

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Abhandlung wurde die Musterbildung bei elektrochemischen Reaktionen diskutiert, die durch eine raumzeitliche Variation des Potentialabfalls über der Doppelschicht $u(x, t)$ an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt entsteht. Die räumliche Kopplung zwischen verschiedenen Raumbereichen der Doppelschicht erfolgt durch Migrationsströme im Elektrolyten; da eine Potentialinhomogenität an der Phasengrenze sowohl die Potentialverteilung wie auch die elektrischen Felder im Elektrolyten verändert, verändern sich ebenfalls die Migrationsströme an der Phasengrenze, was wiederum zu einer Modifizierung des Potentialabfalls führt.

Die zentrale methodische Idee bestand in der Verwendung und Berechnung dieser rein geometrie-abhängigen, fixierten Beziehung zwischen Potentialverlauf und elektrischem Feld bzw. Potential-Normalableitung $\partial\Phi/\partial z$ an der Phasengrenze der Arbeits-Elektrode (AE). Liegt zwischen dieser und der Gegen-Elektrode die externe Spannung E_0 an, so läßt sich dieser Zusammenhang unter Annahme der Laplace-Gleichung im Elektrolyten in integraler Weise beschreiben

$$\left. \frac{\partial\Phi}{\partial z} \right|_{x, AE} = -h(x) (E_0 - u(x)) - \int_{AE} H_0(x, x') (u(x') - u(x)) dx', \quad (5.1)$$

welches zusammen mit der bekannten Stromdichte-Bilanz an der Phasengrenze

$$i_{cap} = c_{DL} \frac{\partial u}{\partial t} = -i_{reak}(u) + i_{mig}(x, t), \quad i_{mig}(x, t) = -\kappa \left. \frac{\partial\Phi}{\partial z} \right|_{x, z=0}$$

und κ als skaliertes Leitfähigkeit auf die zentrale Dynamik-Gleichung führt

$$\begin{aligned} c_{DL} \frac{\partial u}{\partial t} &= -i_{reak}(u) + \kappa h(x) (E_0 - u) + \kappa \int_{AE} H_0(x, x') (u(x') - u(x)) dx' \\ &= f(u, x) + \kappa \int_{AE} H_0(x, x') (u(x', t) - u(x, t)) dx', \end{aligned} \quad (5.2)$$

die als *Reaktions-Migrations-Gleichung* ('RM-Glg.')

die raumzeitliche Evolution der Doppelschichtaufladung bestimmt. Die Kopplungsfunktion $H_0(x, x')$ beschreibt mathematisch die *nichtlokale* räumliche Kopplung, deren Nichtlokalität physikalisch durch die Fernwirkung von Potentialinhomogenitäten an der Phasengrenze entsteht; diesen elektrostatischen Ursprung der Kopplung erkennt man im Limes beliebig kleiner Abstände, bei denen die Kopplungsfunktion wie im Coulombschen Gesetz eine invers-quadratische Singularität $H_0 \sim 1/|x - x'|^2$ besitzt.

Die auch anschauliche Beschreibung durch die Kopplungsfunktion ermöglicht insbesondere in drei Raumdimensionen eine numerisch einfache und schnelle Berechnung der Musterbildung, da durch Verwendung des fixierten Zusammenhanges Glg. 5.1 eine aufwendige Berechnung der Potentialverteilung im Elektrolyten entfällt. Auch läßt sich die Reaktions-Migrations-Gleichung somit in die generelle Klasse von Integro-Differentialgleichungen einordnen, die von J. D. Murray [47] als 'verallgemeinerte' Reaktions-Diffusions-Gleichungen zur Beschreibung von raumzeitlicher Musterbildung aufgestellt wurden; angesichts der eher phänomenologischen Natur anderer Modelle (Kap. 2.5) können die elektrochemischen RM-Systeme als erste auch quantitativ exakte Beispiele dieser Klasse angesehen werden.

Die RM-Glgn. 5.2 unterscheiden sich neben der Nichtlokalität der Kopplung auch in anderer Hinsicht von RD-Modellen, die beispielsweise zur Beschreibung der Musterbildung bei Oberflächenreaktionen im UHV verwendet werden [63].

