

## CHAPTER 8. DEUTSCHE ZUSAMMENFASSUNG

Die elektrokatalytische Oxidation kleiner organischer Moleküle (überwiegend C<sub>1</sub>-Verbindungen) hat in letzter Zeit verstärktes Interesse gefunden, insbesondere in Zusammenhang mit der Suche nach geeigneten anodischen Reaktionen in Brennstoffzellen. Die verschiedenen untersuchten Reaktionen weisen einige Gemeinsamkeiten auf: So neigen sie zur Vergiftung der Elektrode, vorwiegend durch Bildung adsorbierten Kohlenmonoxids, und verlaufen über verzweigte Reaktionswege. Diese mechanistischen Eigenschaften bedingen auch die wohl hervorstechendste Eigenschaft der elektrokatalytischen Oxidationen von C<sub>1</sub>-Verbindungen, nämlich ihre Tendenz zu selbstorganisierten raumzeitlichen Instabilitäten bei erhöhter Überspannung bzw. ausreichend hohem Strom, welche zu Bistabilität, Oszillationen sowie stehenden und laufenden Wellen führten.

Um zum grundlegenden Verständnis der Elektro-Oxidation von C<sub>1</sub>-Molekülen beizutragen, wurde zunächst die CO-Oxidation auf Ru (0001) untersucht (Kapitel 3). Die elektrokatalytische Aktivität einer glatten und rauhen Ru (0001)-Oberfläche wurde durch Zyklovoltammetrie und Messung von Strom-Transienten verglichen. Im Gegensatz zur glatten Oberfläche wies der aufgerauhte Kristall ein breites und strukturloses Zyklovoltammogramm auf. Die glatte Fläche benötigte 3 Zyklen zur vollständigen Oxidation von präadsorbiertem CO, während auf der rauhen Fläche alles CO in einem einzigen breiten Oxidationspeak ab +0.17 V entfernt wurde. Die Strom-Transienten bei konstantem Potential zeigten, daß durch Aufrauung der Oberfläche die Überspannung um *ca.* 550 mV gesenkt werden konnte. Eine vergleichbare Aktivitätssteigerung ergab sich für die HCOOH-Oxidation. Die Ergebnisse könnten für die Entwicklung von CO-toleranten Elektrodenmaterialien in Brennstoffzellen relevant sein.

Kapitel 4 konzentrierte sich auf nichtlineare Phänomene in der Ameisensäure-Oxidation auf einem Bi-modifizierten Pt-Ring, wie Strom- oder Potentialoszillationen, komplexe Oszillationen, das zugehörige Bifurkationsverhalten und räumliche Musterbildung.

Die Musterbildung resultiert aus dem Zusammenspiel von nichtlinearer Chemie und langreichweitiger Migrationskopplung, die durch die Geometrie (Ring) gegeben ist. Bedingungen negativer Kopplung führten zu Antiphasen-Dynamik (stehende Wellen oder Pulse), welche eine vollständige Vergiftung der Elektrode verhindert, da Passivierung an einer Stelle erhöhte Aktivität gegenüber zur Folge hat. Dies führt generell zu längerer katalytischer Reaktivität der Elektrode im Vergleich zu homogenem stationären Betrieb.

Durch eine Trigger-Elektrode an einer Stelle des Rings wurde ein rotierender Puls gestört. Bei niedriger Störampplitude ergab sich eine Neueinstellung der Phase (analog zum „phase resetting“ bei Grenzyklen), stärkere Störungen ermöglichten es, die Ausbreitungsrichtung des Pulses umzukehren.

Das Auftreten homogener bzw. antiphasiger Oszillationen hing stark vom Entfernungsparameter  $\beta$  der Referenzelektrode ab (definiert als Verhältnis des Abstandes zwischen Arbeits- und Referenzelektrode und äußerem Radius der Arbeitselektrode). Für  $\beta \geq 0.7$  wurden aufgrund positiver globaler Kopplung ausschließlich homogene Oszillationen erhalten, sich ausbreitende Pulse dominierten bei  $\beta \leq 0.25$  als Folge negativer langreichweitiger Kopplung. Dazwischen ( $0.3 < \beta < 0.7$ ) traten komplexe Muster auf, deren theoretische Beschreibung noch unklar ist.

Der den Oszillationen in der HCOOH-Oxidation auf Bi/Pt zugrundeliegende Mechanismus wurde diskutiert. Obwohl die CO-Bildung weitgehend unterdrückt war, wurde aus den Impedanzspektren ein versteckter negativer differentieller Widerstand (HNDR) identifiziert, der vermutlich auf metallisches Wismut zurückzuführen ist. Ein manifester negativer differentieller Widerstand, wahrscheinlich hervorgerufen durch Adsorption von O-haltigen Spezies, dürfte für die Oszillationen bei höheren Überspannungen verantwortlich sein.

Kapitel 5 behandelte die experimentelle Untersuchung von theoretisch vorhergesagten Randeffekten anhand einer streifenförmigen Pt-Elektrode bei der

HCOOH-Oxidation. Die raumzeitliche Musterbildung wurde im bistabilen und oszillatorischen Bereich an Pt und Bi-modifiziertem Pt untersucht. Auf den schmalen Streifen konnte Musterbildung entlang der kurzen Achse vernachlässigt werden. Von J. Christoph [27] vorhergesagte synchronisierte bzw. antiphasige Randoszillationen bei positiver bzw. negativer langreichweitiger Kopplung wurden experimentell bei großem bzw. kleinem Abstand zwischen Arbeits- und Referenzelektrode bestätigt.

Im bistabilen Bereich sagte die Theorie Divergenz der effektiven Leitfähigkeit am Elektrodenrand vorher. Der stark herabgesetzte Widerstand zum Rand hin zeigte sich im Experiment in höheren Strömen und erhöhtem Doppelschichtpotential.

Kapitel 6 widmete sich zeitlichen Instabilitäten in der elektrokatalytischen Oxidation von Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) auf reinem bzw. Ru-modifiziertem Pt. Ein versteckter negativer differentieller Widerstand (HNDR), nachgewiesen durch Impedanzmessungen, führte zu galvanostatischen Potentialoszillationen sowie zu potentiostatischen Oszillationen bei Verwendung eines ausreichend großen externen Widerstands. Die Hopf-Bifurkation verschob sich durch Ru-Modifikation zu niedrigerem Potential. Auf der Ring-Elektrode ergaben sich keine räumlichen Instabilitäten.

Zahlreiche raumzeitliche Muster in elektrokatalytischen Systemen sind mittlerweile experimentell untersucht und theoretisch mit Hilfe von Reaktions-Migrations-Gleichungen verstanden. Dies sollte auch zu einem besseren Verständnis der Dynamik anderer (z.B. biologischer) Systeme führen, in denen Migrationskopplung eine entscheidende Rolle spielt.

