-1, 0]$.

Alle dimensionslosen Potentiale, so auch das Potential im Elektrolyten ϕ , ergeben sich aus dem dimensionsbehafteten durch den Ausdruck (4. 16).

Dann transformiert sich die Laplace-Gleichung zu:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = -\beta^2 \cdot \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}, \quad (6.8)$$

$$\text{mit } \beta = \frac{2\pi w}{L} \quad (6.9)$$

einem dimensionslosen Parameter, der proportional zu dem Quotienten aus der Entfernung zwischen Arbeitselektrode und Äquipotentialfläche w und dem Umfang der Arbeitselektrode L ist. Er beschreibt also die Geometrie der Zelle.

Die periodische Randbedingung ist nun gegeben durch

$$\phi(x + 2\pi, z, t) = \phi(x, z, t), \quad (6.10)$$

die Randbedingung an der Äquipotentialfläche durch

$$\phi(x, z = 0, t) = 0, \quad (6.11)$$

und die Anfangsbedingung durch folgenden Ausdruck

$$\phi(x, z = -1, t = 0) = \phi^0. \quad (6.12)$$

Die Lösung der dimensionslosen Laplace-Gleichung lautet in dimensionslosen Größen:

$$\phi(x, z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ a_n^\phi(t) \cdot \cos[nx] + b_n^\phi(t) \cdot \sin[nx] \right\} \sinh(n\beta \cdot z) + a_0^\phi(t) \cdot z. \quad (6.13)$$

Dabei ergibt sich die dimensionslose Wellenzahl n aus der dimensionsbehafteten q durch

$$n = \frac{2\pi}{L} \cdot q. \quad (6.14)$$

In Abb. 6. 2 (a-c) sind Potentialprofile bei fünf äquidistanten Abständen in den Elektrolyten für drei verschiedene Werte von β gezeigt, wobei eine rechteckig-förmige, n -mal differenzierbare Störung im Potential an der Arbeitselektrode vorgegeben wurde.

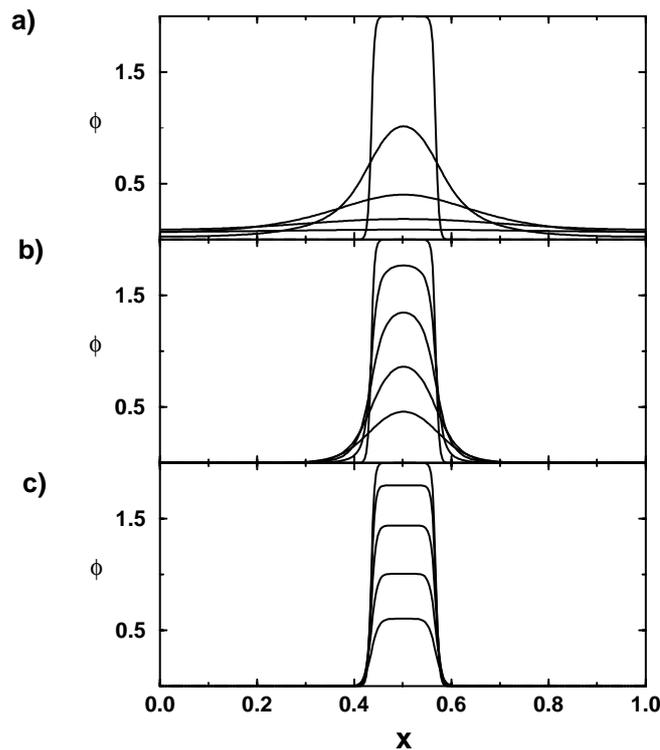


Abb. 6. 2 Potentialverteilung im Elektrolyten für fünf Werte von z aufgetragen über den Ort x entlang der Elektrode. Dabei ist $z_i = -1, -0.9, -0.8, -0.7$ und -0.6 . Es wurde eine rechteckigförmige, n -mal differenzierbare Störung des Potential an der Elektrode ($z = -1$) vorgegeben. (a) $\beta = 0.01$, (b) $\beta = 1$ und (c) $\beta = 10$.

Für große β (siehe Abb. 6. 2 (a)) ist die Potentialverteilung im Elektrolyten stark "ausgeschmiert", d.h. auch Orte, die weit entfernt von der Störung an der Elektrode sind, werden durch sie beeinflusst. Dies ist bei kleinen β (siehe Abb. 6. 2 (c)) nicht der Fall, hier wirkt die Störung lokalisiert, das Potential fällt linear in den Elektrolyten hinein ab. Man kann sich leicht klar machen, woher dieses Verhalten rührt: Große Werte für β heißt, daß die Ausdehnung des Elektrolyten in z -Richtung im Verhältnis zum Elektrodenumfang groß ist, was eine starke Delokalisierung ermöglicht. Sehr kleine β hingegen bedeutet, daß umgekehrt die Elektrolytausdehnung gemessen am Elektrodenumfang gering ist.

Die Delokalisierung einer Störung an der Arbeitselektrode (ab β ungefähr Eins) bedingt, daß die Annahme eines linearen Potentialabfalls in z nicht gerechtfertigt ist (wie in [125] angenommen). Lediglich für sehr kleine β (kleiner als 0.1) werden durch diese Annahme keine gravierenden qualitativen Verfälschungen hingenommen. Die hier nur qualitativ diskutierten Eigenschaften der Potentialverteilung im Elektrolyten werden im nächsten

Abschnitt im Zuge der Untersuchung des Einflusses der Potentialverteilung im Elektrolyten auf die Potentialdynamik an der Elektrode auch quantitativ analysiert.

6.1.2 Dynamische Gleichung für das Potential

In diesem Abschnitt wird die Modellgleichung für die raum-zeitliche Dynamik des Doppelschichtpotentials vorgestellt und diskutiert. Dies ist deshalb von fundamentaler Bedeutung, da, wie schon erwähnt, das Doppelschichtpotential in nahezu jedem elektrochemischen System eine Variable ist. Natürlich kann mit dieser einen Modellgleichung allein, bei geeignetem Reaktionsstrom, nur das Verhalten eines Systems im bistabilen Regime beschrieben werden. Wir werden zunächst den einfachsten Fall betrachten, daß das System potentiostatischen Bedingungen unterliegt und der extern zugeschaltete Widerstand R Null ist. Also gilt:

$$U = \phi_{DL} + \phi \Big|_{z=-1} = \text{const.} \quad (6.15)$$

Die dynamische Gleichung für das Doppelschichtpotential bei räumlich ausgedehntem System ergibt sich, wie im homogenen Fall (siehe (4. 8)), aus der Strombilanz, die allerdings für jedes infinitesimale Element durchgeführt werden muß (für eine ausführliche Herleitung siehe [77, 123]). Durch ein Arbeitselektrodenelement an der Stelle x fließt ein kapazitiver Strom $C_{DL} \cdot \frac{\partial \phi_{DL}(x,t)}{\partial t}$ und eine Reaktionsstrom $i_{\text{reac}}(\phi_{DL}(x,t))$. Durch ein Elektrolytelement an der Stelle x fließt ein Migrationsstrom in x -Richtung und in z -Richtung. Die Bilanzierung erfordert die Integration über die gesamte Ausdehnung des Elektrolyten bis zur Äquipotentialfläche.