Zum einen hängt die zugrundeliegende Integralbeziehung 5.1 von der Geometrie der Elektrodenanordnung ab; damit verändert sich bei Variation der Geometrie auch die räumliche Kopplung auf der Elektrode. So führt z. B. eine sehr nahe und ausgedehnte Gegen-Elektrode zu einer Lokalisierung der Kopplungsfunktion (Kap. 1.4, Kap. 3.2); ein ähnlicher Sachverhalt konnte auch bei einer nahen Isolator-Ebene festgestellt werden (Kap. 6.1). Zum zweiten bestimmt die Migrationsstromdichte $i_{mig}(x, t)$ durch den lokalen Term $\kappa h(x)$ in Glg. 5.2 zusammen mit der Reaktionsstromdichte i_{reak} auch die lokale Dynamik $f(u, x)$; d. h. räumliche Kopplung und lokale Dynamik sind über den Elektrolyt-Widerstand $1/(\kappa h)$ miteinander verknüpft und jede Veränderung der Geometrie wie auch der Leitfähigkeit und Elektrodengröße modifiziert beide Terme.

Im Gegensatz dazu entsteht bei der Musterbildung auf katalytischen Oberflächen die räumliche Kopplung im UHV durch die lokale Diffusion der Adsorbate, bei denen die Diffusionskonstante als Materialkonstante fixiert ist und im allgemeinen nicht von der durch Adsorption, Desorption und Reaktion bestimmten lokalen Dynamik abhängt. Auch bestimmen die Ausdehnung des Kristalls und die Geometrie der Gaskammer bei hinreichender Größe und konstanten Partialdrücken (d. h. hohen Pumpraten) weder die räumliche Kopplung noch die lokale Dynamik.

Als allgemeine (Vor-)Untersuchung wurde in Kap. 2.1 die Auswirkung eines zusätzlichen *globalen* Kopplungsterms auf die Frontausbreitung der stabileren Phase in einem bistabilen RD-System studiert. Bei dieser einfachsten nichtlokalen Kopplungsfunktion ('global-lokale' Kopplung, s. Abb. 5.1) äußert sich der positiv-globale Kopplungsanteil in einer effektiven Parameterverschiebung im gesamten Medium, die von der relativen Größe der stabilen, sich ausbreitenden Phase abhängt.

Bei kleiner Breite bewirkt die entsprechend größere, metastabile Phase eine Reduktion der Frontgeschwindigkeit, während bei großer Ausdehnung eine erhöhte Geschwindigkeit im Vergleich zur rein diffusions-bedingten Ausbreitungsgeschwindigkeit auftritt; da sich im Verlauf des Frontübergangs die stabile Phase verbreitert, 'beschleunigen' die Fronten. Überraschende und neuartige Effekte ergeben sich zum einen in Nähe der Equistabilität, bei der die Ausbreitung von kleinen Keimen der stabilen Phase verhindert wird, da aufgrund der Parameterverschiebung eine nun negative Ausbreitungsgeschwindigkeit vorliegt. Zum anderen wird in Nähe der Bistabilitäts-Grenze (der sn-Bifurkation) bei größerer, stabiler Phase das effektive Bistabilitätsgebiet verlassen, welches zu einer scheinbar unendlich schnellen 'Front'-Geschwindigkeit führt. Das Auftreten beider Effekte hängt vom Verhältnis der Größe von lokaler Dynamik und globaler Kopplung ab und kann bei Verwendung eines kubischen Reaktionsstroms analytisch berechnet werden.

In Kap. 2.2 wurde als zentrale Elektroden-Geometrie ein dünner, in einer Isolator-Ebene eingebetteter Ring mit endlicher Breite bei weit entfernter Gegen-Elektrode untersucht. Die in Kap. 6.2.4 dargestellte Berechnung von Kopplungsfunktion und Elektrolyt-Widerstand unter Berücksichtigung des dreifach-gemischten Randwert-Problems ermöglichte quantitative Aussagen über die Geometrie-Abhängigkeit von lokaler Dynamik und räumlicher Kopplung im dreidimensionalen Elektrolyten. Aufgrund der Ring-Symmetrie hängt die azimutale Kopplungsfunktion nur vom Abstand der Punkte in abfallender Weise ab (s. Abb. 5.1, b); da auch bei vereinfachten Modellen mit zweidimensionalem Elektrolyten eine qualitativ ähnliche Kopplungsfunktion vorliegt (Kap. 1.4), können derartige, bereits durchgeführte Simulationen [160] zumindest sinngemäß bestätigt werden.

