

# Kapitel 4

## Bistabile Dynamik bei Elektroden mit Rand

### 4.1 Randeffekte an der Scheibe

Nach den Betrachtungen zum dünnen Ring wird die Diskussion elektrochemischer Musterbildung nun auf Elektroden-Geometrien ausgedehnt, bei denen die potentialtheoretischen Aspekte der Elektrochemie deutlicher zum Vorschein kommen.

Als zentrale Geometrie dient die Scheiben-Elektrode, die wohl auch die wichtigste Elektroden-Form bei experimentellen Untersuchungen in starrer oder rotierender Form darstellt [203]. Verwendet man bei einer derartigen in der Isolatorebene eingebetteten Scheibe wiederum den physikalischen Radius der Scheibe  $L$  als charakteristische Länge des Systems, so liegt die Elektrode nach entsprechender Skalierung der Ortskoordinaten in Zylinderkoordinaten im Bereich (s. Abb. 1.10)

$$z = 0 \quad , \quad r \in [0, 1] \quad , \quad \theta \in [0, 2\pi] .$$

Die Geometrie ist somit der dem dünnen Ring ( $A \rightarrow 1$ ) entgegengesetzte Grenzfall des Annulus, bei dem der innere Radius auf Null gesetzt wird ( $A = 0$ ) und beschreibt auch das äquivalente Problem einer frei im Raum schwebenden Scheibe. Der primäre Unterschied zum dünnen Ring entsteht durch die bei  $z = 0, r > 1$  vorliegende Isolator-Ebene; da die Punkte auf der Elektrode unterschiedlich weit von der Elektrode/Isolator-Grenze entfernt liegen, tritt keine generelle Translations-Invarianz mehr auf. Bei einem RD-System mit beliebig kleiner lokaler Kopplung würde dieses keine Rolle spielen, da der Isolator quasi beliebig weit weg liegt; die Nichtlokalität der Migrationskopplung führt indes zu einer deutlichen Abhängigkeit der Dynamik vom Abstand zur Isolator-Grenze.

Im folgenden wird zuerst einleitend auf die enge Beziehung von Potentialtheorie und Stromverteilungen eingegangen, und anschließend werden die stationären Lösungen beim linearen Reaktionsstrom  $i_r = \mu u$  diskutiert. Da diese Fragestellung in den letzten Jahrzehnten insbesondere von J. Newman et al. ([197]-[201]) untersucht worden ist, liegt der Schwerpunkt der Darstellung zum einen in der Visualisierung des Lösungsverhaltens und zum anderen in der Entwicklung brauchbarer und quantitativ guter analytischer Näherungsausdrücke für dieses sonst nur numerisch zu lösende Problem. Die Konzepte werden dann am Beispiel der Butler-Volmer-Kinetik angewandt (Kap. 4.1.2); eine zweite Anwendung erfolgt bei der Problemstellung des diffusiven Antransportes der Eduktkonzentration zur AE (Kap. 4.1.3). In Kap. 4.1.4 werden die bislang ersten Ergebnisse zu nichtmonotonen Reaktionsströmen dargestellt; abschließend wird die radiale raumzeitliche Dynamik betrachtet (Kap. 4.1.5).

## Die elektrostatische Scheibe

Vernachlässigt man zunächst die Existenz und Aufladung einer Doppelschicht, so liegt eins der klassischen Probleme der mathematischen Physik vor, welches auch als 'erstes gemischtes Randwertproblem' bezeichnet wird [228]. Die ersten Untersuchungen zu dieser Fragestellung erfolgten bereits vor mehr als 150 Jahren (G. Green im Jahre 1832 [215], G. Riemann im Jahre 1855 [216], Lord Kelvin im Jahre 1884 [217]); das Problem stimulierte insbesondere zwischen 1920 und 1960 die Entwicklung einer umfangreichen Theorie zu Integralgleichungen und gemischten Randwertproblemen (z. B. [221]-[228]).

Der einfachste und relevanteste Fall liegt vor, wenn die Scheibe als Metallscheibe angesehen wird, da dann naturgemäß das Grenzpotential  $\Phi_0$  (gleichbedeutend mit  $\Phi_m$ ) als Equipotentialfläche konstant ist. Bei diesen Randbedingungen, die sich auch im elektrochemischen Fall bei *homogener* Doppelschichtaufladung  $u$  ergeben (dann  $\Phi_0 = E_0 \Leftrightarrow u$ )

$$z = 0 : \quad \Phi_0(r, \theta) = \Phi_0 \quad \text{für } r \leq 1 \quad , \quad \Phi_z = 0 \quad \text{für } r > 1 \quad ,$$

kann das Problem analytisch und geschlossen durch Lösen der entstehenden 'dualen' Integralgleichungen berechnet werden (H. Weber im Jahre 1873, [218]); dies wird in Kap. 6.2.1 skizziert. Auch andere, äquivalente Lösungswege wie z. B. die Verwendung von oblatisch-sphärischen Koordinaten ([232], [224]) führen auf die axial-symmetrische ( $\theta$ -unabhängige) Potentialverteilung im Raum (s. Glg. 6.16)

$$\Phi(r, z) = \Phi_0 \frac{2}{\pi} \arcsin \left[ \frac{2}{\sqrt{(r \Leftrightarrow 1)^2 + z^2} + \sqrt{(r + 1)^2 + z^2}} \right] =: g_{ES}(r, z) \Phi_0 \quad (4.1)$$

bzw. auf dem Isolator

$$\Phi(r, z = 0) = g_{ES}(r, 0) \Phi_0 = \Phi_0 \frac{2}{\pi} \arcsin\left[\frac{1}{r}\right] \quad \text{für } r > 1.$$

Bei größerem Abstand zur Scheibe findet man durch Taylor-Entwicklung von Glg. 4.1

$$r^2 + z^2 \gg 1 \quad \Rightarrow \quad g_{ES}(r, z) \approx \frac{2}{\pi} \frac{1}{\sqrt{r^2 + z^2}}, \quad (4.2)$$

insofern fällt das Potential bekanntermaßen mit dem inversen Abstandsgesetz ab (z. B. [103], Kap. 32), und die Equipotentialflächen sind durch konzentrische Kugeloberflächen gegeben. Das Potential sinkt bereits bei einem Abstand von drei Scheibenradien auf ein Fünftel des Scheibenpotentials (s. Abb. 4.1); gleichzeitig hängt die Eindringtiefe des Potentials linear vom Radius der Scheibe ab.

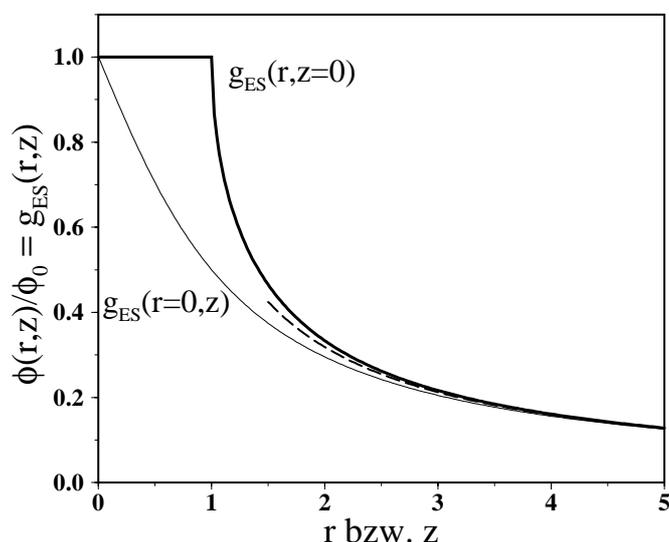


Abb. 4.1: Radialer Potentialabfall auf dem Isolator ( $z = 0, r > 1$ , dick) und auf der Symmetrieachse ( $r = 0$ ) in  $z$ -Richtung (dünn) nach Glg. 4.1; der Näherungsausdruck Glg. 4.2 ist als Funktion des Abstandes  $\sqrt{r^2 + z^2}$  gestrichelt dargestellt.

Da in der Elektrostatik Potentialverteilungen zumindest gedanklich immer aus Ladungsverteilungen resultieren, wird bei Potentialproblemen häufig nach einer entsprechenden Raumladungsverteilung  $\varrho_q(\vec{r})$  gesucht, die eine vorgegebene Potentialverteilung nach dem Coloumbschen (oder Gaußschen) Gesetz

$$\Phi(\vec{x}) = \int_{\text{Volumen}} \frac{\varrho_q(\vec{x}')}{\tilde{R}} dV', \quad \tilde{R} := |\vec{x} \leftrightarrow \vec{x}'|$$

reproduziert; in diesem Fall ist die Ladungsverteilung im Raum aufgrund der angenommenen Elektroneutralität Null, so daß sich das Integral auf den Rand des

Volumens reduziert und hier wegen der Isolatorbedingung nur der Scheibenbereich beiträgt

$$\Phi(r, z, \theta) = \int_0^L \int_0^{2\pi} \frac{\sigma_q(\tilde{r}', \theta')}{\tilde{R}} \tilde{r}' d\tilde{r}' d\theta' = L \int_0^1 \int_0^{2\pi} \frac{\sigma_q(r', \theta')}{R} r' dr' d\theta' \quad (4.3)$$

$$R = R(r, r', \theta \Leftrightarrow \theta', z) = \sqrt{r'^2 + r^2 \Leftrightarrow 2 r r' \cos[\theta \Leftrightarrow \theta'] + z^2},$$

wobei  $\sigma_q$  als 'induzierte' Flächenladungsdichte ( $[\sigma_q] = m^{-1}$ ) bezeichnet wird. Für das oben betrachtete Problem eines konstanten Potentials  $\Phi_0$  berechnete G. Green [215]

$$\sigma_q(r) = \frac{\Phi_0}{\pi^2 \sqrt{L^2 \Leftrightarrow r^2}} = \frac{1}{L} \frac{\Phi_0}{\pi^2 \sqrt{1 \Leftrightarrow r^2}}, \quad (4.4)$$

mit dem man per Definition nach Einsetzen in Glg. 4.3 nach der Oberflächen-Integration wiederum zu Glg. 4.1 gelangt. Da nach dem Satz von Gauß-Ostrogradski [233] Flächenladungsdichte und Normalableitung proportional zueinander sind

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{z}} \right|_{\tilde{z} \rightarrow +0} = \Leftrightarrow 2 \pi \sigma_q \quad \Rightarrow \quad \Phi_z = L \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{z}} = \Leftrightarrow 2 \pi L \sigma_q \quad (4.5)$$

('Feldlinien beginnen bei positiven und enden bei negativen Ladungen'), entsteht durch Einsetzen von Glg. 4.5 in Glg. 4.3 ein genereller integraler Zusammenhang zwischen Potential im Raum und Normalableitung auf der Scheibe

$$\Phi(r, z, \theta) = \Leftrightarrow \frac{1}{2\pi} \int_0^1 \int_0^{2\pi} \frac{\Phi_z(r', \theta')}{R(r, r', \theta \Leftrightarrow \theta', z)} r' dr' d\theta' \quad (4.6)$$

bzw. zwischen Grenzpotential  $\Phi_0$  und Normalableitung

$$\begin{aligned} \Phi_0(r, \theta) &= \int_0^1 \int_0^{2\pi} F_{2D}(r, r', \theta \Leftrightarrow \theta') \Phi_z(r', \theta') r' dr' d\theta' \quad (4.7) \\ F_{2D}(r, r', \theta \Leftrightarrow \theta') &:= \Leftrightarrow \frac{1}{2\pi} \frac{1}{R(r, r', \theta \Leftrightarrow \theta', z=0)}, \end{aligned}$$

der mit entsprechend modifizierten Integrationsgrenzen auch bei anderen Elektrodengeometrien gilt; diese Beziehung erweist sich ebenfalls bei elektrochemischen Betrachtungen als sehr nützlich. Obiger Integralzusammenhang gilt nicht nur im Vakuum, sondern auch im Dielektrikum, da sich eine Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon \neq 1$ ) nur auf die Ladungsverteilung  $\sigma_q$  auswirkt und in der Integralbeziehung Glg. 4.7 auf beiden Seiten herauskürzen läßt. Des weiteren folgt aus der Proportionalität in Glg. 4.5 im Spezialfall eines konstanten Potentials aus Glg. 4.4

$$\Phi_z(r) = \Leftrightarrow \Phi_0 \frac{2}{\pi \sqrt{1 \Leftrightarrow r^2}}, \quad r < 1 \quad ; \quad \Phi_z(r) = 0, \quad r > 1. \quad (4.8)$$

Dieser Ausdruck ergibt sich auch direkt durch Differenzierung von Glg. 4.1 nach  $z$  bei  $z = 0$ . Die Ladungsdichteverteilung  $\sigma_q(r)$  bzw. die Normalableitung  $\Phi_z(r)$  auf der Scheibe nimmt zum Rand hin monoton zu und wird am Rand selbst ( $r = 1$ ) unendlich groß. Der Anstieg kann aus dem Blickwinkel der Ladungsdichteverteilung verstanden werden, indem man beispielsweise die Potentialverhältnisse auf der Scheibe bei beliebigem  $r_0$  betrachtet. Um ein konstantes Potential zu gewährleisten, muß der durch die Ladungen im Bereich  $r < r_0$  entstehende Potentialbeitrag durch entsprechende Ladungen im Bereich  $r > r_0$  gegenkompensiert werden. Bewegt man den Betrachtungspunkt  $r_0$  auf den Rand hin, so vergrößert sich der innere Bereich; folglich steigt die erforderliche Ladungsdichte im kleiner werdenden äußeren Bereich  $r > r_0$ . In Randnähe wird schließlich die Ladungsdichte als Verhältnis von Ladung zu Fläche des äußeren Bereiches unendlich. Entwickelt man Glg. 4.8 hier

$$r = 1 \Leftrightarrow \epsilon_r, \quad 0 < \epsilon_r \ll 1 \quad \Rightarrow \quad \Phi_z(r) \approx \Leftrightarrow \Phi_0 \frac{\sqrt{2}}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r}},$$

so wird das Divergieren von  $\sigma_q(r)$  oder  $\Phi_z(r)$  am Rand durch eine Wurzelsingularität  $\epsilon_r^{(-1/2)}$  beschrieben, wobei dieses singuläre Verhalten generell bei Kanten auch anderer Elektroden-Geometrien auftritt und insofern nicht von der speziellen Form der AE abhängt [233]; dieses Divergieren von  $\Phi_z(r)$  an scharfen Kanten von Equipotentialflächen führt dann durch die 'unendlich' großen Feldstärken am Rand ( $\vec{\mathcal{E}} = \Leftrightarrow \vec{\nabla} \Phi$ ,  $\mathcal{E}_z = \Leftrightarrow \Phi_z$ ) zu den bekannten Effekten wie Spitzenentladung bzw. erklärt die Wirkungsweise von Blitzableitern.

Das singuläre Verhalten von  $\sigma_q(r)$  am Rand ist unproblematisch und nicht etwa unphysikalisch, da es sich hier um eine 'integrable'<sup>1</sup> und damit keine 'wesentliche' Singularität handelt; d. h. die Ladungsdichte wird zwar unendlich, nicht aber die Ladung im Flächenbereich  $dQ = 2\pi \sigma_q(r) r dr$ . So erhält man als endliche Gesamtladung auf der Scheibe

$$Q = \int_0^L \int_0^{2\pi} \sigma_q(\tilde{r}') \tilde{r}' d\tilde{r}' d\theta' = 2\pi L^2 \int_0^1 \sigma_q(r') r' dr' = \frac{2}{\pi} L \Phi_0,$$

und als (Vakuums-)Kapazität dieser Geometrie ergibt sich somit (s. auch [232])

$$C := \frac{Q}{\Phi_0} = \frac{2}{\pi} L. \quad (4.9)$$

---

<sup>1</sup>'Integrable' Singularitäten liegen beispielsweise bei  $f(x) = (x - x_0)^{-m}$ ,  $m < 1$  oder  $f(x) = \ln|x - x_0|$  vor, da das Integral  $\int_{x_0-\delta}^{x_0+\delta} f(x) dx$  über die singulären Punkte  $x_0$  endlich ist.

## Räumliche Strom- und Potentialverteilungen

Geht man von den elektrostatischen Betrachtungen durch die leitfähigkeitsbedingende Zugabe von Ladungsträgern zu räumlichen Stromverteilungen über, so folgt für ein konstantes Grenzpotential mit Glg. 4.8 (s. auch [197])

$$\begin{aligned} i_{mig}(r) &= \Leftrightarrow\sigma \left. \frac{\partial\Phi}{\partial\tilde{z}} \right|_{\tilde{z}=0} = \Leftrightarrow\frac{\sigma}{L} \Phi_z(r) = \Leftrightarrow\kappa \Phi_z(r) \\ &= \Leftrightarrow\kappa \left( \Leftrightarrow\Phi_0 \frac{2}{\pi \sqrt{1 \Leftrightarrow r^2}} \right) = \kappa \frac{2}{\pi \sqrt{1 \Leftrightarrow r^2}} \Phi_0 . \end{aligned}$$

Somit wird nun die Migrationsstromdichte am Rand der Scheibe unendlich, während der Gesamtstrom  $I_g$

$$\begin{aligned} I_g &= \int_0^L \int_0^{2\pi} i_{mig}(\tilde{r}) \tilde{r} d\tilde{r} d\theta = \Leftrightarrow\sigma 2\pi L \left( \int_0^1 \Phi_z(r) r dr \right) \\ &= \Leftrightarrow\sigma 2\pi L \left( \Leftrightarrow\Phi_0 \frac{2}{\pi} \int_0^1 \frac{r}{\sqrt{1 \Leftrightarrow r^2}} dr \right) = 4\sigma L \Phi_0 \\ \Rightarrow I_g &= \frac{\Phi_0}{\mathcal{R}}, \quad \mathcal{R} = \frac{1}{4\sigma L} \end{aligned} \quad (4.10)$$

naturgemäß wie die Gesamtladung  $\mathcal{Q}$  endlich bleibt. Der Gesamtstrom verschwindet trotz unendlicher Entfernung der GE nicht, da bei endlichen Arbeitselektroden in drei Raumdimensionen das Potential im Elektrolyten *nicht* linear in  $z$  auf den Potentialwert der Gegenelektrode (hier  $\Phi_{GE} = 0$ ) fällt, sondern durch Glg. 4.1 bzw. Glg. 4.2 mit dem inversen Abstandsgesetz abfällt. Deshalb existiert hier im Gegensatz zu eindimensionalen Potentialverteilungen ein stationär-endlicher Potentialgradient auch bei unendlich weit entfernter Gegenelektrode.

Obiger Widerstand  $\mathcal{R}$  ergibt sich auch als einfaches Beispiel der wohlbekannten elektrodynamischen Beziehung zwischen Widerstand  $\mathcal{R}$  und Vakuums-Kapazität  $\mathcal{C}$  ([232], [234])

$$\mathcal{R} = \frac{\Phi_0}{I_g} = \frac{\Phi_0}{4\pi\sigma\mathcal{Q}} = \frac{1}{4\pi\sigma\mathcal{C}}, \quad (4.11)$$

wobei bei dieser generellen Formulierung zu beachten ist, daß sich freischwebende Elektroden und im Isolator eingebettete Elektroden zwar nicht in der Kapazität und Potentialverteilung, wohl aber in Elektrodenfläche und somit im Widerstand unterscheiden. Da Glg. 4.11 von freischwebenden Elektroden ausgeht und deshalb beide Gradienten ( $z \rightarrow +0$  und  $z \rightarrow \Leftrightarrow 0$ ) berücksichtigt werden, ist der Gesamtstrom bei einer Isolator-eingebetteten AE wegen der halbierten AE-Fläche nur halb so groß. Entsprechend verdoppelt sich der Widerstand im Isolatorfall

$\mathcal{R} = 2 \mathcal{R}_{frei} = 1/(2 \pi \sigma \mathcal{Q})$  und führt im betrachteten Spezialfall einer Scheibenelektrode zusammen mit Glg. 4.9 wiederum auf Glg. 4.10

$$\mathcal{R} = \frac{1}{2 \pi \sigma \left(\frac{2}{\pi} L\right)} = \frac{1}{4 \sigma L} .$$

Wie bereits am Beispiel der dünnen Ring-Elektrode diskutiert wurde, ist bei weit entfernter GE der Gesamtstrom *nicht* proportional zur Größe der Scheibenoberfläche  $F_{AE}$ , sondern proportional zur Wurzel der Oberfläche; anders formuliert, hängt  $\mathcal{R}$  linear vom inversen Radius ab (Glg. 4.10). Dies führt auf den auch in der Elektrochemie bekannten Sachverhalt (z. B. [104], Kap. 15), daß die Stromdichte

$$i_m := \frac{I_g}{F_{AE}} = \frac{I_g}{\pi L^2} = \frac{4 \sigma L}{\pi L^2} = \frac{4 \sigma}{\pi} \frac{1}{L} = \frac{4}{\pi} \kappa$$

bei kleineren Elektroden zunimmt; deshalb können bei kleinen Elektroden ('Mikro-Elektroden') hohe Stromdichten beobachtet und untersucht werden.

Um die bislang vernachlässigte Rolle und Position der Gegenelektrode zu erörtern, sei als Beispiel ein mathematisch einfacheres, aber inhaltlich ähnliches Problem angeführt, bei dem die AE keine Scheibe, sondern durch die Oberfläche einer Kugel mit Radius  $R_{AE}$  gegeben ist; experimentell wird dies durch eine HMDE (Hanging-Mercury-Drop-Electrode) realisiert. Wird diese Kugel-Elektrode mit Grenzpotential  $\Phi_0$  von einer ebenfalls als kugelförmig angenommenen Gegenelektrode mit Radius  $R_{GE}$  und  $\Phi_{GE} = 0$  umhüllt ( $R_{GE} > R_{AE}$ ), so folgt aus der generellen Lösung in Kugelkoordinaten ( $r, \theta, \varphi$ )

$$\Phi(r) = \frac{c_1}{r} + c_2 \quad \Rightarrow \quad \Phi(r) = \frac{\Phi_0}{\frac{1}{R_{AE}} \Leftrightarrow \frac{1}{R_{GE}}} \left( \frac{1}{r} \Leftrightarrow \frac{1}{R_{GE}} \right), \quad R_{AE} < r < R_{GE}$$

( $c_1, c_2$  Konstanten, s. z. B. [235], [234]). Für den Strom ergibt sich somit

$$\begin{aligned} I_g &= \sigma 4 \pi R_{AE}^2 \left. \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right|_{r=R_{AE}} = \sigma 4 \pi \frac{\Phi_0}{\frac{1}{R_{AE}} \Leftrightarrow \frac{1}{R_{GE}}} \\ \Rightarrow \mathcal{R} &= \frac{1}{4 \pi \sigma} \left( \frac{1}{R_{AE}} \Leftrightarrow \frac{1}{R_{GE}} \right), \quad \mathcal{C} = \frac{1}{\frac{1}{R_{AE}} \Leftrightarrow \frac{1}{R_{GE}}} . \end{aligned}$$

Für große Abstände der Gegenelektrode ( $R_{GE} \rightarrow \infty$ ) werden Potentialabfall und Gesamtstrom unabhängig von der genauen Position der Gegenelektrode

$$R_{GE} \gg R_{AE} : \quad \Phi(r) \approx \Phi_0 \frac{R_{AE}}{r}, \quad \mathcal{R} \approx \frac{1}{4 \pi \sigma R_{AE}},$$

und der Widerstand hängt wie im Scheibenfall proportional vom inversen Radius ab.

Für allgemeinere Geometrie-Anordnungen findet man in der Elektrodynamik den bei großen Abständen  $d$  ( $d \gg L$ ) zwischen AE und GE geltenden Zusammenhang [232]

$$\mathcal{R} \approx \frac{1}{4\pi\sigma} \left( \frac{1}{\mathcal{C}_{AE}} \Leftrightarrow \frac{2}{d} + \frac{1}{\mathcal{C}_{GE}} \right), \quad (4.12)$$

der sich in vielen störungstheoretischen Betrachtungen [228] als brauchbare Faustregel erweist. Nach Glg. 4.12 ist bei großem Abstand zwischen den Elektroden der Gesamtwiderstand somit durch die Summe der Einzelwiderstände gegeben; ist die Fläche der Gegenelektrode wie im sphärischen Beispiel bei großem Abstand gleichzeitig entsprechend größer

$$R_{GE} \gg R_{AE} \quad \Rightarrow \quad F_{GE} \gg F_{AE},$$

so bestimmt wegen  $\mathcal{C}_{GE} \gg \mathcal{C}_{AE}$  ausschließlich die Arbeitselektrode den Widerstand, und die Rolle der Gegenelektrode auf die Stromverteilung und raumzeitliche Musterbildung kann vernachlässigt werden; dies zeigt sich auch in neueren Betrachtungen zur Potentialverteilung in elektrochemischen Zellen [202]. Für den Scheibenfall folgt somit, daß die verwendete Näherung eines im Unendlichen verschwindenden Potentials auch quantitativ exakt wird, wenn die Gegenelektrode zum einen weit entfernt und zum zweiten deutlich größer als die AE ist; dies gilt naturgemäß auch für den dünnen Ring und die Streifen-Elektrode (Kap. 4.2).

Deutliche Abweichungen erhält man im umgekehrten Fall einer sehr nahen Gegenelektrode; da die Equipotentialflächen nun parallel zu AE und GE sind, tritt hier der lineare Potentialabfall auf, wie im sphärischen Beispiel einfach zu sehen ist:

$$\text{sei } \Delta R := R_{GE} \Leftrightarrow R_{AE}, \quad \Delta R \ll 1 \quad \Rightarrow \quad \Phi(r) \approx \Phi_0 \left( 1 \Leftrightarrow \frac{r \Leftrightarrow R_{AE}}{R_{GE} \Leftrightarrow R_{AE}} \right);$$

der Widerstand hängt nun linear wie im zweidimensionalen Elektrolyt-Modell vom Abstand beider Elektroden und von der inversen Elektrodenoberfläche ab

$$\mathcal{R} \approx \frac{\Delta R}{4\pi\sigma R_{AE}^2} = \frac{\Delta R}{\sigma F_{AE}}.$$

## Genereller Kopplungsformalismus

Verläßt man den Spezialfall einer Metallscheibe mit konstantem Grenzpotential  $\Phi_0$  und untersucht den generellen Fall, so folgt bei bekannter Normalableitung  $\Phi_z(r, \theta)$  bzw. Flächenladungsdichte  $\sigma_q(r, \theta)$  das Potential im Raum sofort aus den Integralbeziehungen Glg. 4.6 bzw. Glg. 4.3; das Grenzpotential  $\Phi_0(r, \theta)$  ergibt sich aus Glg. 4.7. Wird hingegen umgekehrt eine beliebige, nichtkonstante Grenzpotentialverteilung  $\Phi_0(r, \theta)$  auf der Scheibe vorgegeben, steigt die Komplexität der mathematischen Behandlung deutlich an. Analytisch-geschlossene Ausdrücke lassen sich kaum noch

finden; als einfachstes Beispiel einer nichtkonstanten Potentialverteilung erhält E. Gallop (1886, s. [228]) für  $\Phi_0(r) = J_0[ar]$  ( $J_0$  Bessel-Funktion, s. [233]) die Lösung

$$\sigma_q(r) = \frac{a J_0[ar]}{2\pi} + \frac{1}{2\pi} \int_1^\infty \frac{t \cos[at]}{\sqrt{(t^2 + r^2)^3}} dt,$$

wobei  $\Phi(r, z)$  wiederum erst nach Einsetzen in Glg. 4.3 folgt. Die Lösung ist zwar exakt, verdeutlicht aber bereits den mathematischen Schwierigkeitsgrad, da beispielsweise das obige Integral nicht analytisch zu lösen ist; somit kann auch von einer eher formalen Lösung gesprochen werden. Die allgemeine Lösung des Scheibenproblems wurde in unterschiedlicher mathematischer Weise von I. Kobayashi [220], E. Copson [221], C. Tranter [225] und A. Gordon [226] zwischen 1940 und 1950 entwickelt. Alle Lösungsansätze führen auf recht komplizierte Ausdrücke, die in einem Fall im mathematischen Anhang (Kap. 6.2.1) skizziert werden.

Für die elektrochemischen Betrachtungen zum stationären und dynamischen Doppelschichtverhalten ist indes, wie bereits mehrfach erörtert, eine vollständige Berechnung der Potentialverteilung im Raum überflüssig. Vielmehr kann wiederum ein direkter Integralzusammenhang zwischen beliebigem Grenzpotential und sich daraus ergebender Normalableitung aufgestellt werden, so daß die Normalableitung bzw. die Migrationsstromdichte dann zu jeder Zeit durch den integralen Kopplungsformalismus

$$\begin{aligned} \Phi_z(r, \theta, t) &= \lim_{z \rightarrow 0} \int_0^1 \int_0^{2\pi} \frac{\partial G}{\partial z} \Phi_0(r', \theta', t) r' dr' d\theta' = \Leftrightarrow h(r, \theta) \Phi_0(r, \theta, t) + \\ &+ \int_0^1 \int_0^{2\pi} H_{2D}(r, r', \theta \Leftrightarrow \theta') \left( \Phi_0(r', \theta', t) \Leftrightarrow \Phi_0(r, \theta, t) \right) r' dr' d\theta' \\ h(r, \theta) &:= \Leftrightarrow \int_0^1 \int_0^{2\pi} H_{2D}(r, r', \theta \Leftrightarrow \theta') r' dr' d\theta' \end{aligned}$$

gegeben ist. Da diese Gleichung bei beliebigem  $\Phi_0(r, \theta)$  gilt und das Kopplungsintegral durch die Differenzbildung bei konstantem  $\Phi_0$  verschwindet, folgt in eben diesem Fall  $\Phi_z(r, \theta) = \Leftrightarrow h(r, \theta) \Phi_0$ . Ein Vergleich mit Glg. 4.8 liefert

$$h(r, \theta) = h(r) = \frac{2}{\pi \sqrt{1 \Leftrightarrow r^2}}.$$

Also ist die lokale Funktion  $h$  bereits bekannt und auch bei anderen Geometrien grundsätzlich durch die (elektrostatische) Normalableitungs-Verteilung bei konstantem Grenzpotential gegeben. Für die zweidimensionale und zeitabhängige Migrationsstromdichte folgt dann bei beliebiger Doppelschichtaufladung

$$\begin{aligned} i_{mig}(r, \theta, t) &= \Leftrightarrow \kappa \Phi_z(r, \theta, t) = \kappa h(r) \Phi_0(r, \theta, t) + \\ &\Leftrightarrow \kappa \int_0^1 \int_0^{2\pi} H_{2D}(r, r', \theta \Leftrightarrow \theta') \left( \Phi_0(r', \theta', t) \Leftrightarrow \Phi_0(r, \theta, t) \right) r' dr' d\theta', \quad \kappa = \frac{\sigma}{L}, \end{aligned}$$

so daß die zweidimensionale Doppelschichtaufladung mit

$$\begin{aligned} \Phi_0(r, \theta, t) &= E_0 \Leftrightarrow u(r, \theta, t) \quad \text{und} \quad \partial_t u(r, \theta, t) = \Leftrightarrow i_r[u] + i_{mig}(r, \theta, t) \\ \text{durch} \quad \partial_t u &= \Leftrightarrow i_r[u] + \kappa h(r) (E_0 \Leftrightarrow u) + \\ &\quad + \kappa \int_0^1 \int_0^{2\pi} H_{2D}(r, r', \theta \Leftrightarrow \theta') (u(r', \theta', t) \Leftrightarrow u(r, \theta, t)) r' dr' d\theta' \end{aligned}$$

beschrieben wird. Ignoriert man eine transient mögliche azimutale Doppelschichtaufladung, so läßt sich die zweidimensionale Kopplungsfunktion durch die radiale und eindimensionale KF ersetzen

$$\begin{aligned} \Phi_0(r, \theta, t) &= \Phi_0(r, t), \quad u(r, \theta, t) = u(r, t) \\ \Rightarrow i_{mig}(r, t) &= \kappa h(r) (E_0 \Leftrightarrow u(r, t)) + \kappa \int_0^1 H_0(r, r') (u(r', t) \Leftrightarrow u(r, t)) r' dr' \\ H_0(r, r') &= \int_0^{2\pi} H_{2D}(r, r', \theta \Leftrightarrow \theta') d\theta', \end{aligned}$$

welches insbesondere bei der Untersuchung von stationären Lösungen sinnvoll ist. Verwendet man des weiteren eine Transformation der radialen Koordinate

$$x := r^2 \quad \Rightarrow \quad dx = 2r dr \quad , \quad h(x) = \frac{2}{\pi \sqrt{1 \Leftrightarrow x}},$$

so daß gleichgroße Flächen  $dx$  miteinander koppeln, ist die radial-raumzeitliche Doppelschichtdynamik durch

$$\partial_t u(x, t) = \underbrace{\Leftrightarrow i_r[u] + \kappa h(x) (E_0 \Leftrightarrow u)}_{\text{inhom. lokale Dynamik}} + \underbrace{\kappa \int_0^1 H_0(x, x') (u(x', t) \Leftrightarrow u(x, t)) dx'}_{\text{Kopplung}} \quad (4.13)$$

gegeben. Obiger Ausdruck stellt eine Verallgemeinerung der bisherigen Formulierung dar, da zum einen die lokale Funktion nicht mehr konstant, sondern explizit ortsabhängig ist; demnach ist die gesamte lokale Dynamik im Gegensatz zur azimutalen Dynamik beim dünnen Ring nun *inhomogen*. Zum zweiten hängt die KF explizit von der Positionierung beider koppelnder Bereiche und nicht mehr nur vom Abstand ab, d. h.

$$\begin{array}{ll} \text{azimutaler Ring} & h(x) = h = 1/f_A \quad , \quad H_0(x, x') = H_0(|x \Leftrightarrow x'|) \\ \text{generell, Scheibe} & h(x) \quad , \quad H_0(x, x') = H_0(x', x), \end{array}$$

wobei die KF  $H_0(x, x')$  auch im generellen Fall naturgemäß symmetrisch bleibt.