Mit der Annahme, daß die Leitfähigkeit nicht ortsabhängig ist, ergibt sich zunächst noch in physikalischen Größen formuliert:

$$C_{DL} \cdot \frac{\partial \phi_{DL}}{\partial t} = -i_{\text{reac}}(\phi_{DL}) - \sigma \cdot \int_{-w}^0 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} dz - \sigma \cdot \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=0}, \quad (6.16)$$

wobei i_{reac} bei einer Reduktionsreaktion lautet (siehe (4. 9)):

$$i_{\text{reac}}(\phi_{DL}) = nF \cdot \bar{c} \cdot k(\phi_{DL}). \quad (6.17)$$

Diese Integro-Differentialgleichung gibt die raum-zeitliche Dynamik des Doppelschichtpotentials beliebiger (einfacher) elektrochemischer Systeme wieder. Ungewöhnlich im Vergleich zu RD-Systemen ist das Integral über die Entfernung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode (welches durch die Kopplung über den Elektrolyten verursacht wird). Der zweite und dritte Term der (6. 16), die von den Migrationsströmen im System herrühren, werden im folgenden näher analysiert.

Mit (4. 16), (4. 17), (6. 6) und (6. 7), kann die Gleichung (6. 16) dimensionslos gemacht werden:

$$\frac{\partial \phi_{DL}}{\partial t} = -k(\phi_{DL}) - \sigma \cdot \left(\beta \cdot \int_{-1}^0 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} dz + \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=0} \right). \quad (6. 18)$$

Dabei wird der dimensionslose Parameter σ durch

$$\frac{RT}{n^2 \cdot F^2 \cdot \bar{c} \cdot C_{DL} \cdot k_r \cdot L} \cdot \sigma \rightarrow \sigma \quad (6. 19)$$

bestimmt und das dimensionslose $k(\phi_{DL})$ durch (4. 20).

Zieht man nun die Argumentation aus dem vorangegangenen Abschnitt über die Delokalisierung des Potentials im Elektrolyten bei großen β heran, sieht man, daß die Kopplung über den Elektrolyten langreichweitig ist. Durch den Integralterm wird das Potential an jedem Ort x von der Potentialverteilung im gesamten Elektrolyten beeinflusst: Ist das Potential im Elektrolyten delokalisiert, wie in Abb. 6. 2 (a) und (b), so werden auch Orte, die weit entfernt sind von x , eine Veränderung am Ort x spüren. Im vergangenen Abschnitt wurde beschrieben, daß die Potentialverteilung im Elektrolyten nur dann delokalisiert ist, wenn der geometrische Parameter β groß ist. Für kleine β -Werte ist die Potentialverteilung linear in z (siehe Abb. 6. 2). Demzufolge ist die Natur der Kopplung über den Elektrolyten abhängig vom Parameter β , also von der geometrischen Konfiguration der Zelle: Für kleine Werte von β erwarten wir, daß die Kopplung lokal ist, für große Werte von β , daß sie nicht-lokal ist. Dieses erste qualitative Ergebnis wird nun durch genauere Analyse des Kopplungsterms weiter erhärtet und erweitert.

Mit der Laplace-Gleichung (6. 8) kann der Integralterm wesentlich vereinfacht werden, da gilt:

$$\sigma \cdot \left(\beta \cdot \int_{-1}^0 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} dz + \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=0} \right) = \sigma \cdot \left(- \int_{-1}^0 \frac{\beta}{\beta^2} \cdot \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} dz + \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=0} \right) = \frac{\sigma}{\beta} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=-1}. \quad (6. 20)$$

Die dynamische Gleichung lautet demnach vereinfacht:

$$\frac{\partial \phi_{DL}}{\partial t} = -i_{\text{reac}}(\phi_{DL}) - \frac{\sigma}{\beta} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=-1}. \quad (6. 21)$$

Der räumliche Kopplungsterm ist im Vergleich zu Reaktions-Diffusions-Systemen ungewöhnlich: Die Kommunikation der verschiedenen Teile des Systems in x-Richtung wird über die Ableitung in die z-Richtung vermittelt.

Vergegenwärtigt man sich noch einmal die Gleichung für die rein zeitliche Dynamik des Doppelschichtpotentials (4. 8), so wird klar, daß der Term $\frac{\partial \phi(x, z, t)}{\partial z} \Big|_{z=-1}$ nicht die rein räumliche Kopplung darstellt, sondern noch einen linearen Term in ϕ beinhaltet. Die Migrationsströme induzieren demzufolge einen homogenen und einen inhomogenen Anteil. Wie in Kap. 2 und 5 erläutert wurde, ist dies bei der Diffusion nicht der Fall: Es wird durch den Diffusionsprozeß nur ein inhomogener Anteil verursacht. Um die rein räumliche Kopplung in elektrochemischen Systemen ohne jeden lokalen Anteil zu erhalten, muß also geschrieben werden:

$$\boxed{- \frac{\sigma}{\beta} \cdot \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=-1} + \phi \Big|_{z=-1} \right)}. \quad (6. 22)$$

Die dynamische Gleichung kann also durch einen Teil, der das homogene System beschreibt, und einen, der die rein räumliche Kopplung beschreibt, ausgedrückt werden. Letzterer verschwindet demnach, wenn die Potentialverteilung entlang der Elektrode homogen ist. Man kann also schreiben:

$$\boxed{\frac{\partial \phi_{DL}}{\partial t} = f'(\phi_{DL}) - \frac{\sigma}{\beta} \cdot \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} + \phi \right) \Big|_{z=-1}}, \quad (6. 23)$$

mit

$$f'(\phi_{DL}) = k(\phi_{DL}) + \sigma_c \cdot \phi|_{z=-1}, \quad (6.24)$$

$$\text{wobei } \sigma_c = \frac{\sigma}{\beta} \text{ ist.} \quad (6.25)$$

Um die Wirkung der Parameter σ und β der rein räumlichen Kopplung auf die raumzeitliche Dynamik getrennt zu untersuchen, kann man kontrafaktisch annehmen, daß es möglich ist, σ_c unabhängig von σ und β zu variieren. Experimentell ist dies natürlich nicht möglich, und es werden auch Simulationen gezeigt werden, die diese Abtrennung von σ und σ_c nicht voraussetzen.

Um mehr über den Kopplungsterm (6.22) herauszufinden, ist es sinnvoll, sich die Tatsache zunutze zu machen, daß ein analytischer Ausdruck für die Potentialverteilung im Elektrolyten im Fourier-Raum existiert (nämlich die Lösung der Laplace-Gleichung (6.13)).

6.2 Modenansatz

6.2.1 Modengleichungen

Setzt man die Lösung der Laplace-Gleichung (6.13) in den Term (6.20) ein, erhält man

$$\left. \frac{\partial \phi(x, z, t)}{\partial z} \right|_{z=-1} = \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ a_n^\phi(t) \cdot \cos[nx] + b_n^\phi(t) \cdot \sin[nx] \right\} n \cdot \beta \cdot \cosh(n \cdot \beta) + a_0^\phi(t). \quad (6.26)$$

Der Potentialabfall über die Doppelschicht wird in einer Fourier-Reihe entwickelt

$$\phi_{DL} = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ a_n^{\phi_{DL}}(t) \cdot \cos[nx] + b_n^{\phi_{DL}}(t) \cdot \sin[nx] \right\}. \quad (6.27)$$

Mit (6.13) und (6.15) können die Fourier-Koeffizienten der ϕ_{DL} - und der $\phi|_{z=-1}$ -Reihe miteinander verknüpft werden:

$$-a_0^\phi = U - a_0^{\phi_{DL}}, \quad (6.28)$$

$$-a_n^\phi \cdot \sinh[\beta \cdot n] = a_n^{\phi_{DL}}, \quad (6.29)$$

$$-b_n^\phi \cdot \sinh[\beta \cdot n] = b_n^{\phi_{DL}}. \quad (6.30)$$

Eingesetzt in die dynamische Gleichung (6. 21) ergibt sich die zeitliche Entwicklung der Fourier-Moden des Doppelschichtpotentials:

$$\dot{a}_0^{\phi_{DL}} = P_0(a_i^{\phi_{DL}}, b_i^{\phi_{DL}}) + \frac{\sigma}{\beta} \cdot (U - a_0^{\phi_{DL}}), \quad i=0,1,2,\dots, \quad (6.31)$$

$$\dot{a}_n^{\phi_{DL}} = P_n(a_i^{\phi_{DL}}, b_i^{\phi_{DL}}) - \sigma \cdot n \cdot \coth(\beta \cdot n) \cdot a_n^{\phi_{DL}}, \quad n=1,2,3,\dots, \quad i=0,1,2,\dots, \quad (6.32)$$

$$\dot{b}_n^{\phi_{DL}} = P_n(a_i^{\phi_{DL}}, b_i^{\phi_{DL}}) - \sigma \cdot n \cdot \coth(\beta \cdot n) \cdot b_n^{\phi_{DL}}, \quad n=1,2,3,\dots, \quad i=0,1,2,\dots, \quad (6.33)$$

wobei P_0 und P_n die Projektion des Reaktionsteils der Gleichung (6. 21) in den Modenraum darstellen. Die Gleichungen für die Cosinus- und für die Sinus-Koeffizienten sind vollkommen analog, da keine ungeraden Ableitungen in x in der Gleichung vorkommen. Im folgenden wird deshalb nur noch die Entwicklung der Cosinus-Moden aufgeschrieben.