Als zentrale Größe für die bistabile Frontausbreitung erwies sich beim 3D-Ring das Verhältnis von lokaler Dynamik und Leitfähigkeit zu Größe und Breite des Ringes; demnach treten besonders gedämpft-beschleunigte Übergänge bei dünnen und kleinen Ringen und hoher Leitfähigkeit auf, während die Musterbildung bei Systemen mit großem Reaktionsstrom (z. B. bei Metallauffösungen) aufgrund der geringeren effektiven Kopplung generell inhomogener abläuft und die Fronten eher mit RD-Fronten zu vergleichen sind. Die Ergebnisse zur global-lokalen Kopplung (Kap. 2.1) lassen sich auf den elektrochemischen Fall übertragen; durch den nichtlokal-monotonen Abfall der Kopplungsfunktion werden die unstetigen Effekte

allerdings verschmiert und deren analytische Berechnungen ungenau. Dies wurde insbesondere bei galvanostatischer Versuchsführung erörtert (Kap. 2.3), bei der im Vergleich zur potentiostatischen Versuchsführung eine zusätzliche global-positive Verschiebung der Kopplungsfunktion eintritt.

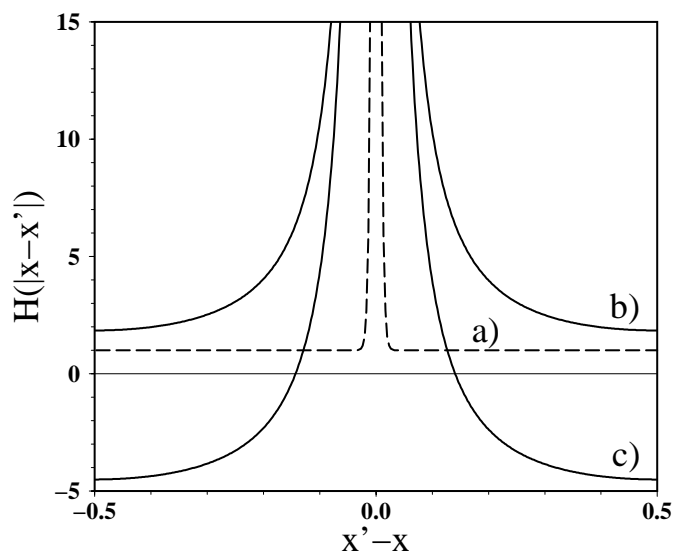


Abb. 5.1: Kopplungsfunktionen bei periodischen Randbedingungen: global-lokale Kopplung (a) und 3D-Ring-Kopplungsfunktion bei weit entfernter (b) bzw. naher RE (c).

Der dreidimensionale Charakter der Untersuchung ermöglicht auch die Berücksichtigung der üblicherweise verwendeten Referenz-Elektrode (RE) im Elektrolyten. Während ein externer Widerstand zu einer Erhöhung des globalen Kopplungsanteils führt (Kap. 2.3), bewirkt eine auf der Symmetrieachse positionierte (punktförmige) RE eine globale Absenkung der Kopplungsfunktion (Kap. 2.4). Diese Reduktion hängt vom Abstand der RE zur Arbeits-Elektrode ab; bei kleiner Distanz wird der durch die Potential-Kopplung entstehende positiv-globale Kopplungsanteil überwunden, so daß die Musterbildung durch eine Kopplungsfunktion beschrieben wird

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -i_{reak}(u) + \frac{E_0 - u}{\varrho_{tot}} + \kappa \int_{AE} H_B(|x - x'|) (u(x', t) - u(x, t)) dx',$$

bei der eine *negative* Kopplung zwischen gegenüberliegenden Bereichen des Ringes vorliegt (s. Abb. 5.1, c). Dadurch invertieren sich die global-bedingten Effekte; so treten in Nähe der Equistabilität anstelle der Nukleationsverhinderung stabil-*inhomogene* Potentialverteilungen auf, die mittlerweile auch bei experimentellen Untersuchungen von P. Grauel [179] beobachtet worden sind. Die Frontgeschwindigkeit nimmt im Verlauf des Übergangs ab, und in Nähe der sn-Bifurkation wird die metastabil-homogene Phase räumlich instabil; diese Instabilität kann mit der Turing-Instabilität in RD-Systemen [45] im Grenzfall unendlich schneller Inhibitor-Diffusion verglichen und deshalb auch als 'Turing-ähnlich' bezeichnet