Die zweidimensionale Kopplungsfunktion  $H_{2D}$  kann durch Verwendung von Kobayashi-Potentialfunktionen [220] analytisch berechnet werden. Wie in Kap. 6.2.1 dargestellt, erhält man

$$H_{2D}(x, x', \theta \Leftrightarrow \theta') = \frac{1}{\sqrt{1 \Leftrightarrow x} \sqrt{1 \Leftrightarrow x'}} \sum_{m=0}^{\infty} (x x')^{m/2} \cos[m(\theta \Leftrightarrow \theta')] \times \quad (4.14)$$

$$\left( \sum_{n=0}^{\infty} C_{nm} \mathcal{F}_n\left(m + \frac{1}{2}, m + 1; x\right) \mathcal{F}_n\left(m + \frac{1}{2}, m + 1; x'\right) \right)$$

$$\text{und } C_{nm} = \begin{cases} \Leftrightarrow \frac{2(m+2n+1/2)}{\pi} \left( \frac{(m+n)!}{m! \Gamma[n+1/2]} \right)^2, & m \neq 0 \\ \Leftrightarrow \frac{(2n+1/2)}{\pi} \frac{n!^2}{\Gamma[n+1/2]^2}, & m = 0 \end{cases}$$

und daraus folgend für den radialen Fall

$$H_0(x', x) = \frac{1}{\sqrt{1 \Leftrightarrow x'}} \frac{1}{\sqrt{1 \Leftrightarrow x}} \left[ \sum_{n=0}^{\infty} C_n \mathcal{F}_n\left(\frac{1}{2}, 1; x'\right) \mathcal{F}_n\left(\frac{1}{2}, 1; x\right) \right], \quad C_n = 2\pi C_{n0};$$

,  $[p]$  und  $\mathcal{F}_n(p, q; x)$  bezeichnen die Gamma-Funktion bzw. die Jakobi-Polynome [240]. Da im Gegensatz zu ähnlichen unendlichen Summen bei zweidimensionalen Laplace-Problemen kein geschlossener Ausdruck angegeben werden kann, erweist sich diese Lösung in der Praxis als recht mühsam (da hier numerisch eine oder gar zwei unendliche Summen berechnet werden müssen, was insbesondere in Singularitätsnähe  $x \rightarrow x'$  nicht unproblematisch ist).

Eine einfachere Vorgehensweise zur Berechnung der KF entspringt der Erkenntnis, daß in Glg. 4.7 bereits ein einfacher, integraler Zusammenhang zwischen  $\Phi_z$  und  $\Phi_0$  vorliegt, allerdings in umgekehrter funktionaler Abhängigkeit. Modifiziert man Glg. 4.7 durch Addition und Subtraktion von  $\Phi_z(x, \theta)$

$$\Phi_0(x, \theta) = \Leftrightarrow f(x) \Phi_z(x, \theta) + \int_0^1 \int_0^{2\pi} F_{2D}(x, x', \theta \Leftrightarrow \theta') \left( \Phi_z(x', \theta') \Leftrightarrow \Phi_z(x, \theta) \right) dx' d\theta'$$

$$f(x) := \Leftrightarrow \int_0^1 \int_0^{2\pi} F_{2D}(x, x', \theta \Leftrightarrow \theta') dx' d\theta' = \frac{2}{\pi} \mathbf{E}[x] > 0 \quad (4.15)$$

( $\mathbf{E}[x]$  erste vollständige elliptische Funktion), so kann diese singuläre Integralgleichung (numerisch) invertiert werden, was insbesondere im axial-symmetrischen Fall

$$\Phi_0(x) = \Leftrightarrow f(x) \Phi_z(x) + \int_0^1 F(x, x') \left( \Phi_z(x') \Leftrightarrow \Phi_z(x) \right) dx' \quad (4.16)$$

$$F(x, x') := \int_0^{2\pi} F_{2D}(x, x', \theta \Leftrightarrow \theta') d\theta'$$

einfach auf die radiale KF  $H_0(x, x')$  führt; da die lokale Funktion  $h(x)$  bereits analytisch bekannt ist, entfällt eine numerische Berechnung dieser Funktion.

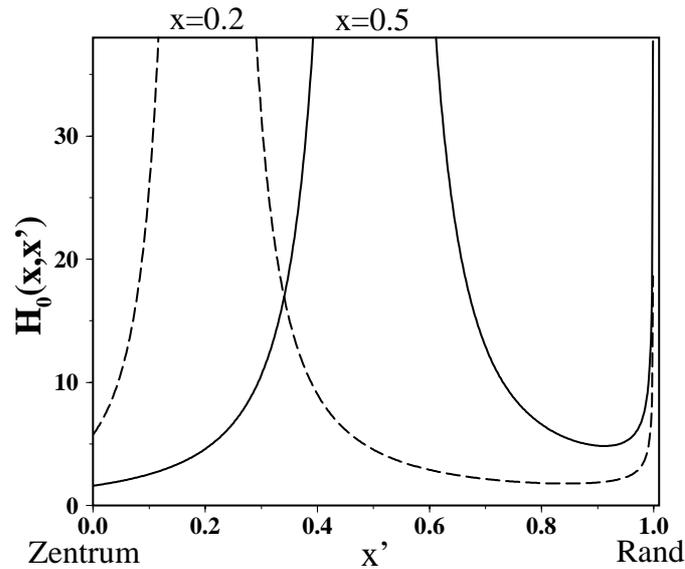


Abb. 4.2: Radiale KF  $H_0(x, x')$  der Scheibe für zwei radiale Positionen  $x = 0.2/0.5$ .

Die Abb. 4.2 stellt die so berechnete radiale Kopplungsfunktion der Scheibe  $H_0(x, x')$  dar, die, im Gegensatz zum dünnen Ring, von keinen weiteren Geometrieparametern abhängt. Die KF ist durchgehend positiv und zeigt generell einen nichtlokalen, mit dem Abstand abfallenden Verlauf, wobei die KF am Rand bei  $x' = 1$  wie die lokale Funktion  $h(x)$  ein integrabel-singuläres Verhalten besitzt, welches man bereits an dem Wurzel-Vorfaktor in Glg. 4.14 erkennt. Dadurch entsteht in einem kleinen Raumbereich in Isolatornähe eine Nichtmonotonie in der KF, die aber bei radialer Musterbildung auf der Scheibe zu keinen deutlichen Effekten führt.

### 4.1.1 Stationäre Lösungen bei linearem Reaktionsstrom

Die ersten Betrachtungen zur stationären Potential- und Stromverteilung unter Einbeziehung der Doppelschicht erfolgten bereits Anfang des Jahrhunderts durch W. Pfanhauser (1901, [189]). Insbesondere die Arbeiten von H. Haring und W. Blum (1923, [190]), C. Kasper (1940, [192]) und C. Wagner (1951, [193]) beschäftigten sich mit den Auswirkungen einer elektrochemischen Doppelschicht auf die Lösung des Potentialproblems. Bereits C. Kasper erkannte, daß nun an der Phasengrenze Elektrolyt/Elektrode weder eine Dirichletsche noch eine Neumannsche Randbedingung, sondern eine Randbedingung der dritten Art

$$x \in AE : \quad i_r[u] = i_{mig} \Leftrightarrow i_r[E_0 \Leftrightarrow \Phi_0(x)] = \Leftrightarrow \sigma \Phi_z$$

vorliegt, bei der Normalableitung und Potential an der Grenze in Beziehung zu einander stehen. Die erste theoretische Untersuchung unter Berücksichtigung der Isolator-Bedingung erfolgte durch C. Wagner [193] an einer Streifen-Elektrode in einem vereinfachten zweidimensionalen Elektrolyt-Modell; hier konnte bei einem linearen Reaktionsstrom  $i_r[u] = \mu u$  das Potentialproblem auf eine lineare Fredholm-Integralgleichung überführt werden, welche wiederum numerisch behandelt wurde ([222], [223]); de facto stellt jener Ansatz die Grundlage für eine in dieser Arbeit entwickelte, analytische Näherung dar (s. u.). Neben Untersuchungen zu linearen Reaktionsströmen (z. B. [194], [195]) wurden insbesondere von J. Newman und Mitarbeitern [202] mit numerischen Methoden die Stromverteilungen bei der Tafel-Kinetik untersucht; Zusammenfassungen dieser umfangreichen Arbeit finden sich in [199] und [201].

Untersucht man das stationäre Problem im Kopplungsformalismus, so ergeben sich für Scheiben im dreidimensionalen Elektrolyten die stationären DL-Aufladungen  $u_0(x)$  einfach als asymptotische Lösungen der Dynamikglg. 4.13

$$0 = \Leftrightarrow i_r[u_0(x)] + \kappa h(x) (E_0 \Leftrightarrow u_0(x)) + \kappa \int_0^1 H_0(x, x') (u_0(x') \Leftrightarrow u_0(x)) dx'. \quad (4.17)$$

Den primären Unterschied zum dünnen Ring erkennt man beim Ansatz einer homogenen Lösung  $u_0$  in der Fixpunkt-Glg.  $0 = \Leftrightarrow i_r[u_0] + \kappa h(x) (E_0 \Leftrightarrow u_0)$ , welche aufgrund der radialen Abhängigkeit der lokalen Funktion  $h(x)$  obige Gleichung grundsätzlich nicht erfüllen kann; d. h. die stationären Lösungen sind zwangsläufig inhomogen ( $u_0 = u_0(x)$ ). Da somit das Kopplungsintegral bereits bei stationären Bedingungen nicht verschwindet, wird die Lösung  $u_0(x)$  von der vollen Integralgleichung 4.17 bestimmt; deshalb ist auch die Aufspaltung des Migrationsterms in einen lokalen Anteil und einen Kopplungsterm als eher formal anzusehen.

Betrachtet man zunächst das Doppelschichtverhalten bei kleinem  $E_0$  in Nähe des Gleichgewichtspotentials, so kann der Reaktionsstrom als linear angesehen werden ( $i_r[u] \approx \mu u$ ), wobei  $\mu$  proportional zur Austauschstromdichte ist. Die Lösung der Integralgleichung 4.17

$$0 = \Leftrightarrow \mu u_0(x) + \kappa h(x) (E_0 \Leftrightarrow u_0(x)) + \kappa \int_0^1 H_0(x, x') (u_0(x') \Leftrightarrow u_0(x)) dx' \quad (4.18)$$

hängt nur von einer einzigen Parameterkombination ( $\kappa/\mu$ ) ab

$$0 = \Leftrightarrow u_0(x) + \frac{\kappa}{\mu} \left( h(x) (E_0 \Leftrightarrow u_0(x)) + \int_0^1 H_0(x, x') (u_0(x') \Leftrightarrow u_0(x)) dx' \right),$$

da  $E_0$  aufgrund der Linearität der Gleichung das Lösungsverhalten nicht beeinflusst und auch durch die Skalierung  $\hat{u}_0(x) = u_0(x)/E_0$  entfernt werden kann

$$0 = \Leftrightarrow \hat{u}_0(x) + \frac{\kappa}{\mu} \left( h(x) (1 \Leftrightarrow \hat{u}_0(x)) + \int_0^1 H_0(x, x') (\hat{u}_0(x') \Leftrightarrow \hat{u}_0(x)) dx' \right)$$

oder wie im folgenden bei numerischen Berechnungen immer auf  $E_0 = 1$  gesetzt wird. Das Verhältnis  $\kappa/\mu$  wird auch Wagnerzahl genannt ([194], [195]) und beschreibt das Verhältnis von Reaktionswiderstand  $\sim 1/\mu$  zu Elektrolyt-Widerstand  $\sim 1/\kappa = L/\sigma$ . Wie bereits von Wagner [193] ausgeführt und im folgenden nochmals erörtert, bestimmt obiges Verhältnis die Inhomogenität der Doppelschicht im Falle eines linearen Reaktionsstroms. Um das Lösungsverhalten zu visualisieren und um analytische Näherungsausdrücke für die sonst nur numerisch zu lösende Integralgleichung zu erhalten, können zwei neue unterschiedliche Approximationen entwickelt werden.

## Die lokale Approximation

Die erste Näherung geht von der Normalableitung aus

$$\begin{aligned} \Phi_z &= \Leftrightarrow h(x) (E_0 \Leftrightarrow u_0(x)) \Leftrightarrow \int_0^1 H_0(x, x') (u_0(x') \Leftrightarrow u_0(x)) dx' & (4.19) \\ &\approx \Leftrightarrow h(x) (E_0 \Leftrightarrow u_0(x)) \Rightarrow i_{mig} \approx \kappa h(x) (E_0 \Leftrightarrow u_0(x)) \end{aligned}$$

und berücksichtigt dann ausschließlich den lokalen Term, so daß sich in dieser 'lokalen' Approximation die stationären Lösungen im linearen Fall aus

$$0 = \Leftrightarrow i_r[u_0(x)] + \kappa h(x) (E_0 \Leftrightarrow u_0(x)) \Rightarrow 0 = \Leftrightarrow u_0(x) + \frac{\kappa}{\mu} h(x) (E_0 \Leftrightarrow u_0(x)) \quad (4.20)$$

ergeben. Die Näherung ist dann quantitativ sinnvoll, wenn die Doppelschichtaufladung klein gegenüber dem gesamten Potentialabfall ist

$$u_0(x) \ll E_0 \quad \text{oder mit } u_0(x) + \Phi_0(x) = E_0 \quad \text{wenn } u_0(x) \ll \Phi_0(x),$$

da unter diesen Voraussetzungen der lokale Term in Glg. 4.19 entsprechend größer als der Integralterm ist, der somit vernachlässigt werden kann. Die stationäre DL-Aufladung und die Stromdichteverteilung folgen in dieser Näherung aus Glg. 4.20

$$\text{mit } h(x) = \frac{2}{\pi \sqrt{1-x^2}} \quad \text{zu} \quad u_0(x) = \frac{E_0}{1 + \frac{\mu}{\kappa h(x)}}, \quad \Phi_0(x) = \frac{E_0}{1 + \frac{\kappa h(x)}{\mu}}, \quad (4.21)$$

$$i_{mig}(x) = \mu u_0(x) = \frac{\mu E_0}{1 + \frac{\mu}{\kappa h(x)}} = E_0 \frac{\kappa h(x)}{1 + \frac{\kappa}{\mu} h(x)}, \quad (4.22)$$

aus der abzulesen ist (s. auch Abb. 4.3, li), daß die Stromdichteverteilung generell der elektrostatischen Verteilung  $\kappa h(x) E_0$  ähnelt, da  $i_{mig}(x)$  wie  $h(x)$  monoton zum Rand hin steigt; gleiches gilt auch für die Doppelschichtaufladung  $u_0(x)$ , die folglich im Zentrum der Scheibe ( $x=0$ ) minimal ist und am Rand ( $x=1$ ) maximal wird. Durch die Existenz einer Doppelschicht und eines Reaktionsstroms divergiert aber die Stromdichte am Rand im Gegensatz zur elektrostatischen Verteilung nicht

$$x=1 \Rightarrow h(1) = \infty \Rightarrow u_0 = E_0, \quad \Phi_0 = 0, \quad i_{mig} = \mu E_0,$$

sondern bleibt endlich, wobei in lokaler Approximation die DL hier vollständig aufgeladen ist. Die Inhomogenität der Doppelschicht hängt vom Verhältnis  $\kappa/\mu$  ab; bei großer Leitfähigkeit, kleinem  $\mu$  oder Scheibenradius ist die radiale Variation klein

$$\kappa/\mu \gg 1 \Rightarrow u_0(x) \approx E_0 \left(1 \Leftrightarrow \frac{\mu}{\kappa h(x)}\right), \quad i_{mig}(x) \approx \mu E_0 \left(1 \Leftrightarrow \frac{\mu}{\kappa h(x)}\right) \quad (4.23)$$

und die Doppelschicht stark aufgeladen, während im umgekehrten Grenzfall

$$\kappa/\mu \ll 1 \Rightarrow u_0(x) \approx E_0 \left(\frac{\kappa h(x)}{\mu} \Leftrightarrow \left(\frac{\kappa h(x)}{\mu}\right)^2\right), \quad i_{mig}(x) \approx \mu u_0(x), \quad x \neq 1 \quad (4.24)$$

der stark inhomogene, elektrostatische Limes zum Vorschein kommt, welcher sich formal aus obigen Gleichungen durch

$$\kappa/\mu = 0 \Rightarrow u_0(x) = 0, \quad \Phi_0(x) = E_0, \quad i_{mig}(x) = \kappa \Phi_z(x) = E_0 \kappa h(x)$$

ergibt und somit bei verschwindender Leitfähigkeit oder unendlichem Reaktionsstrom auftritt; hier wird die Inhomogenität der DL-Aufladung maximal (d. h.  $u_0(x=0)/u_0(x=1) \rightarrow 0$ ), gleichzeitig verschwindet die DL-Aufladung generell ( $u_0(0), u_0(1) \rightarrow 0$ ). Die elektrostatische Stromverteilung wird im elektrochemischen

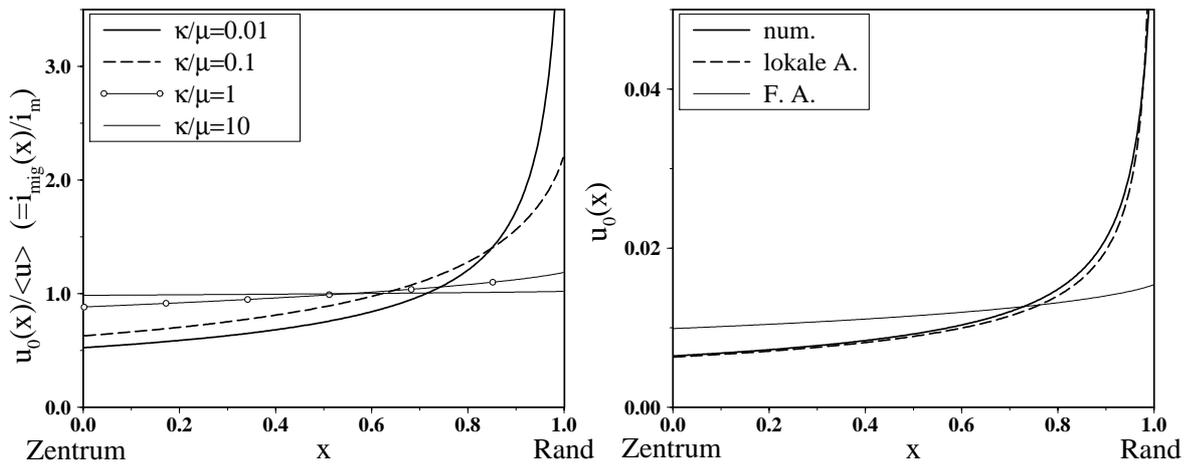


Abb. 4.3: Numerisch bestimmte stationäre Verteilung der Doppelschichtaufladung  $u_0(x)$  (Glg. 4.18, näherungsfrei) bei unterschiedlichen Werten von  $\kappa/\mu$  (links).  $u_0(x)$  wurde zur besseren Vergleichbarkeit durch den jeweiligen Mittelwert geteilt, so daß eine homogene DL somit bei  $u_0(x)/\langle u_0(x) \rangle = 1$  liegt. Die rechte Abb. vergleicht die numerische Lösung mit der lokalen Approximation (Glg. 4.21) und der Fredholm-Approximation ('F. A.', s. u., Glg. 4.35) bei  $\kappa/\mu = 0.01$ .

Kontext auch als 'primäre Stromverteilung' bezeichnet (Haring und Blum, [190]); bei endlicher Doppelschichtaufladung liegt die 'sekundäre Stromverteilung' vor.

Die Abb. 4.3, li zeigt die korrespondierenden Lösungen der vollen Integralglg. 4.18, bei denen die Inhomogenität, wie in lokaler Approximation vorausgesagt, bei wachsendem Verhältnis von  $\kappa/\mu$  abnimmt; aufgrund der linearen Beziehung zwischen  $i_r[u_0(x)]$  und  $u_0(x)$  ist die skalierte Verteilung der Stromdichte identisch. Wie in Abb. 4.3, re zu sehen, besteht bei kleiner Wagnerzahl eine relativ gute quantitative Übereinstimmung zwischen numerischer und lokal-analytischer Lösung. Aufgrund der räumlichen Kopplung liegt die Doppelschicht am Rand bei endlicher Wagnerzahl im Gegensatz zur lokal-analytischen Lösung allerdings immer unterhalb von  $E_0$ ; diese Abweichung nimmt bei größeren Wagnerzahlen zu. Dadurch verschwindet das im Zentrum maximale Grenzpotential  $\Phi_0(x)$  am Rand nicht, sondern erreicht erst asymptotisch in unendlicher Entfernung auf dem Isolator das Potential der Gegenelektrode  $\Phi_{GE} = 0$ .

Wie aus Glg. 4.23 hervorgeht, liegt bei großen Wagnerzahlen  $\kappa/\mu$  eine eher homogenere und große Doppelschichtaufladung ( $u_0 \approx E_0$ ) vor, so daß die Gültigkeitsbedingung der lokalen Approximation massiv verletzt ist. Folglich ist diese Näherung nur im Limes kleiner Wagnerzahlen ( $\mu \gg \kappa$ ,  $u_0 \approx 0$ ) zu verwenden; die Homogenisierung der DL-Aufladung bei großen Wagnerzahlen wird zwar qualitativ richtig, aber quantitativ zunehmend schlechter beschrieben, da bei größeren  $\kappa$ -Werten die homogenisierende Wirkung der KF nicht mehr zu vernachlässigen ist.

Die lokale Approximation ermöglicht auch die Berechnung eines Näherungsausdruckes für den Gesamtstrom bzw. die mittlere Stromdichte  $i_m$ ; aus Glg. 4.22 folgt

$$\begin{aligned} i_m &= \int_0^1 i_{mig}(x) dx = E_0 \kappa \frac{2}{\pi} \int_0^1 \frac{1}{\left(\sqrt{1 \Leftrightarrow x} + \frac{2\kappa}{\pi\mu}\right)} dx, \quad \varrho_{ele}^M := \frac{\pi}{4\kappa} \\ &= E_0 \kappa \frac{4}{\pi} \left(1 \Leftrightarrow \frac{2\kappa}{\pi\mu} \ln\left[1 + \frac{\pi\mu}{2\kappa}\right]\right) = \frac{E_0}{\varrho_{ele}^M} \left(1 \Leftrightarrow \frac{2\kappa}{\pi\mu} \ln\left[1 + \frac{\pi\mu}{2\kappa}\right]\right). \end{aligned} \quad (4.25)$$

Somit kommt auch hier im Vorfaktor  $E_0/\varrho_{ele}^M$  der elektrostatische Grenzfall zum Vorschein, da der oben definierte mittlere spezifische Elektrolyt-Widerstand der lokalen Näherung  $\varrho_{ele}^M$  generell mit dem elektrostatischen Gesamtwiderstand über  $\varrho_{ele}^M = \mathcal{R} F_{AE}$  verknüpft ist, welches im Fall der Scheibe auf

$$\varrho_{ele}^M = \left(\frac{1}{4\sigma L}\right) \pi L^2 = \frac{\pi L}{4\sigma} = \frac{\pi}{4\kappa}$$

führt. Die stationäre Stromdichte hängt bei kleineren Wagnerzahlen in zunehmendem Maße nur noch von  $\kappa$  und nicht von der Reaktionskonstante  $\mu$  ab. Der Klammerterm in Glg. 4.25 stellt den ersten, störungstheoretischen Korrekturterm zum elektrostatischen Fall dar

$$i_m \approx \frac{E_0}{\varrho_{ele}^M} \left(1 + \frac{2\kappa}{\pi\mu} \ln\left[\frac{2\kappa}{\pi\mu}\right]\right), \quad \lim_{\kappa/\mu \rightarrow 0} i_m = \frac{E_0}{\varrho_{ele}^M}, \quad \lim_{\kappa/\mu \rightarrow 0} I_g = i_m F_{AE} = \frac{E_0}{\mathcal{R}},$$

der im Limes  $\kappa/\mu \rightarrow 0$  verschwindet.

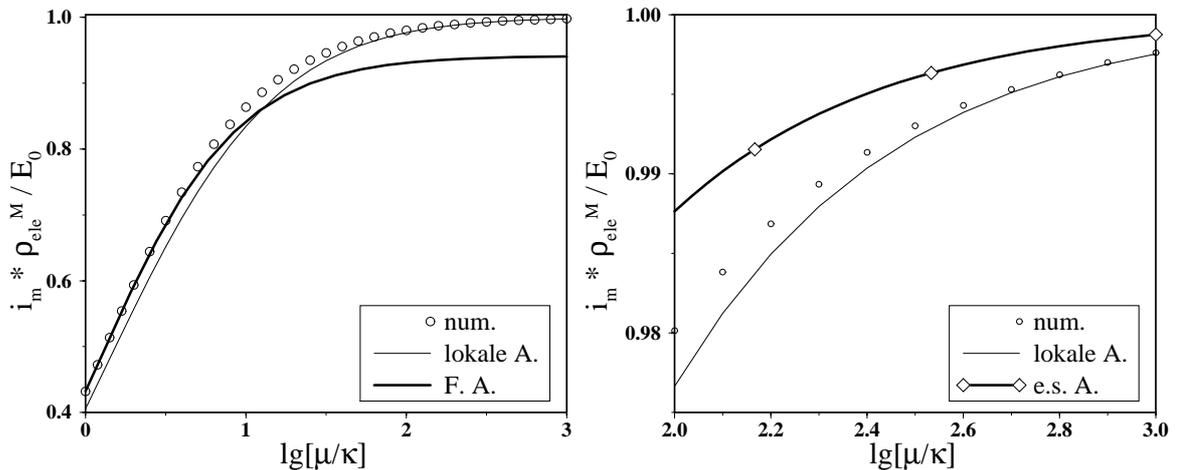


Abb. 4.4: Produkt  $i_m \varrho_{ele}^M/E_0$  als Funktion der inversen Wagnerzahl (zehnerlogarithmisch aufgetragen). Die Stromdichte nähert sich im Limes  $\mu/\kappa \rightarrow \infty$  dem elektrostatischen Ausdruck  $i_m \varrho_{ele}^M/E_0 = 1$  und wird hier gut von Glg. 4.25 beschrieben. Die bei mittleren Wagnerzahlen besser zu verwendende Fredholm-Näherung (Glg. 4.32, s. u.) ist dick eingezeichnet. Die rechte Abb. zeigt vergrößert den Bereich sehr kleiner Wagnerzahlen ( $\kappa/\mu \in [0.001, 0.01]$ ) zusammen mit der elektrostatisch-globalen Näherung (Glg. 4.27).

Abb. 4.4 dokumentiert den Übergang der numerisch bestimmten mittleren Stromdichte auf Glg. 4.25 im Limes kleiner Wagnerzahlen. Bei mittlerer Wagnerzahl ( $\kappa/\mu = 1$ ) sind die Abweichungen allerdings beträchtlich, so daß hier andere analytische Näherungsausdrücke entwickelt werden sollten.

Die Approximationen eignen sich auch zur Veranschaulichung des generellen Lösungsverhaltens der Integralglg. 4.18. Wird der lokale Term formal umgeformt

$$\begin{aligned} \kappa h(x) &= \kappa \langle h \rangle \frac{h(x)}{\langle h \rangle} = \frac{1}{\varrho_{ele}^M} \frac{h(x)}{\langle h \rangle}, \quad \varrho_{ele}^M = \frac{1}{\kappa \langle h \rangle} = \frac{1}{\kappa} \frac{\pi}{4} \\ \Rightarrow \partial_t u(x, t) &= \Leftrightarrow i_r[u] + \frac{h(x)}{\langle h \rangle} \frac{E_0 \Leftrightarrow u}{\varrho_{ele}^M} + \kappa \text{KF}, \end{aligned}$$

so verdeutlicht diese Formulierung zum einen nochmals den Unterschied zu Geometrien ohne Rand, die sich im Falle

$$h(x) = h = \text{const.} \quad \Rightarrow \quad \frac{h(x)}{\langle h \rangle} = 1$$

aus obiger genereller Gleichung ergeben. Zum anderen kann durch die Formulierung

$$\varrho_{ele}(x) := \frac{1}{\kappa h(x)} = \frac{\langle h \rangle}{h(x)} \frac{1}{\kappa \langle h \rangle} = 2 \sqrt{1 \Leftrightarrow x} \varrho_{ele}^M \quad (4.26)$$

auch von einem *ortsabhängigen* Elektrolyt-Widerstand gesprochen werden, der am Rand verschwindet, zum Zentrum hin anwächst und hier beim zweifachen Wert von  $\varrho_{ele}^M$  liegt:  $x \rightarrow 1 \varrho_{ele}(x) = 0$ ,  $x \rightarrow 0 \varrho_{ele}(x) = 2 \varrho_{ele}^M$  (s. Abb. 4.5, re), wobei der mittlere Elektrolyt-Widerstand selbst bei

$$\varrho_{ele}(x^M) = \varrho_{ele}^M \quad \Leftrightarrow \quad 2 \sqrt{1 \Leftrightarrow x^M} = 1 \quad \Rightarrow \quad x^M = \frac{3}{4}$$

angenommen wird und das hier vorliegende Potential  $u^M$  als Lösung der Gleichung

$$0 = \Leftrightarrow i_r[u^M] + \frac{E_0 \Leftrightarrow u^M}{\varrho_{ele}^M}, \quad \varrho_{ele}^M = \mathcal{R} F_{AE} \quad (4.27)$$

auch zur Abschätzung der gemittelten DL-Aufladung und Stromdichte benutzt werden kann (als elektrostatisch-globale Approximation). Zwar erweist sich diese Näherung im Vergleich zu anderen Approximationen als relativ ungenau (s. Abb. 4.4, re), besitzt aber den Vorteil, daß insbesondere bei komplizierteren Geometrien (bei denen weder  $h(x)$  noch die KF bekannt ist) die elektrodynamischen Größen  $\mathcal{R}$  oder  $\mathcal{C}$  verwendet werden können, die einfacher zu berechnen bzw. häufig durch elektrodynamische Untersuchungen bereits bekannt sind. Da die elektrostatische Approximation naturgemäß den elektrostatischen Grenzfall ( $u_0/E_0 \approx 0$ ) richtig beschreibt, kann Glg. 4.27 insbesondere bei sehr kleiner Wagnerzahl verwendet werden; bei größerer Wagnerzahl nimmt die Abweichung zu.