Die höheren Moden (siehe (6. 32) und (6. 33)) werden also, anders als bei diffusiver Kopplung, nicht mit der Wellenzahl zum Quadrat gedämpft, sondern mit einer komplexen Funktion der Wellenzahl. Weiterhin fällt auf, daß die Dämpfung von zwei Parametern σ - und β -abhängig ist. Aufgrund des negativen Vorzeichens ist klar (der \coth wird nie negativ), daß wir es hier mit einer synchronisierenden Kopplung zu tun haben.

(6. 31)-(6. 33) sind allerdings die Modengleichungen, für die PDE (6. 21), in der die homogenen Migrationsströme bei $z=-1$ nicht abgezogen wurden. Nehmen wir nun wieder kontrafaktisch an, es sei möglich die Parameter des linearen der Modengleichungen unabhängig von den Parametern der räumlichen Kopplung zu machen, d.h., σ_c könne unabhängig von σ und β variiert werden. Wir setzen (6. 26)-(6. 30) also in (6. 23) ein und erhalten:

$$\dot{a}_0^{\phi_{DL}} = f(a_i^{\phi_{DL}}, b_i^{\phi_{DL}}) + \sigma_c \cdot (U - a_0^{\phi_{DL}}), \quad i=0,1,2,\dots, \quad (6.34)$$

$$\dot{a}_n^{\phi_{DL}} = f(a_i^{\phi_{DL}}, b_i^{\phi_{DL}}) - \sigma_c \cdot a_n^{\phi_{DL}} - \sigma \cdot \left(n \cdot \coth(\beta \cdot n) - \frac{1}{\beta} \right) \cdot a_n^{\phi_{DL}}, \quad n=1,2,3,\dots; \quad i=0,1,2,\dots \quad (6.35)$$

Aus (6.34) und (6.35) wird ersichtlich, daß die Kopplungsfunktion im Modenraum $k(n)$ eine komplexe Funktion des geometrischen Parameters β ist. Der Parameter σ hingegen geht linear in die Kopplungsfunktion ein. Er gewichtet die Stabilisierung der Moden durch den räumlichen Term und spielt damit die Rolle der Stärke der Kopplung.

6.2.2 Kopplungsfunktion im Modenraum

In Abb. 6.3 ist die Kopplungsfunktion $k(n)$

$$k(n) = -n \cdot \coth(\beta \cdot n) + \frac{1}{\beta} \quad (6.36)$$

für verschiedene Werte von β gezeigt.

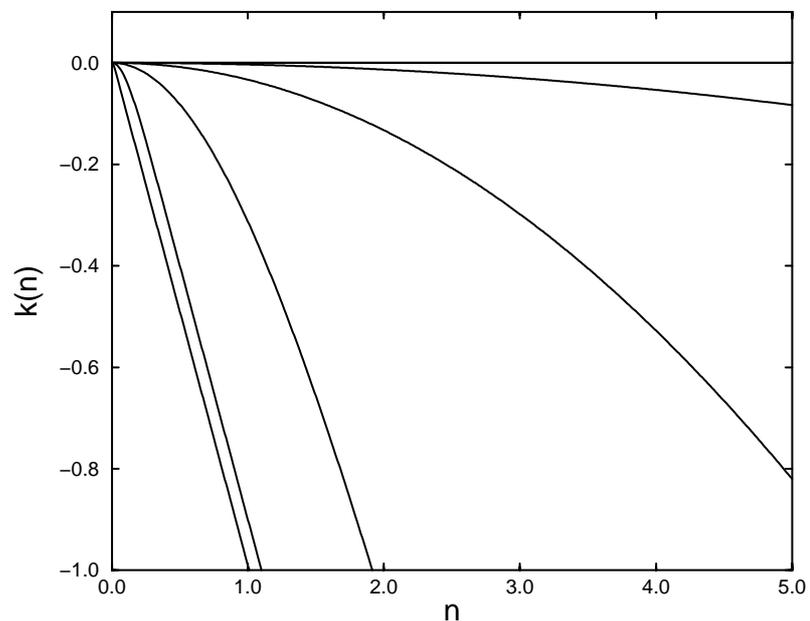


Abb. 6.3 Kopplungsfunktion versus Wellenzahl für verschiedene Werte von β . Von links nach rechts ist $\beta=100$, $\beta=10$, $\beta=1$, $\beta=0.1$ und $\beta=0.01$.

Zwei Dinge fallen bei der Betrachtung von Abb. 6.3 auf: Erstens wird die Kopplung mit zunehmendem β stärker, d.h., der Abfall der Kopplungsfunktion über die Wellenzahl wird

steiler. Zweitens weist die Kopplungsfunktion einen parabelförmigen Verlauf für kleine β auf, für große β aber ist sie anähernd linear.

Entwickelt man den \coth für kleine β (<0.1) so kann $k(n)$ für $n \cdot \beta < \pi$ in folgenden Ausdruck überführt werden³.

$$k(n) = -\frac{\beta}{3} \cdot n^2 + \frac{\beta^3}{45} \cdot n^4 - \frac{2\beta^5}{945} \cdot n^6 \dots \text{ für } n \cdot \beta < \pi. \quad (6.37)$$

Der dritte und vierte Term der Gl. (6.36) können demnach für kleine β vernachlässigt werden, und man erhält:

$$k_{\text{diff}}(n) = -\frac{\beta}{3} \cdot n^2. \quad (6.38)$$

Diese Form der n -Abhängigkeit ist die einer diffusiven Kopplung (siehe Abschnitt 4.1); deshalb wollen wir auch diesen Fall das *diffusive Limit* nennen. Im diffusiven Limit geht also der geometrische Faktor β in die Stärke der Kopplung linear ein.

Die Entsprechung zur Diffusionskonstante, die Stärke der Kopplung im diffusiven Limit beträgt also

$$\tilde{\sigma} = \frac{\sigma \cdot \beta}{3}. \quad (6.39)$$

In einem diffusionsgekoppelten System geht in die Stärke der Kopplung in dimensionslosen Größen lediglich der Kehrwert der Länge zum Quadrat ein. Hier geht hingegen über β auch die Ausdehnung des Systems in z -Richtung ein.

In Abb. 6.4 wird die diffusive Näherung der Kopplungsfunktion mit der Originalfunktion verglichen. Es wird durch die Abbildung deutlich, daß die diffusive Näherung für $\beta=0.01$ sehr gut ist für kleine Moden (die Kurven liegen übereinander), die großen Moden werden allerdings durch $k_{\text{diff}}(n)$ weniger gedämpft als durch $k(n)$ (siehe Abb. 6.4 (oben)). Für $\beta=1$ ist die Näherung durch eine quadratische Wellenzahlabhängigkeit schon ab der fünften Wellenzahl inadäquat (siehe Abb. 6.4 (unten)).

