

9 Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Modellierung raum-zeitlicher Musterbildungsphänomene in elektrochemischen Systemen. Solche Selbstorganisationsphänomene entstehen aus dem Zusammenspiel einer positiven Rückkopplung und einer räumlichen Kopplung. Die Aufgabe der Arbeit bestand somit in der Analyse der räumlichen Kopplung, also der Art und Weise, wie unterschiedliche Bereiche der Elektrode während einer elektrochemischen Reaktion miteinander „kommunizieren“, sowie der Untersuchung des Wechselspiels dieser Transportprozesse mit der Reaktionskinetik. Darüber hinaus hat auch die Versuchsführung einen Einfluß auf die Musterbildung in der Elektrochemie.

Fast alle elektrochemischen Systeme können in drei Systemklassen eingeteilt werden. Bei den beiden ersten Systemtypen ist die positive Rückkopplung auf das Potential zurückzuführen. Solche Systeme weisen eine N-förmige Strom-Spannungs-Charakteristik auf. Sie können in zwei Kategorien eingeteilt werden: NDR-Systeme (negative differential resistance) sind dadurch charakterisiert, daß die Instabilitäten auf dem Ast negativ differentiellen Widerstandes auftreten. Bei HNDR-Systemen (hidden negative differential resistance) aber finden Selbstorganisationsphänomene auf einem Ast der Strom-Spannungskurve mit positiver Steigung statt. Bei dem dritten Systemtyp wird die positive Rückkopplung nicht durch das Potential verursacht, sondern durch einen anderen Mechanismus, z.B. eine chemische Autokatalyse oder einen Phasenübergang erster Ordnung. Die Strom-Spannungs-Charakteristik ist in diesen Fällen S- oder Z-förmig.

Es hat sich gezeigt, daß alle drei Systemtypen durch Aktivator-Inhibitor-Modelle beschrieben werden können. In den beiden ersten Typen stellt das Potential den Aktivator dar. Der Inhibitor ist im NDR-System durch die Konzentration der reagierenden Spezies gegeben, im HNDR-System durch die Bedeckung einer adsorbierenden Spezies. Im dritten Systemtyp stellt die Variable, die den Rückkopplungsmechanismus verursacht, den Aktivator des Systems dar, und das Potential übernimmt die Rolle des Inhibitors.

Bei der Beschreibung der Transportprozesse konnte von einem experimentell bestätigten Modell von G. Flätgen und K. Krischer ausgegangen werden [77], welches zeigt, daß die räumliche Kopplung über das Potential durch die Migrationsströme im Elektrolyten verursacht wird. Potentialunterschiede an der Elektrode induzieren demnach einen Migrationsstrom, der bestrebt ist, diese auszugleichen. Anders als in chemischen Systemen

findet hier die Kommunikation zwischen den einzelnen Bereichen der Elektrode nicht durch einen Diffusionsprozeß, sondern durch einen Migrationsprozeß statt. Es konnte gezeigt werden, daß die räumliche Kopplung über die Migrationsströme langreichweitig ist. Die Untersuchung der Eigenschaften dieser langreichweitigen Kopplung sowie ihre Wirkung auf die Musterbildung in den drei oben genannten Systemtypen standen im Mittelpunkt in dieser Arbeit. Des Weiteren wurde die Auswirkung der Versuchsführung, also ob die Reaktion potentiostatisch oder galvanostatisch geführt wird, auf das dynamische Verhalten analysiert. Es konnte gezeigt werden, daß die galvanostatische Versuchsführung eine globale Kopplung induziert.

Die Reichweite der langreichweitigen Kopplung ist durch einen geometrischen Parameter β der Zelle gegeben, nämlich durch das Verhältnis des Abstandes zwischen Arbeits- und Gegenelektrode und dem Arbeitselektrodenumfang. Die Stärke der Kopplung ist proportional dem Verhältnis von spezifischer Leitfähigkeit des Elektrolyten zur Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion.

Es wurde gezeigt, wie die beiden Parameter der räumlichen Kopplung, ihre Reichweite sowie ihre Stärke auf die Frontdynamik im bistabilen Bereich bei NDR-Systemen wirkt: Bei kleinen Reichweiten breitet sich eine Front mit konstanter Geschwindigkeit aus, während sie sich bei großer Reichweite beschleunigt ausbreitet. Dieser Effekt ist beispielsweise bei der Reduktion von Peroxodisulfat an Silber und bei der Oxidation von Kobalt in Phosphorsäure gemessen worden. Es wurde weiterhin gezeigt, daß die Stärke der globalen Kopplung über den externen Schaltkreis nicht nur proportional zum externen Widerstand ist. Sie ist auch eine Funktion der Parameter des Elektrolyten und der Geometrie der Zelle: Sie ist proportional zur spezifischen Leitfähigkeit des Elektrolyten und zum Kehrwert des geometrischen Parameters β . Die Wirkung dieser globalen Kopplung auf die Frontdynamik ist durch ihre charakteristische Parameterabhängigkeit geprägt: Bei kleiner Reichweite wird die Ausbreitung der Front qualitativ beeinflusst. Die Front breitet sich ohne globale Kopplung mit konstanter Geschwindigkeit aus; mit zunehmender globaler Kopplung aber wird die Front beschleunigt. Bei großer Reichweite hingegen wird die Frontdynamik durch die globale Kopplung nicht wesentlich verändert, die Übergänge werden lediglich etwas schneller. Durch die Nicht-Lokalität der räumlichen Kopplung breiten sich auch Pulse im anregbaren Regime beschleunigt aus. Im oszillatorischen Bereich existiert eine Vielfalt raum-zeitlicher Muster von einer stehenden Welle mit einem Knoten, die der homogenen

Oszillation überlagert ist, bis hin zu raum-zeitlichem Chaos. Eine solche stehende Welle mit einem Knoten wurde z.B. im Peroxodisulfatsystem beobachtet, raum-zeitlich chaotische Dynamik z.B. während der anodischen Oxidation von Kobalt.

Erstaunlicherweise kann in einem HNDR-System unter bestimmten Bedingungen eine Bifurkation zu stationären Strukturen (Turing-Bifurkation) auftreten. Erstaunlich deshalb, da die Stärke der Aktivator-Kopplung immer größer ist als die der Inhibitor-Kopplung. In Reaktions-Diffusions-Systemen sind Turing-Bifurkationen nur möglich, wenn umgekehrt die Aktivator-Diffusion kleiner ist als die Inhibitor-Diffusion. Es wurde gezeigt, daß für die elektrochemische langreichweitige Kopplung über das Potential diese Turing-Bedingung nicht gilt. Auch bei NDR-Systemen ist dies der Fall, es gibt aber in diesen Systemen eine weitere Einschränkung, die die Herausbildung stationärer Strukturen verhindert: In beide, in die Dynamik des Aktivators und des Inhibitors, geht der Reaktionsstrom in gleicher Weise ein, so daß die Stärken der lokalen Terme nicht unabhängig voneinander variiert werden können. Es wurde des weiteren gezeigt, daß es im HNDR-System im oszillatorischen Regime zu komplexer raum-zeitlicher Musterbildung kommen kann.

In elektrochemischen Systemen, die eine S- oder Z-förmige Strom-Spannungs-Charakteristik aufweisen, ist es, unseren Ergebnissen zufolge, sogar schwerer, Parameter zu finden, bei denen das System homogen ist, als solche bei denen es räumlich oder raum-zeitlich strukturiert ist. Es treten neben Turing-Strukturen auch komplexe mixed-mode-Oszillationen auf.