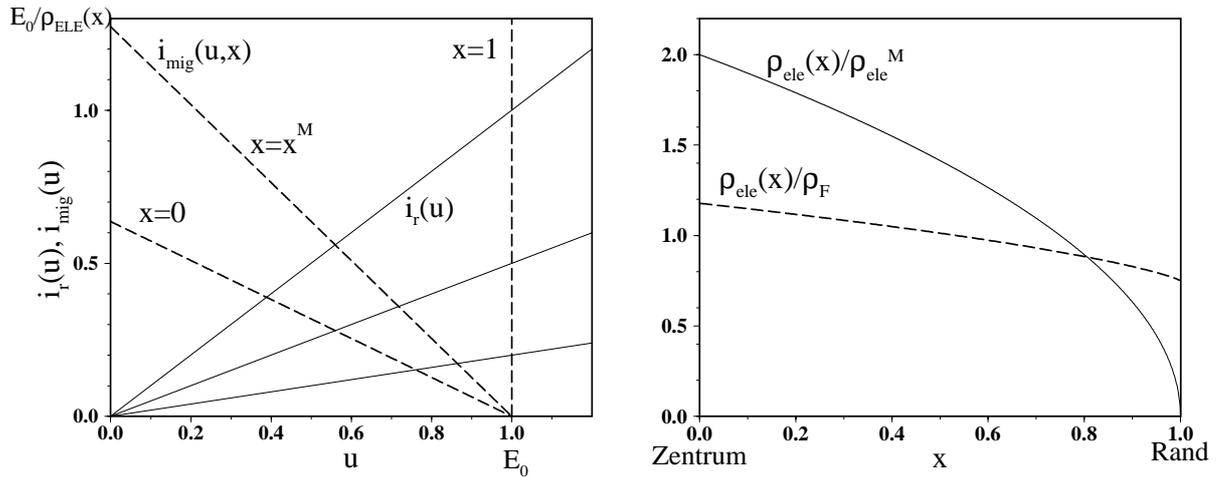


Abb. 4.5: Räumlich unterschiedliche Migrationsstromdichten (gestrichelt) im Zentrum ( $x = 0$ ), bei ( $x = x^M$ ) und am Rand ( $x = 1$ ), die die  $x$ -Achse bei  $E_0$  und die  $y$ -Achse bei  $E_0/\rho_{ele}(x)$  schneiden (links). Weiterhin sind drei lineare Reaktionsströme ( $\mu = 1, 0.5, 0.2$ , dünn) dargestellt. Die räumliche Verteilung folgt aus den räumlich unterschiedlichen Schnittpunkten von Migrations- und Reaktionsstrom, wobei die DL-Verteilung auf der  $x$ -Achse und die Stromdichte auf der  $y$ -Achse abzulesen ist ( $E_0 = \kappa = 1$ ). Die rechte Abb. zeigt die Variation des lokalen Widerstandes in lokaler Approximation ( $\rho_{ele}(x)/\rho_{ele}^M \sim 1/h(x)$ , s. Glg. 4.26) und in Fredholm-Näherung ( $\rho_{ele}(x)/\rho_F \sim f(x)$ , s. Glg. 4.34, gestrichelt).

Die stationäre Lösung ist dann in lokaler Näherung durch die vom Ort abhängigen Schnittpunkte von Reaktions- und Migrationsstromdichte

$$i_r[u_0(x)] = i_{mig}(x) \approx \frac{E_0 \Leftrightarrow u_0(x)}{\rho_{ele}(x)} \quad (4.28)$$

gegeben. Wie Abb. 4.5, li am Beispiel des linearen Reaktionsstroms verdeutlicht, können die stationär-inhomogenen Zustände auf einfache Weise graphisch konstruiert werden (was insbesondere bei komplizierteren Reaktionsströmen ohne analytische Lösung der Glg. 4.28 sinnvoll ist). So liegt der Schnittpunkt am Rand aufgrund des hier verschwindenden Widerstandes immer bei  $u_0(1) = E_0$ ; da der Widerstand zum Zentrum hin monoton zunimmt, nimmt die an der  $x$ -Achse abzulesende DL-Aufladung auch bei beliebigem Reaktionsstrom grundsätzlich zum Zentrum hin ebenfalls ab. Der Unterschied zwischen der minimalen Aufladung im Zentrum der Scheibe  $u_0(0)$  und dem Randpotential  $u_0(1)$  hängt bei hier konstantem  $\kappa$  von der Form des Reaktionsstroms ab; beim linearem Reaktionsstrom  $i_r[u] = \mu u$  verringert sich das Potential im Zentrum bei Erhöhung von  $\mu$  und die Verteilung wird inhomogener. Die an der  $y$ -Achse abzulesende stationäre Stromdichteverteilung  $i_{mig}(x)$  zeigt ebenfalls ein zum Rand hin ansteigendes Verhalten; dies gilt allerdings nur bei monotonem Reaktionsstrom (wie z. B. im diesem Fall).

## Die Fredholm-Näherung

Neben der lokalen Approximation für schwache DL-Aufladungen kann eine weitere Approximation entwickelt werden, die den entgegengesetzten Grenzfall großer DL-Aufladung besser beschreibt. Diese als Fredholm-Approximation (s. Kap. 6.2.2) bezeichnete Näherung geht von der invertierten Integralbeziehung Glg. 4.16 aus

$$\Phi_0(x) = \Leftrightarrow f(x) \Phi_z(x) + \int_0^1 F(x, x') (\Phi_z(x') \Leftrightarrow \Phi_z(x)) dx' \quad (4.29)$$

$$\approx \Leftrightarrow f(x) \Phi_z(x), \quad f(x) = \frac{2}{\pi} \mathbf{E}[x] \quad (4.30)$$

und vernachlässigt in räumlicher Version den Integralterm, der durch die Differenzbildung insbesondere bei homogenerer Strom- bzw. Normalableitungs-Verteilung deutlich kleiner als der lokale Term ist bzw. bei konstanter Stromdichte

$$\Phi_z(x) = \Phi_z \quad \Rightarrow \quad \Phi_0(x) = \Leftrightarrow f(x) \Phi_z$$

exakt verschwindet; diese Näherung ist somit der lokalen Approximation mathematisch genau entgegengesetzt. Die Funktion  $f(x)$  beschreibt physikalisch die Grenzpotentialverteilung  $\Phi_0(x)$  bei räumlich konstanter Normalableitung  $\Phi_z$  (bzw. konstanter Oberflächenladungsdichte  $\sigma_q$ ) und besitzt im Gegensatz zu  $h(x)$  keine Singularität, da sich das Potential im Unterschied zur Normalableitung auch innerhalb von Raum- oder Flächen-Ladungsverteilungen stetig verhält [233]. Wie in Abb. 4.5, re zu erkennen, fällt  $f(x)$  ebenfalls monoton zum Rand hin ab und ist deutlich homogener als  $1/h(x)$

$$\mathbf{E}[0] = \frac{\pi}{2}, \quad \mathbf{E}[1] = 1 \quad \Rightarrow \quad f(0) = 1, \quad f(1) = \frac{2}{\pi}.$$

Setzt man eine relativ homogene Stromverteilung voraus, so kann nach einer Mittelwertbildung in der exakten Glg. 4.29

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0(x) \rangle &= \Leftrightarrow \langle f(x) \Phi_z(x) \rangle = \frac{1}{\kappa} \langle f(x) i_{mig}(x) \rangle \\ \text{mit } i_{mig}(x) &= i_m + i_{mig}(x) \Leftrightarrow i_m, \quad f(x) = \langle f \rangle + f(x) \Leftrightarrow \langle f \rangle \\ \Rightarrow \langle \Phi_0(x) \rangle &= \frac{1}{\kappa} \left( \langle f \rangle i_m + \langle (f(x) \Leftrightarrow \langle f \rangle) (i_{mig}(x) \Leftrightarrow i_m) \rangle \right), \end{aligned}$$

bei der der Integralterm wegen der Symmetrie von  $F(x, x')$  keinen Beitrag liefert, aufgrund der kleinen Varianz von  $f(x)$  und  $i_{mig}(x)$  der gemischte Varianzterm vernachlässigt werden.

Mit dieser Näherungsannahme folgt also

$$\langle \Phi_0(x) \rangle \approx \frac{1}{\kappa} \langle f \rangle i_m \quad \Rightarrow \quad i_m = \frac{\kappa}{\langle f \rangle} \langle \Phi_0(x) \rangle = \frac{\kappa}{\langle f \rangle} (E_0 \Leftrightarrow u_m),$$

welches auf die globale Mittelwerts-Gleichung der Fredholm-Näherung

$$\begin{aligned} \partial_t u(x, t) &= \Leftrightarrow i_r[u(x, t)] + i_{mig}(x, t), \quad u_m := \langle u \rangle \\ \Rightarrow \dot{u}_m &= \Leftrightarrow \langle i_r[u_m + \delta u(x, t)] \rangle + i_m \approx \Leftrightarrow \langle i_r[u_m + \delta u] \rangle + \frac{\kappa}{\langle f \rangle} (E_0 \Leftrightarrow u_m) \\ &= \Leftrightarrow \langle i_r[u_m + \delta u] \rangle + \frac{E_0 \Leftrightarrow u_m}{\varrho_F}, \quad \varrho_F := \frac{\langle f \rangle}{\kappa} = \frac{8}{3\pi\kappa} \end{aligned} \quad (4.31)$$

führt, die im Spezialfall eines linearen Reaktionsstroms

$$\begin{aligned} i_r[u] = \mu u \quad \Rightarrow \quad \langle i_r[u_m + \delta u(x, t)] \rangle &= \mu u_m \quad \Rightarrow \quad \dot{u}_m = \Leftrightarrow \mu u_m + \frac{E_0 \Leftrightarrow u_m}{\varrho_F} \\ \dot{u}_m = 0 \quad \Leftrightarrow \quad u_m &= \frac{E_0}{1 + \mu \varrho_F}, \quad i_m = \mu u_m \end{aligned} \quad (4.32)$$

liefert. Der in Glg. 4.31 definierte spezifische Widerstand der Fredholm-Näherung  $\varrho_F$  besitzt die gleiche inverse  $\kappa$ -Abhängigkeit wie der elektrostatische Widerstand der lokalen Approximation  $\varrho_{ele}^M$  und liegt mit

$$\kappa \varrho_{ele}^M = \frac{1}{\langle h \rangle} = \frac{\pi}{4} \approx 0.785 \quad , \quad \kappa \varrho_F = \langle f \rangle = \frac{8}{3\pi} \approx 0.848$$

bei einem um 8 % größeren Wert. Wie in Abb. 4.6, li zu erkennen, beschreibt die globale Näherungsgleichung im Bereich großer Wagnerzahlen die numerische Lösung sehr gut; auch im Bereich mittlerer Wagnerzahlen ( $\kappa/\mu=1$ , s. auch Abb. 4.4) findet man eine akzeptable Übereinstimmung, obwohl die Voraussetzung einer relativ homogenen Stromdichteverteilung in diesem Parameterbereich nicht mehr erfüllt ist. Durch die globale Beschreibung neutralisieren sich die räumlichen Abweichungen im Mittel etwas, so daß im Intervall  $\kappa/\mu \in [0.1, \infty]$  in Glg. 4.32 ein geeigneter Näherungsausdruck für das lineare Problem zur Verfügung steht. Nur bei sehr kleiner Wagnerzahl sind die Abweichungen beträchtlich, da der elektrostatische Grenzfall durch den zu großen Elektrolyt-Widerstand falsch beschrieben wird.

Die Stromdichte hängt im Limes großer Wagnerzahlen nur noch von der Größe des Reaktionsstroms ab, da die DL komplett aufgeladen ist ( $u_0 \approx E_0$ ). Weil dieser Limes auch bei sehr kleinen Scheiben erreicht wird, beobachtet man im Bereich  $L < \sigma/\mu$  einen Gesamtstrom

$$\begin{aligned} I_g &= i_m F_{AE} = F_{AE} \frac{\mu E_0}{1 + \frac{\mu}{\kappa} \frac{8}{3\pi}} = \pi L^2 \frac{\mu E_0}{1 + \frac{\mu L}{\sigma} \frac{8}{3\pi}} \quad (4.33) \\ L \ll \sigma/\mu : \quad I_g &\approx \pi L^2 \mu E_0 \left( 1 \Leftrightarrow \frac{\mu L}{\sigma} \frac{8}{3\pi} \right), \end{aligned}$$

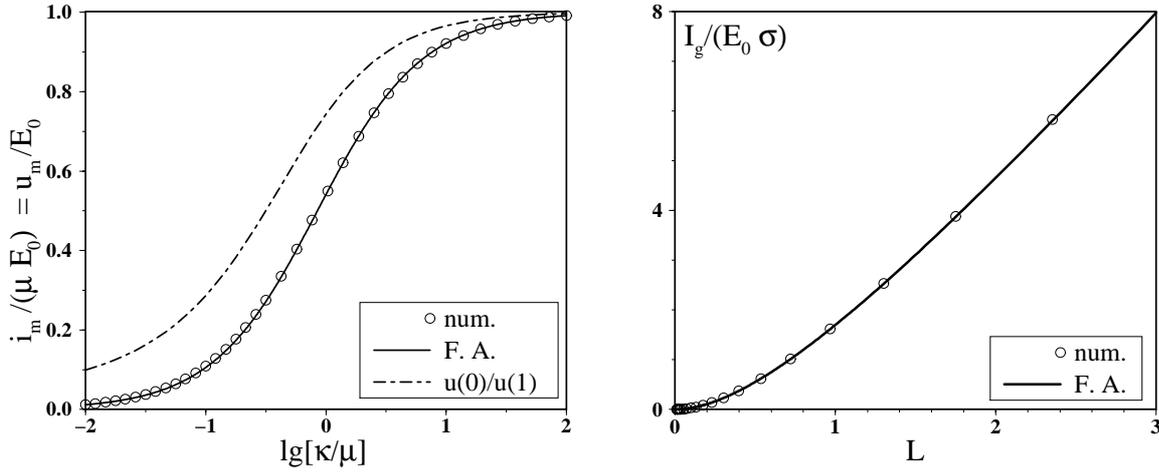


Abb. 4.6: Produkt  $i_m / (\mu E_0) = u_m / E_0$  im Bereich mittlerer und großer Wagnerzahl (zehnerlogarithmisch aufgetragen, links). Die relative Abweichung zwischen voller Integralglg. 4.18 und globaler Näherung (Glg. 4.32) beträgt bei  $\kappa/\mu = 0.1, 1, 10$  (3, 0.1, 0.02) % und zur nicht eingezeichneten elektrostatischen Mittelwerts-Glg. 4.27 (4, 3.5, 1) %. Rechts ist der Gesamtstrom (numerisch und durch Glg. 4.33 bestimmt) in Abhängigkeit des Scheibenradius  $L$  dargestellt ( $\mu = 1$ ).

der proportional zur Scheibenfläche ist. Verwendet man größere Elektroden, so gilt dieser Zusammenhang bei sonst konstanten Parametern ( $\mu, \sigma$ ) nicht mehr, da aufgrund der potentiostatischen Verknüpfung die DL-Aufladung sinkt und im Grenzfall großer Scheiben ( $L \gg \sigma/\mu$ ) der Gesamtstrom mit Glg. 4.25

$$I_g = 4 E_0 \sigma L \left( 1 \Leftrightarrow \frac{2 \sigma}{\pi \mu L} \ln \left[ 1 + \frac{\pi \mu L}{2 \sigma} \right] \right), \quad \lim_{L \rightarrow \infty} I_g = 4 E_0 \sigma L$$

bei stark inhomogener räumlicher Verteilung nur noch linear wächst (s. Abb. 4.6, re). Diese generelle Längenabhängigkeit der Inhomogenität wird bei Elektroplating-Problemen als 'Skalen'-Effekt bezeichnet [191].

Eine weitere Manifestation der potentiostatischen Verknüpfung liegt in der bereits andiskutierten Korrelation zwischen DL-Aufladung und Homogenität derselben. Während bislang die Inhomogenität bei kleinen Wagnerzahlen wegen der verschwindend kleinen DL-Aufladung mit der Nähe zum elektrostatischen Grenzfall  $\Phi = E_0$  begründet wurde, kann die Argumentation auch über den ebenfalls als Kopplungsstärke fungierenden Parameter  $\kappa$  geführt werden. Da die homogenisierende Wirkung der KF im Limes  $\kappa \rightarrow 0$  verschwindet, setzt sich hier der inhomogene Term der lokalen Dynamik durch; bei größeren Werten von  $\kappa$  nimmt die Inhomogenität dann ab, und im Limes  $\kappa \rightarrow \infty$  liegt eine homogene DL-Aufladung vor. Weil  $\kappa$  ebenfalls die lokale Dynamik bestimmt, steigt gleichzeitig die mittlere DL-Aufladung, so daß bei potentiostatischer Versuchsführung beide Argumentationen identisch sind.

Wird das Verhältnis  $u_0(0)/u_0(1) < 1$  als charakteristische Größe der DL-Homogenität verwendet, so zeigt sich in Abb. 4.6, li eine deutliche Parallelität zwischen diesem Verhältnis und der gemittelten DL-Aufladung  $u_m/E_0$ . Definiert man nun etwas willkürlich als Grenze zwischen eher homogener DL-Aufladung und deutlich inhomogener DL- bzw. Stromdichte-Verteilung ein Verhältnis von  $u_0(0)/u_0(1) = 0.5$  (d. h. die Stromdichte ist am Rand doppelt so groß wie im Zentrum der Scheibe), so liegt eine derartige Verteilung nach Abb. 4.6, li bei einer Parameterkombination vor, bei der die mittlere DL-Aufladung ungefähr ein Drittel des externen Potentials beträgt. Dieser Befund kann nun invertiert werden; ist die mittlere DL-Aufladung größer als  $E_0/3$ , liegt folglich eine homogenere Verteilung  $u_0(0)/u_0(1) > 0.5$  vor. Die so definierte Homogenitätsgrenze liegt bei linearem Reaktionsstrom bei

$$0 = \Leftrightarrow \mu \frac{E_0}{3} + \frac{E_0 \Leftrightarrow \frac{E_0}{3}}{\varrho_F^{HG}} \Rightarrow \mu \varrho_F^{HG} = 2 \Leftrightarrow \frac{\kappa}{\mu} = \frac{4}{3\pi}$$

und ermöglicht auch bei allgemeinen Reaktionsströmen bei Kenntnis der ungefähren DL-Aufladung ein Abschätzen der räumlichen Inhomogenität.

Der Fredholm-Ansatz kann auch in räumlicher Auflösung verwendet werden. Mit der Näherung in Glg. 4.30

$$\begin{aligned} \Phi_0(x) &\approx \Leftrightarrow f(x) \Phi_z(x) \Rightarrow i_{mig}(x) = \Leftrightarrow \kappa \Phi_z(x) = \frac{\kappa}{f(x)} \Phi_0(x) \\ \Rightarrow 0 &= \Leftrightarrow i_r[u_0(x)] + \frac{\kappa}{f(x)} (E_0 \Leftrightarrow u_0(x)) \end{aligned}$$

kann wiederum ein räumlich inhomogener Widerstand definiert werden

$$\begin{aligned} i_{mig}(x) &= \frac{\kappa}{f(x)} (E_0 \Leftrightarrow u_0(x)) = \frac{\langle f \rangle}{f(x)} \frac{E_0 \Leftrightarrow u_0(x)}{\varrho_F} \\ \text{oder } i_{mig}(x) &= \frac{E_0 \Leftrightarrow u_0(x)}{\varrho_{ele}(x)}, \quad \varrho_{ele}(x) = \frac{f(x)}{\kappa} = \frac{f(x)}{\langle f \rangle} \varrho_F, \end{aligned} \quad (4.34)$$

der im Gegensatz zur lokalen Approximation eine deutlich schwächere Variation besitzt und z. B. am Rand nicht verschwindet (s. Abb. 4.5, re)

$$\frac{\varrho_{ele}(0)}{\varrho_F} = \frac{3\pi}{8} \approx 1.178, \quad \frac{\varrho_{ele}(x_m)}{\varrho_F} = 1, \quad x_m \approx 0.534, \quad \frac{\varrho_{ele}(1)}{\varrho_F} = \frac{3}{4} = 0.75$$

und mit dem sich die Lösungen wiederum auch graphisch konstruieren lassen (s. Abb. 4.7, re).

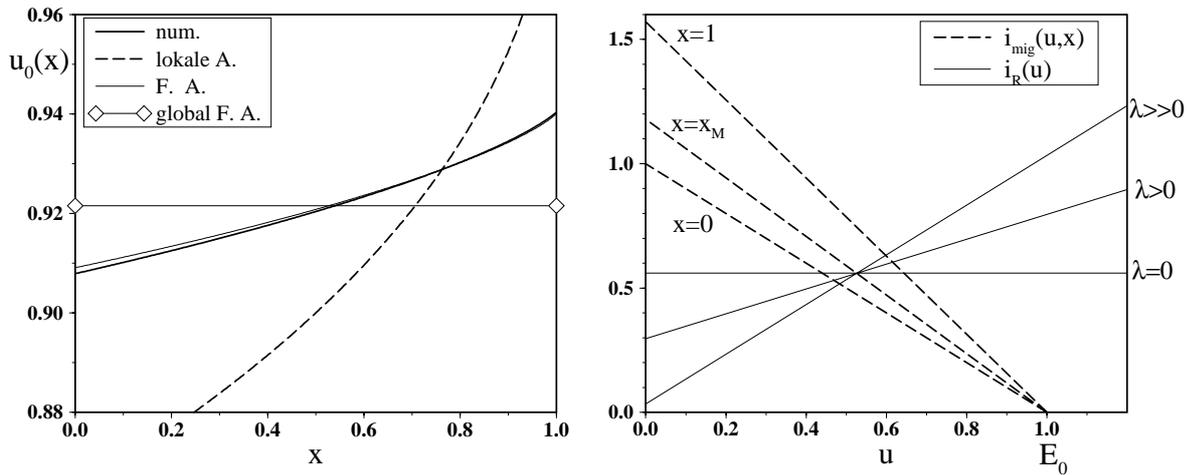


Abb. 4.7: Stationäre DL-Aufladung bei großer Wagnerzahl ( $\kappa/\mu = 10$ , links). Dargestellt ist die numerische Lösung (Glg. 4.18), die Fredholm-Näherung (Glg. 4.35), die lokale Näherung (Glg. 4.21) und die globale Näherung (Glg. 4.32). Rechts sind die räumlich unterschiedlichen Schnittpunkte zwischen Migrations- und Reaktionsstromdichte in Fredholm-Näherung am Beispiel eines um  $u_m$  bzw.  $x_m$  linearisierten Reaktionsstroms mit Ableitung  $\lambda$  dargestellt (s. u.).

Im linearen Fall ergeben sich die stationären Lösungen analytisch zu

$$u_0(x) = \frac{E_0}{1 + \frac{\mu}{\kappa} f(x)} \quad , \quad i_{\text{mig}}(x) = \mu u_0(x), \quad (4.35)$$

die sich von der lokalen Approximation durch die Vertauschung von  $h(x)$  durch  $1/f(x)$  unterscheiden, sonst aber die gleiche Wagnerzahl-Abhängigkeit besitzen. Wie in Abb. 4.7, li zu erkennen, beschreibt die räumlich-analytische Fredholm-Näherung die numerische Lösung bei großer Wagnerzahl im Gegensatz zur ebenfalls eingezeichneten, weitaus inhomogeneren lokalen Approximation recht gut, während bei kleiner Wagnerzahl die Fredholm-Lösung die Inhomogenität unterschätzt (s. Abb. 4.3, re) und insofern in diesem Parameterbereich die lokale Approximation zu verwenden ist.

## 4.1.2 Monotoner, nichtlinearer Reaktionsstrom

Bei größeren Überpotentialen kann nicht mehr von einem linearen Reaktionsstrom ausgegangen werden. Dieses Fehlen der Linearität führt zu verschiedenen Konsequenzen, die am Beispiel der Butler-Volmer-Kinetik

$$i_r[u] = \mu \left( \exp[u] \Leftrightarrow \exp[\Leftrightarrow u] \right), \quad (4.36)$$

diskutiert werden sollen, die bei kleinem  $u$  in den linearen Fall übergeht; bei großer DL-Aufladung liegt die Tafel-Kinetik vor ( $i_r \sim e^u$ ). Der Durchtrittsfaktor kann entweder in die Potentialgrößen skaliert werden oder ist wie im folgenden auf 0.5 gesetzt. Interessiert man sich nur für die gemittelten Größen, bietet sich die Verwendung der globalen Fredholm-Näherung

$$0 = \Leftrightarrow i_r[u_m] + \frac{E_0 \Leftrightarrow u_m}{\varrho_F}, \quad (4.37)$$

an, die allerdings im Gegensatz zum linearen Fall eine weitere Näherung beinhaltet, da obige Gleichung

$$\begin{aligned} i_r[u_m + \delta u(x, t)] &\approx i_r[u_m] + \lambda^{(1)} \delta u(x, t) + \lambda^{(2)} \delta u^2(x), \quad \lambda^{(p)} = \frac{1}{p!} \left. \frac{\partial^p i_r}{\partial u^p} \right|_{u=u_m} \\ \Rightarrow \langle i_r[u_m + \delta u] \rangle &= i_r[u_m] + \lambda^{(2)} \langle \delta u^2(x) \rangle \end{aligned}$$

räumliche Varianzterme zweiter und höherer Ordnung vernachlässigt. Da diese bei homogenerer DL-Aufladung kleiner werden (wie auch der gemischte Varianzterm), erhält man durch Glg. 4.37 wie im linearen Fall insbesondere bei homogenerer DL-Aufladung eine quantitativ gute Übereinstimmung mit den näherungsfreien Resultaten (s. Abb. 4.8); bei hinreichend großem Verhältnis von  $\kappa/\mu$  im Vergleich zu  $E_0$  liegt auch hier eine deutlich aufgeladene DL vor. Als einfacher Korrekturterm kann in diesem Limes Glg. 4.37 durch eine Linearisierung des Reaktionsstroms um  $E_0$  ersetzt werden (dadurch entfällt das wie im Beispiel Glg. 4.36 analytisch nicht mögliche Lösen von Glg. 4.37), welches generell auf

$$i_m = \frac{i_r[E_0]}{1 + \frac{\lambda[E_0]}{\kappa} \langle f \rangle} = \frac{i_r[E_0]}{1 + \lambda[E_0] \varrho_F}, \quad \lambda[E_0] = \left. \frac{\partial i_r}{\partial u} \right|_{u=E_0} \quad (4.38)$$

führt, aus dem sich wiederum ableiten läßt, daß bei

$$\lambda[E_0] \varrho_F > \frac{1}{9} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{i_m}{i_r[E_0]} < \frac{9}{10} \quad (4.39)$$

eine Vernachlässigung des Ohmschen Abfalls im Elektrolyten ( $u = E_0, \Phi_0 = 0$ ) zu einer mehr als zehnzehntigen Überschätzung des Stroms führt; die Bedingung 4.39

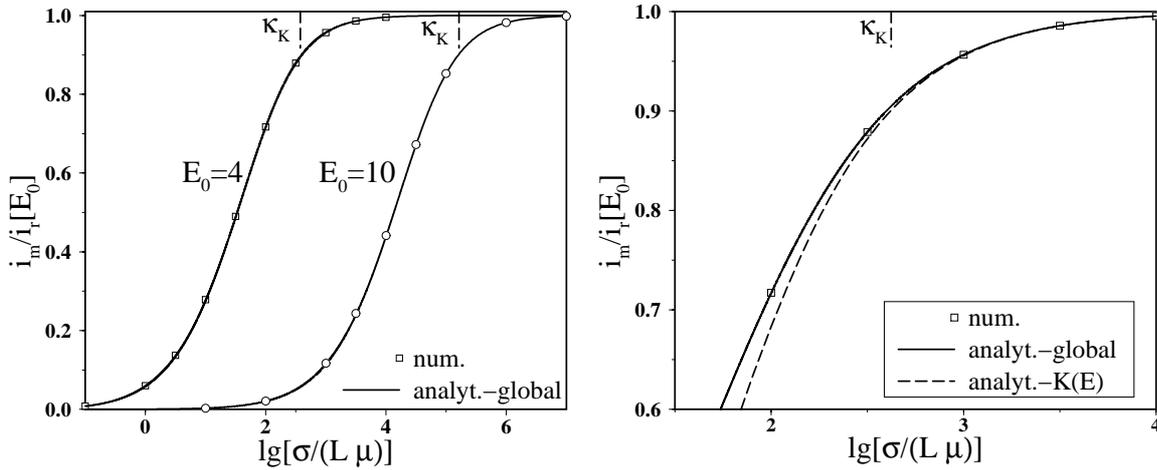


Abb. 4.8: Verhältnis von tatsächlicher Stromdichte  $i_m$  zur Stromdichte bei komplett aufgeladener DL  $i_r[E_0]$  als Funktion der Wagnerzahl-ähnlichen Parameterkombination  $\kappa/\mu$  (links). Die mit  $\kappa_K$  bezeichneten beiden Parameterpunkte kennzeichnen die Lage des Abbruchkriteriums (Glg. 4.39) der Näherung Glg. 4.38, die rechts (gestrichelt) zusammen mit den numerischen und global-analytischen (Glg. 4.37) Ergebnissen dargestellt ist ( $E_0 = 4$ ).

kann gleichzeitig leicht selbst-referentiell als Abbruchkriterium der Näherung 4.38 verwendet werden. Die Homogenität läßt sich durch die oben definierte Faustregel abschätzen; gilt

$$u_m > \frac{E_0}{3} \quad \Leftrightarrow \quad \varrho_F < \varrho_F^{HG} \quad , \quad \varrho_F^{HG}(E_0) := \frac{2}{3} \frac{E_0}{i_r[E_0/3]} \quad , \quad (4.40)$$

so ist die Verteilung eher homogen. Allerdings muß nun spezifiziert werden, von welcher Verteilung die Rede ist, da sich bei einem allgemeinen Reaktionsstrom DL- und Stromverteilung unterscheiden. Liegt wie im obigen Beispiel ein Reaktionsstrom mit durchgehend positiver zweiter Ableitung vor, so ist die stationäre Stromverteilung  $i_{mig}(x) = i_r[u_0(x)]$  generell inhomogener als die DL-Aufladung  $u_0(x)$ . Dies kann verdeutlicht und weiter ausgeführt werden, indem man  $i_r[u]$  um einen bestimmten Wert der Doppelschichtaufladung  $u_l$  linearisiert

$$i_r[u] = i_r[u_l + u \Leftrightarrow u_l] \approx i_r[u_l] + \lambda(u \Leftrightarrow u_l) \quad , \quad \lambda = \left. \frac{\partial i_r}{\partial u} \right|_{u=u_l} \quad ,$$

wie beispielsweise in [193] oder [195] durchgeführt wurde. Eine derartige linearisierte Beschreibung ist eigentlich nur bei schwach inhomogener Doppelschicht  $u_0(x)$  oder bei kleiner zweiter Ableitung von  $i_r$  (d. h.  $\lambda[u_l] \approx const.$ ) sinnvoll, da sonst der Gültigkeitsbereich der linearen Näherung überschritten wird. Weiterhin ist die Willkürlichkeit des Linearisierungspotentials  $u_l$  in bisherigen Betrachtungen problematisch; hier wurde  $u_l$  und damit auch  $\lambda[u_l]$  durchgehend fixiert und dann  $\kappa$  variiert. Dadurch verändert sich naturgemäß die generelle Doppelschichtaufladung, so daß beispielsweise der Mittelwert  $\langle u \rangle$  deutlich vom Linearisierungspotential  $u_l$  abweichen kann und somit die Ergebnisse quantitativ schlecht werden.