³ Also kann man für $\beta=0.01$ immerhin noch 100 Moden mitnehmen.

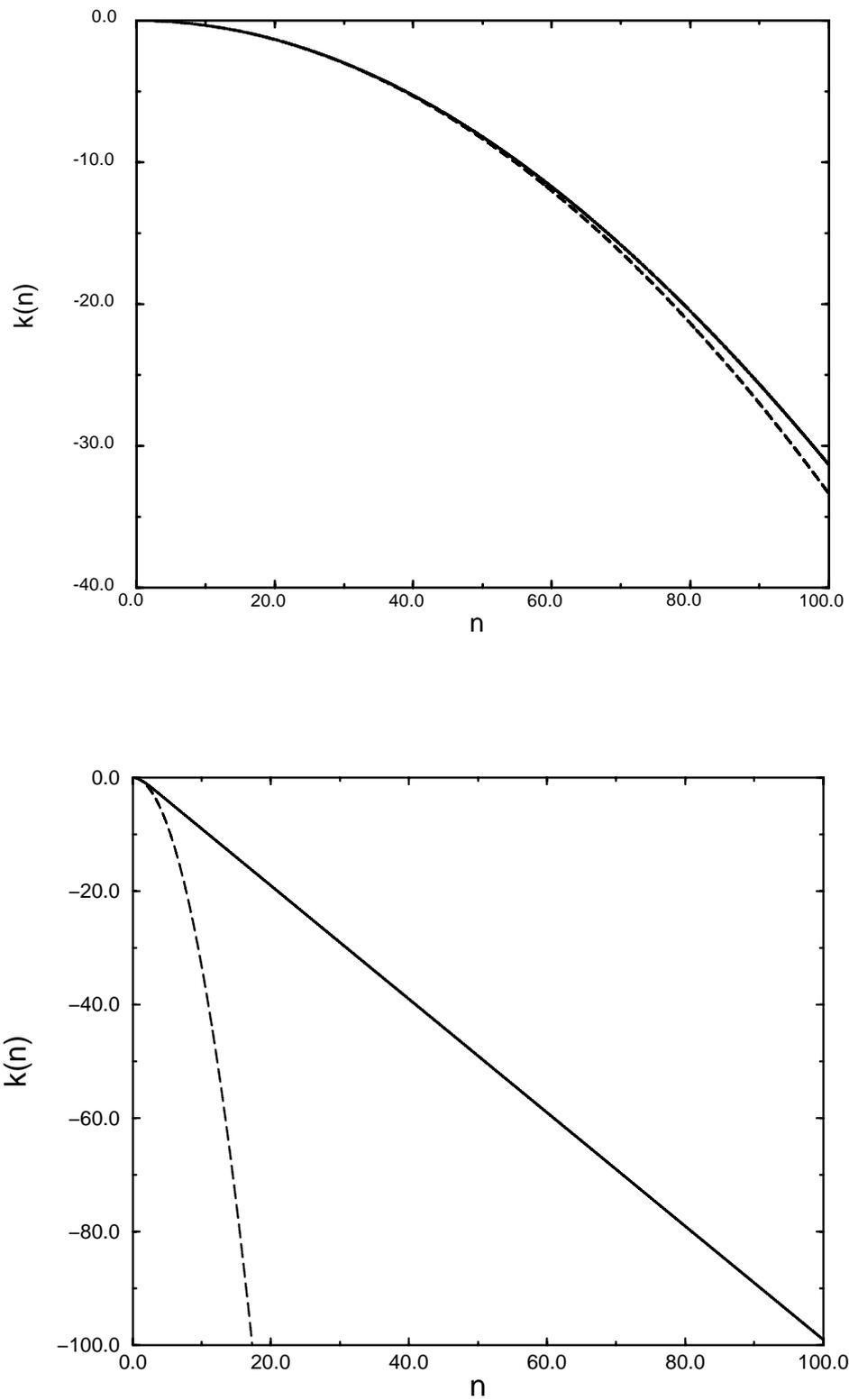


Abb. 6. 4 Kopplungsfunktion versus Wellenzahl durch das diffusive Limit genähertes $k_{diff}(n)$ im Vergleich mit der Originalfunktion $k(n)$ (durchgezogene Linie) für $\beta=0.01$ (oben) und für $\beta=1$ (unten).

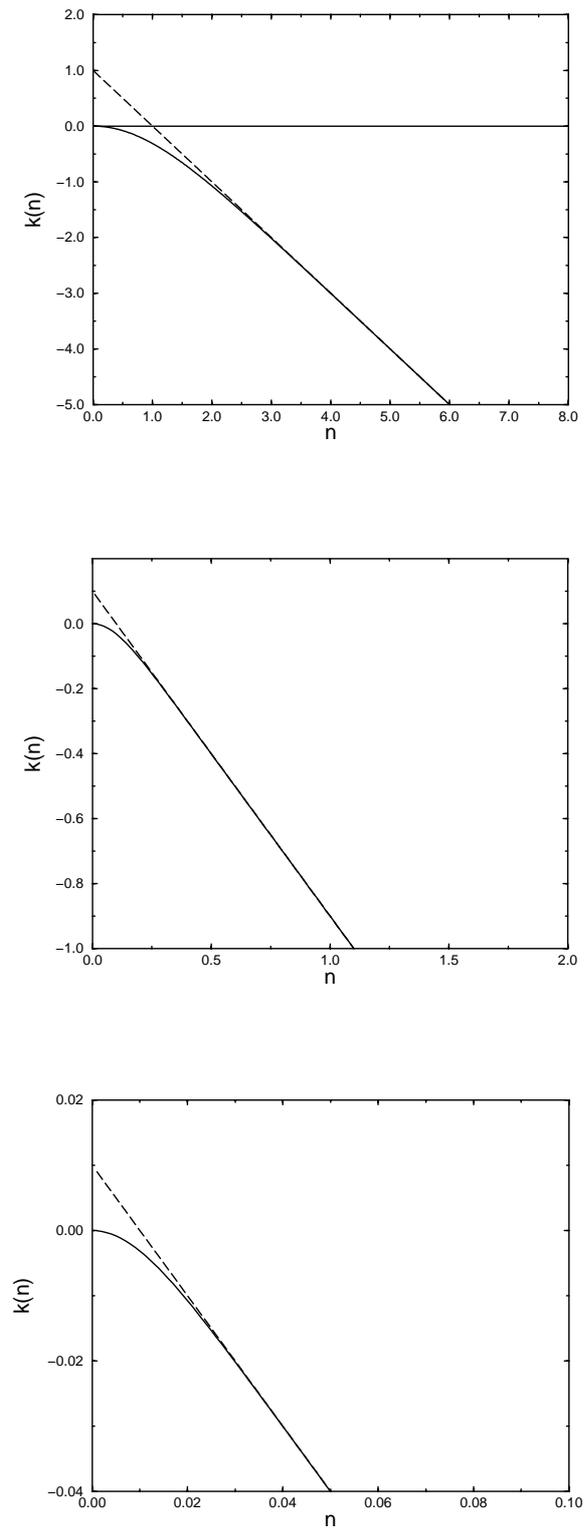


Abb. 6. 5 Vergleich der Kopplungsfunktion $k(n)$ (durchgezogene Linie) und ihre Näherung $k_1(n)$ für den Fall langreichweitiger Kopplung (gestrichelte Kurve), $\beta=1$ (oben) $\beta=10$ (mitte) und $\beta=100$ (unten).

Da der \coth für Argumente größer Eins sehr schnell gegen Eins konvergiert, kann die Kopplungsfunktion $k(n)$ für $1 < \beta < 10$ (*langreichweitige Kopplung*) durch:

$$k_1(n) = -n + \frac{1}{\beta} \quad \text{für } n > 1/\beta \quad (6.40)$$

angenähert werden.