werden, wie im zusammenfassenden Kap. 2.5 ausgeführt wurde. In Nähe der räumlichen Instabilität führt eine (endliche) räumlich-inhomogene Störung zu einem ähnlichen raumzeitlichen Verhalten; so induziert z. B. eine zusätzliche und lokalisierte Passivierung der metastabil-passiven Phase auf der gegenüberliegenden Seite des Rings zwei Aktivierungs-Fronten. Dieses als 'negatives Fernzündens' zu bezeichnende Phänomen [181] konnte auch im Experiment von P. Strasser [183] beobachtet werden und verdeutlicht in anschaulicher Weise die negative Kopplung $H_B < 0$ zwischen gegenüberliegenden Raumbereichen des Ringes bei naher RE. Abschließend wurde in Kap. 2.6 der kompliziertere Fall einer generellen (asymmetrischen) Positionierung der RE behandelt.

Besonders deutlich zeigen sich die Auswirkungen der 3-Elektroden-Geometrie bei elektrochemischen Oszillationen, die durch Berücksichtigung einer zweiten, chemischen Variable mit langsamer Dynamik entstehen. Wie anhand eines NDR-Oszillators in Kap. 3.1 diskutiert wurde, bedingt eine nahe RE eine *zwangsläufige* Destabilisierung der homogenen Oszillationen; die Überlagerung von zeitlicher und räumlicher (kopplungsbedingter) Instabilität bei dieser Elektrolyt-Geometrie führt dann zum Auftreten von inhomogener raumzeitlicher Musterbildung in höchst unterschiedlicher Form (Kap. 3.1.4).

Leider wurde in früheren Experimenten ([124], [125]) häufig nur der oszillierende Gesamtstrom gemessen und die Positionierung der Referenz-Elektrode selten notiert, so daß nachträglich kaum zu klären ist, inwiefern auch komplexeres Zeitverhalten durch inhomogene Musterbildung entsteht. Gegensätzliches gelang aber bei neueren Experimenten zur Kobaltauflösung von R. Otterstedt; die auf einer Ring-Elektrode beobachteten Pulse konnten als Phasen-Pulse klassifiziert und deren Entstehung durch die verwendete nahe RE erklärt werden [180]. Außerhalb des Oszillationsgebietes traten bei der theoretischen Betrachtung stehende Wellen mit maximaler Wellenlänge auf, deren Entstehungsmechanismus mit der klassischen Wellen-Bifurkation in RD-Systemen mit drei Variablen [45] verglichen werden kann. In ersten räumlich aufgelösten Messungen von P. Strasser bei der Ameisensäure-Oxidation konnte mittlerweile auch im Experiment unter oszillatorischen Bedingungen eine stehende Welle beobachtet werden ([183], [182]); dies stellt neben den stehenden Wellen bei der CO-Oxidation auf Pt(110) [37] die erst zweite experimentelle Beobachtung derartiger Strukturen dar.

Angesichts der Vielfalt der Musterbildung in der theoretischen Untersuchung liegt in dieser Fragestellung ein möglicher Schwerpunkt zukünftiger experimenteller Forschung, da das raumzeitliche Verhalten in einfacher Weise systematisch untersucht werden kann. Im Gegensatz zu RD-Systemen, bei denen die räumliche Kopplung nur schlecht zu variieren ist, läßt sich bei elektrochemischen Experimenten durch die Verwendung eines externen Widerstandes bei fixierter und naher Positionierung

der RE die räumliche Kopplung und die daraus resultierende Instabilität leicht verändern. Im Falle von rotierenden Elektroden kann gleichzeitig über Variation der Rotationsfrequenz der Edukt-Antransport und damit auch die zeitliche Instabilität kontrolliert werden.