Günstiger ist es, als Linearisierungspotential die Lösung der globalen Näherungsglg. 4.37 zu verwenden, wobei somit  $u_m$  zumindestens formal für beliebige Reaktionsströme und somit auch  $\lambda[u_m]$  als Funktion von  $(E_0, \kappa)$  gegeben ist. Die Gleichung

$$0 = \Leftrightarrow(i_r[u_m] + \lambda(u \Leftrightarrow u_m)) \Leftrightarrow \kappa \Phi_z(x)$$

kann dann für  $\kappa \geq \lambda$  in räumlicher Fredholm-Näherung gelöst werden

$$i_{mig}(x) = \Leftrightarrow \kappa \Phi_z(x) = i_r[u_m] \frac{1 + \frac{\lambda}{\kappa} \langle f \rangle}{1 + \frac{\lambda}{\kappa} f(x)}, \quad \langle i_{mig}(x) \rangle = i_r[u_m], \quad \lambda = \lambda[u_m], \quad (4.41)$$

wobei die Bestimmungsgleichung 4.37 verwendet wurde. Die Inhomogenität der Stromverteilung nimmt bei kleinerem Verhältnis  $\lambda/\kappa$  ab (ähnlich wie im linearen Fall bei Vertauschung von  $\mu$  durch  $\lambda$ ). Da generell  $u_m$  bei Erhöhung von  $E_0$  wächst, folgt im Falle der Butler-Volmer-Kinetik aufgrund der positiven zweiten Ableitung auch ein Anstieg der Ableitung  $\lambda[u_m]$ . Somit beobachtet man hier eine monotone Zunahme der Strom-Inhomogenität bei größeren Überpotentialen (s. Abb. 4.9, li), wie bereits von J. Newman bei einer numerischen Untersuchung der Tafel-Kinetik festgestellt wurde [198]. Dies kann auch aus der Faustregel Glg. 4.40 abgelesen werden, da  $\varrho_F^{HG}(E_0)$  in diesem Fall monoton bei Erhöhung von  $E_0$  abfällt und demnach bei konstantem  $\varrho_F$  die Homogenitätsbedingung spätestens bei großem  $E_0$  verletzt wird. Anders ausgedrückt, nähert man sich bei Erhöhung von  $E_0$  der elektrostatischen Verteilung, da das Verhältnis von  $u_m/E_0$  sinkt (s. Abb. 4.9, re).

Etwas komplizierter stellt sich die Inhomogenität der DL-Aufladung dar. Mit der räumlichen Fredholm-Näherung erhält man für den linearisierten Fall

$$\begin{aligned} u_0(x) &= E_0 + f(x) \Phi_z(x) = E_0 \Leftrightarrow f(x) \frac{i_r[u_m]}{\kappa} \frac{1 + \frac{\lambda}{\kappa} \langle f \rangle}{1 + \frac{\lambda}{\kappa} f(x)} \\ &= u_m + \frac{i_r[u_m]}{\kappa} \left( \langle f \rangle \Leftrightarrow f(x) \frac{1 + \frac{\lambda}{\kappa} \langle f \rangle}{1 + \frac{\lambda}{\kappa} f(x)} \right). \end{aligned}$$

Bei großer Wagnerzahl oder kleinen Überpotentialen folgt

$$\frac{\lambda}{\kappa} \ll 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{1 + \frac{\lambda}{\kappa} \langle f \rangle}{1 + \frac{\lambda}{\kappa} f(x)} \approx 1 \quad \Rightarrow \quad u_0(x) \approx u_m + \frac{i_r[u_m]}{\kappa} (\langle f \rangle \Leftrightarrow f(x)),$$

und da  $i_r[u_m]$  stärker als  $u_m$  steigt, wächst die Dominanz des inhomogenen Terms, und die DL-Aufladung wird inhomogener bei Erhöhung von  $E_0$ . Bei großen Überpotentialen oder kleinen Wagnerzahlen wird die Ableitung deutlich größer als  $\kappa$ , und nach dem Umformulieren des Fredholm-Resultats erkennt man, daß bei kleinem

Verhältnis von  $\kappa/\lambda$  die Inhomogenität wieder abnimmt

$$u_0(x) = u_m + \frac{i_r[u_m]}{\kappa} \frac{\kappa}{\lambda} \langle f \rangle \left( \frac{1}{f(x)} \Leftrightarrow \frac{1}{\langle f \rangle} \right) \left( \frac{1}{1 + \frac{\kappa}{\lambda} \frac{1}{f(x)}} \right)$$

$$\frac{\kappa}{\lambda} \ll 1 : u_0(x) \approx u_m + \frac{i_r[u_m] \langle f \rangle}{\lambda} \left( \frac{1}{f(x)} \Leftrightarrow \frac{1}{\langle f \rangle} \right) \left( 1 \Leftrightarrow \frac{\kappa}{\lambda} \frac{1}{f(x)} + \dots \right).$$

Asymptotisch sagt die Näherung eine Verteilung voraus

$$\frac{\kappa}{\lambda} \rightarrow 0 : u_0(x) = u_m + \frac{i_r[u_m] \langle f \rangle}{\lambda} \left( \frac{1}{f(x)} \Leftrightarrow \frac{1}{\langle f \rangle} \right), \quad (4.42)$$

deren Variation nicht mehr direkt von  $\kappa$  abhängt. Obwohl bei großen Überpotentialen die starke Inhomogenität der Normalableitung auf eine massive Verletzung der Fredholm-Näherungsbedingung führt (und die ebenfalls große zweite Ableitung eigentlich nicht vernachlässigt werden kann), erkennt man in Abb. 4.9, li die tendenzielle Richtigkeit obiger Vorhersagen.

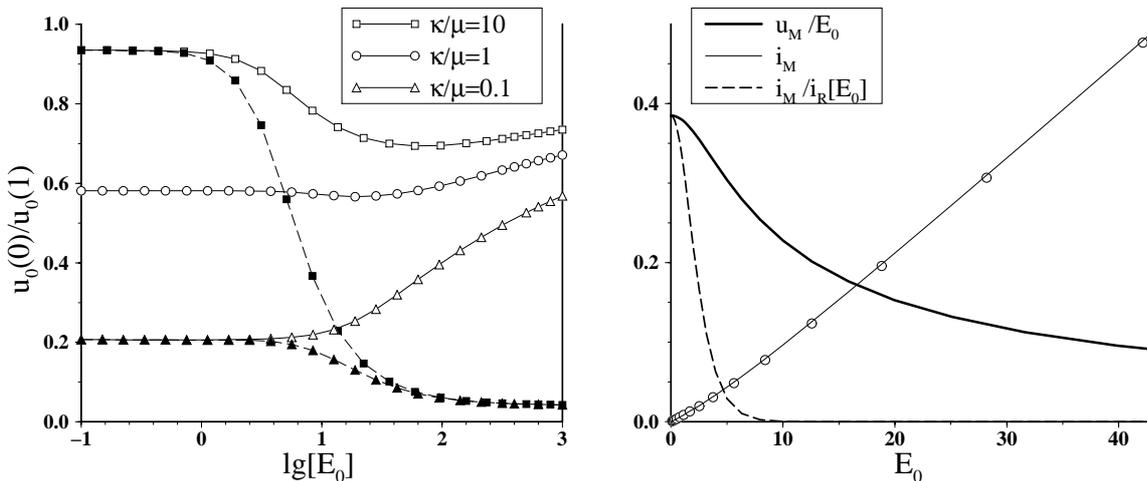


Abb. 4.9: Numerisch bestimmte Homogenität der DL-Aufladung (leere Symbole) und Stromverteilung ( $i_{mig}(0)/i_{mig}(1)$ , gefüllte Symbole) bei Variation von  $E_0$  und drei fixierten Wagnerzahlen (links). Die rechte Abb. zeigt die Verhältnisse  $u_m/E_0$  und  $i_r[u_m]/i_r[E_0]$  bei linearer Variation von  $E_0$  und  $\kappa = \mu = 1$ . Die absolute Stromdichte  $i_m$  ist aus graphischen Gründen um den Faktor 100 verkleinert; die durchgezogene Linie stellt die globale Näherung (Glg. 4.37) und die leeren Kreise die numerischen Ergebnisse dar.

Ausgehend vom linearen Plateau bei kleinem  $E_0$ , bei dem sich die Inhomogenitäten von Strom- und DL-Aufladung gleichen und nur von der Wagnerzahl abhängen, tritt bei großer Wagnerzahl zuerst eine verstärkte Inhomogenität der DL-Aufladung auf, die bei noch höheren  $E_0$  wieder abnimmt. Liegt schon bei kleinem  $E_0$  aufgrund kleiner Wagnerzahl eine stark inhomogene DL-Aufladung vor, wird die Bedingung  $\lambda/\kappa \ll 1$  im gesamten Potentialbereich nicht erfüllt; dadurch unterbleibt die Maximums Ausbildung, und die Inhomogenität nimmt bei Erhöhung von  $E_0$

durchgehend ab. Im Gegensatz dazu beobachtet man in Übereinstimmung mit Glg. 4.41 eine generelle Verstärkung der Inhomogenität der Stromverteilung. Dieses etwas verwunderliche Resultat kann graphisch visualisiert werden, indem man das Linearisierungspotential  $u_m$  als den bei  $x_M$  angenommenen Schnittpunkt interpretiert (s. Abb. 4.7, re).

Wird nun bei fixierten  $u_m$  und  $i_r[u_m]$  die Ableitung  $\lambda$  der gedanklichen Reaktionsstrom-Geraden erhöht, verstärkt sich die Variation der Stromverteilung. Gleichzeitig wird aber die Verteilung der DL homogener und verschwindet im mathematischen (und unphysikalischen) Limes  $\lambda \rightarrow \infty$ . Dieser Effekt beruht aber auf der speziellen Eigenschaft der Butler-Volmer-Kinetik, da sich hier  $i_r$  und  $\lambda$  bei hinreichend großem Überpotential gleichen (wegen der Tafel-Kinetik bzw. der Exponential-Funktion) und sich somit der Faktor  $i_r[u_m]/\lambda$  herauskürzt. Steigt die Ableitung schwächer als der Strom (wie z. B. bei kubischer Kinetik), so wächst die Relevanz des inhomogenen Terms in Glg. 4.42 und folglich auch die Inhomogenität der DL-Aufladung.

Analoge Betrachtungen lassen sich auch mit der lokalen Approximation

$$0 = \Leftrightarrow i_r[u_0(x)] + \kappa h(x) (E_0 \Leftrightarrow u_0(x))$$

durchführen, die bei großen Überpotentialen eine quantitativ bessere Übereinstimmung mit den numerischen Ergebnissen liefert; qualitativ stimmen diese aber mit der räumlichen Fredholm-Näherung überein und sollen deshalb an dieser Stelle ebenso wie analytisch mögliche quadratische Näherungen

$$\begin{aligned} i_r[u] \approx i_r[u_m] + \lambda (u \Leftrightarrow u_m) + \lambda^{(2)} (u \Leftrightarrow u_m)^2 &= \kappa h(x) (E_0 \Leftrightarrow u_0(x)) \\ \text{oder} &= \frac{\kappa}{f(x)} (E_0 \Leftrightarrow u_0(x)) \end{aligned}$$

nicht explizit durchgerechnet werden. Die Qualität der globalen Fredholm-Näherung nimmt bei großen Überpotentialen ab (s. Abb. 4.9, re), ebenso sinkt das Verhältnis zwischen tatsächlicher Stromdichte und der Stromdichte bei vollständig aufgeladener DL ( $i_r[E_0]$ ), so daß aufgrund der zunehmenden Relevanz des Potentialabfalls im Elektrolyten bei hohen Überpotentialen  $i_m$  eher linear als exponentiell steigt (was bereits aus Glg. 4.37 abzuleiten ist). Trotzdem wird in diesem Bereich hoher Stromdichte die Annahme einer konstanten Eduktkonzentration problematisch, so daß spätestens hier Konzentrations-Verarmungsprozesse berücksichtigt werden sollten.

### 4.1.3 Einschub: Integral-Formalismus für Edukt-Diffusion

Bevor die Diskussion von Potentialverteilungen fortgesetzt wird, soll an dieser Stelle eine Anwendung der entwickelten Methoden auf ein zwar physikalisch deutlich anderes, aber mathematisch equivalentes Problem skizziert werden. Beschäftigte sich die bisherige Diskussion ausschließlich mit den potentialtheoretischen Aspekten der Stromverteilung und ignorierte eine reaktionsbedingte Konzentrationsverarmung vor der Doppelschicht, soll nun dieser Sachverhalt näher betrachtet werden.

Im Limes hoher Leitsalzkonzentrationen (d. h. großer Wagnerzahlen) fällt, wie in den letzten Abschnitten ausgeführt, das gesamte externe Potential  $E_0$  über der Doppelschicht ab ( $u = E_0$ ), deren Inhomogenität in diesem Grenzfall zu vernachlässigen ist. Da dies gleichzeitig bedeutet, daß keine Potentialgradienten im Elektrolyten vorliegen, wird die raumzeitliche Verteilung der Eduktkonzentration im Elektrolyten ohne Migrations-Term durch die 3D-Diffusionsgleichung

$$\partial_t C(x, z, \theta, t) = D \Delta C, \quad C = \frac{\tilde{c}(\vec{x})}{\tilde{c}^b} \leq 1 \quad (4.43)$$

beschrieben, wobei die Scheibe in diesem Fall als nichtrotierend angesehen und deshalb kein rührungsbedingter konvektiver Term berücksichtigt wird. An der Phasengrenze tritt wiederum der dritte Typ von Randbedingung auf

$$\begin{aligned} j_{diff} = \frac{i_r}{nF} &\Leftrightarrow \left. \frac{D}{L} \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=0} = \frac{i_r}{nF} \quad \text{für } x < 1 \\ \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=0} &= 0, \quad x > 1 \quad \text{und} \quad C \rightarrow 1 \quad \text{für } x + z^2 \rightarrow \infty, \end{aligned}$$

während auf der Isolator-Ebene die Teilchenstromdichte verschwindet; bei großem Abstand von der Elektrode liegt die Bulk-Konzentration vor ( $\tilde{c} = \tilde{c}^b$  bzw.  $C = 1$ ). Bei *stationären* Bedingungen gilt somit die dreidimensionale Laplace-Gleichung; für die Abweichung von der Bulk-Konzentration

$$dC(x, z) := 1 \Leftrightarrow C(x, z) \Rightarrow \Delta dC = 0, \quad dC(x, z) \rightarrow 0 \quad \text{für } x + z^2 \rightarrow \infty$$

liegt ein der Potentialverteilung exakt equivalentes Problem vor; demnach existiert auch ohne Konvektion in 3D-Elektrolyten eine stationäre Lösung mit endlichem Strom (analog zur stationären Potentialverteilung bei unendlich entfernter GE). Diese Äquivalenz wurde bereits wiederholt auch in der Elektrochemie erkannt und ermöglichte eine Behandlung des stationären Diffusionsproblems durch potentialtheoretische Methoden ([212]-[214]). Da diese Ergebnisse naturgemäß die gleiche mathematische Komplexität aufweisen wie die Berechnungen zur Potentialverteilung und somit auf unendliche Summen von hypergeometrischen Funktionen führen,

erweist sich eine Verwendung der analytischen Näherungsausdrücke auch bei dieser Fragestellung als sinnvoll. Aus dem Kopplungsformalismus ergibt sich die Normalableitung der Abweichung an der Elektrode zu

$$\left. \frac{\partial dC}{\partial z} \right|_{z=0} = \Leftrightarrow h(x) dC(x, 0) + \int_0^1 H_0(x, x') \left( dC(x', 0) \Leftrightarrow dC(x, 0) \right) dx',$$

bei der  $dC(x, 0)$  die analoge Rolle zum Grenzpotential  $\Phi_0(x)$  spielt. Für die Grenzkonzentration  $c(x) := C(x, 0)$  folgt

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=0} &= \Leftrightarrow \left. \frac{\partial dC}{\partial z} \right|_{z=0} = h(x) dC(x, 0) \Leftrightarrow \int_0^1 H_0(x, x') \left( dC(x', 0) \Leftrightarrow dC(x, 0) \right) dx' \\ \text{und mit } c(x) := C(x, 0) = 1 \Leftrightarrow dC(x, 0) &\Rightarrow dC(x, 0) = 1 \Leftrightarrow c(x) \\ \Rightarrow \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=0} &=: c_z = h(x) (1 \Leftrightarrow c(x)) + \int_0^1 H_0(x, x') \left( c(x') \Leftrightarrow c(x) \right) dx'. \end{aligned}$$

Somit ist der (physikalische) Teilchenfluß an der Elektrode bei stationären Bedingungen durch  $j_{diff} = D \tilde{c}_b c_z / L$  gegeben und proportional zum Reaktionsstrom  $\tilde{i}_r = n F j_{diff}$ . Mit

$$\begin{aligned} \tilde{i}_r = (n F k_0 \tilde{c}^b) c k[E_0] &\Rightarrow c k[E_0] = \frac{D}{k_0 L} c_z := \kappa_D c_z, \quad \kappa_D := \frac{D}{k_0 L} \\ \Rightarrow c k[E_0] &= \kappa_D h(x) (1 \Leftrightarrow c) + \kappa_D \int_0^1 H_0(x, x') \left( c(x') \Leftrightarrow c(x) \right) dx' \end{aligned}$$

folgt eine lineare Integralgleichung für die Randkonzentration  $c(x)$ , die mit der Gleichung für die Doppelschichtaufladung  $u(x)$  zu vergleichen ist; die stationäre Verteilung ergibt sich aus der asymptotischen Lösung der formalen Dynamik-Glg.

$$\partial_t c(x, t) = \Leftrightarrow c k[E_0] + \kappa_D h(x) (1 \Leftrightarrow c) + \kappa_D \int_0^1 H_0(x, x') \left( c(x') \Leftrightarrow c(x) \right) dx', \quad (4.44)$$

die allerdings durch den endlichen Wert der Diffusionskonstante die transiente Dynamik quantitativ *nicht* richtig beschreibt und ähnlich wie das lineare Konzentrationsprofil im zweidimensionalen Fall nur bei stationären Bedingungen gilt; obige Dynamik-Glg. stellt somit eher eine Rechenvorschrift zur Ermittlung der stationären Verteilungen dar. Da in Glg. 4.44 der potentialabhängige Anteil des Reaktionsstroms  $k[E_0]$  lediglich als konstanter Parameter eingeht, liegt hier der lineare Fall des Scheibenproblems vor, bei dem als einziger Wagnerzahl-ähnlicher Parameter das Verhältnis  $\kappa_D / k[E_0] = D / (k_0 k[E_0] L)$  die Inhomogenität und Größe der Randkonzentration beschreibt.

Dadurch können alle räumlichen und globalen Berechnungen zum linearen Potential-Fall in diesen Kontext überschrieben werden, alle dargestellten Abbildungen gelten also auch für den Diffusions-Fall mit beliebigem Reaktionsstrom. Die bei größerer Wagnerzahl stark aufgeladene und homogene Doppelschichtaufladung  $u_0(x) \approx E_0$  korrespondiert mit dem Fall einer großen Diffusionskonstante  $D$ , einem kleinen Scheibenradius  $L$  und Reaktionsstrom  $k_0 k[u]$ , bei dem die Verarmung der Konzentration zu vernachlässigen ist und somit auch an der Phasengrenze quasi die Bulk-Konzentration vorliegt (d. h.  $c(x) \approx 1$ ). Zusammen mit Glg. 4.35 folgt für die Konzentrationsverteilung an der Phasengrenze

$$c(x) = \frac{1}{1 + \frac{k[E_0]}{\kappa_D} f(x)} = \frac{1}{1 + \frac{k_0 k[E_0] L}{D} f(x)}, \quad i_r = c(x) k[E_0],$$

die exakt wie  $u_0(x)$  monoton zum Rand hin ansteigt, da sich der An- bzw. Abtransport durch die Isolatornähe verbessert. Für die Gesamtstromdichte kann folglich ein sehr guter Näherungsausdruck angegeben werden

$$\begin{aligned} i_m &= \frac{k[E_0]}{1 + k[E_0] \varrho_{FD}}, \quad \varrho_{FD} := \frac{\langle f \rangle}{\kappa_D} = \frac{8}{3\pi \kappa_D} = \frac{8 k_0 L}{3\pi D} \\ \Rightarrow \tilde{i}_m &= i_m (n F k_0 \tilde{c}^b) = n F \tilde{c}^b \frac{k_0 k[E_0]}{1 + k_0 k[E_0] \frac{8}{3\pi} \frac{D}{L}}, \end{aligned}$$

der im trivialen Limes auf

$$\frac{k_0 k[E_0] L}{D} \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad c = 1, \quad \tilde{i}_m = n F \tilde{c}^b k_0 k[E_0]$$

führt. Der entgegengesetzte Grenzfall sehr kleiner Wagnerzahlen beschreibt die Diffusionsgrenzstrom-Verteilung, bei der die Randkonzentration gleichzeitig insgesamt verschwindet wie auch maximal inhomogen wird. Für diesen Limes erhält man mit Glg. 4.25

$$\frac{k_0 k[E_0] L}{D} \gg 1 : \quad i_m = \frac{1}{\varrho_D^M} \left( 1 \Leftrightarrow \frac{2 \kappa_D}{\pi k[E_0]} \ln \left[ 1 + \frac{\pi k[E_0]}{2 \kappa_D} \right] \right), \quad \varrho_D^M := \frac{\pi}{4 \kappa_D}$$

und dadurch den ersten störungstheoretischen Korrekturterm zum bekannten Diffusions-Grenzwert der Scheibe (s. z. B. [209])

$$\frac{k_0 k[E_0] L}{D} \rightarrow \infty : \quad i_m = \frac{1}{\varrho_D^M} = \frac{4 \kappa_D}{\pi} = \frac{4}{\pi} \frac{D}{k_0 L}, \quad \tilde{i}_m = \frac{4}{\pi} \frac{n F \tilde{c}^b D}{L}.$$

## Gekoppelte Gleichungen

Kann die Näherung eines verschwindenden Potentialabfalls im Elektrolyten ( $u = E_0$ ) nicht aufrechterhalten werden, muß neben dem Antransport der Konzentration ebenfalls der Ladungsantransport berücksichtigt werden. Da bei der Teilchenstromdichte im Elektrolyten

$$\vec{j}_i = \vec{j}_{diff,i} + \vec{j}_{mig,i} = \Leftrightarrow D_i \vec{\nabla} \tilde{c}_i(\vec{x}) \Leftrightarrow \hat{\mu}_i n \tilde{c}_i(\vec{x}) \vec{\nabla} \tilde{\Phi}$$

bei gleichzeitiger Voraussetzung der Elektroneutralität und gleicher Diffusionskonstanten aller Ionen nur der Migrationsanteil zum Ladungsstrom beiträgt (s. Kap. 1), verändert sich die Potentialgleichung bei zwingenderweise konstanter Leitfähigkeit nicht. In der Konzentrationsgleichung manifestiert sich der Potentialabfall im Elektrolyten allerdings in zweierlei Form. Zum einen wird der diffusive Antransport durch den Migrationsterm ergänzt

$$j_z = \Leftrightarrow D \left. \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{z}} \right|_{\tilde{z}=0} \Leftrightarrow \hat{\mu} n \tilde{c} \left. \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{z}} \right|_{\tilde{z}=0} = \Leftrightarrow \frac{\tilde{c}_b D}{L} \left( c_z(x) + c(x) \Phi_z(x) \right)$$

mit  $\hat{\mu} \approx \frac{FD}{RT}$ ,  $\Phi := \tilde{\Phi} \frac{nF}{RT}$ ,

der auch bei nichtstationären Bedingungen in integraler Weise zu beschreiben ist

$$j_{z,mig}(x,t) = \mp \frac{\tilde{c}_b D}{L} c(x,t) \Phi_z(x,t) \quad (4.45)$$

$$= \pm \frac{\tilde{c}_b D}{L} c(x,t) \left( h(x) (E_0 \Leftrightarrow u(x,t)) + \int_0^1 H_0(x,x') (u(x',t) \Leftrightarrow u(x,t)) dx' \right),$$

wobei zu beachten ist, daß durch die Skalierung die Vorzeichen von Ionen-Ladung und  $E_0$  bzw.  $u$  und  $\Phi_0$  als gleich angesehen werden. Somit beschreibt Glg. 4.45 mit obigem Vorzeichen eine Verringerung der Eduktkonzentration an der AE, da der Ionen-Fluß positiv in den Elektrolyten gerichtet ist ( $j_{z,mig} > 0$ ) bzw. die Ionen bei gleicher Ladung von der Elektrode wegmigrieren. Im umgekehrten Fall ungleicher Vorzeichen ist dementsprechend das untere Vorzeichen in Glg. 4.45 zu verwenden, und die Migration schwächt die reaktionsbedingte Konzentrations-Verarmung ab.

Deutlich komplizierter ist die Modellierung des Diffusionsanteils, da bei endlichem Potential-Abfall im Elektrolyten die Edukt-Verteilung nun durch

$$\partial_t \tilde{c} + \vec{\nabla} \vec{j} = 0 \Rightarrow \partial_t \tilde{c} = D \Delta \tilde{c} + \hat{\mu} n \left( \vec{\nabla} \tilde{c} \vec{\nabla} \tilde{\Phi} + \tilde{c} \Delta \tilde{\Phi} \right) = D \Delta \tilde{c} + \hat{\mu} n \vec{\nabla} \tilde{c} \vec{\nabla} \tilde{\Phi}$$

beschrieben wird, so daß bei stationären Bedingungen in skalierten Koordinaten

$$0 = \Delta C + \vec{\nabla} C \vec{\nabla} \Phi$$

durch den gemischten Gradiententerm *keine* Laplace-Gleichung mehr für  $C(\vec{x})$  vorliegt. Dadurch hängt die Konzentrations-Normalableitung  $c_z$  in der stationären Gleichung

$$\Leftrightarrow i_r[u, c] = \Leftrightarrow \frac{D}{L} c_z \Leftrightarrow \frac{c(x) D}{L} \Phi_z$$

nun implizit von  $c(x)$  und  $\Phi_0(x)$  ab und kann nicht durch den Kopplungsformalismus in einfacher Form beschrieben werden. Dieses Problem manifestiert sich auch in den bisherigen diesbezüglichen Untersuchungen; in fast allen Betrachtungen wurde entweder der Potentialabfall oder die Konzentrationsverarmung ignoriert, so daß nur wenige numerische Untersuchungen zum gemischten Problem vorliegen ([198], [210]). Als Näherung könnte das gekoppelte Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \Delta \Phi &= 0 \quad , \quad \Delta C = \Leftrightarrow \vec{\nabla} C \vec{\nabla} \Phi \approx 0 \\ \Rightarrow 0 &= \Leftrightarrow c k[u] + \kappa_D \left( h(x) (1 \Leftrightarrow c(x)) + \int_0^1 H_0(x, x') (c(x') \Leftrightarrow c(x)) dx' \right) \\ &\quad \mp c(x) \kappa_D \left( h(x) (E_0 \Leftrightarrow u(x)) + \int_0^1 H_0(x, x') (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx' \right) \\ 0 &= \Leftrightarrow c k[u] + \kappa \left( h(x) (E_0 \Leftrightarrow u(x)) + \int_0^1 H_0(x, x') (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx' \right) \end{aligned}$$

unter Berücksichtigung von

$$\begin{aligned} \frac{(\kappa)}{\kappa_D} &= \left( \frac{D}{k_0} \frac{\sum_{i=1} n_i^2 \tilde{c}_i^b}{n^2 \tilde{c}^b} \right) \frac{k_0}{D} = 1 + \frac{\sum_{i=2} n_i^2 \tilde{c}_i^b}{n^2 \tilde{c}^b} > 1 \quad , \quad (\tilde{c}_1^b = \tilde{c}^b) \\ \Leftrightarrow \kappa &= \kappa_D \left( 1 + \frac{\sum_{i=2} n_i^2 \tilde{c}_i^b}{n^2 \tilde{c}^b} \right) \quad , \quad \text{also } \kappa > \kappa_D \quad , \end{aligned}$$

verwendet werden, welches im Grenzfall einer aufgeladenen DL ( $\Phi_0 \approx 0$ ,  $\vec{\nabla} \Phi \approx 0$ ) wie auch im Limes kleiner Eduktverarmung ( $c \approx 1$ ,  $\vec{\nabla} C \approx 0$ ) exakt wird. Entsprechende Ergebnisse auch zur globalen Näherung

$$\begin{aligned} 0 &= \Leftrightarrow c_m k[u_m] + \frac{1 \Leftrightarrow c_m}{\varrho_{FD}} \mp c_m \frac{E_0 \Leftrightarrow u_m}{\varrho_{FD}} \quad , \quad \varrho_{FD} := \frac{\langle f \rangle}{\kappa_D} = \frac{8}{3\pi} \frac{k_0 L}{D} \\ 0 &= \Leftrightarrow c_m k[u_m] + \frac{E_0 \Leftrightarrow u_m}{\varrho_F} \quad , \quad \varrho_F = \frac{\langle f \rangle}{\kappa} \quad , \quad c_m := \langle c \rangle \end{aligned}$$

sollen an dieser Stelle aber nicht dargestellt werden, da zur Zeit die nur numerisch zu berechnende Lösung des näherungsfreien Problems (s. z. B. [210]) nicht vorliegt und demnach ein quantitativer Vergleich nicht möglich ist; somit können keine Aussagen über den Geltungsbereich und die Güte obiger Approximation gemacht werden.

#### 4.1.4 Stationäre Lösungen bei nichtmonotonem Reaktionsstrom

Bei nichtmonotonem Reaktionsstrom tritt, wie mehrmals erörtert, bei Geometrien ohne Rand bistabiles Lösungsverhalten auf, falls der Elektrolyt-Widerstand hinreichend groß ist. Eine derartige Multiplizität existiert auch bei Systemen mit Rand, allerdings wird sowohl das Existenzgebiet beider nun inhomogen-stabilen Zustände wie auch die raumzeitliche Dynamik bei Übergängen zwischen diesen Lösungen durch die Randeffekte modifiziert.

Zur generellen Einordnung eignet sich auch hier die globale Näherungsgleichung 4.37 bzw. Glg. 4.47, da die Vermutung naheliegt, daß die Bifurkationsparameter  $(E_0, \kappa)$  der Integralgleichung

$$0 = \Leftrightarrow i_r[u_0(x)] + \kappa h(x) (E_0 \Leftrightarrow u_0(x)) + \kappa \int_0^1 H_0(x, x') (u_0(x') \Leftrightarrow u_0(x)) dx' \quad (4.46)$$

mit nichtmonotonem Reaktionsstrom  $i_r[u]$  in der Nähe der Bifurkationen der globalen Näherungsgleichung

$$0 = \Leftrightarrow i_r[u_m] + \frac{E_0 \Leftrightarrow u_m}{\varrho_F} \quad \text{mit} \quad \varrho_F = \frac{\langle f \rangle}{\kappa} \quad (4.47)$$

liegen. Diese Parameterabbildung sollte insbesondere bei großer DL-Aufladung bzw. bei großer Kopplungsstärke  $\kappa$  gut funktionieren, da die DL unter diesen Voraussetzungen nach den Ausführungen des Kap. 4.1.1 relativ homogen ist. Da das Bistabilitätsgebiet der homogenen Gleichung bei

$$\varrho_{ele} = \varrho_F = \frac{\langle f \rangle L}{\sigma} > \varrho_{ele}^{cusp} = \frac{1}{\lambda_{wp}[u_{wp}]}$$

beginnt, folgt aus der potentiostatischen Verknüpfung, daß bei zu kleinen Scheibenelektroden  $L < \sigma / (\langle f \rangle \lambda_{wp})$  keine Bistabilität zu beobachten ist, falls die Leitfähigkeit nicht entsprechend verkleinert wird (wie beim zu dünnen Ring im Limes  $A \rightarrow 1$ ). Weil  $\kappa$  auch die Kopplungsstärke darstellt, somit die Homogenität der DL bestimmt und bei Eintritt ins Bistabilitätsgebiet mit größerem Elektrolyt-Widerstand abnimmt, liegen im Kuspensbereich generell homogenere Verteilungen als bei größeren Widerständen vor. Umgekehrt folgt, daß bei massiver Verletzung der Homogenitätsbedingung bereits im Kuspenspunkt  $u_{wp}$

$$\frac{u_{wp}}{E_{cusp}} < \frac{1}{3} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{i_r[u_{wp}]}{\lambda_{wp}[u_{wp}] u_{wp}} > 2$$

im gesamten Bistabilitätsgebiet stark inhomogene Verteilungen vorliegen und die Abbildung auf Glg. 4.47 auch im Kuspensbereich nur als Richtlinie zu verwenden ist.