In Abb. 6. 5 wird die langreichweitige Näherung der Kopplungsfunktion mit der Originalfunktion verglichen.

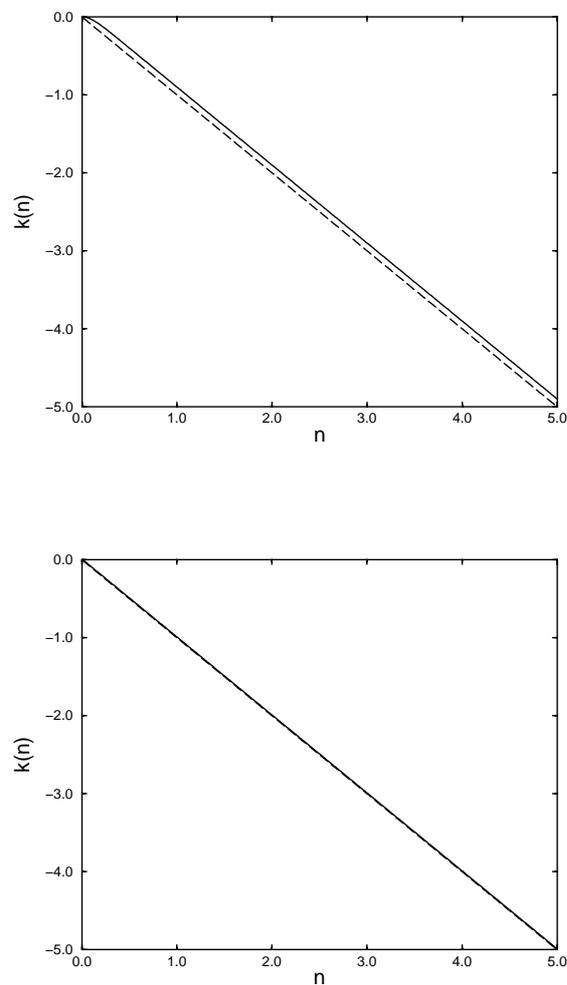


Abb. 6. 6 Vergleich der genäherten Kopplungsfunktion $k_{II}(n)$ (gestrichelte Linie) und Originalfunktion $k(n)$ (durchgezogene Linie) für das langreichweitige Limit für $\beta=10$ (oben) und $\beta=100$ (unten).

Abb. 6. 5 (oben) zeigt, daß die langreichweitige Näherung für kleine Reichweiten die Kopplung bei kleinen Wellenzahlen überschätzt. Für $\beta=10$ stimmt die Näherung schon ab $n=1$ praktisch mit der Originalfunktion überein, wie Abb. 6. 5 (mitte) dokumentiert und für $\beta=100$ noch besser (siehe Abb. 6. 5 (unten)).

Für β ab 100 (*langreichweitiges Limit*) kann man aber eine einfachere Näherung machen, denn der zweite Term in Gl. (6. 40) kann vernachlässigt werden und $k(n)$ wird einfach linear in n und β -unabhängig:

$$k_{II}(n) = -n. \quad (6. 41)$$

In Abb. 6. 6 wird die langreichweitige Näherung der Kopplungsfunktion mit der Originalfunktion verglichen.

Das langreichweitige Limit ist bis $\beta < 100$ noch keine sehr gute Näherung (siehe Abb. 6. 6 (oben)), da die Kurven leicht verschoben sind. Für $\beta=100$ aber ist die Kopplung durch $-n$ auszudrücken, wie Abb. 6. 6 (unten) zeigt.

6.3 Nicht-lokale Kopplung über den Elektrolyten

Transformiert man den Kopplungsterm (6. 36) aus dem Modenraum zurück in den Realraum für eine rechteckige Potentialverteilung an der Elektrode, so kann man für verschiedene Werte von β die Kopplungsfunktion über den Ort auftragen, wie in Abb. 6. 7 (a) gezeigt. Abb. 6. 7 (b) stellt einen Vergleich zwischen der langreichweitigen Kopplungsfunktion und einer diffusiven Kopplungsfunktion dar.

Es ist in Abb. 6. 7 (a) deutlich zu sehen, daß die Reichweite der Kopplung mit zunehmendem β wächst. Bei $\beta=10$ ist sogar die gesamte Elektrode von der Störung erfaßt, allerdings relativ schwach. Dies ist eine besondere Eigenschaft der elektrochemischen nicht-lokalen Kopplung: Sie ist sehr langreichweitig, aber bei den großen Reichweiten nur noch schwach und fällt relativ schnell ab. Aus einem Vergleich der elektrochemischen Kopplung mit einer diffusiven Kopplung (siehe Abb. 6. 7 (b)) wird ebenfalls der langreichweitige Charakter der elektrochemischen Kopplung sichtbar.

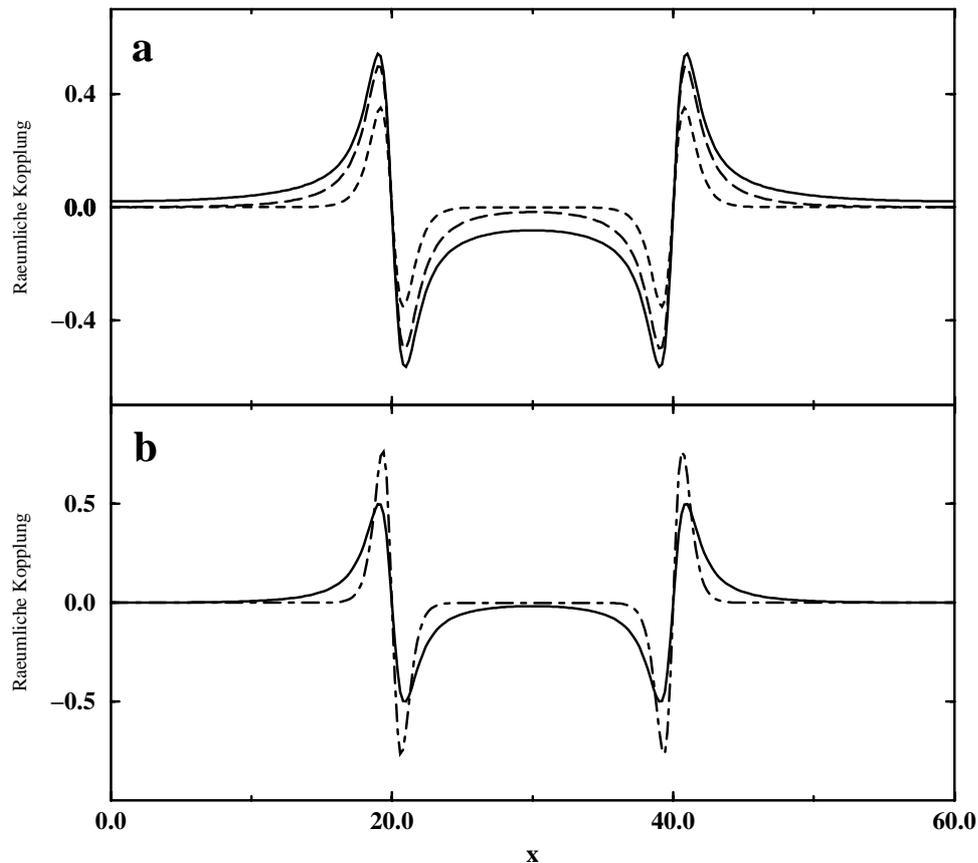


Abb. 6. 7 Kopplungsfunktion über den Ort für verschiedene Werte von β für eine rechteckige Potentialverteilung an der Arbeitselektrode: (a) $\beta=0.01$ (punktierte Linie), $\beta=1$ (gestrichelte Linie) und $\beta=10$ (durchgezogene Linie). (b) Kopplungsfunktion einer diffusiven Kopplung ($-Dn^2$) (gestrichelte Linie) im Vergleich mit der elektrochemischen Kopplungsfunktion $k(n)$ über den Elektrolyten für $\beta=1$ (durchgezogene Linie).