Deutliche Unterschiede zum NDR-Oszillator ergaben sich bei der Untersuchung eines für die oszillatorische Nickelauffösung entwickelten Modells [154] (HNDR-Oszillator, Kap. 3.2). Bei den von O. Lev et al. [152] galvanostatisch durchgeführten Experimenten wurden die beobachteten räumlich modulierten Oszillationen durch den galvanostatischen Kontrollmodus erklärt, der nach Ansicht der Autoren eine negativ-globale Kopplung bewirkt. Der in Kap. 2.3 dargestellte, gegenteilige Beweis einer positiven Verschiebung in der Kopplungsfunktion bei galvanostatischer Versuchsführung motivierte eine erneute Untersuchung des Modells, bei der eine räumliche Instabilität des Grenzzyklus festgestellt wurde; d. h. auch bei hinreichend kleiner, aber *positiver* räumlicher Kopplung treten inhomogene Oszillationen auf, bei denen die genaue Form der (durchgehend positiven) Kopplungsfunktion keine wesentliche Rolle spielt. Anders ausgedrückt, entstehen diese räumlichen Oszillationen eben nicht durch einen elektrochemischen Kontrollmodus, sondern stellen wahrscheinlich das erste auch experimentelle Beispiel der bekannten Benjamin-Feir-Instabilität [41] in der Chemie dar.

Neben den Betrachtungen zur oszillatorischen Dynamik wurden in Kap. 3.1.1 Frontstrukturen in 2-Variablen-Modellen untersucht. Bei Frontübergängen im komplex-bistabilen Bereich des NDR-Oszillators äußert sich der positiv-globale Kopplungsanteil der Potential-Kopplung in einer Asymmetrie zwischen Aktivierungs- und Passivierungsfronten. Da bei der Aktivierung das Verhältnis von lokaler Dynamik zu räumlicher Kopplung größer ist, sind die nichtlokalen Effekte hier schwächer ausgeprägt; d. h. Aktivierungsfronten sind zum einen weniger beschleunigt als die gedämpfteren Passivierungsfronten bei sonst identischer Parameterlage. Zum anderen verringert sich der Effekt der Nukleationsverhinderung, so daß Aktivierungs-Übergänge generell einfacher und auch häufiger von Defekten initiiert werden. Beides ist in vielen Experimenten ([177], [156], [167]) beobachtet worden und könnte durch den nichtlokalen Charakter der Kopplung erklärt werden.

Auch bei den in Kap. 3.1.2 dargestellten Untersuchungen zu Pulsen bei nichtlokaler Kopplung lassen sich die bistabilen Ergebnisse des Kap. 2.1 verwenden. Wie am Beispiel des FHN-Modells bei global-lokaler Kopplung und des NDR-Oszillators auf dem dünnen 3D-Ring diskutiert wurde, verursacht bei kleiner relativer Breite des angeregten Bereiches eine positiv-nichtlokale Kopplung eine Verlangsamung der Vorderfront-Geschwindigkeit bzw. der Pulsgeschwindigkeit. Im Gegensatz

dazu nimmt die Geschwindigkeit bei räumlicher Kopplung mit negativ-globalem Anteil ab; gleichzeitig erhöht sich die Anregbarkeit. Des weiteren wurde eine nichtlokale Puls-Instabilität (Kap. 4.2) beobachtet, bei der es durch den angeregten Bereich zu einer fortgesetzten Neuanregung von Pulsen in anderen Raumbereichen des Mediums kommt. Da bei den elektrophysiologischen Pulsen ebenfalls eine Migrationskopplung vorliegt (Kap. 1.3.2), könnten auch hier bislang im Modell vernachlässigte, nichtlokale Kopplungseffekte eine Rolle spielen; das Auftreten einer derartigen Puls-Instabilität in der Natur ist allerdings ersten Recherchen zufolge [120] nicht bekannt.

In Kap. 4 wurde die Untersuchung auf komplizierte Elektroden-Geometrien im 3D-Elektrolyten ausgedehnt. Im Gegensatz zur azimutalen Doppelschichtaufladung bei dünnen Ring-Elektroden besitzen die Elektrodenpunkte bei der Scheibe (Kap. 4.1) und dem Streifen (Kap. 4.2) unterschiedliche Abstände zur Elektrode/Isolator-Grenze. Bedingt durch den besseren Strom-Antransport am Rand der Elektrode in Isolator-Nähe liegen deshalb z. B. bei der Scheibe axial-symmetrische, radiale stationäre Lösungen vor, bei denen die Doppelschicht am Rand stärker aufgeladen ist als im Zentrum der Scheibe; mathematisch drückt sich dieses in einer Ortsabhängigkeit der lokalen Funktion und lokalen Dynamik in der generellen RM-Glg. 5.2 aus (d. h. $h = h(x)$, $f = f(u, x)$). Somit ist bei diesen Elektroden-Geometrien die Doppelschicht bereits bei stationären Bedingungen grundsätzlich inhomogen aufgeladen und eine exakte Beschreibung durch (homogene) gewöhnliche Differentialgleichungen nicht möglich.