Erste Unterschiede zu den Ergebnissen bei monotonem Reaktionsstrom ergeben sich bereits bei noch größerem  $\kappa$  und somit vor der Kuspel bei monostabiler Kinetik. Während die Aufladung der Doppelschicht immer zum Rand hin wächst, gilt das gleiche keineswegs für die Migrationsstromdichte bei externen Potentialen im negativ-differentiellen Bereich, wie Abb. 4.10 beispielsweise dokumentiert.

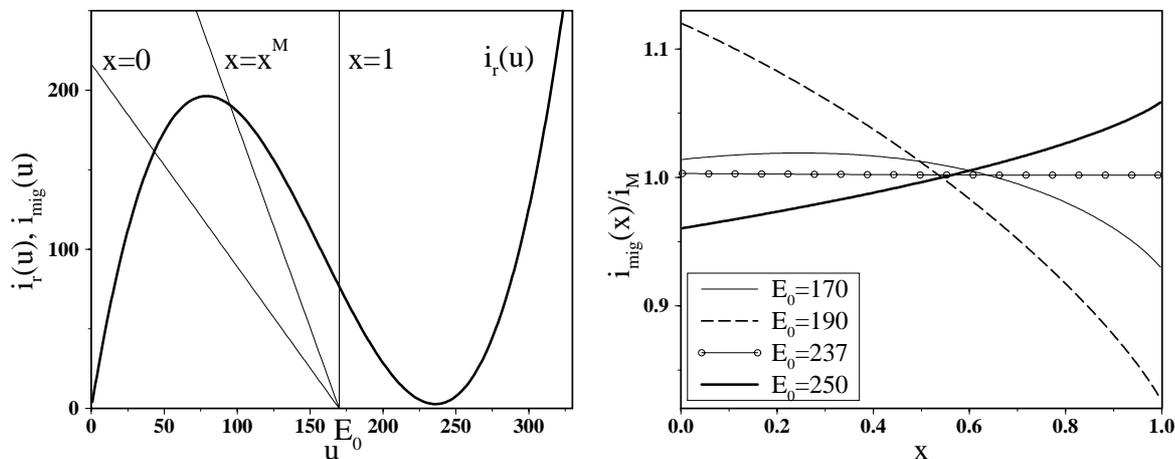


Abb. 4.10: Visualisierung der nichtmonotonen Stromverteilung und monotonen Potentialverteilung durch den in lokaler Approximation räumlich unterschiedlichen Elektrolyt-Widerstand ( $E_0 = 170$ ,  $\kappa^{-1} = 0.5$ , links). Die rechte Abb. stellt die im Text beschriebenen Stromverteilungen mit Kopplung bei monostabiler Dynamik vor der Kuspel ( $\kappa^{-1} = 0.5$ ) dar. Die Stromdichte  $i_{mig}(x)$  wurde noch durch den Mittelwert  $i_m$  geteilt.

Wird die kubische Standardkinetik verwendet und  $E_0$  so justiert, daß sich der gemittelte Fixpunkt  $u^M$  gerade rechts vom Strommaximum befindet, liegt auch bei nichtvernachlässigter Kopplung das Potential  $u_0(0)$  im Zentrum der Scheibe links vom Strommaximum und steigt zum Rand hin an. Dadurch bildet sich in der Reaktionsstromdichte ein Maximum in Zentrumsnähe aus (Abb. 4.10, re, bei  $E_0 = 170$ ). Bei einer Erhöhung des externen Potentials  $E_0$  verschiebt sich die radiale Position des Strommaximums zum Zentrum hin, bis es dort verschwindet und nun ein monotoner Abfall der Reaktivität zum Rand hin vorliegt ( $E_0 = 190$ ).

Wird  $E_0$  weiter erhöht, erreicht das Potential am Rand das bei kubischer Kennlinie existierende Stromminimum, was eine anschließende Erhöhung des Reaktionsstroms am Rand bewirkt. Somit liegt nun in einem kleinen Potentialintervall ein Minimum in der räumlichen Verteilung der Reaktivität vor, welches sich bei einer weiteren Erhöhung des externen Potentials  $E_0$  wiederum zum Zentrum hin verschiebt und schließlich dort verschwindet. Diese Minimumsausbildung wird aber durch die aufgrund der stark aufgeladenen DL entstehende deutliche Homogenisierung überlagert und ist deshalb kaum zu bemerken ( $E_0 = 237$ ). Erst danach beobachtet man bei noch höherem  $E_0$  eine monoton zum Rand hin ansteigende radiale Stromdichte; analoges gilt für kleine externe Potentiale  $E_0$ , bei denen der Rand links vom Strommaximum liegt. Demnach manifestiert sich bei externen Potentialen im negativ-differentiellen

Bereich die Nichtmonotonie des Reaktionsstroms  $i_r[u]$  in einer ebenfalls nichtmonotonen radialen Verteilung der stationären Stromdichte  $i_{mig}(x)$ . Aufgrund der großen Kopplungskonstante sind die stationären Lösungen deutlich homogener als die bei lokaler Approximation; insofern liefert diese Näherung qualitativ übereinstimmende, aber quantitativ massiv abweichende Ergebnisse.

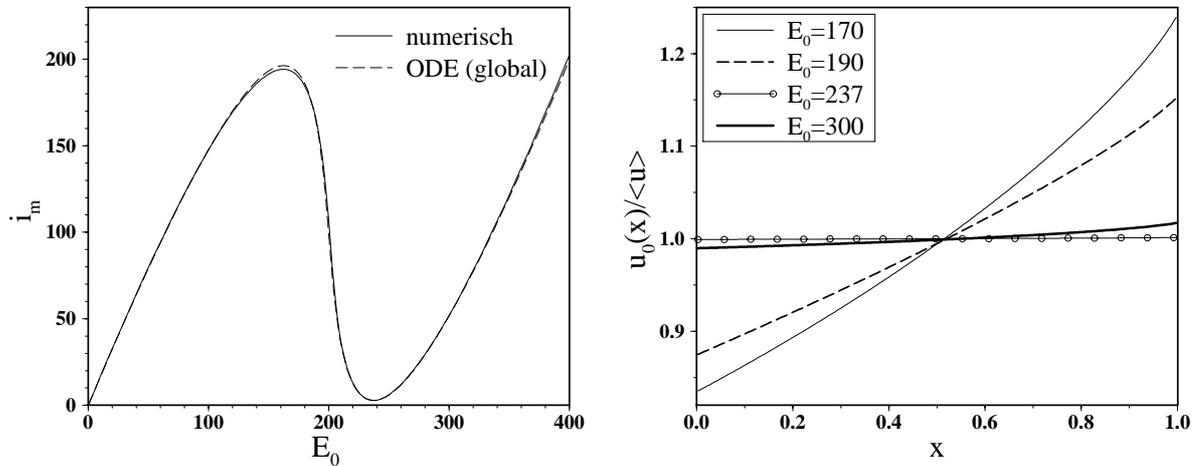


Abb. 4.11: Mittlere Stromdichte der stationären Lösungen der Glg. 4.46 im Vergleich mit dem Resultat der globalen Glg. 4.47 (links). Die rechte Abb. dokumentiert die Abnahme der radialen Inhomogenität der DL im Bereich des Stromminimums bei  $E_0 \approx 237$  ( $\kappa^{-1} = 0.5$ ).

Die Nichtmonotonie des Reaktionsstroms manifestiert sich auch in der Inhomogenität der Doppelschichtaufladung. Wie Abb. 4.11, re dokumentiert, ist die radiale Variation in Übereinstimmung mit den Ergebnissen des letzten Abschnittes maximal in Nähe des Reaktionsmaximums; d. h. der stationäre Zustand mit hohem Reaktionsstrom zeigt gleichzeitig auch die stärkste Inhomogenität, während sich bei einem externen Potential in Nähe des Reaktionsminimums eine fast homogene Doppelschichtaufladung einstellt, die wiederum erst bei noch höherem externen Potential wieder inhomogener wird.

Vergleicht man die numerisch berechnete Gesamtstromdichte  $i_m = \langle i_{mig}(x) \rangle$  mit dem Resultat der globalen Näherung bei Variation von  $E_0$  (Abb. 4.11, li), so zeigt sich eben diese nichtmonotone Abhängigkeit der Inhomogenität in den Abweichungen beider Kurven, die im Strommaximum deutlich größer als bei kleinem Strom (im Stromminimum wie auch bei  $E_0 \rightarrow 0$ ) ist. Trotzdem zeigt sich zwischen beiden Kurven eine auch quantitativ recht gute Übereinstimmung, so daß eine Verwendung der global-mittelnden Näherung in diesem Parameterbereich sinnvoll ist.

## Stationäre Lösungen im bistabilen Bereich

Bei einer Verkleinerung des Wertes von  $\kappa$  gelangt man zu Elektrolyt-Widerständen, bei denen nach globaler Näherung zwei stationäre stabile Zustände existieren sollten. In der Tat beobachtet man auch auf der Scheibe das Auftreten zweier inhomogener und stabiler Lösungen (s. Abb. 4.12) in einem Parametergebiet  $(E_0, \kappa)$ , welches bei der hier untersuchten Kinetik recht gut mit dem analytischen Ergebnis der globalen Näherung übereinstimmt ( $u_{wp}/E_{cusp} = 0.74$ ).

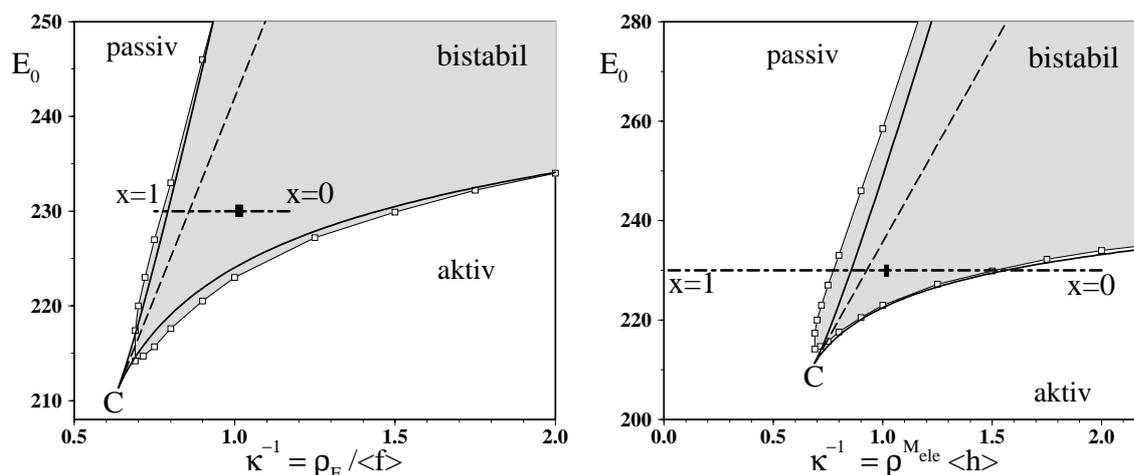


Abb. 4.12: Bistabiles Gebiet (grau) um die Kuspse als Funktion von  $(E_0, \kappa^{-1})$ . Die korrespondierenden sn-Bifurkationen und die Equistabilitätslinie der globalen Fredholm-Näherung sind links dick eingezeichnet. Des weiteren ist für den Parameterpunkt  $(E_0 = 230, \kappa^{-1} = 1)$  die radiale Variation der lokalen Dynamik in räumlicher Fredholm-Näherung eingezeichnet. Die rechte Abb. dokumentiert den gleichen Sachverhalt leicht vergrößert aus Sicht der lokalen Approximation mit deutlich stärkerer Variation der lokalen Dynamik, bei der am Rand der Widerstand verschwindet und im Zentrum bei  $2 \varrho_{ele}^M$  bzw. bei  $\kappa^{-1} = 2$  liegt.

Im Gegensatz zu den Geometrien ohne Rand unterscheiden sich der passive und der aktive Zustand in zwei zentralen Punkten. Zum einen liegt in lokaler Approximation durch den ortsabhängigen Elektrolyt-Widerstand der Rand grundsätzlich bei  $\varrho_{ele} = 0$  und somit bei monostabil-passiver lokaler Dynamik, während das Zentrum je nach Größe von  $E_0$  und  $\varrho_{ele}^M$  entweder bei bistabil-lokaler oder gar bei monostabil-aktiver lokaler Dynamik liegen kann. Im letzteren Fall, der in Abb. 4.12, re schematisch angedeutet ist, durchquert somit die ortsabhängige lokale Dynamik nur in einem mittleren radialen Raumgebiet den bistabilen Bereich. Durch die hier große homogenisierende Wirkung des Kopplungsintegrals werden die beiden Zustände stabilisiert, so daß der aktive Zustand den monostabil-passiven Randbereich wie auch der passive Zustand den monostabil-aktiven Zentrumsbereich überbrücken kann (s. Abb. 4.13, li).

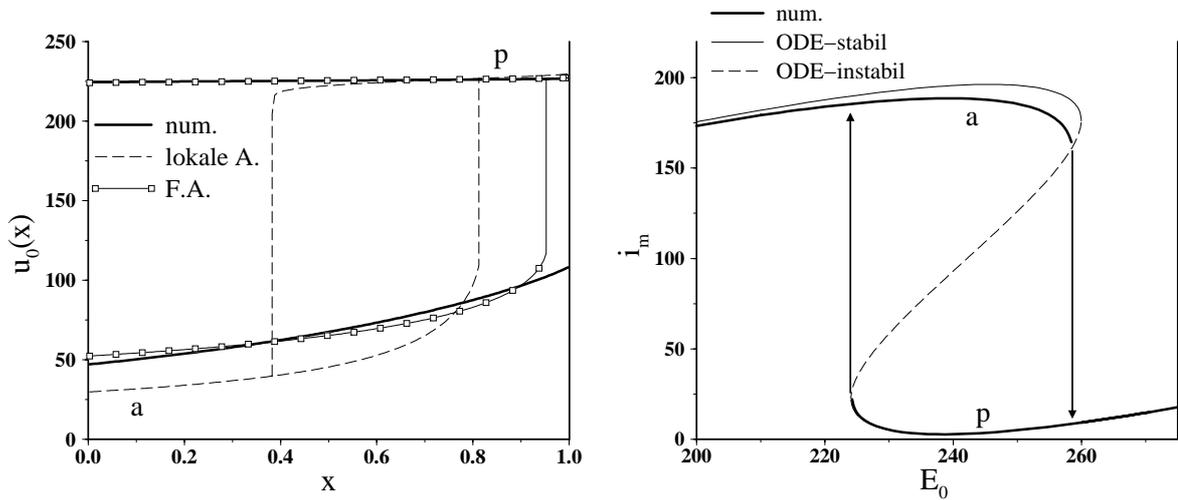


Abb. 4.13: Stationäre aktive (a) und passive (p) Lösung bei voller Kopplung, in lokaler und in Fredholm-Approximation für den Parameterpunkt  $(E_0 = 230, \kappa^{-1} = 1, \text{ links})$ . Die rechte Abb. zeigt die Hysterese der Gesamtstromdichte bei Variation von  $E_0$  ( $\kappa^{-1} = 1$ ).

Der zweite, auch in Abb. 4.13, li zu erkennende Unterschied liegt in der verschiedenen Inhomogenität beider Lösungen; der aktive Zustand ist aufgrund der höheren Reaktivität deutlich inhomogener als der passive Zustand. Dies gilt insbesondere in der Nähe der jeweiligen sn-Bifurkationen; während kurz vor dem Verschwinden der passiven Lösung diese in der Nähe des Reaktionsminimums liegt und folglich nur eine schwache radiale Variation zeigt ( $u_m \approx E_0$ ), nimmt die Inhomogenität der aktiven Lösung kurz vor deren Verschwinden noch zu. Als Konsequenz zeigen sich deutlichere Abweichungen zwischen globaler Näherung und numerischen Resultaten beim aktiven Zustand, während sowohl die Gesamtstromdichte als auch das Existenzgebiet der passiven Lösung besser mit den globalen Ergebnissen übereinstimmen (s. Abb. 4.13, re und Abb. 4.12). Dies gilt auch für die räumliche Fredholm-Näherung mit deutlich schwächerer Variation der lokalen Dynamik (s. Abb. 4.12, li), die insbesondere die passive Lösung sehr gut approximiert (s. Abb. 4.13, li), während die Abweichungen bei der inhomogeneren aktiven Lösung deutlich zu erkennen sind.

Bei einer weiteren Verkleinerung von  $\kappa$  entfernt man sich von der Kusppe und bewegt sich tiefer in den bistabilen Bereich hinein. Während im Kusppebereich die lokalen Effekte durch die große Kopplungsstärke nur schwach zum Vorschein kommen, treten diese bei kleinem  $\kappa$  nun deutlicher auf. So kann bei einer wie in Abb. 4.13, li dargestellten lokal-inhomogenen Dynamik bei nun schwacher Kopplung erwartet werden, daß die Überbrückung der monostabilen Raumgebiete zusammenbricht und am Rand ausschließlich der passive Zustand existiert.

Trägt man die radiale Variation des Widerstandes im Parametergebiet  $(E_0, \kappa^{-1})$  als Funktion von  $E_0$  bei kleineren  $\rho_{ele}^M$  auf (s. Abb. 4.14, li), so schneiden die horizontalen Linien an zwei radialen Positionen die obere sn-Bifurkation bzw. die Equistabilitätslinie. Dies bedeutet in lokaler Approximation, daß sich die homogenen Bifurkationen auf die radiale Koordinate übertragen lassen. So liegt im äußeren Raumgebiet

$$x_{sn2} < x < 1 \quad \text{mit} \quad x_{sn2} = x_{sn2}(E_0, \rho_{ele}^M)$$

$$\text{implizit gegeben durch} \quad E_{sn2}(\rho_{ele}(x = x_{sn2})) = E_0$$

die lokale Dynamik im monostabil-passiven Bereich. Zwischen  $x_{eq}$  und  $x_{sn2}$  ist der nun existierende aktive Zustand metastabil, wobei der Equistabilitätspunkt  $x_{eq}$  aus

$$E_{eq}(\rho_{ele}(x_{eq})) = E_0 \quad , \quad x_{eq} < x_{sn2}$$

analytisch zu berechnen ist. Im zentralen Teil der Scheibe  $0 < x < x_{eq}$  ist die passive Lösung metastabil, existiert aber auch im Zentrum der Scheibe bei dieser Form des Reaktionsstroms (s. Abb. 4.14, re).

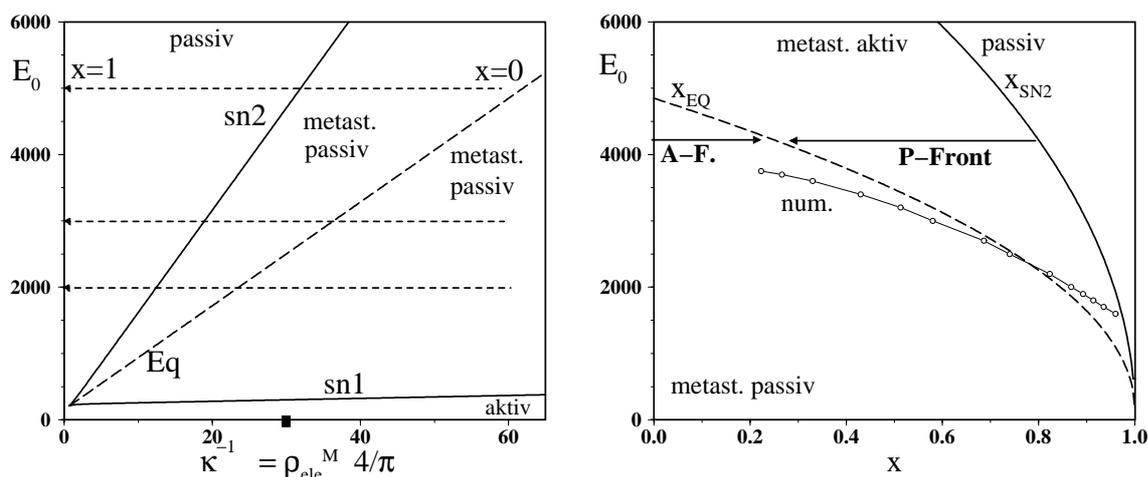


Abb. 4.14: Radiale Variation des Elektrolyt-Widerstandes bei größerem gemitteltem Widerstand (links,  $\kappa^{-1} = 30$ ). Die rechte Abb. zeigt die korrespondierenden räumlichen Bifurkationen, Einzelheiten s. Text.

Berücksichtigt man neben der lokal-inhomogenen Dynamik eine schwache Kopplung, führt eine passive Störung des aktiven Zustandes im Gebiet  $x_{eq} < x < x_{sn2}$  auf eine Passiv-Front, deren Geschwindigkeit bei Annäherung des Front-Interface-Bereiches an den Equistabilitätspunkt  $x_{eq}$  stetig abnimmt und schließlich dort stehen bleibt. Folglich existiert bei beliebig schwacher aber endlicher Kopplung eine stationäre Zwei-Phasen-Lösung ('gemischter' Zustand), die zum Rand hin im passiven und zum Zentrum hin im aktiven liegt. Da sich aber gleichzeitig der Rand im passiven Zustand befindet, liegt im Limes  $\kappa \rightarrow 0$  somit bereits eine Interface-Lösung vor; demnach erhält man automatisch und ohne zusätzliche passive Störung des metastabilen aktiven Bereiches einen Passiv-Übergang bis zum Equistabilitätspunkt.

Anders ausgedrückt, kann die aktive Lösung im aktiv-metastabilen Raumbereich  $x_{eq} < x < x_{sn2}$  bei beliebig kleiner aber endlicher Kopplung nicht existieren; als einzige aktive Lösung tritt der gemischte Zustand auf.

Gleiches gilt nicht für den passiven Zustand. Da der passive Zustand zwar im Zentrumsbereich  $0 < x < x_{eq}$  metastabil ist, aber nicht verschwindet, liegt hier nicht automatisch eine Interface-Lösung vor. Somit existiert neben dem stark inhomogenen gemischten Zustand auch ein fast homogener passiver Zustand im gesamten radialen Raumbereich. Aufgrund der Metastabilität dieser Lösung im Zentrumsbereich gelangt man ebenfalls durch eine aktive Störung in den gemischten Zustand; allerdings verschwindet die kritische Größe der Störung nicht.

Da die homogene Bistabilität durch die Randeffekte bei der Scheibe somit durch den passiven und den gemischten Zustand ersetzt werden, hängt insbesondere das Existenzgebiet der gemischten Lösung von der radialen Verteilung ab; wie in Abb. 4.14, re abzulesen ist, verschiebt sich der Equistabilitätspunkt  $x_{eq}$  bei höheren externen Potentialen  $E_0$  zunehmend zum Zentrum hin und verschwindet schließlich bei einem Potentialwert  $E_{sn2}^{lok}$ , der durch

$$x_{eq} = 0 \quad \Rightarrow \quad \varrho_{ele}(x_{eq}) = 2 \varrho_{ele}^M \quad \Rightarrow \quad E_{sn2}^{lok}(\varrho_{ele}^M) = E_{eq}(2 \varrho_{ele}^M) \quad (4.48)$$

gegeben ist, welches das Ende des bistabilen Gebietes bedeutet.

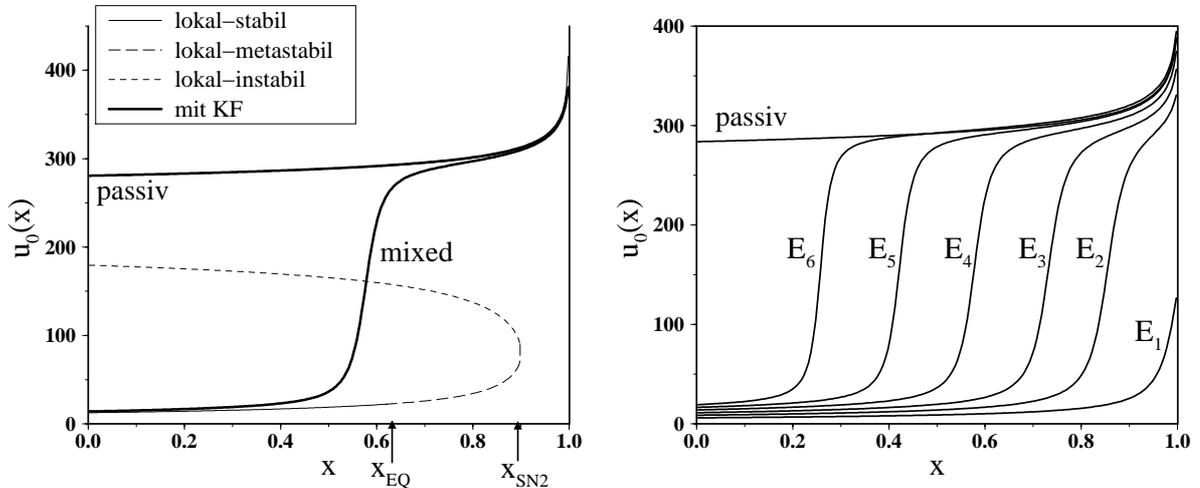


Abb. 4.15: Vergleich der Ergebnisse der lokalen Approximation mit denen mit Kopplung ( $E_0 = 3000$ ,  $\kappa^{-1} = 30$ , links); die durchgehend passive Lösung ist quasi deckungsgleich mit der lokal-passiven Lösung und somit graphisch nicht voneinander zu unterscheiden. Die rechte Abb. zeigt neben der passiven Lösung bei  $E_0 = 3400$  die aktiven bzw. gemischten Lösungen zwischen  $E_1 = 1500$  und kurz vor Verschwinden dieses Lösungsastes bei  $E_6 = 3700$  (andere  $E_i = 2000/2500/3000/3400$ ). Die in Abb. 4.14, re eingezeichneten Interface-Positionen wurden durch die Vorgabe von  $u_0(x_{eq}) = 200$  bestimmt ( $\kappa^{-1} = 30$ ).

Die zwar kleine, aber endliche nichtlokale Potentialkopplung führt zu einer leichten Modifikation obiger Aussagen der lokalen Approximation. Da eine hinreichend große positiv-globale Kopplung nach den Ausführungen des Kap. 2 die Ausbildung einer stehenden Front verhindert, treten die gemischten Lösungen nicht im Kuspensbereich, sondern erst bei merklich kleinerer Kopplungsstärke und somit bei größeren gemittelten Widerständen auf. Einen schwachen Einfluß der globalen Kopplung bemerkt man beim Vergleich zwischen dem analytischen Equistabilitätspunkt und der Lage der gemischten Lösung mit Kopplung (s. Abb. 4.14, re): bei hohen externen Potentialen und somit nur noch kleiner aktiver Phase folgt aus dem passiveren Mittelwert eine Verschiebung des effektiven Potentials  $E_{eff}(u)$  zu größeren Werten. Um dies zu kompensieren, dringt die passive Phase in den metastabilen passiv-lokalen Bereich ein und liegt dadurch asymptotisch näher am Zentrum als eine gemischte Lösung mit kleiner, rein lokaler Kopplung. Analoges gilt für die gemischten Zustände bei kleinem  $E_0$ ; aufgrund des großen aktiven Bereiches liegt das effektive Potential bei noch kleineren Werten. Folglich ist die passive Phase kleiner als der durch  $x_{eq}$  vorgegebene Wert.

Des weiteren beeinflußt die globale Kopplung das Existenzgebiet der gemischten Zustände; nach lokaler Argumentation verkleinert sich der aktive Anteil der gemischten Lösung bei Erhöhung von  $E_0$  stetig auf Null. Durch die endliche Kopplung wie auch durch die Verschiebung des effektiven Potentials existiert der gemischte Zustand nur bis zu einer endlichen Größe der aktiven Phase und springt dann unstetig auf die dann monostabil-passive Lösung; demnach endet das tatsächliche Bistabilitätsgebiet bei Werten unterhalb von  $E_{sn2}^{lok}$ .

Die zweite wesentliche Korrektur durch eine endliche Kopplung tritt bei kleinem externen Potential in der Nähe der unteren sn-Bifurkation auf. Nach lokaler Theorie schrumpft der monostabil-passive wie auch der metastabil-aktive Raumbereich bei kleinerem  $E_0$ , bleibt aber endlich. Durch die globale Kopplung wird in diesem Parametergebiet der rein aktive (also nicht gemischte) Zustand stabilisiert und der hier sehr kleine monostabil-passive Raumbereich überbrückt; die gemischte Lösung verschwindet. Die durchgehend existierende aktive Lösung ist aufgrund der höheren Reaktivität deutlich inhomogener als der passive Zustand, wobei die Inhomogenität der aktiven Lösung bei kleineren Werten von  $E_0$  abnimmt, so daß in Nähe der unteren sn-Bifurkation im deutlichen Gegensatz zur oberen sn-Bifurkation zwei stark homogene Lösungen vorliegen (s. Abb. 4.16, li) und das untere Ende des bistabilen Gebietes auch bei kleiner Kopplung gut mit dem homogenen Ergebnis übereinstimmt.

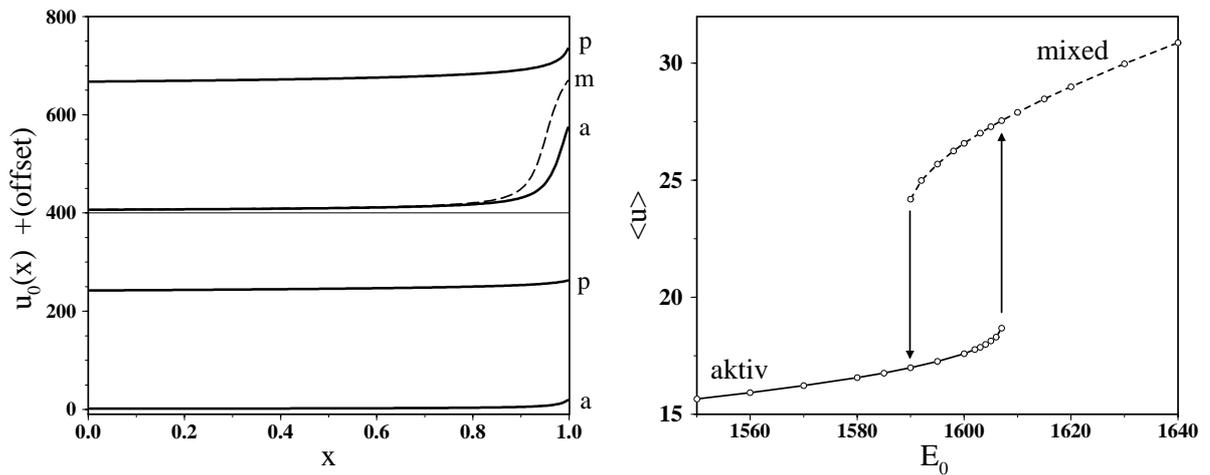


Abb. 4.16: Aktive (a) und passive (p), durchgehend existierende und stark homogene Lösung in unterer sn-Nähe ( $E_0 = 400$ ) und die drei Lösungen im Übergangsbereich vom aktiven zum gemischten (m) Zustand (offset +400) bei  $E_0 = 1600$  (links). Die rechte Abb. dokumentiert die Hysterese zwischen aktivem und gemischtem Zustand; aufgetragen ist in beiden Abb. der räumliche, stationäre Mittelwert ( $\kappa^{-1} = 30$ ).