6.4 Kopplung über den Schaltkreis

Es ist im letzten Abschnitt gezeigt worden, daß die räumliche Kopplung über Migrationsströme im Elektrolyten langreichweitig ist und von der spezifischen Leitfähigkeit des Elektrolyten sowie der geometrischen Konfiguration der Elektroden abhängt. In diesem Abschnitt wird der Einfluß der Versuchsführung auf die Kopplung untersucht [127]. Erste Hinweise darauf, daß die Musterbildung durch die Versuchsführung beeinflusst wird, sind in [128] und [129] zu finden.

Um herauszufinden, welchen Einfluß der Schaltkreis hat, schalten wir einen Widerstand in Reihe mit der elektrochemischen Zelle (siehe Abb. 6. 1). Der Vorteil dieser Anordnung ist, daß für $R_{\text{ext}} \rightarrow \infty, U \rightarrow \infty$ galvanostatische Versuchsbedingungen realisiert sind. Das

Modell mit hinzugeschaltetem externen Widerstand erlaubt also, zwischen potentiostatischen ($R_{\text{ext}}=0$) und galvanostatischen Bedingungen ($R_{\text{ext}} \rightarrow \infty$) kontinuierlich zu variieren.

Die Bedingung potentiostatischer Versuchsführung wird nun ausgedrückt durch

$$U = V + \phi_{\text{DL}} + \phi \Big|_{z=-w} = \text{const.} \quad (6.42)$$

Dabei ist die Spannung über den externen Widerstand V gegeben durch den Widerstand R_{ext} multipliziert mit dem Gesamtstrom I . Dieser ergibt sich aus der Integration über die Ströme an alle Orten entlang der Elektrode über die gesamte Elektrode:

$$V = IR_{\text{ext}} = -R_{\text{ext}} \cdot \frac{\sigma}{\beta} \cdot \int_0^{2\pi} \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=-1} dx = -\frac{\gamma}{2\pi} \cdot \int_0^{2\pi} \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=-1} dx, \quad (6.43)$$

$$\text{mit } \gamma = 2\pi \cdot R_{\text{ext}} \cdot \frac{\sigma}{\beta}. \quad (6.44)$$

Also kann man wegen $\sigma/(2\pi\beta)=1/R_{\text{elek}}$ den Parameter γ schreiben:

$$\gamma = 2\pi \cdot R_{\text{ext}} \cdot \frac{\sigma}{\beta} = \frac{R_{\text{ext}}}{R_{\text{elek}}}. \quad (6.45)$$

Demnach gibt γ das Verhältnis des externen Widerstands zum Elektrolytwiderstand wieder. Dabei ergibt sich der dimensionslose externe Widerstand R_{ext} aus dem dimensionsbehafteten folgendermaßen:

$$\frac{RT}{n^2 F^2 \cdot k_r \cdot \bar{c} \cdot C_{\text{DL}}} \cdot \frac{1}{w} \cdot \frac{1}{R_{\text{ext}}} \rightarrow \frac{1}{R_{\text{ext}}}. \quad (6.46)$$

Mit der Reihendarstellung des Potentials kann die Ableitung nach z sowie die Integration in (6.43) durchgeführt werden. Das Potential über den externen Widerstand ist proportional der homogenen Mode, da die Integration über harmonische Funktionen in einem periodischen Gebiet Null ergibt. Die homogene Mode wiederum ist nichts anderes als der Mittelwert des Potentials an der Stelle der Arbeitselektrode.

$$V = -\frac{\gamma}{2\pi} \cdot \int_0^{2\pi} \left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z=-1} dx = -\gamma \cdot a_0^\phi = \gamma \cdot \langle \phi |_{z=-1} \rangle. \quad (6.47)$$

Dieser einfache Ausdruck überrascht nicht, denn es ist klar, daß der externe Widerstand eine globale Größe ist.

Man kann die dynamische Gleichung für das Doppelschichtpotential (6. 21) demnach folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_{DL}}{\partial t} &= k(\phi_{DL}) + \frac{\sigma}{\beta} \cdot \phi \Big|_{z=-1} - \frac{\sigma}{\beta} \cdot \left(\left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z=-1} + \phi \Big|_{z=-1} \right) \\ &= k(\phi_{DL}) + \frac{\sigma}{\beta} \cdot (U - \phi_{DL} - V) - \frac{\sigma}{\beta} \cdot \left(\left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z=-1} + \phi \Big|_{z=-1} \right) \end{aligned} \quad (6.48)$$

6.4.1 Modenraum

Verwendet man erneut (6. 13), (6. 27) und (6. 42) sowie (6. 47) um die Doppelschichtpotentialmoden in Abhängigkeit der Moden des Potentials im Elektrolyten und des Potentials über den externen Widerstand zu ermitteln, erhält man:

$$-(1 + \gamma) \cdot a_0^\phi = U - a_0^{\phi_{DL}}, \quad (6.49)$$

$$-a_n^\phi \cdot \sinh[\beta \cdot n] = a_n^{\phi_{DL}}. \quad (6.50)$$

Nun können (6. 49) und (6. 50) in die dynamische Gleichung (6. 48) eingesetzt werden, und man erhält die Entwicklungsgleichungen für die Koeffizienten:

$$\dot{a}_0^{\phi_{DL}} = f(a_i^{\phi_{DL}}, b_i^{\phi_{DL}}) + \frac{\sigma}{\beta \cdot (1 + \gamma)} \cdot (U - a_0^{\phi_{DL}}), \quad i=0,1,2,\dots, \quad (6.51)$$

$$\dot{a}_n^{\phi_{DL}} = f(a_n^{\phi_{DL}}, b_n^{\phi_{DL}}) - \frac{\sigma}{\beta} \cdot a_n^{\phi_{DL}} - \sigma \cdot \left(n \cdot \coth(\beta \cdot n) - \frac{1}{\beta} \right) \cdot a_n^{\phi_{DL}}, \quad n=1,2,3,\dots; i=0,1,2,\dots \quad (6.52)$$

Die höheren Moden werden also durch die Versuchsführung nicht beeinflusst (vergleiche (6. 34)-(6. 35)). Der zweite Term in Gl. (6. 51) kann auch mittels des Elektrolytwiderstandes R_{elek} und des externen Widerstandes R_{ext} geschrieben werden:

$$\frac{\sigma}{\beta} \cdot \frac{1}{\gamma+1} = \frac{1}{(R_{\text{elek}} + R_{\text{ext}})} \quad (6. 53)$$

Diese Formulierung zeigt, daß die Fixpunkte des Systems durch die Schnittpunkte des Reaktionsstromes mit der Lastgerade gegeben sind, wobei die Steigung der Lastgeraden $1/(R_{\text{elek}}+R_{\text{ext}})$ ist (siehe auch Abb. 4. 5).