Durch die Entwicklung der Scheiben-Kopplungsfunktion $H_0(x, x')$ (Kap. 6.2) lassen sich diese stationär-inhomogenen Lösungen $u_0(x)$ mit der RM-Glg. 5.2 vergleichsweise einfach berechnen. Der integrale Kopplungsformalismus ermöglicht ebenfalls die Entwicklung zweier analytischer Approximations-Ansätze, mit denen sowohl die räumliche Verteilung wie auch der Gesamtstrom in guter quantitativer Näherung berechnet werden kann; die Anwendung dieser mathematischen Konzepte wurde am Beispiel des linearen Reaktionsstroms (Kap. 4.1.1) und bei der Butler-Volmer-Kinetik (Kap. 4.1.2) diskutiert. Auch dynamische Prozesse der Doppelschichtaufladung lassen sich durch Glg. 5.2 bzw. durch analytische Näherungs-Ansätze beschreiben (Kap. 4.1.5). Bei einem nichtmonotonen Reaktionsstrom (Kap. 4.1.3) modifiziert die räumliche Inhomogenität sowohl die Lage der aktiven und passiven stationären Lösung wie auch die raumzeitlichen Übergänge zwischen beiden Zuständen, da die höhere Migrationsstromdichte am Rand hier die Ausbildung der passiven (d. h. stärker aufgeladenen) Phase favorisiert. Dadurch kann es zum Auftreten von stabilen *gemischten* Zuständen kommen, die im Randbereich aus der passiven Phase und im Zentrum der Scheibe aus der aktiven Phase bestehen [163]. Bei dynamischen Übergängen äußert sich die räumliche

Inhomogenität in radialen Passivierungs-Fronten vom Rand der Elektrode, was ebenfalls in einer Vielzahl von auch älteren Experimenten beobachtet wurde ([140], [166], [172]). Im Gegensatz dazu verläuft die Aktivierung durch radiale Fronten vom Zentrum aus [166], falls diese nicht von Defekten initiiert werden ([172], [158]).

Auch bei Streifen-Elektroden (Kap. 4.2) treten diese Randeffekte in vergleichbarer Form auf. Betrachtet man dünne Streifen (Kap. 4.2.1), so kann die Doppelschichtaufladung als eindimensional behandelt und deren inhomogenes stationäres und dynamisches Verhalten durch Glg. 5.2 beschrieben werden, wobei die Kopplungsfunktion und die lokale Dynamik ähnlich wie beim dünnen Ring von der Länge und Breite des Streifens abhängen. Da beim dünnen Streifen zwei Elektroden-Ränder vorliegen, passiviert die Elektrode bei bistabiler Dynamik durch zwei Passiv-Fronten, die von den beiden Rändern ausgehen (Kap. 4.2.2), während die Aktivierung durch Aktiv-Fronten aus der Mitte erfolgt; damit läßt sich eine derartige experimentelle Beobachtung bei der Eisenauflösung [168] erklären. Darüber hinaus kann im Modell eine interessante Rand-Rand-Wechselwirkung beobachtet werden, bei der eine Passiv-Störung an einem Rand durch die Überlagerung von nichtlokaler Kopplung und räumlicher Inhomogenität zu einer Passiv-Front-Initialisierung am anderen Rand der Elektrode führt ('positives Fernzünden'); diesbezügliche Experimente sind geplant.

Ausblick

Wird bei der Scheiben- oder Streifen-Geometrie neben der Doppelschichtaufladung eine chemische Spezies als zweite Variable berücksichtigt, verkompliziert sich die Untersuchung in mehrerlei Hinsicht.