Bei einer Erhöhung des externen Potentials kann in einem kleinen Potentialintervall sogar eine dreifache Lösung beobachtet werden: hier existiert bereits der gemischte Zustand mit einer sehr kleinen passiven Phase am Rand, gleichzeitig stabilisiert die globale Kopplung die durchgehend aktive Lösung, da das effektive Potential des homogenen, aktiveren Zustandes niedriger ist. Folglich tritt eine Bistabilität zwischen gemischter und rein aktiver Lösung auf (Abb. 4.16, li, re); erst bei einer weiteren Erhöhung von  $E_0$  kann die Kopplung den größer werdenden monostabil-passiven Raumbereich nicht mehr überbrücken, und der aktiv-homogene Zustand verschwindet bzw. wird durch den gemischten Zustand ersetzt. Somit erhält man also bei Variation von  $E_0$  keinen stetigen Übergang von der durchgehend aktiven Lösung zu dem gemischten Zustand, sondern ein Hysterese-Intervall, welches das untere Ende des Existenzgebietes der gemischten Lösungen markiert. Da der aktive Zustand im Hysteresegebiet am Rand bereits deutlich passiver ist und sich somit nicht gravierend vom gemischten Zustand unterscheidet, ist auch aufgrund der Kleinheit des Hysterese-Intervalls die Unstetigkeit dieses Überganges nur bei sehr sorgfältiger Variation von  $E_0$  zu entdecken.

Den Übergang zwischen dem lokal-dominierten Verhalten bei kleinem  $\kappa$  und den kopplungs-dominierten, stark überdämpften Lösungen im Kuspensbereich dokumentiert die Abb. 4.17, li. Das Koexistenzgebiet zwischen passiver und gemischter Lösung umhüllt die homogene Equistabilitäts-Linie und verkleinert sich bei Erhöhung von  $\kappa$ , wobei die Interface-Breite des gemischten Zustandes größer wird. Durch die Zunahme der globalen Kopplung reduziert sich zum einen die obere Grenze, da nur noch gemischte Lösungen mit kleinerer passiver Phase

existieren können, bevor der unstetige Sprung auf die passive Lösung erfolgt. Zum anderen wird der durchgehend aktive Zustand stabilisiert, so daß bei größerem  $\kappa$  der Hysterese-Sprung auf den gemischten Zustand bei Erhöhung von  $E_0$  erst kurz vor dem Ende des Bistabilitätsgebietes auftritt (s. Abb. 4.17, re).

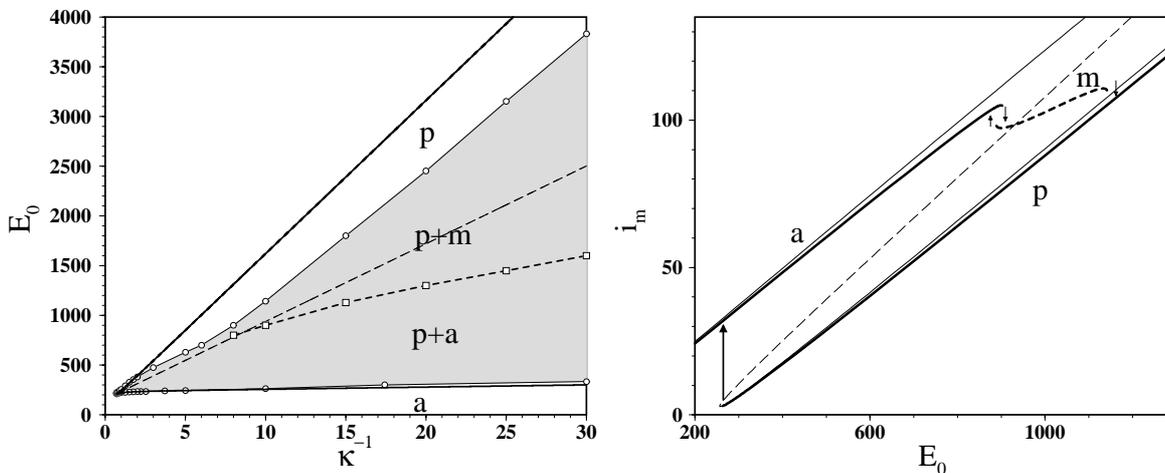


Abb. 4.17: Bistabilitätsgebiet (grau) mit Kopplung und Übergang von durchgehend aktiven (a) Lösungen zu den gemischten (m) Lösungen; das hier liegende kleine Hysterese-Gebiet wurde graphisch nicht aufgelöst (links). Die rechte Abb. zeigt die Gesamtstromdichte bei Variation von  $E_0$  bei mittlerer Kopplungsstärke ( $\kappa^{-1} = 10$ ) im Vergleich zu den globalen Ergebnissen (dünn); das kleine Hysteresegebiet zwischen aktiver und gemischter Lösung ist eingezeichnet.

Im Vergleich zur einer global-analytischen Betrachtung manifestieren sich die gemischten Zustände naturgemäß in einer deutlichen Reduzierung der gemittelten Reaktivität bzw. in der Gesamtstromdichte, da sich ein zunehmend größerer Raumbereich der 'aktiven' Lösung bereits im passiven Zustand befindet. Aufgrund dieser effektiven Mittelung sind die Sprünge bei Hysteresekurven mit langsamer Variation von  $E_0$  bei großen Scheiben oder kleiner Leitfähigkeit kleiner als aus globaler Sicht zu erwarten (s. Abb. 4.17, re).

## Andere Reaktionsströme

Um den Einfluß der Form des Reaktionsstroms auf das Lösungsverhalten zu untersuchen bzw. die Robustheit obiger Resultate zu überprüfen, wird nun ein kubischer Reaktionsstrom betrachtet, dessen negativ-differentieller Bereich deutlich schwächer ausgeprägt ist (s. Abb. 4.18, li). Da die Ableitung im Wendepunkt ( $\lambda_{wp}$ ) kleiner ist, liegt der Kuspunktpunkt bei größerem Widerstand; als Konsequenz sind schon Lösungen im Kuspensbereich aufgrund kleinerer  $\kappa$ -Werte inhomogener. Der interessantere Unterschied kann geometrisch aus dem (homogen berechneten) Bistabilitätsgebiet abgelesen werden; weil die untere sn-Bifurkation in diesem Fall auch im Limes großer Widerstände

$$E_{sn1}(\varrho_{ele}) = u_{wp} + \varrho_{ele} \left( i_{eq} \Leftrightarrow \frac{2}{3} \sqrt{\frac{1}{3b_0} \left( \lambda_{wp} \Leftrightarrow \frac{1}{\varrho_{ele}} \right)^3} \right)$$

$$\Rightarrow \lim_{\varrho_{ele} \rightarrow \infty} E_{sn1}(\varrho_{ele}) = u_{wp} + \varrho_{ele} \left( i_{eq} \Leftrightarrow \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\lambda_{wp}^3}{3b_0}} \right)$$

aufgrund des kleineren Wertes von  $\lambda_{wp}$  stark ansteigt, liegt hier auch bei kleinem  $\kappa$  der bereits in Abb. 4.13, li dargestellte Fall vor; d. h. bei einer Parameterpositionierung im homogenen Bistabilitätsgebiet liegt in lokaler Approximation der Rand bei monostabil-passiver Dynamik und das Zentrum bei monostabil-aktiver Dynamik.

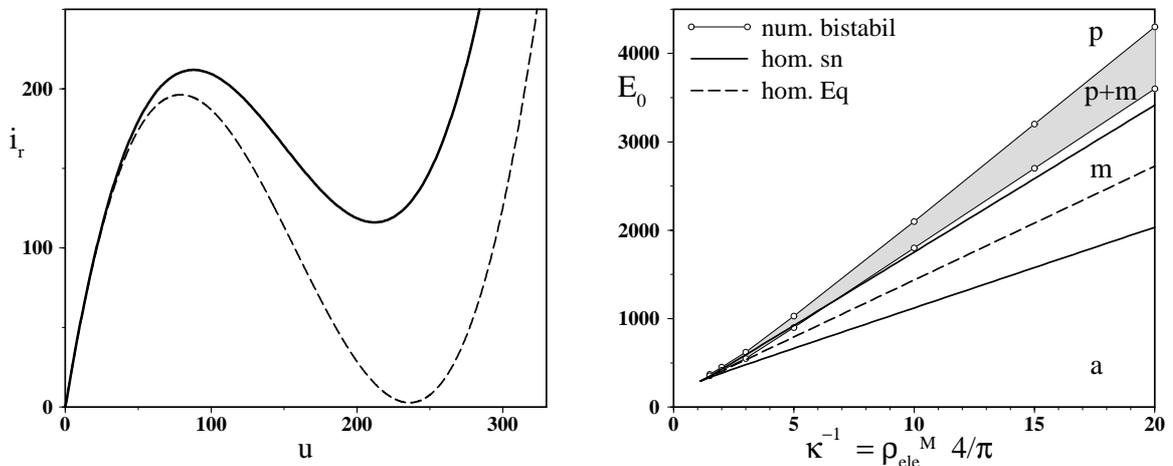


Abb. 4.18: Modifizierter Reaktionsstrom (dick) im Vergleich zur Standardkinetik (gestrichelt); der kubische Parameter  $b_1$  wurde von  $b_1 = -472.5$  auf  $b_1 = -450$  verschoben (links). Die Lösungen sind wegen  $u_{wp}/E_{cusp} \approx 0.5$  im Kuspensbereich inhomogener als bei der Standardkinetik. Die rechte Abb. zeigt das homogene und das numerisch bestimmte Bistabilitätsgebiet (grau); um die grobe quantitative Übereinstimmung zwischen lokaler Approximation und numerischem Resultat zu überprüfen, können z. B. die numerischen Grenzen bei  $\kappa^{-1} = 10$  mit der homogenen Equistabilitäts-Linie (Eq) und der unteren sn-Bifurkation bei  $\kappa^{-1} = 20$  jeweils verglichen werden.

Als Konsequenz existiert bei kleiner, aber endlicher Kopplung im homogenen Bistabilitätsgebiet *ausschließlich* der gemischte Zustand. Eine durchgehend passive Lösung kann nach lokaler Theorie erst dann auftreten, wenn im Zentrum bei einer deutlichen Erhöhung des externen Potentials metastabil-passive Dynamik herrscht, d. h. mit  $E_{sn1}^{lok}$ , gegeben durch

$$x = 0, \varrho_{ele}(0) = 2 \varrho_{ele}^M \Rightarrow E_{sn1}^{lok}(\varrho_{ele}^M) = E_{sn1}(2 \varrho_{ele}^M),$$

liegt zwischen  $E_{sn1}^{lok}(\varrho_{ele}^M) < E_0 < E_{sn2}^{lok}(\varrho_{ele}^M)$  das Koexistenzgebiet von passiver Lösung und gemischter Lösung, die bei  $E_0 > E_{sn2}^{lok}(\varrho_{ele}^M)$  (s. Glg. 4.48) in dann monostabil-passive Lösung übergeht.

Durch die endliche Kopplung verschiebt sich der Beginn der passiven Lösungen zu kleineren Werten ( $E_{sn1}^{num} < E_{sn1}^{lok}$ ), da ein kleiner Raumbereich im Zentrum mit monostabil-aktiver Dynamik überbrückt werden kann. Wie bereits im letzten Unterabschnitt diskutiert, existieren die gemischten Zustände nur ab einer kritischen Größe der aktiven Phase und brechen somit bereits bei kleinerem Potential zusammen ( $E_{sn2}^{num} < E_{sn2}^{lok}$ ). Folglich erhält man eine leichte Verschiebung des gesamten Bistabilitätsgebietes zu kleineren Werten von  $E_0$ , das aber trotzdem recht gut durch die lokale Approximation reproduziert wird und deutlich oberhalb des homogenen Gebietes liegt.

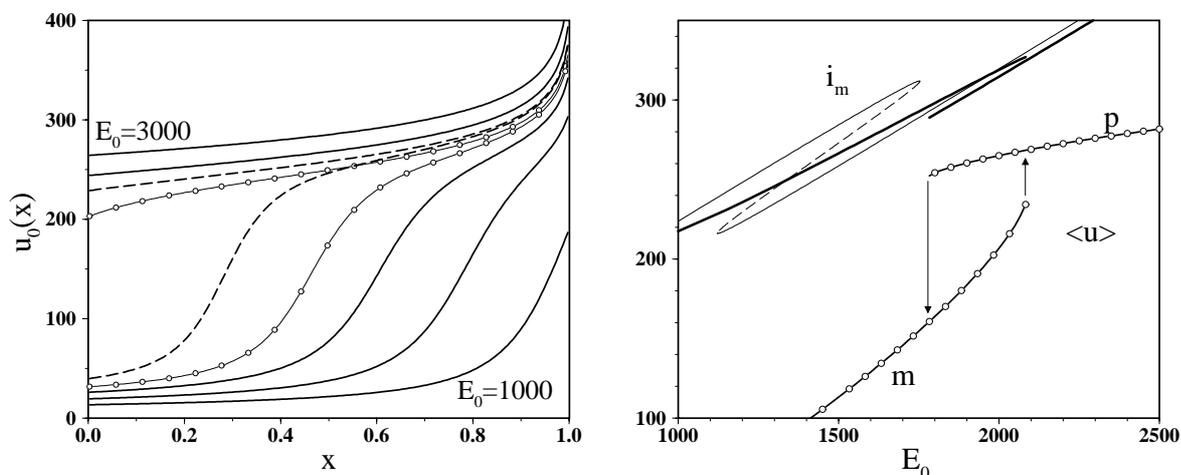


Abb. 4.19: Stationäre Lösungen bei  $\kappa^{-1} = 10$  (links). Neben den unteren aktiv-gemischten Lösungen (dick) bei  $E_0 = 1000/1300/1600$  sind die beiden koexistierenden Lösungen bei Beginn ( $E_0 = 1800$ , Kreise) und Ende ( $E_0 = 2000$ , gestrichelt) des Bistabilitätsgebietes dargestellt. Bei  $E_0 = 2300$  und  $E_0 = 3000$  (beide wieder dick) liegt der monostabil-passive Zustand vor. Die rechte Abb. zeigt die stationären Mittelwerte und die Gesamtstromdichte im Koexistenzgebiet bei Variation von  $E_0$ . Die Ströme sind zusammen mit dem globalen Resultat (dünn) um den Offset (+100) nach oben verschoben.

Aufgrund der durchgehend auftretenden Inhomogenität ist bei derartigen Reaktionsströmen eine quantitativ gute Beschreibung durch die globale Näherung nicht möglich; dies gilt aufgrund der Verschiebung des Kuspunktes  $\varrho_{ele}^{cusp}$  zu kleineren Werten auch in Kuspennähe und somit im gesamten Bistabilitätsgebiet. Die zu beobachtenden Hysteresekurven bei Messung des Gesamtstroms weichen nicht nur in Lage und Breite von den globalen Ergebnissen, sondern auch durch die unterschiedliche Sprung-Differenz ab. Wie Abb. 4.19 verdeutlicht, ist der Unterschied beim Übergang auf den passiven Zustand kleiner als beim hier auftretenden Sprung auf die gemischte, eher aktive Lösung, da diese durch die Verschiebung der Interface-Position  $x_{eq}$  stärker von  $E_0$  abhängt.

Als drittes und letztes Beispiel wird ein nichtmonotoner Reaktionsstrom betrachtet, der die Verhältnisse bei Metallaufösungen grob widerspiegelt. Bei Metallaufösungen entsteht der negativ-differentielle Bereich durch die Ausbildung von Oxiden oberhalb des sogenannten Flade-Potentials  $E_F$ . Berücksichtigt man den hemmenden Einfluß der Oxide auf den Ladungstransfer in adiabatischer Weise, so fällt der Reaktionsstrom  $i_r[u]$  bei  $u > E_F$  auf fast Null, steigt aber danach nicht wieder an. Diese Maximums- aber fehlende Minimums- ausbildung wird hier in simpler Form durch

$$i_r[u] = u \exp[\kappa u] \quad (4.49)$$

ohne jeglichen Anspruch auf quantitative Übereinstimmung modelliert (s. Abb. 4.20, re), wobei die häufig in der Theorie verwendete Unstetigkeit am Flade-Potential [123] vermieden wird.

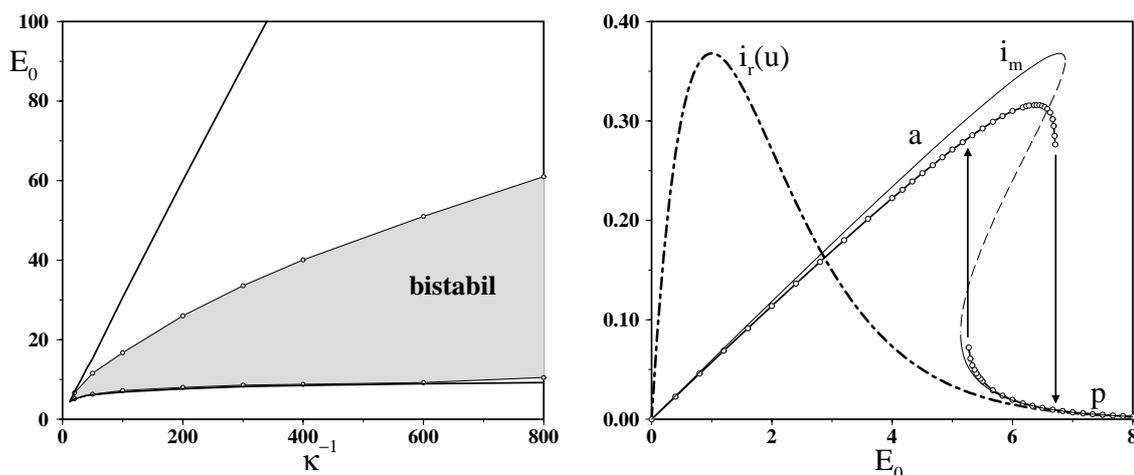


Abb. 4.20: Global berechnetes (dick) und numerisch bestimmtes (grau) Bistabilitätsgebiet für den Reaktionsstrom Glg. 4.49. Die rechte Abb. zeigt das verwendete  $i_r[u]$  und die numerisch (Kreise) und global-analytisch bestimmte Hysteresis in Kuspennähe bei  $\kappa^{-1} = 20$ .

Aus dem global berechneten Bifurkationsdiagramm (s. Abb. 4.20, li) kann sofort geschlossen werden, daß hier ein mit der Standardkinetik verwandter Fall vorliegt und sich somit keine essentiellen Unterschiede ergeben. Durch die monotone Abnahme des Reaktionsstroms im passiven Bereich nimmt die Inhomogenität der passiven Lösung bei Erhöhung von  $E_0$  im Gegensatz zur Standardkinetik ab. Dementsprechend beobachtet man kurz vor dem Verschwinden der passiven Lösung die deutlichste Abweichung von den Resultaten der globalen Näherung, was zu einer leichten Verschiebung der unteren sn-Bifurkation auf höhere Werte führt. Im Bistabilitätsbereich koexistieren dann auch bei kleiner Leitfähigkeit ein stark inhomogener aktiver bzw. gemischter Zustand mit einer quasi homogenen passiven Lösung, bei der hier immer trivialerweise die (sehr kleine) Reaktivität zum Zentrum hin zunimmt. Letztlich ist bei obigem Typ von Reaktionsstrom anzumerken, daß bei Annäherung an einen unstetigen Reaktionsstrom in der Form

$$i_r[u] = (u \Leftrightarrow u_N) \mathcal{H}(E_F \Leftrightarrow u), \quad \mathcal{H}(x) := \begin{cases} 1 & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$$

( $\mathcal{H}(x)$  stellt die Heaviside-Funktion dar) die Ableitung im Wendepunkt unendlich wird und deshalb die Kuppe bei zunehmend kleinerem Widerstand liegt. In einem derartigen Fall kann also auch bei sehr kleinen Scheiben bistabiles Verhalten beobachtet werden, wobei die räumliche Variation dann aufgrund der großen Kopplung zu vernachlässigen bzw. die Homogenitätsbedingung sicher erfüllt ist.

## 4.1.5 Dynamisches Verhalten

### Monotoner Reaktionsstrom

Da bei monotonem Reaktionsstrom lediglich ein stationärer Zustand vorliegt, betrachtet man häufig die nach Einschalten des Stromkreises entstehende transiente Dynamik (potentiostatischer Puls, [104]). Der zu beobachtende Strom-Zeit-Verlauf zerfällt dann in zwei Prozesse; aufgrund der kleinen Doppelschichtkapazität stellt sich die Doppelschicht zunächst auf die stationäre Verteilung  $u_0(x)$  ein. Auf einer längeren Zeitskala wird dann eine Verringerung der quasistationären Stromdichte beobachtet ([211], [210]), die auf die Edukt-Verarmung an der AE zurückzuführen ist. Da letzterer Prozeß ignoriert (oder durch Konvektion außer Kraft gesetzt) wird, beschreibt die Dynamik-Glg. 4.13 somit die zeitliche Entwicklung der DL auf die tatsächlich vorliegende stationäre Lösung  $u_0(x)$ .

Die ersten diesbezüglichen Untersuchungen erfolgten durch K. Nisancioglu und J. Newman ([206], [207]) im Spezialfall des linearen Reaktionsstroms. Durch die Linearität des Systems können hier transiente Eigenfunktionen  $U_n(x)$  konstruiert werden, mit denen die DL-Aufladung in der hier verwendeten Notation durch

$$u(x, t) = u_0(x) + u_{tr}(x, t) \quad , \quad u_{tr}(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n e^{-\Lambda_n t} U_n(x) \quad , \quad \lim_{t \rightarrow \infty} u_{tr} = 0$$

beschrieben wird, wobei die  $U_n(x)$  wiederum durch unendliche Summen von Legendre-Polynomen gegeben und somit numerisch zu berechnen sind. Da dieses Verfahren zum einen numerisch recht mühsam und zum zweiten ausschließlich bei linearem Reaktionsstrom anzuwenden ist, erweisen sich der Kopplungsformalismus und die daraus entwickelten Approximationen als günstiger. Die exakte Beschreibung der raumzeitlichen Dynamik durch die Dynamik-Glg. 4.13 kann mit der dynamischen Variante der Fredholm-Approximation

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \Leftrightarrow i_r[u(x, t)] + \frac{\kappa}{f(x)} (E_0 \Leftrightarrow u(x, t)) \quad (4.50)$$

genähert werden, was insbesondere bei deutlicher DL-Aufladung eine grob-quantitative Übereinstimmung mit der dynamischen Integralgleichung liefert. Da die Ortskoordinate in Glg. 4.50 lediglich als Parameter auftritt und insofern eine gewöhnliche Differentialgleichung vorliegt, kann die Lösung je nach Form des Reaktionsstroms auch analytisch berechnet werden.

Beschränkt man sich auf den analytisch einfachsten Fall eines linearen Reaktionsstroms ( $i_r[u] = \mu u$ ), so folgt für den generellen Fall eines möglicherweise auch zeitabhängigen  $E_0$  (z. B. bei der Impedanz-Spektroskopie oder einem Doppelpuls)

das raumzeitliche Doppelschichtverhalten in obiger Näherung zu

$$u(x, t) = u(x, 0) \exp[\Leftrightarrow\Lambda(x) t] + \frac{\kappa}{f(x)} \int_{t'=0}^{t'=t} \exp[\Leftrightarrow\Lambda(x) (t' \Leftrightarrow t)] E_0(t') dt'$$

$$i_r(x, t) = \mu u(x, t), \quad i_{mig}(x, t) = \frac{\kappa}{f(x)} (E_0(t) \Leftrightarrow u(x, t)), \quad \Lambda(x) = \mu + \frac{\kappa}{f(x)}.$$

Bei einem Sprung auf ein konstantes  $E_0$  bei  $t = 0$  reduziert sich die Lösung auf

$$u(x, t) = u_0(x) + \left( u(x, 0) \Leftrightarrow u_0(x) \exp[\Leftrightarrow\Lambda(x) t] \right), \quad u_0(x) = \frac{\kappa E_0}{\kappa + \mu f(x)}.$$

Befindet sich das System für  $t < 0$  im stationären Zustand bei einem externen Potential von  $E_0/2$ , welches bei  $t = 0$  auf  $E_0$  gesetzt wird, folgt aus obiger Gleichung

$$u(x, t) = \frac{\kappa E_0}{\kappa + \mu f(x)} \left( 1 \Leftrightarrow \frac{1}{2} \exp[\Leftrightarrow\Lambda(x) t] \right). \quad (4.51)$$

Hieraus läßt sich trotz des Näherungscharakters ablesen, daß wegen  $\Lambda(1) > \Lambda(0)$  der neue stationäre Zustand schneller am Rand als im Zentrum angenommen wird; anders ausgedrückt, lädt sich die DL am Rand aufgrund der höheren Migrationsstromdichte schneller auf als im Zentrum. Da bei linearer Kinetik die beiden stationären Lösungen gleiche Homogenität besitzen, ist die transiente Dynamik zwischen stationären Lösungen somit immer räumlich inhomogener als im stationären Zustand. Diese transiente Inhomogenität wird besonders deutlich bei großen Wagnerzahlen, da in der räumlich aufgelösten Zeitkonstante

$$\tau(x) = \frac{1}{\Lambda(x)} = \frac{1}{\mu + \frac{\kappa}{f(x)}}, \quad \kappa/\mu \gg 1 \quad \Rightarrow \quad \tau(x) \approx \frac{f(x)}{\kappa}$$

hier die räumliche Inhomogenität stärker zum Ausdruck kommt. Weil große Wagnerzahlen gleichzeitig homogenere stationäre Zustände mit großer DL-Aufladung bedeuten, ist die transiente Dynamik hier zwischen homogenen Zuständen deutlich inhomogener. Umgekehrtes gilt bei kleinen Wagnerzahlen; hier bleibt die inhomogenstationäre Verteilung während eines Transienten durchgehend erhalten, da die räumliche Abhängigkeit der Zeitkonstante verschwindet ( $\tau \approx 1/\mu$ ).

Abb. 4.21, li stellt die transiente Entwicklung der DL-Aufladung am Rand und im Zentrum der Scheibe bei einer Verdopplung des Potentials und großer Wagnerzahl dar. Erkennbar ist eine deutlich stärkere Inhomogenität der transienten Dynamik im Vergleich zur Fredholm-Lösung, insbesondere kurz nach dem Potentialsprung bei  $t = 0$ . Dies liegt an der Verletzung der Fredholm-Bedingung bei einem derartig großen und unstetigen Sprung des externen Potentials, weil aufgrund der endlichen Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Migrationsstromverteilung zu Beginn wegen der großen Wagnerzahl eine homogene DL vorliegt, bei der das Kopplungsintegral quasi verschwindet und somit die Migrationsstromdichte durch den lokalen Term gegeben ist, d. h.

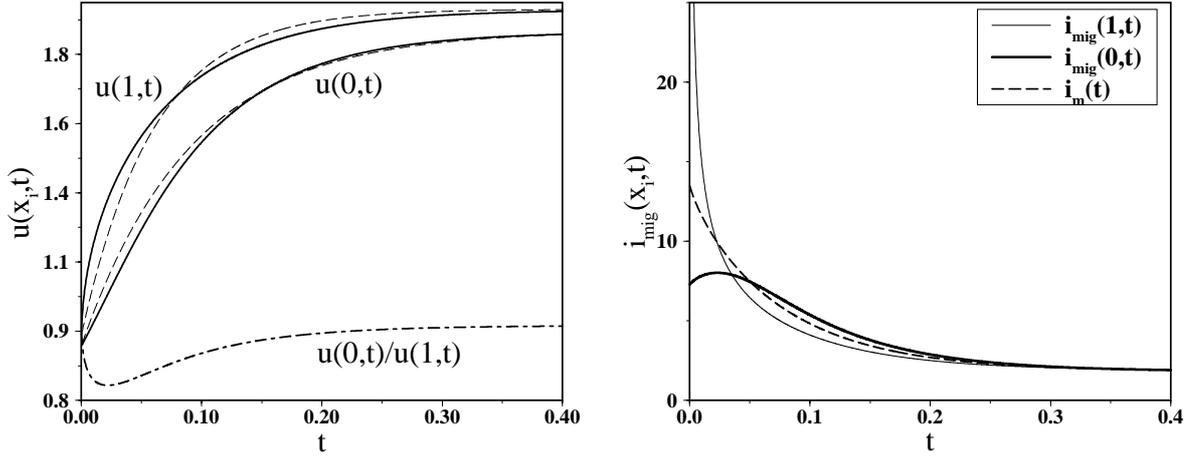


Abb. 4.21: Zeitverhalten bei einem Potentialsprung von  $E_0=1$  auf  $E_0=2$  bei großer Aufladung ( $\kappa = 10$ ,  $\mu = 1$ ). Die Dynamik der DL am Rand und im Zentrum ist links dargestellt (Glg. 4.13); die gestrichelten Linien sind die analytischen Lösungen der Fredholm-Glg. 4.51, die eine schnellere (langsamere) Aufladung im Zentrum (Rand) voraussagen. Die Inhomogenität (kleineres  $u(0,t)/u(1,t)$ ) nimmt während des Übergangs zuerst zu und nähert sich dann asymptotisch dem Anfangswert. Rechts sind die zeitlichen Migrationsstromdichten am Rand und im Zentrum wie auch die mittlere Migrationsstromdichte dargestellt.

$$\begin{aligned}
 i_{\text{mig}}(x, t = 0) &\approx \kappa h(x) \left( E_0 \Leftrightarrow u(x, 0) \right) \approx \kappa h(x) \left( E_0 \Leftrightarrow \frac{\kappa E_0/2}{\kappa + \mu f(x)} \right) \\
 &= \kappa h(x) E_0 \left( 1 \Leftrightarrow \frac{1}{2} \frac{1}{1 + \frac{\mu}{\kappa} f(x)} \right) \approx \kappa h(x) \frac{E_0}{2}.
 \end{aligned}$$

Somit wird zu Beginn die Migrationsstromverteilung eher durch die lokale Approximation mit der singulären Funktion  $h(x)$  beschrieben, und erst danach nähert sich die transiente Dynamik der Fredholm-Näherung. Dies führt auf ein nichtmonotones Zeitverhalten der Migrationsstromdichte im Zentrum der Scheibe, da hier wegen  $h(0) < 1/f(0)$  zu Beginn eine geringere Migrationsstromdichte vorliegt, die im Übergang auf die Fredholm-Lösung ansteigt. Erst danach fällt die Migrationsstromdichte hier auf den stationären Wert, während sowohl der mittlere Migrationsstrom wie auch die Dichte am Rand ein durchgehend monoton-abfallendes Verhalten aufweisen (s. Abb. 4.21, re). Da die Aufladung am Rand schneller abläuft, erreicht die Migrationsstromdichte hier den stationären Wert naturgemäß schneller; dadurch ist in einem endlichen Zeitintervall die Migrationsstromdichte im Zentrum höher als am Rand. Am deutlichsten manifestiert sich die lokale Approximation, wenn zum Zeitpunkt  $t=0$  die externe Spannung erst eingeschaltet wird. Da die Doppelschichtaufladung am Anfang Null ist, liegt bei  $t = 0$  exakt die elektrostatische ('primäre') Migrationsstromverteilung vor

$$u(x, 0) = 0 \Rightarrow i_{\text{mig}}(x, 0) = \kappa h(x) E_0, \quad i_m(0) = \frac{E_0}{\varrho_{el}^M}, \quad I_g(0) = \frac{E_0}{\mathcal{R}},$$

wie bereits von Newman [206] erörtert wurde. Die primär-singuläre Verteilung verschwindet aber bereits bei  $t = +0$ , was durch die dynamische Variante der lokalen Approximation mit der Lösung

$$u(x, t) = u_0(x) \left( 1 \Leftrightarrow \exp[\Leftrightarrow t (\mu + \kappa h(x))] \right) \quad (4.52)$$

verdeutlicht werden kann, bei der am Rand der stationäre Zustand ( $u_0(1) = E_0$ ) schon bei  $t = +0$  erreicht wird ( $\tau(x = 1) = 0$ ). Ein derartig unstetig-instantanes Springen am Rand führt zu einer zu schnellen Abnahme des mittleren Migrationsstroms und tritt in der näherungsfreien Integralgleichung naturgemäß nicht auf; insofern beschreibt Glg. 4.52 die raumzeitliche Dynamik wie auch die globalen Größen bei  $t > 0$  schlecht (s. Abb. 4.22, re).