Im galvanostatischen Fall wird aus dem linearen Term der Gl. (6. 51):

$$\lim_{\gamma, U \rightarrow \infty} \left(\frac{\sigma}{\beta \cdot (\gamma+1)} \cdot (U - \langle \phi_{\text{DL}} \rangle) \right) = i_{\text{const}}, \quad (6. 54)$$

d.h., die Modengleichung für die homogene Mode lautet im galvanostatischen Fall:

$$\dot{a}_0^{\phi_{\text{DL}}} = f \left(a_i^{\phi_{\text{DL}}}, b_i^{\phi_{\text{DL}}} \right) + i_{\text{const}}, \quad i=0,1,2,\dots \quad (6. 55)$$

Nun wenden wir uns der Untersuchung der Natur des veränderten linearen Termes in der homogenen Modengleichung (6. 51) zu. Unter Verwendung von

$$\frac{1}{\gamma+1} = 1 - \frac{\gamma}{\gamma+1}, \quad (6. 56)$$

kann der Term $\frac{\sigma}{\beta \cdot (1+\gamma)} \cdot (U - a_0^{\phi_{\text{DL}}})$ folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\frac{\sigma}{\beta} \cdot (U - a_0^{\phi_{\text{DL}}}) - \frac{\sigma}{\beta} \cdot \frac{\gamma}{\gamma+1} \cdot U + \frac{\sigma}{\beta} \cdot \frac{\gamma}{\gamma+1} \cdot a_0^{\phi_{\text{DL}}}. \quad (6. 57)$$

Dies bedeutet, daß der extern hinzugeschaltete Widerstand einen zusätzlichen linearen Term in der homogenen Mode induziert. Die Modengleichungen können also folgendermaßen geschrieben werden:

$$\dot{a}_0^{\phi_{\text{DL}}} = f_0 \left(a_i^{\phi_{\text{DL}}}, b_i^{\phi_{\text{DL}}} \right) + \frac{\sigma}{\beta} \cdot (U - a_0^{\phi_{\text{DL}}}) - \frac{\sigma}{\beta} \cdot \frac{\gamma}{\gamma+1} \cdot U + \frac{\sigma}{\beta} \cdot \frac{\gamma}{\gamma+1} \cdot a_0^{\phi_{\text{DL}}}, \quad (6. 58)$$

$$\dot{a}_n^{\phi_{DL}} = f_n \left(a_i^{\phi_{DL}}, b_i^{\phi_{DL}} \right) - \frac{\sigma}{\beta} \cdot a_n^{\phi_{DL}} - \frac{\sigma}{\beta} \cdot \left(n \cdot \coth(\beta \cdot n) - \frac{1}{\beta} \right) \cdot a_n^{\phi_{DL}}, \quad n=1,2,3,\dots \quad (6.59)$$

Der dritte und vierte Term in der Gleichung für die zeitliche Entwicklung der homogenen Mode (6.58) bildet den einzigen Unterschied zum potentiostatischen Fall ohne externen Widerstand.

6.4.2 Positiv Globale Kopplung über den externen Widerstand

Wie im Kap. 5 erläutert, entspricht ein linearer Term in der Dynamik der homogenen Mode, der nicht in die inhomogene Modendynamik eingeht, einer globalen Kopplung. Für den Fall, daß das Potential den Aktivator darstellt, wird also, da das Vorzeichen positiv ist, die globale Kopplung die homogene Mode destabilisieren. Stellt aber das Potential den Inhibitor dar, so kann die positive globale Kopplung bei geeignetem homogenem System auf die homogene Mode stabilisierend wirken (siehe Kap. 5).

Die allgemeinste Formulierung der Modellgleichung zur Beschreibung der raum-zeitlichen Dynamik des Doppelschichtpotentials lautet also:

$$\frac{\partial \phi_{DL}}{\partial t} = k(\phi_{DL}) + \frac{\sigma}{\beta} \cdot (U - \phi_{DL}) + \frac{\sigma}{\beta} \cdot \frac{\gamma}{\gamma+1} \cdot (\langle \phi_{DL} \rangle - U) - \frac{\sigma}{\beta} \cdot \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=-1} + \phi \Big|_{z=-1} \right) \quad (6.60)$$

Die Proportionalitätskonstante des globalen Terms ist die Stärke s_G der globalen Kopplung.

$$s_G = \frac{\sigma}{\beta} \cdot \frac{\gamma}{\gamma+1} \quad (6.61)$$

Es kann aus (6.61) geschlossen werden, daß die globale Kopplung überraschenderweise eine lineare Funktion von σ/β ist. Sie ist also nicht unabhängig von den Elektrolyteigenschaften. Weiterhin ist die globale Kopplung nicht, wie man vielleicht erwarten würde, eine lineare Funktion in γ . In Termini der Widerstände kann man schreiben:

$$s_G = \frac{R_{\text{ext}}}{R_{\text{elek}}} \cdot \frac{1}{R_{\text{ext}} + R_{\text{elek}}} \quad (6.62)$$

Ein System mit externem Widerstand wird demnach über den Elektrolyten je nach β lokal oder nicht-lokal gekoppelt und über den externen Widerstand unabhängig von der Zellengeometrie global gekoppelt. In Abb. 6. 8 ist die gesamte Kopplungsfunktion über dem Ort für verschiedene Werte von β und γ aufgetragen.

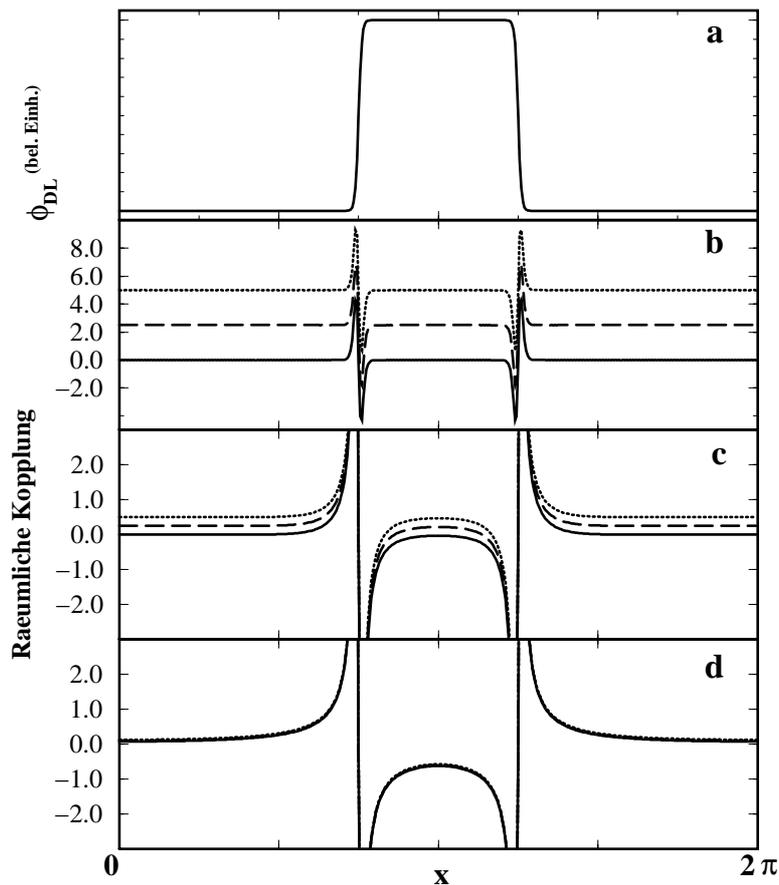


Abb. 6. 8 Kopplungsfunktion über dem Ort entlang der Elektrode für verschiedene Werte von γ . $\gamma=0$ (durchgezogene Kurve), $\gamma=10$ (gestrichelte Kurve), $\gamma=100$ sowie $\gamma=100\ 000$ (beide punktierte Kurve) und jeweils einem Wert für β (b) $\beta=0.01$, (c) $\beta=1$ und (d) $\beta=100$. Der Fall $\gamma=0$ entspricht potentiostatischer Kontrolle und der Fall $\gamma=100\ 000$ entspricht galvanostatischer Kontrolle. Die angenommene Potentialverteilung an der Elektrode ist in (a) gezeigt.