Zwar läßt sich eine rein lokale Oberflächenmodifikation durch Ankopplung einer zweiten Gleichung behandeln (entsprechende Untersuchungen zur Scheibe und zum Streifen wurden in dieser Abhandlung nicht dargestellt); aber zumindest bei der Scheibe ist die Annahme einer eindimensionalen und radial-symmetrischen Musterbildung unter oszillatorischen Bedingungen fragwürdig, da sich beispielsweise eine räumliche Instabilität des Grenzyklus (wie bei der Nickelauflösung) auch auf die azimuthalen räumlichen Moden auswirkt. Demnach sollte eine theoretische Untersuchung der Musterbildung auf der Scheibe spätestens im oszillatorischen Fall durch die zweidimensionale Scheiben-Kopplungsfunktion $H_0(x, x', \theta - \theta')$ erfolgen; entsprechende mathematische Ansätze sind bereits entwickelt worden, aber noch nicht numerisch implementiert. Bei derartigen Betrachtungen lassen sich ebenfalls die Auswirkungen von nichtlokaler Kopplung und räumlicher Inhomogenität auf elektrochemische Spiralstrukturen studieren, die bereits 1961 bei der Eisenauflösung beobachtet wurden [148].

Entstehen die Oszillationen nicht durch eine lokale Oberflächenmodifikation, sondern aufgrund der Verarmung der reaktiven Spezies vor der Elektrode, die durch einen langsamen diffusiven Antransport im Elektrolyten kompensiert wird, tritt bei der Scheiben-Elektrode eine weitere Problematik auf.

Wie in Kap. 4.1.3 ausgeführt wurde, liegt bei zu vernachlässigendem Potentialabfall im Elektrolyten eine stationäre Konzentrationsverteilung vor, die aufgrund der mathematischen Äquivalenz von *stationärer* Diffusionsgleichung und Laplace-Gleichung ebenfalls durch die Kopplungsfunktion bzw. durch die analytischen Approximationen berechnet werden kann. Aufgrund des besseren Antransportes steigt die Konzentration an der Phasengrenze zum Rand hin an; also würde bei oszillatorischer Dynamik die diffusive Kopplung in der Edukt-Variable nun die Ausbildung der aktiven Phase am Rand der Elektrode favorisieren und somit dem Potentialmechanismus entgegenwirken. Welcher Mechanismus sich bei welchen Parametern durchsetzt bzw. vernachlässigt werden kann, läßt sich aber nicht mehr in einfacher Weise durch den Kopplungsformalismus beantworten, da die *dynamischen* Konzentrationsprozesse aufgrund der Endlichkeit der Diffusionskonstante im Gegensatz zur Potentialverteilung nur durch eine numerisch aufwendige Behandlung der Diffusionsgleichung im dreidimensionalen Elektrolyten beschrieben werden können. Angesichts des deutlichen Anstiegs der Rechnerleistungen in den letzten Jahren erscheint dem Autor eine numerische Untersuchung der raumzeitlichen Konzentrationsverteilungen (gegebenfalls unter Einbeziehung von konvektiven Termen) auch bei oszillatorischer Dynamik möglich und sinnvoll. Bei dieser Fragestellung ließe sich auch das mögliche Auftreten von komplizierteren 'mixed-mode'-Oszillationen [131] in quantitativer Weise untersuchen, welche durch die Trägheit der Konzentrationsverteilung im Elektrolyten entstehen können.

Letztlich sollten in zukünftigen Untersuchungen nicht nur die Diffusion, sondern auch andere Transportmechanismen der chemischen Spezies im Modell berücksichtigt werden. So entsteht bei Metallaufösungen durch die migrationsbedingte Protonenverarmung vor der Phasengrenze auch in der chemischen Dynamik-Glg. eine nichtlokale Migrationskopplung, die ersten Überlegungen zufolge möglicherweise die bei der Eisenauflösung beobachtete räumliche Periodenverdopplung [166] verursacht. Auch hydrodynamischer Konvektionstransport im Elektrolyten kann eine wesentliche Rolle spielen, welches sich zum einen in elektrohydrodynamischen Konvektions-Mustern [188] äußert; zum anderen scheinen die Spiralstrukturen bei der Silber-Abscheidung ([185], [186], [187]) ebenfalls durch konvektive Ströme zu entstehen [163]. Somit ergibt sich in der Elektrochemie durch die Überlagerung von Reaktionen an der Elektrode und verschiedenen Transportmechanismen im Elektrolyten raumzeitliche Musterbildung in höchst unterschiedlicher Form, deren experimentelle und theoretische Erforschung noch längst nicht abgeschlossen ist.