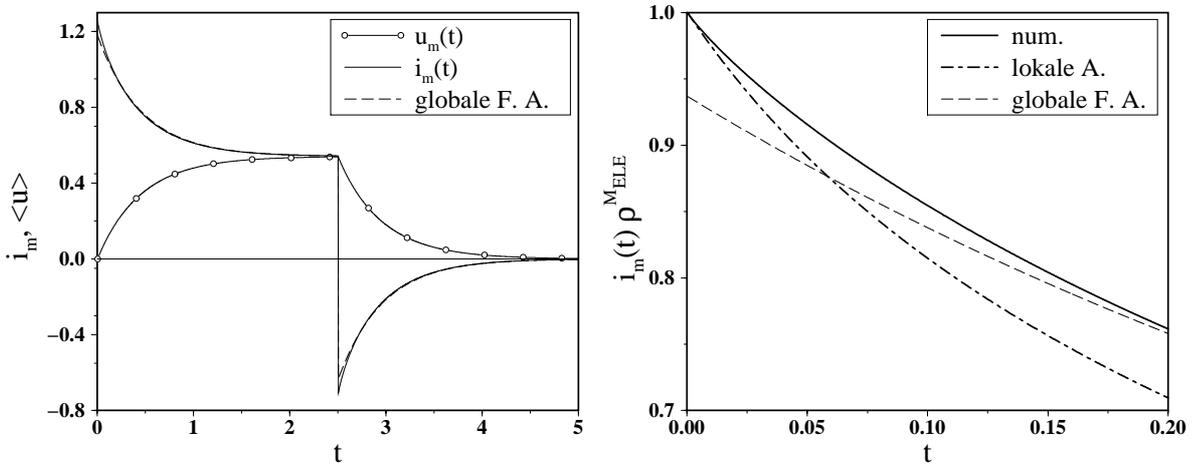


Abb. 4.22: Auf- und Entladungsprozeß bei mittlerer Wagnerzahl ( $\mu = 1$ ,  $\kappa = 1$ ), bei dem bei  $t = 0$  die Spannung  $E_0 = 1$  eingeschaltet und bei  $t = t_E = 2.5$  wieder ausgeschaltet wurde. Links ist der numerisch bestimmte gesamte Zeitverlauf der mittleren Migrationsstromdichte  $i_m(t)$  und  $\langle u \rangle(t)$  zusammen mit der analytischen Fredholm-Lösung für  $i_m(t)$  (gestrichelt) dargestellt; der genäherte Zeitverlauf von  $u_m(t)$  ist graphisch nicht von der numerischen Lösung zu unterscheiden und wurde nicht eingezeichnet. Die rechte Abb. illustriert den Kurzzeit-Transienten bei  $t \geq 0$  (mit  $i_m(0) \varrho_{ele}^M = 1$ ).

Eine generell bessere Näherung für die Zeitabhängigkeiten der globalen Größen erhält man durch Verwendung der dynamischen Variante der globalen Näherungsglg.

$$\dot{i}_m(t) = \Leftrightarrow \dot{i}_r[u_m(t)] + \frac{E_0 \Leftrightarrow u_m(t)}{\varrho_F}, \quad \left( \varrho_F = \frac{\langle f \rangle}{\kappa} \right). \quad (4.53)$$

Für ein zeitabhängiges  $E_0(t)$  im hier untersuchten linearen Bereich folgt analog

$$u_m(t) = u_m(0) \exp[\Leftrightarrow \Lambda t] + \frac{1}{\varrho_F} \int_{t'=0}^{t'=t} \exp[\Lambda (t' \Leftrightarrow t)] E_0(t') dt' \quad (4.54)$$

$$i_m(t) = \frac{I_g(t)}{F_{AE}} = \frac{E_0(t) \Leftrightarrow u_m(t)}{\varrho_F}, \quad \Lambda = \mu + \frac{1}{\varrho_F}.$$

Wie in Abb. 4.22, li zu erkennen, beschreibt die analytische Lösung am Beispiel eines Auf- und Entladeprozesses

$$\begin{aligned}
 E_0(t) &= 0, \quad t < 0; & E_0(t) &= E_0, \quad 0 \leq t \leq t_E; & E_0(t) &= 0, \quad t > t_E \\
 \Rightarrow u_m(t) &= \frac{E_0}{\varrho_F \Lambda} \left( 1 \Leftrightarrow \exp[\Leftrightarrow \Lambda t] \right), \quad 0 \leq t \leq t_E \\
 u_m(t) &= \frac{E_0}{\varrho_F \Lambda} \left( \exp[\Lambda t_E] \Leftrightarrow 1 \right) \exp[\Leftrightarrow \Lambda t], \quad t \geq t_E
 \end{aligned}$$

die numerische Lösung recht gut. Die deutlichste Abweichung tritt bei Beginn der Aufladung auf, da  $\varrho_F$  um 8 % größer ist als der bei  $t = 0$  relevante Widerstand  $\varrho_{ele}^M$ . Da auch Glg. 4.52 nicht zu verwenden ist, kann somit die erste Zeitphase nicht analytisch genähert werden. Nach einem Zehntel der Aufladungs-Zeitkonstante

$$\tau = \frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\mu + \frac{1}{\varrho_F}} = \frac{1}{\mu + \frac{\sigma}{L \langle f \rangle}} \quad (4.55)$$

liegt die relative Abweichung zwischen globaler Fredholm-Näherung und numerischem Verlauf bereits unter 0.4 Prozent (s. Abb. 4.22, re). Analoge, aber kleinere Abweichungen treten bei Beginn des Entladeprozesses ( $t > t_E$ ) auf; die DL entlädt sich nun am Rand schneller als im Zentrum, so daß insbesondere bei großer und dementsprechend homogener DL-Verteilung bei  $t = t_E$  die Doppelschichtaufladung am Rand während der Entladung bis auf ein kleines Anfangsintervall immer geringer als die im Zentrum ist. Weiterhin kann an Glg. 4.55 abgelesen werden, daß bei kleinen Wagnerzahlen der Ladungsdurchtritt die Auf- oder Entladungsdauer ( $\tau \approx 1/\mu$ ) bestimmt, während bei großen Wagnerzahlen die Zeitkonstante von Leitfähigkeit und Geometrie ( $\tau \approx 3\pi/8 L/\sigma$ ) und somit linear vom Radius abhängt.

Bei der Modellierung und Interpretation von Impedanz-Experimenten liefert die globale Fredholm-Näherung insbesondere bei deutlicher DL-Aufladung eine durchgehend gute Beschreibung, da bei einer stetigen Parametermodulation in der Form

$$E_0(t) = E_{01} + E_{02} \cos[\omega t], \quad E_{01} \gg E_{02}$$

die Fredholm-Bedingung nicht verletzt wird. Bei allgemeinem Reaktionsstrom kann dann wegen  $E_{01} \gg E_{02}$  das Linearisierungspotential durch die stationäre Bestimmungsgleichung 4.37 mit  $E_0 = E_{01}$  bestimmt werden. Die zeitlichen Abweichungen werden dann durch Glg. 4.54 beschrieben, wobei die Zeitkonstante nun wegen  $\lambda = \lambda(\varrho_F, E_{01})$  in zweifacher Form von  $\varrho_F$  abhängt. Entsprechende Experimente sollten aber bei deutlicher DL-Aufladung durchgeführt werden, da sonst zum einen die Linearisierung ungenau wird und zum zweiten aufgrund der inhomogenen Verteilung Glg. 4.53 schlechter wird und weder  $\varrho_F$  noch  $\varrho_{ele}^M$  als wohldefinierter Elektrolyt-Widerstand zur Verfügung stehen.

## Nicht-monotoner Reaktionsstrom

Bei der Untersuchung der bistabilen Dynamik von Übergängen zwischen den stationären Lösungen tritt eine Modellierungs-Problematik auf, da die asymptotisch angenommenen Zustände zwar notwendigerweise radialer Natur sind, ein durch einen lokalisierten Defekt auf der zweidimensionalen Scheibe ausgelöster Übergang aber zumindest in der Anfangsphase naturgemäß keineswegs durch die radiale KF zu beschreiben ist. Demnach können derartige fluktuationsbedingte Übergänge *im* bistabilen Gebiet nur durch die zweidimensionale KF unter Einbeziehung der azimuthalen Koordinate behandelt werden, welches thematisch außerhalb des Rahmens dieser Abhandlung liegt. Verläßt man das bistabile Gebiet, treten allerdings bei Geometrien mit Rand im Gegensatz zu denen ohne Rand aufgrund der inhomogenen lokalen Dynamik räumlich-modifizierte Übergänge auch ohne zusätzliche Keime auf, so daß sich zumindestens dieses raumzeitliche Verhalten durch die radiale KF berechnen läßt. Somit beschreibt die radiale Evolutionsgleichung die dynamischen Prozesse bei bistabiler Dynamik nur bei perfekter Oberfläche; inwiefern bzw. unter welchen Voraussetzungen die raumzeitliche Dynamik auch bei fluktuationsbedingten Übergängen im Bistabilitätsgebiet nach einer radial-azimutalen Initialisierungsphase rotationsymmetrisch wird, kann nur durch weitere Untersuchungen mit der zweidimensionalen KF erörtert werden.

Wird bei einer langsamen Variation von  $E_0$  beispielsweise die passive Lösung verfolgt, so beobachtet man unterhalb eines kritischen Potentialwertes das Ende des bistabilen Hysterese-Gebietes und folglich den Übergang der passiven Lösung auf die nun monostabile aktive Lösung. Dieses raumzeitliche Verhalten hängt naturgemäß von der Form des Reaktionsstroms und von  $\kappa$  in ähnlicher Form ab wie die stationären Lösungen im Bistabilitätsgebiet. Nach lokaler Approximation entsteht beim Verschwinden der passiven Lösung im Zentrum ein überkritisch großer monostabil-aktiver Bereich, der die Ausbildung einer Aktivierungsfront zur Folge hat, die von dort aus die gesamte Scheibenelektrode in den aktiven Zustand überführt; entsprechend umgekehrtes Verhalten tritt an der oberen Grenze des bistabilen Gebietes auf. Eine endliche nichtlokale Kopplung modifiziert die Fronten, verändert aber nicht die generelle Tendenz; demnach tritt die *Passivierung* immer durch eine vom *Rand* kommende radiale Passiv-Front ein, und die *Aktivierung* startet vom *Zentrum* der Scheibe aus.

Die Kopplungsstärke  $\kappa$  legt neben der lokalen (gemittelten) Dynamik das Verhältnis von globalen zu lokal-inhomogenen Effekten fest; liegt die Kuppe bei kleinem  $\kappa$ , so sind nicht nur die globalen Größen aufgrund der starken Dämpfung im Kuppenbereich gut durch die globale Näherung beschrieben, sondern auch der

Übergang; d. h. die Übergänge sind quasi homogen und eine radiale Abhängigkeit nur schwach ausgeprägt (s. Abb. 4.24, a und b). In dieser Hinsicht unterscheiden sich Geometrien mit Rand nicht von denen ohne Rand, da auch bei jenen der Übergang auf den monostabilen Zustand naturgemäß ohne Fluktuation homogen erfolgt.

Bei kleinerer Leitfähigkeit oder großen Scheiben sind auch die Übergänge stärker durch lokale Effekte bestimmt. Die Form des Übergangs beim Verschwinden einer Lösung hängt von der Lage der beiden Lösungen an der betrachteten Grenze ab; liegt wie bei der Standardkinetik ein stark homogener passiver Zustand an der unteren sn-Bifurkation vor, der mit einer aktiven Lösung koexistiert, resultiert aus einer Verringerung von  $E_0$  eine Aktivierungsfront aus dem Zentrum, welche aufgrund der Parameterlage eher beschleunigtes Verhalten zeigt (s. Abb. 4.23 und Abb. 4.24, c).

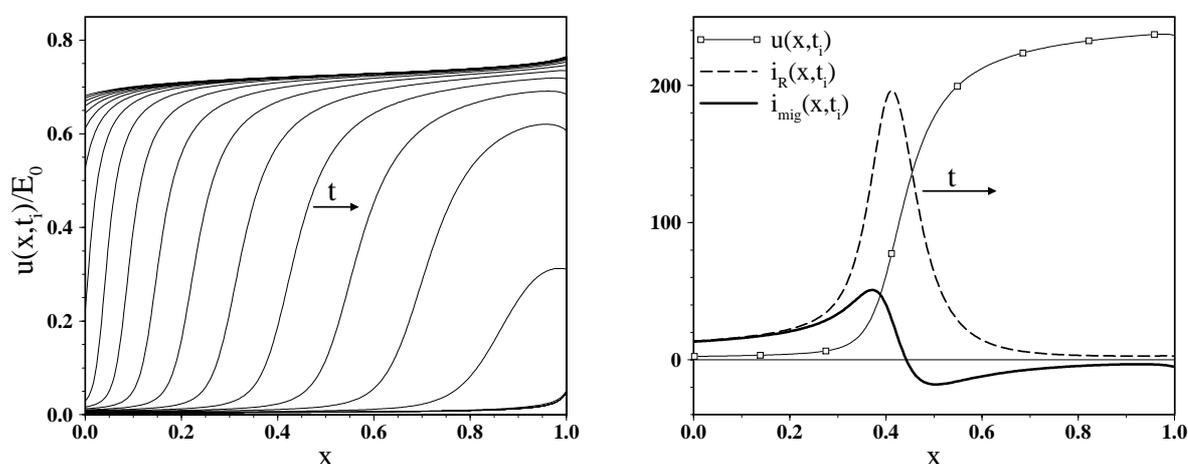


Abb. 4.23: Vom Zentrum ausgehende Aktivierungsfront bei kleinem  $\kappa$  ( $\kappa = 1/30$ ). Anfangsbedingung war die metastabil-passive stationäre Lösung am Rand aber innerhalb des Bistabilitätsgebietes (Standardkinetik,  $E_0 = 335$ , vgl. Abb. 4.17, li). Der Übergang erfolgte dann durch Reduktion von  $E_0$  auf einen Wert knapp unterhalb der unteren sn ( $E_0 = 330$ ). Dargestellt ist links die räumliche DL-Verteilung zu 20 equidistanten Zeitpunkten ( $\Delta t = 1$ ), rechts die räumliche Verteilung von Reaktions- und Migrationsstromdichte bei  $t = 13$ ; x-t-Darstellung s. Abb. 4.24, c.

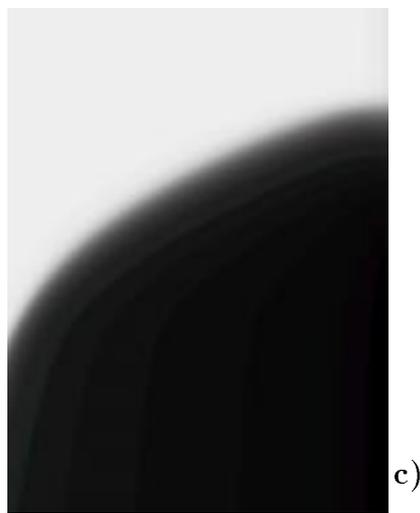
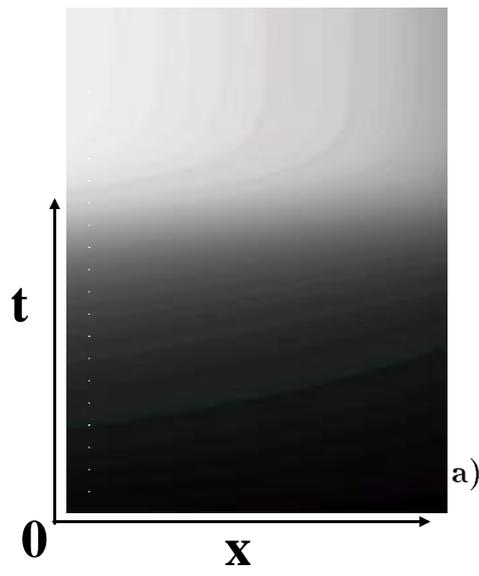
Die Abb. 4.23, li dokumentiert das raumzeitliche Verhalten bei einem derartigen Aktivierungsübergang; ausgehend vom fast homogenen passiven Zustand entsteht im Zentrum die monostabil-aktive Phase, die sich frontartig mit leichter Beschleunigung zum Rand hin ausbreitet. Dabei läßt sich ein schwacher Effekt beobachten, der durch die Nichtmonotonie der KF entsteht (s. Abb. 4.2). Liegt die Scheibe bereits zu zwei Drittel im aktiven Zustand, fällt das Potential direkt am Rand etwas schneller als bei kleinerer radialer Koordinate, während im asymptotisch-stationären Zustand wiederum eine monoton ansteigende DL-Verteilung vorliegt.

Die Abb. 4.23, re zeigt die räumliche Verteilung zu einem bestimmten Zeitpunkt des Übergangs. Die Potentialfront wird von einem Bereich erhöhter Reaktivität umgeben, da im Interface-Bereich das Maximum des Reaktionsstroms durchlaufen wird; insofern läuft während des Übergangs ein 'Puls' mit großer Reaktionsstromdichte vom Zentrum zum Rand. Die Migrationsstromdichte vor dem Interface-Bereich ist negativ, da im gesamten, noch passiven Bereich der Scheibe die aufgeladene (passive) DL entladen wird. Hinter dem Interface-Bereich liegt quasi bereits der stationäre Zustand vor, da die hier positive Migrationsstromdichte gleich der Reaktionsstromdichte ist.

Koexistiert die passive Lösung indes mit einer gemischten Lösung (wie beim 2. Reaktionsstrom), beobachtet man keine Beschleunigung, sondern eine Verminderung der Geschwindigkeit der Aktiv-Front beim Erreichen des Equistabilitätspunktes (Abb. 4.24, e). Analoges gilt für die Passivierungsfronten vom Rand; da hier bei kleinem  $\kappa$  bereits gemischte Lösungen vorliegen, bewegt sich der Interface-Bereich lediglich weiter zum Zentrum und der kleine aktive Bereich im Zentrum verschwindet. Deutlich frontartiges Verhalten kann dann nur bei Sprungexperimenten beobachtet werden, wobei als Anfangsbedingung der aktive Zustand bei kleinem  $E_0$  verwendet wird; hier beobachtet man je nach  $E_0$  entweder einen Übergang auf den gemischten Zustand (Abb. 4.24, d) oder auf die monostabil-passive Lösung mit abnehmender Geschwindigkeit (Abb. 4.24, f). Passiv-Fronten vom Rand treten erst bei größerem  $\kappa$  und somit verstärkter Kopplung auf, da hier die Ausbildung von gemischten Lösungen verhindert wird; gleichzeitig wird der Übergang aber globaler.

Abb. 4.24: x-t-Darstellung von Aktivierungs- (linke Spalte) und Passivierungs-Übergängen (rechte Spalte); zur Einordnung der Parameterlage s. Abb. 4.17, li. Das Zentrum befindet sich am linken Rand und der Rand der Scheibe am rechten Rand; die aktive Phase ist hell und die passive Phase ist dunkel dargestellt.

- a):** Aktivierungs-Front in Kuspennähe ( $\kappa^{-1} = 1$ ,  $E_0 = 220$ ,  $T_{max} = 12$ )
- c):** Aktivierungs-Front bei kleinerem  $\kappa$  ( $\kappa^{-1} = 30$ ,  $E_0 = 335$ ,  $T_{max} = 20$ )
- e):** Übergang auf die gemischte Lösung beim 2. Reaktionsstrom (vgl. Abb. 4.18, re),  
( $\kappa^{-1} = 10$ ,  $E_0 = 1700$ ,  $T_{max} = 40$ )
- b):** Passivierungs-Front in Kuspennähe ( $\kappa^{-1} = 1$ ,  $E_0 = 256$ ,  $T_{max} = 9$ )
- d):** Sprungexperiment von  $E_0 = 2000$  (aktive Lösung) nach  $E_0 = 3850$  (gemischter Zustand), ( $\kappa^{-1} = 30$ ,  $T_{max} = 280$ )
- f):** Sprungexperiment von  $E_0 = 2000$  (aktive Lösung) nach  $E_0 = 4000$  (monostabil-passiver Zustand), ( $\kappa^{-1} = 30$ ,  $T_{max} = 130$ ).



## 4.2 Die rechteckige Elektrode

Nach den recht detaillierten Ausführungen zur Scheibengeometrie wird im folgenden als zweite 3D-Geometrie eine rechteckige Elektrode erörtert. Da sich hier teilweise deutliche Ähnlichkeiten und Parallelen zu den Resultaten bei der Scheibe ergeben, wird eine kürzere Darstellung der Ergebnisse gewählt. Verwendet wird eine im Isolator eingebettete Elektrode der Länge  $L$  und Breite  $B$ , bei der die längere Achse o. B. d. A. als x-Achse gewählt wird (s. Abb. 4.25). Somit liegt die Elektrode in kartesischen Koordinaten bei  $z = 0$  und

$$\tilde{x} \in [0, L], \tilde{y} \in [-B/2, B/2] \Rightarrow x \in [0, 1], y \in [-b/2, b/2]$$

mit  $\Phi(\vec{x}) \rightarrow 0$  für  $|\vec{x}| \rightarrow \infty$ ,  $b := B/L \leq 1$ ,  $F_{AE} = LB$ .

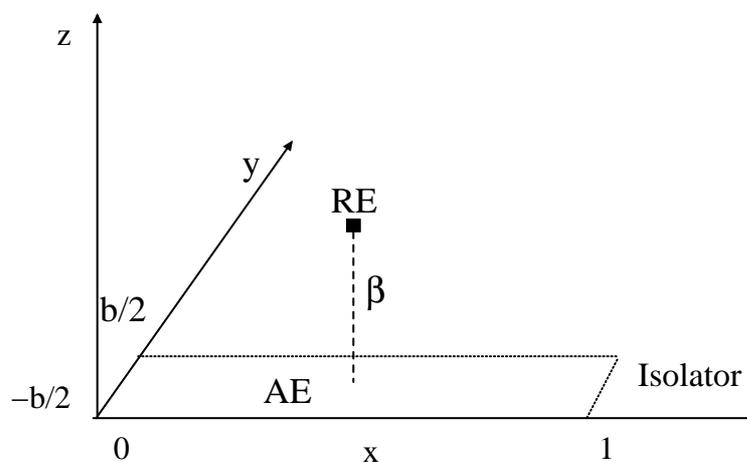


Abb. 4.25: Geometrie der rechteckigen Elektrode, bei der sich die RE zunächst in großer Entfernung befindet ( $\beta \rightarrow \infty$ ).

Durch die Ortsskalierung auf die Länge der x-Achse ( $L$ ) beziehen sich alle skalierten Geometriegrößen auf  $L$  und als Geometrie-Parameter fungiert  $b \in [0, 1]$ , wobei für  $b=1$  eine quadratische Elektrode und für  $b \rightarrow 0$  eine unendliche dünne Streifen-Elektrode in x-Richtung vorliegt. Die Gegenelektrode ist wiederum im Unendlichen plaziert, und die Rückkopplung der RE ist durch ebenfalls großen Abstand zu vernachlässigen.

### Zweidimensionale Aufladung

Bei größerem Geometrieverhältnis  $b = B/L$  kann die zweidimensionale, stationäre Doppelschichtaufladung als Lösung der Gleichung

$$i_r[u_0(x, y)] = i_{mig}(x, y) = \kappa h(x, y) (E_0 \Leftrightarrow u_0(x, y)) +$$

$$+ \kappa \int_{x'=0}^1 \int_{y'=-b/2}^{b/2} H_{2D}(x, x', y, y') (u_0(x', y') \Leftrightarrow u_0(x, y)) dx' dy'$$

mit  $\kappa := \sigma/L$  wiederum in Fredholm-Näherung

$$\begin{aligned}\Phi_0(x, y) &= \Leftrightarrow f_{2D}(x, y) \Phi_z(x, y) + \int_0^1 \int_{-b/2}^{b/2} F_{2D}(\delta x, \delta y) (\Phi_z(x', y') \Leftrightarrow \Phi_z(x, y)) dx' dy' \\ &\approx \Leftrightarrow f_{2D}(x, y) \Phi_z(x, y) \quad , \quad f_{2D}(x, y) = \Leftrightarrow \int_0^1 \int_{-b/2}^{b/2} F_{2D}(\delta x, \delta y) dx' dy'\end{aligned}$$

analytisch berechnet werden, wobei  $f_{2D}(x, y)$  aufgrund der Integralgrenzen  $\pm b/2$  von  $b = B/L$  abhängt. Im Falle des linearen Reaktionsstroms  $i_r = \mu u$  ergeben sich die Lösungen zu

$$i_{mig}(x, y) = \frac{\mu E_0}{1 + \frac{\mu}{\kappa} f_{2D}(x, y)} \quad , \quad u(x, y) = \frac{E_0}{1 + \frac{\mu}{\kappa} f_{2D}(x, y)} \quad ,$$

bei der die Wagnerzahl  $\kappa/\mu$  in gleicher Weise wie bei der Scheibe die Inhomogenität und Größe der DL-Aufladung bestimmt (mathematische Details in Kap. 6.2.5). Wie in Abb. 4.26, li im Spezialfall einer quadratischen Elektrode ( $b = 1$ ) dargestellt, nimmt die Stromdichteverteilung zu den Kanten hin monoton zu; die maximale Stromdichte wird bei den vier Eckpunkten angenommen, da diese Ecken maximal exponiert sind.

Wird die Breite der Elektrode verkleinert, nimmt die Inhomogenität primär entlang der nun kleineren y-Achse ab (s. Abb. 4.26); allerdings verschwindet im Limes  $b \rightarrow 0$  auch die Inhomogenität entlang der x-Achse. Dies ist auf das generelle Divergieren der Migrationsstromdichte in diesem Limes zurückzuführen (ähnlich wie im Limes  $A \rightarrow 1$  des dünnen Rings), da der spezifische Elektrolyt-Widerstand bei konstanter Länge der Elektrode auch bei beliebig kleiner Breite verschwindet. Dadurch ist die Doppelschicht komplett aufgeladen und dementsprechend auch in x-Richtung homogen. Für große, aber nicht vollständig aufgeladene DL-Verteilungen bietet sich die globale Fredholm-Näherung an, die mit

$$\begin{aligned}\lll \Phi_0(x, y) \ggg_{x,y} &= \Leftrightarrow \lll f_{2D}(x, y) \Phi_z(x, y) \ggg_{x,y} \\ &\approx \Leftrightarrow \lll f_{2D}(x, y) \ggg_{x,y} \lll \Phi_z(x, y) \ggg_{x,y} \\ \Rightarrow \lll i_{mig}(x, y) \ggg_{x,y} &= \Leftrightarrow \kappa \lll \Phi_z(x, y) \ggg_{x,y} \approx \frac{\kappa}{f_b} (E_0 \Leftrightarrow u_m) \\ \text{auf } 0 &= \Leftrightarrow i_r[u_m] + \frac{E_0 \Leftrightarrow u_m}{\varrho_F} \quad , \quad \varrho_F = \frac{f_b}{\kappa} \\ f_b := \lll f_{2D}(x, y) \ggg_{x,y} &= \frac{1}{b} \int_{-b/2}^{b/2} \left( \int_0^1 f_{2D}(x, y) dx \right) dy\end{aligned}$$

führt. Der Elektrolyt-Widerstand der rechteckigen Elektrode läßt sich in globaler Fredholmscher Version nach längerer Rechnung analytisch angeben (s. Glg. 6.40)

$$2\pi f_b = \frac{2}{3b} \left( 1 \Leftrightarrow \sqrt{1+b^2} + b^3 \Leftrightarrow b^2 \sqrt{1+b^2} \right) + \Leftrightarrow 2b \ln \left[ \frac{b}{1 + \sqrt{1+b^2}} \right] \Leftrightarrow \ln \left[ \frac{\Leftrightarrow b + \sqrt{1+b^2}}{b + \sqrt{1+b^2}} \right],$$

der bei kleinen Breiten durch

$$b \ll 1 : f_b \approx \frac{b}{2\pi} \left( 1 + 2 \ln[2] \Leftrightarrow 2 \ln[b] \right), \quad \lim_{b \rightarrow 0} f_b = \Leftrightarrow \frac{b \ln[b]}{\pi} \rightarrow +0$$

ersetzt werden kann und im Limes  $b \rightarrow 0$  verschwindet, wie in Abb. 4.26, re und in Kap. 6.2.5 (Abb. 6.3, re) näher dokumentiert ist.