Es wird aus (6. 61) und aus Abb. 6. 8 deutlich, daß die globale Kopplung je nach β sehr unterschiedliche Wirkung zeigt. Für kleine β (Abb. 6. 8 (b)) ist die Wirkung groß, die gesamte Kurve der Kopplungsfunktion wird stark angehoben; für große β (Abb. 6. 8 (c) und

vor allem (d)) hingegen verschwindet die Wirkung ganz. Weiterhin ist bemerkenswert, daß die Kurven für alle β bei $\gamma=100$ und $\gamma=100\,000$ übereinander liegen.

Um dieses Verhalten zu verstehen, kann man sich klar machen, daß die globale Kopplung die gesamte Kurve um den Betrag: $\frac{\sigma}{\beta} \cdot \frac{\gamma}{\gamma+1}$ anhebt. Dieser Betrag wird natürlich für große β (bei festem σ) klein. Aus der spezifischen Parameterabhängigkeit der globalen Kopplung kann also erklärt werden, warum im Fall großer β der externe Widerstand (bzw. die galvanostatische Kontrolle) keine Auswirkung auf das System hat.

Es macht bei hinzugefügtem externen Widerstand keinen Sinn mehr anzunehmen, man könnte σ_c und σ/β unabhängig voneinander variieren, anders als bei potentiostatischer Kontrolle. Denn aufgrund der σ/β -Abhängigkeit des durch den externen Widerstand induzierten globalen Terms, blieben die homogenen Fixpunkte Funktionen von σ und β , auch wenn man die Abspaltung machen würde (siehe (6. 58)). Man hat also zwei Möglichkeiten, die Wirkung der globalen Kopplung auf die Systemdynamik zu untersuchen: Entweder man variiert die Stärke der globalen Kopplung bei festgehaltenem σ/β , also nicht für ein und denselben homogenen Fixpunkt. Oder man verändert γ und σ/β simultan, so daß der homogene Fixpunkt erhalten bleibt, und variiert damit die Stärke bzw. die Reichweite der langreichweitigen Kopplung.

6.5 Vergleich der elektrochemischen mit anderen nicht-lokalen Kopplungen

Um die nicht-lokale Kopplung über das Potential zu vergleichen mit Standard-nicht-lokalen Kopplungen, wie sie in Kap. 5 beschrieben worden sind, sind in Abb. 6. 9 beide Kopplungen, also (6. 36) und (5. 39), im Modenraum für verschiedene Reichweiten aufgetragen.

Für kleine Reichweiten der langreichweitigen Kopplungen sind beide Kopplungen parabelförmig, können also durch eine diffusive Kopplung genähert werden (siehe Abb. 6. 9 (oben)). Der einzige Unterschied bei $\beta=0.01$ zwischen der elektrochemischen und der Standard-nicht-lokalen Kopplung im Modenraum ist, daß letztere viel stärker dämpfend wirkt. Sehr verschieden sind die beiden Kopplungen aber bei $\beta=1$ (siehe Abb. 6. 9 (unten)). Beide Kopplungen sind weiterhin bei kleinen Wellenzahlen parabelförmig. Für große Wellenzahlen ist die elektrochemische Kopplung nahezu linear in n , wohingegen die

Standard-nicht-lokale Kopplung ab der Wellenzahl Sechs konstant wird. Für größere Werte von β ist die Standard-nicht-lokale Kopplung für alle Wellenzahlen konstant, wohingegen die elektrochemische Kopplung linear in n ist, wie in Kap. 6 demonstriert wurde.

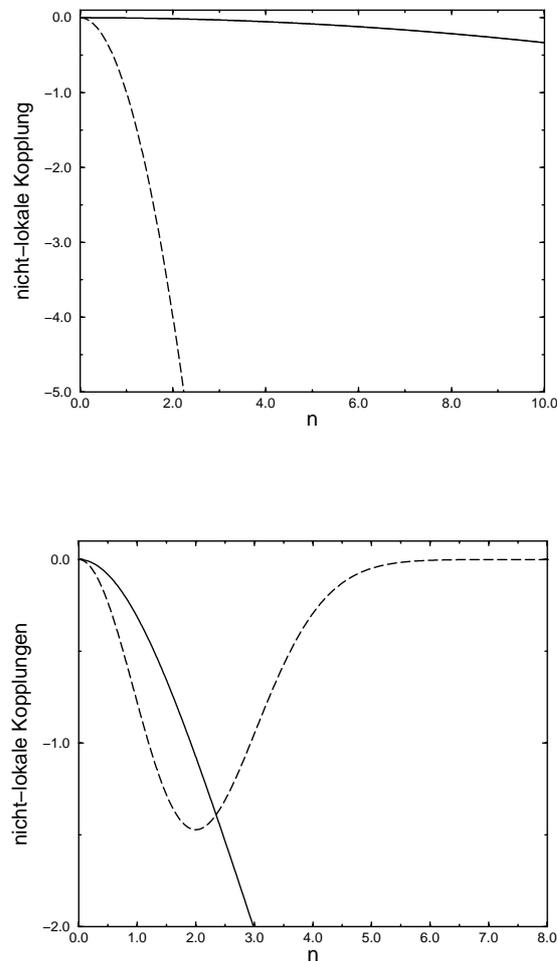


Abb. 6. 9 Vergleich der nicht-lokalen Kopplung in der Elektrochemie (durchgezogene Kurve) mit einer Standard-nicht-lokalen Kopplung, die durch eine Gauß-Funktion beschrieben wird (gestrichelte Kurve) für verschiedene Werte der Reichweiten. (oben) $\beta=0.01$ und (unten) $\beta=1$. Dabei wurde $x_0=\beta$ und $w_{max}=1$ gesetzt.

Weitere Möglichkeiten der Beeinflussung der Musterbildung wurden von Jan Christoph untersucht, indem er unterschiedliche Geometrien der Elektroden betrachtete. Er fand heraus, daß eine punktförmige Referenzelektrode eine negativ globale Kopplung verursacht. Weiterhin, daß die Kopplungsfunktion für eindimensionale Arbeitselektroden, die nicht zu einem Ring geformt sind, an den Rändern sehr groß wird. Dies hat zur Folge, daß eine

Störung an einem Ort in der Mitte der Elektrode am Rand verstärkt gespürt wird und so eine Front vom Rand her auslösen kann: er nannte dies eine Fernzündung [130-132].

6.6 *Resümee*

Wie in diesem Kapitel gezeigt wurde, ist die Kopplung über den Elektrolyten nicht-lokal und synchronisierend. Die Parameterabhängigkeit der langreichweitigen Kopplung ist so, daß sowohl die Stärke σ als auch die Reichweite β der Kopplung experimentell leicht variiert werden können. Dies ist ein fundamentaler Unterschied zu Reaktions-Diffusions-Systemen, da dort die Kopplungsstärke durch die Diffusionskonstante, also eine Materialkonstante, vorgegeben ist. Allerdings ist es nicht möglich, den lokalen Anteil getrennt vom inhomogenen Anteil, die beide von den Migrationsströmen im Elektrolyten herrühren, unabhängig voneinander zu variieren, wie Gl. (6. 23) nahelegt. Diese theoretische Trennung diente lediglich der Klärung der Frage nach der Parameterabhängigkeit der Stärke und Reichweite der Kopplung. Dies bedeutet, daß man nur beides zugleich ändern kann: die Fixpunkte des Systems und die Parameter der Kopplung.

Weiterhin wurde gezeigt, daß die Kopplung über den äußeren Schaltkreis global ist und destabilisierend auf die homogene Mode wirkt. Dies hat zur Folge, daß die Moden mit höheren Wellenzahlen stärker gedämpft werden als die homogene Mode (siehe Kap.5). Deshalb ist die räumliche Musterbildung für den Fall, daß das Doppelschichtpotential den Aktivator darstellt, im potentiostatischen Regime mit externem Widerstand sowie im galvanostatischen Regime auf einen kleineren Parameterausschnitt begrenzt als im potentiostatischen Regime.