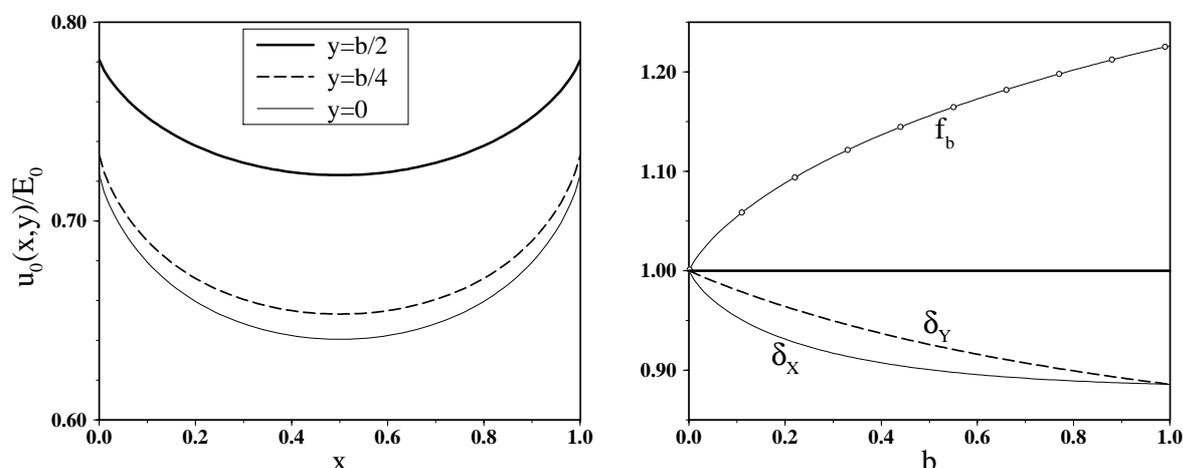


Abb. 4.26: DL-Aufladung einer quadratischen Elektrode ( $b = 1$ ) bei linearem Reaktionsstrom ( $\kappa/\mu = 1$ , links). Dargestellt ist die  $x$ -Abhängigkeit bei zentraler  $y$ -Position ( $y = 0$ ), direkt auf der Kante ( $y = b/2$ ) und bei intermediärer  $y$ -Position ( $y = b/4$ );  $u_0(x, y)$  bzw.  $i_{mig}(x, y)$  steigt sowohl bei Annäherung an die  $x$ -Kante ( $x \rightarrow 0, 1$ ) wie auch bei Annäherung an die  $y$ -Kante ( $y \rightarrow \pm b/2$ ), maximale Stromdichten werden bei beiden Eckpunkten ( $x = 0, 1$  und  $y = b/2$ ) erreicht. Die rechte Abb. zeigt die Abnahme der  $x$ -Variation  $\delta_x := u_0(1/2, 0)/u_0(1, 0)$  und  $y$ -Variation  $\delta_y := u_0(1/2, 0)/u_0(1/2, b/2)$  bei Verringerung der Streifenbreite  $b$ . Ebenfalls eingezeichnet ist der aus graphischen Gründen leicht verzerrte Geometriebeitrag zum spezifischen Widerstand ( $f_b/2 + 1$ ), der im Limes  $b \rightarrow 0$  verschwindet (s. auch Abb. 6.3, re)

### 4.2.1 Der dünne Streifen

Wird die Breite des Rechtecks deutlich verkleinert ( $b \ll 1$ ), so liegt als AE ein dünner Streifen vor. Gedanklich ähnlich wie beim dünnen Ring kann unter dieser Voraussetzung in Näherung die Musterbildung bzw. Variation von  $u(x, y, t)$  in  $y$ -Richtung vernachlässigt werden, welches sich in der Näherungsannahme

$$\Phi_z(x, y, t) = \Phi_z(x, t), \quad u(x, t) := \langle u(x, y, t) \rangle_y, \quad \Phi_0(x, t) := \langle \Phi_0(x, y, t) \rangle_y$$

widerspiegelt und auf eine eindimensionale Beschreibung der DL-Dynamik führt

$$\partial_t u(x, t) = \kappa_r [u] + \kappa h(x) (E_0 \Leftrightarrow u) + \kappa \int_0^1 H_0(x, x') (u(x') \Leftrightarrow u(x)) dx', \quad (4.56)$$

bei der sowohl die KF wie auch die lokale Funktion  $h(x)$  von dem kleinen, aber endlichen Geometrieverhältnis  $b$  abhängen. Die mathematischen Details zur Berechnung der Streifen-KF sind im mathematischen Anhang (Kap. 6.2.4) skizziert; wie in Abb. 4.27, li zu erkennen, ist die Potentialkopplung auch bei dieser Geometrie nichtlokal und fällt mit dem Abstand der koppelnden Elektrodenpunkte ab. Durch die Existenz zweier Ränder zeigt die KF nun sowohl bei  $x = 0$  wie auch bei  $x = 1$  den singulär-integrablen Anstieg, welches zu einer leichten Nichtmonotonie in der KF führt. Wiederum vergleichbar mit der Rolle der Breite ( $1 \Leftrightarrow A$ ) beim dünnen Ring manifestiert sich das Verschwinden des Elektrolyt-Widerstandes im Limes  $b \rightarrow 0$  (s. Abb. 4.26, re) in der generellen Höhe der KF und der lokalen Funktion; wie Abb. 4.27, re illustriert, nimmt die Höhe der KF bei kleineren Werten von  $b$  aufgrund der im Limes  $b \rightarrow 0$  divergierenden Migrationsstromdichte zu.

Diese (numerisch bestimmten) Resultate lassen sich mit Betrachtungen zu einer grob vergleichbaren Geometrie mit einem zweidimensionalen Elektrolyten gegenüberstellen, die analytisch zu berechnen sind. Geht man von obiger 3D-Geometrie aus und plaziert bei  $y = \pm b/2$  unendlich große Isolatorflächen senkrecht zur Elektroden-Ebene, so verschwinden die Randeffekte in  $y$ -Richtung, und im Elektrolyten gilt die zweidimensionale Laplace-Gleichung

$$\begin{aligned} \Phi(x, y, z, t) = \Phi(x, z, t) &\Rightarrow 0 = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \\ (x, y, z) &\in ([-\infty, \infty], [b/2, b/2], [0, \infty]), \end{aligned}$$

falls  $b$  hinreichend klein ist, um transient mögliche Dynamik in  $y$ -Richtung auszuschließen. Eine zweite und mathematisch äquivalente Geometrie-Realisierung ergibt sich ohne senkrechte Isolatorflächen im direkten, leicht pathologischen Grenzfall  $b = \infty$ , da hier die  $y$ -Ränder im Unendlichen verschwinden und somit eine  $y$ -Variation nicht zwingendermaßen auftritt.

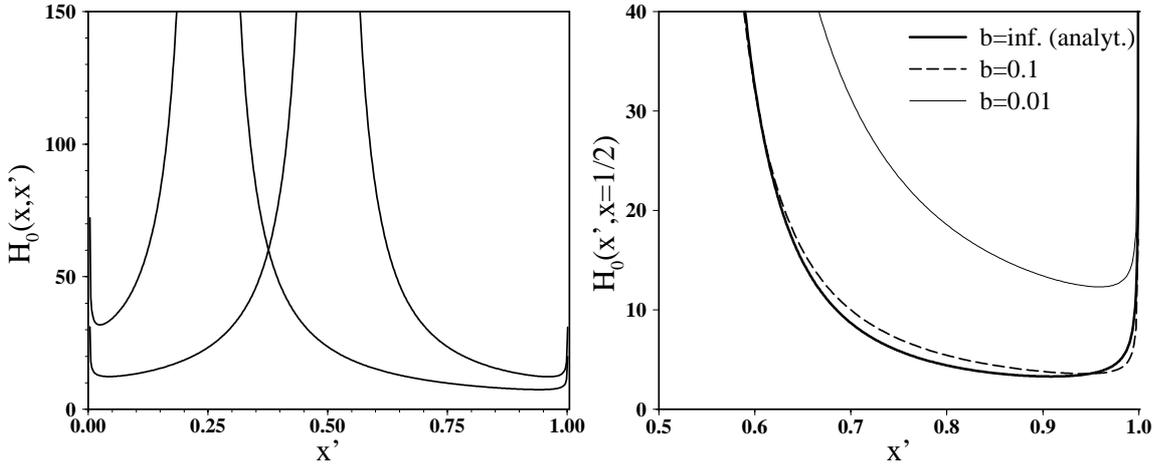


Abb. 4.27: Eindimensionale KF des Streifens  $H_0(x, x')$  für zwei Punkte  $x = 0.25/0.5$  bei einer skalierten Streifenbreite von  $b = B/L = 0.01$  (links). Die rechte Abb. vergleicht zwei Kopplungsfunktionen bei kleiner Breite ( $b = 0.1$  und  $b = 0.01$ ) mit der analytischen KF (Glg. 4.57,  $b = \infty$ ,  $\beta = \infty$ ) am Punkt  $x = 0.5$ .

Wie bei allen 2D-Modellen verschwindet die Migrationsstromdichte bei unendlich großem Abstand von GE oder RE, so daß bei dieser Betrachtung im Gegensatz zum 3D-Streifen die explizite Berücksichtigung einer zweiten Elektrode erforderlich wird. Wird eine halbkreisförmige Gegenelektrode im großen Abstand  $\beta$  von der AE verwendet, so erhält man mit  $\beta \gg 1$  (s. Glg. 6.9)

$$H_0(x, x') = \frac{1}{\pi^2 \sqrt{x \leftrightarrow x^2} \sqrt{x' \leftrightarrow x'^2}} \left( \frac{1}{\beta} + \frac{\pi}{2} \frac{x + x' \leftrightarrow 2 x x'}{(x \leftrightarrow x')^2} \right) \quad (4.57)$$

$$h(x) = \frac{1}{\beta \pi \sqrt{x \leftrightarrow x^2}},$$

an dem sich der singular-integrable Charakter der lokalen Funktion  $h(x)$  ablesen läßt

$$\lim_{x \rightarrow 0,1} h(x) = \left( \frac{1}{\beta \pi} \right) \lim_{x \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{x}} = \infty \quad \text{aber} \quad \langle h(x) \rangle = \frac{1}{\beta} \neq \infty,$$

der wie im Scheibenfall auch hier als inverse Wurzelsingularität auftritt. Diese ebenfalls für den nichtmonotonen Verlauf der KF verantwortlichen Singularitäten erkennt man im Vorfaktor der KF, die im Limes  $x \rightarrow x'$  von der (wesentlichen) invers-quadratischen Singularität  $1/(\delta x)^2$  dominiert wird. Beim Vergleich zur KF des 3D-Streifens (mit  $\beta = \infty$ ) zeigen sich deutliche qualitative Ähnlichkeiten; ein quantitativer Höhen-Vergleich ist indes wenig sinnvoll, da die 2D-KF nicht vom höhenbestimmenden Parameter der Breite  $b$  abhängt (s. Abb. 4.27, re).

Generell zeigt die in Abb. 4.28, li dargestellte lokale Funktion des 3D-Streifens ein ähnliches Verhalten wie im analytischen Fall und divergiert am Rand, allerdings ist die Variation des räumlichen Widerstandes

$$\varrho_{ele}(x) := \frac{1}{\kappa h(x)}, \quad \varrho_{ele}^M = \frac{1}{\kappa \langle h(x) \rangle}$$

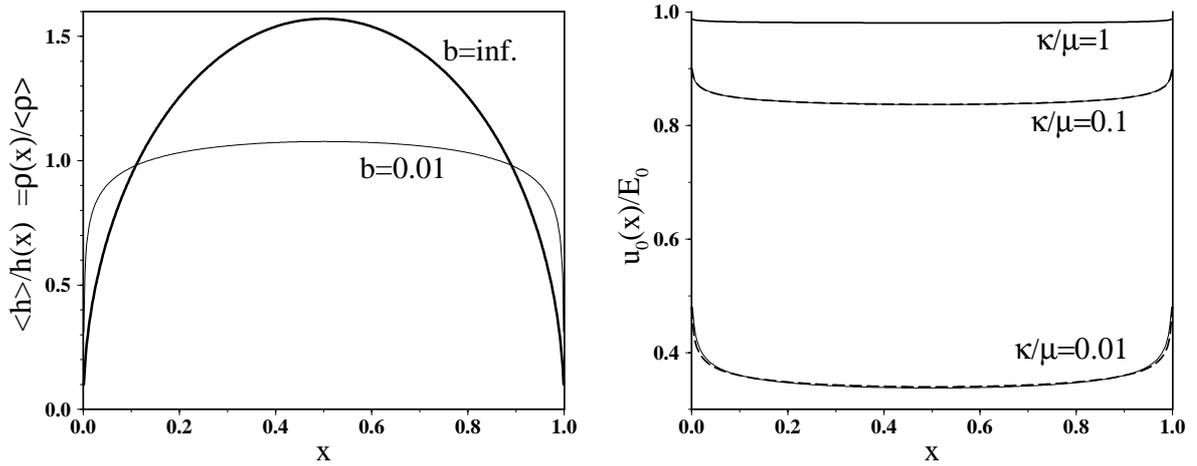


Abb. 4.28: Inverses der lokalen Funktion  $\langle h \rangle / h(x)$  der 3D-KF ( $b = 0.01$ ) und der analytischen 2D-KF (links). Die stationären DL-Aufladungen bei linearem Reaktionsstrom sind rechts zusammen mit der Fredholm-Näherung (gestrichelt) bei  $\kappa/\mu = 1, 0.1, 0.01$  dargestellt.

in lokaler Approximation schwächer als im 2D-Fall und tritt nur in Randnähe deutlich auf. Ähnliches gilt ebenfalls für die Variation der lokalen Dynamik in räumlich aufgelöster Fredholm-Näherung

$$i_{mig}(x) \approx \frac{\kappa}{f_X(x)} \Phi_0(x) = \frac{\kappa}{f_X(x)} (E_0 \Leftrightarrow u(x)), \quad \langle f_X(x) \rangle = f_b,$$

wobei  $f_X(x)$  im Gegensatz zu  $h(x)$  analytisch berechnet werden kann. Hier zeigt sich eine schwache Abnahme der Inhomogenität bei Verringerung der Streifenbreite (s. Abb. 6.3, li), welches durch den geringeren Einfluß der Kanten bei  $x = 0, 1$  bei kleinerer Kantenlänge motiviert werden kann. Somit liegen bei kleinerer Breite homogenere Verteilungen aus zwei Gründen vor; zum einen ist die DL wegen des verschwindenden Elektrolyt-Widerstandes ( $f_b \rightarrow 0$ ) stark aufgeladen und deshalb aufgrund der potentiostatischen Verknüpfung homogen (gleichbedeutend mit einem Divergieren der Höhe der KF). Zum zweiten nimmt gleichzeitig auch die Inhomogenität der Migrationskopplung ab; dadurch liegen beim dünnen Streifen homogenere und stärker aufgeladene DL-Verteilungen im Vergleich zur Scheibe bei gleicher Wagnerzahl vor, wie in Abb. 4.28, re im Falle des linearen Reaktionsstroms dokumentiert wird. Auch hier liefert die Fredholmsche Näherung

$$i_r = \mu u \quad \Rightarrow \quad u_0(x) = \frac{E_0}{1 + \frac{\mu}{\kappa} f_X(x)} = \frac{E_0}{1 + \mu \varrho_F \frac{f_X(x)}{f_b}}$$

insbesondere bei größerer Wagnerzahl eine gute Übereinstimmung mit den numerischen Resultaten, wobei im Vergleich zur Scheibe wegen  $f_b \ll \langle f \rangle$  inhomogenere und schwach aufgeladene DL-Verteilungen erst bei deutlich kleinerer Wagnerzahl vorliegen.

Bei der Untersuchung von nichtmonotonen Reaktionsströmen zeigen sich ebenfalls deutliche Ähnlichkeiten zu den Ergebnissen bei der Scheibe. Ein grober Vergleich mit den Parameterabhängigkeiten der homogenen Bifurkationen  $(E_0, \varrho_{ele})$  wird durch die Verwendung der globalen Näherungen

$$\varrho_{ele} \approx \varrho_F = \frac{f_b}{\kappa} \quad \text{oder} \quad \varrho_{ele} \approx \varrho_{ele}^M = \frac{1}{\kappa \langle h \rangle}$$

ermöglicht, die sich beispielsweise bei

$$b = 0.01 \quad \Rightarrow \quad f_b \approx 0.01846 \quad , \quad \frac{1}{\langle h \rangle} \approx 0.01834$$

um knapp 1 Prozent unterscheiden und dementsprechend fast austauschbar sind. Abb. 4.29 zeigt das Existenzgebiet von bistabilen Lösungen bei der Standardkinetik, welches wiederum im Kuspenerbereich (großes  $\kappa$ ) mit den homogenen Ergebnissen unter Verwendung der Vorschrift  $(\kappa^{-1} = \varrho_{ele}^M \langle h \rangle)$  übereinstimmt. Auch das Ende des passiv-metastabilen Zustandes liegt in der Nähe der homogenen sn-Bifurkation, während bei kleinem  $\kappa$  am oberen Ende des Bistabilitätsgebietes die gemischten Zustände vorliegen (Abb. 4.29, re). Diese bestehen naturgemäß beim Streifen aus zwei Passiv-Bereichen an den Rändern und einer aktiven Phase im Zentrum der Elektrode und koexistieren mit der deutlich homogeneren und durchgehend passiven Lösung; aufgrund der schwächeren räumlichen Inhomogenität ist das Existenzgebiet der gemischten Zustände im Vergleich zur Scheibe schmaler.

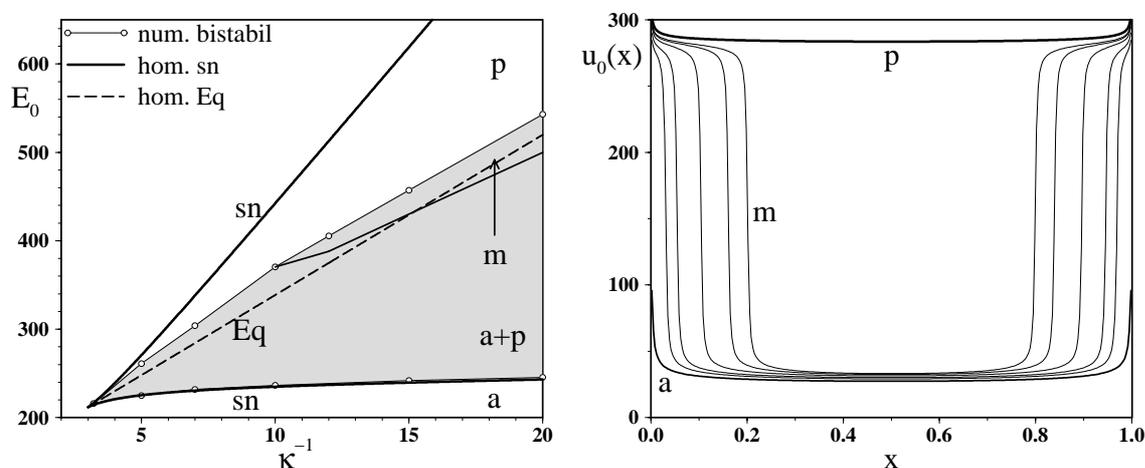


Abb. 4.29: Bistabilitätsgebiet (grau) zusammen mit den dick eingezeichneten homogenen sn-Bifurkationen ( $b = 0.01$ , links). Der Übergang der aktiven Lösungen auf die gemischten Zustände ist ebenfalls eingezeichnet, die graphisch nicht auflösbare Hysterese im Übergangsbereich nicht. Die rechte Abb. dokumentiert bei  $\kappa^{-1} = 20$  eine Folge von stationären Lösungen ausgehend vom aktiven Zustand (a) bei  $E_0 = 500$ , die gemischten Lösungen (m) bei  $E_0 = 520, 530, 540, 545, 546$  und der monostabil-passive Zustand (p) bei  $E_0 = 546$ .

Die Existenz zweier Ränder und somit auch zweier Interface-Bereiche führt zu einer Erhöhung der Multiplizität der Lösungen im kleinen Hysterese-Bereich zwischen gemischter und aktiver Lösung, da bei sehr kleiner Kopplungsstärke beide Ränder quasi entkoppelt sind und demnach unabhängig voneinander sich im aktiven oder im gemischten Zustand befinden können. Eine Erhöhung von  $\kappa$  führt durch die Verstärkung der nichtlokalen Kopplung zur gegenseitigen Beeinflussung beider Ränder, so daß eine symmetrisch-gemischte Lösung, bei der beide Ränder im passiven liegen und sich gegenseitig stabilisieren, erst bei kleinerem  $E_0$  auf die aktive Lösung springt, während die asymmetrisch-gemischte Lösung mit nur einem passiven Bereich bereits bei größerem  $E_0$  verschwindet. Da diese asymmetrische Lösung bei Erhöhung des externen Potentials bereits bei kleinerem  $E_0$  im Vergleich zur aktiven Lösung auf die symmetrisch-gemischte Lösung springt, liegt das Existenzgebiet der asymmetrischen Zustände innerhalb des Hysterese-Gebietes von aktiver und (symmetrisch)-gemischter Lösung und kann in diesem Parametergebiet nur nach einer asymmetrisch-externen Störung beobachtet werden.

### 4.2.2 Frontübergänge beim dünnen Streifen

Auch die dynamischen Prozesse ähneln denen bei der Scheibengeometrie. Im Gegensatz zur radialen Beschreibung der Scheibe kann aber beim Streifen aufgrund der quasi eindimensionalen Geometrie nun auch die durch lokalisierte Störungen entstehende raumzeitliche Dynamik *im* Bistabilitätsgebiet betrachtet werden, wobei sich die prinzipiellen Effekte durch Überlagerung von inhomogen-lokaler Dynamik und nichtlokaler KF ergeben. Während bei großen  $\kappa$ -Werten die Fronten stark gedämpft bzw. durchgehend beschleunigt sind, treten die lokal-inhomogenen Effekte wiederum erst bei deutlich größeren Elektroden bzw. kleiner Leitfähigkeit auf.

Wird bei großem Abstand zur Kuspel der passiv-metastabile Zustand bei einer langsamen Verringerung des externen Potentials verfolgt, so liegt der aktiv-monostabile Zustand (in lokaler Approximation) zuerst in der Mitte der AE vor, der folglich zur Entstehung zweier Aktivierungsfronten führt, die die AE von der Mitte her aktivieren (s. Abb. 4.30, a). Die Geschwindigkeit des Übergangs ist leicht nichtmonoton, da nach der Initialisierungsphase zunächst eine Beschleunigung zu beobachten ist; erreichen die Aktivierungsfronten den Randbereich, so wird die Frontgeschwindigkeit leicht reduziert.

Eine deutliche Überlagerung beider Mechanismen wird sichtbar, wenn in Nähe der Grenze, aber noch innerhalb des Bistabilitätsgebietes der metastabil-passive Zustand an einem Rand aktiv gestört wird (s. Abb. 4.30, b). Die Geschwindigkeit der Aktivierungsfront nimmt während der ersten Hälfte des Übergangs drastisch zu, da die Frontbeschleunigung hier in positiver Weise den lokal-inhomogenen Effekt

verstärkt, bei dem eine Aktivierungsfront in der Mitte die höchste Geschwindigkeit annimmt. Hat die Front die Mitte überschritten, so sollte die Geschwindigkeit aufgrund der lokalen Inhomogenität abnehmen. Gleichzeitig fällt der die Frontbeschleunigung bestimmende Mittelwert  $\langle u \rangle$  (s. Kap. 2) monoton ab, was indes zu einer Erhöhung der Frontgeschwindigkeit führen sollte. Durch die gegenseitige Kompensation beider Effekte ergibt sich somit eine fast konstante Frontgeschwindigkeit; ähnliches wurde bereits bei der Kobaltauflösung im bistabilen Bereich beobachtet [173].

Stört man den passiven Zustand bei Parametern im Gebiet der gemischten Lösungen (bei noch höherem  $E_0$ ), so bildet sich hinter der Aktivierungsfront sofort eine Repassivierungsfront, die der Aktivierungsfront folgt. Über das asymptotische Schicksal entscheidet die Breite der Aktiv-Störung; ist diese zu klein, so führt die nichtlokale Kopplung zu einem Abbremsen der Aktivierungsfront, die schließlich von der beschleunigten Repassivierungsfront eingeholt wird. Verwendet man eine hinreichend große Störbreite (s. Abb. 4.30, c), kann die Aktivierungsfront den mittleren Elektrodenbereich erreichen und durch die hier vorliegende maximale Geschwindigkeit der Repassivierungsfront entkommen, die wiederum durch den dann kleinen Mittelwert  $u_m$  abbremst und auf die gemischte Lösung zurückrelaxiert. Die Geschwindigkeit der Aktivierungsfront nimmt bei Annäherung an den zweiten Rand merklich ab, und asymptotisch liegt der gemischt-symmetrische Zustand vor.

Die Passivierungsfronten am oberen Ende des Bistabilitätsgebietes lassen sich ebenfalls mit den Übergängen an der Scheibe vergleichen. In der Nähe der Kuppe sind die Übergänge stark gedämpft. Stört man den metastabil-aktiven Zustand, werden unabhängig vom Ort der Störung zwei fast symmetrische Passivierungsfronten an den Rändern erzeugt, da sich die Passiv-Störung aufgrund der hohen Kopplungsstärke sofort auf die gesamte Elektrode verteilt (s. Abb. 4.30, d).

Liegt bei kleinerem  $\kappa$  eine Koexistenz von gemischter und passiver Lösung vor, tritt die Passivierung oberhalb eines kritischen Potentialwertes durch die beiden bereits existierenden Passiv-Fronten auf, die nun aufeinander zulaufen. Bei größerem  $\kappa$  entstehen erst an der Grenze des Bistabilitätsgebietes in autonomer Weise an beiden Rändern Passiv-Fronten, welche die AE passivieren (s. Abb. 4.30, e).

Wird bei größerem  $\kappa$  in Nähe der oberen Grenze der metastabil-aktive (nicht gemischte) Zustand am einem Rand leicht passiviert, beobachtet man eine interessante Überlagerung der nichtlokalen Kopplung und der lokal-inhomogenen Dynamik. Da der nichtpassivierte Bereich im aktiven Zustand liegt, relaxiert die durch die Passivierung entstandene Passiv-Front zunächst aufgrund der nichtlokal-globalen Kopplung wieder zurück (s. Abb. 4.30, f). Gleichzeitig entsteht am gegenüberliegenden Rand eine passive Phase, da sich hier durch die Verminderung des gesamten aktiven Bereiches nun die inhomogen-lokale Dynamik gegenüber

der Kopplung durchsetzen kann. Durch die hier entstehende Passivierungsfront steigt der Mittelwert  $\langle u \rangle$  wiederum an, was zu einer Richtungsumkehr der ersten zurückrelaxierenden Passiv-Front führt, die dann zusammen mit der zweiten Passivierungsfront erst langsam, dann deutlich beschleunigt in fast symmetrischer Weise die gesamte AE passiviert.

Diese Rand-Rand-Wechselwirkung kann auch als *positive Fernzündung* bezeichnet werden (im Vergleich zur *negativen Fernzündung* bei naher RE) und ist durch die verstärkende Wirkung von nichtlokaler Kopplung und inhomogen-lokaler Dynamik zu verstehen. Der Effekt wird durch die Randsingularitäten der KF unterstützt, tritt aber auch bei einer global/lokalen Kopplung zusammen mit der lokal-inhomogenen Dynamik auf, wobei ferngezündete Aktiv-Fronten durch die gegensätzliche Wirkung der lokalen Inhomogenität verhindert werden. Aus Sichtweise der in Kap. 2 dargestellten Gedanken zur Kombination von Defekten und nichtlokaler Kopplung entstehen durch die inhomogen-lokale Dynamik entsprechende latente 'Defekte' auf der Elektrode, die aufgrund der nichtlokalen Kopplung gezündet werden können; dies betrifft insbesondere die leicht zu passivierenden Randbereiche. Ähnliches beobachtet man ebenfalls bei Simulationen mit der deutlich inhomogeneren 2D-Kopplungsfunktion (Glg. 4.57); hier können auch Aktivierungsfronten in der Mitte der Elektrode durch eine aktive Störung an einem Rand ausgelöst werden.

Während diese Betrachtungen von einer perfekten Oberfläche ausgehen, verkompliziert sich die Problematik bei realen Experimenten in unterschiedlicher Hinsicht. So folgt aus der fehlenden Translations-Invarianz eine ebenfalls ortsabhängige Auftrittswahrscheinlichkeit von strukturellen Defekten, die beispielsweise durch den Herstellungsprozeß häufiger am Rand zu finden sein könnten. Des weiteren entstehen aufgrund der höheren Stromdichte am Rand der Scheibe oder des Streifens z. B. bei Metallaufösungen morphologische Veränderungen der Elektrodenoberfläche, die zusammen mit einer ebenfalls ortsabhängigen Oxid-Bedeckung und Protonen-Verteilung oben diskutiertes raumzeitliches Verhalten stark modifizieren könnten.

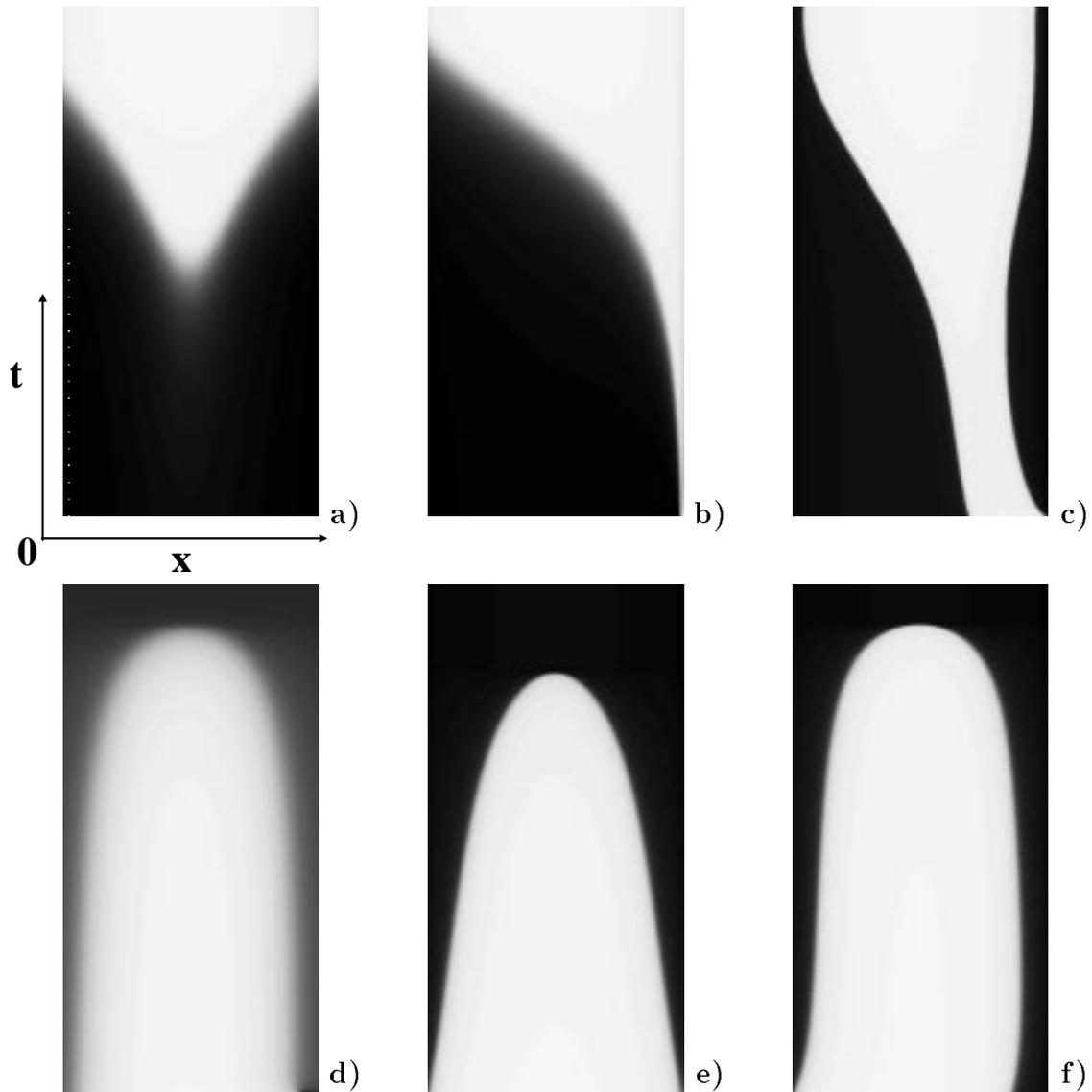


Abb. 4.30: Aktivierungs- (A) und Passivierungs-Übergänge (P) beim dünnen Streifen ( $b = 0.01$ ); zur Parameterlage s. Abb. 4.29, li:

- a):** Autonomer A-Übergang aus dem Zentrum ( $\kappa^{-1} = 20$ ,  $E_0 = 243.5$ ,  $T_{max} = 1.5$ ),  
Anfangsbedingung war die passiv-metastabile Lösung bei  $E_0 = 244$ ;
- b):** Am rechten Rand induzierte A-Front in sn-Nähe ( $\kappa^{-1} = 20$ ,  $E_0 = 244$ ,  $T_{max} = 1.8$ );
- c):** Am rechten Rand induzierte A-Front in Eq-Nähe ( $\kappa^{-1} = 20$ ,  $E_0 = 520$ ,  $T_{max} = 234$ );
- d):** P-Übergang in Kuspens-Nähe durch Passiv-Störung am rechten Rand  
( $\kappa^{-1} = 5$ ,  $E_0 = 262$ ,  $T_{max} = 8$ );
- e):** Autonomer P-Übergang bei ( $\kappa^{-1} = 10$ ,  $E_0 = 360$ ,  $T_{max} = 60$ ),  
Anfangsbedingung war die aktive Lösung bei  $E_0 = 357$ ;
- f):** Am rechten Rand induzierte P-Front ('positives Fernzünden'),  
( $\kappa^{-1} = 10$ ,  $E_0 = 357$ ,  $T_{max} = 153$ ).