

IV. Raumzeitliche Musterbildung

Der Schwerpunkt dieses Kapitels konzentriert sich auf die Prüfung einer theoretischen Studie von J. Christoph [42], die besagt, daß die räumliche Kopplung in elektrochemischen Systemen stark durch die Position der Referenzelektrode beeinflußt wird. Für eindimensionale Elektroden leitete er folgende Differentialgleichung, die die zeitliche Änderung des Potentialabfalls über die Doppelschicht $\dot{\phi}_{DL}(x)$ an einem bestimmten Punkt x auf der Elektrode beschreibt, her:

$$C \cdot \dot{\phi}_{DL}(x) = -i_{reac}(\phi_{DL}(x)) + \sigma \cdot \frac{U - \phi_{DL}(x)}{\beta} + \sigma \cdot \int_0^1 H_0(x-x')(\phi_{DL}(x') - \phi_{DL}(x)) dx' \quad (IV.1)$$

wobei σ die spezifische Leitfähigkeit und $\phi_{DL}(x)$ bzw. $\phi_{DL}(x')$ der Potentialabfall über die Doppelschicht an der Stelle x bzw. x' ist. Die Funktion $H_0(x-x')$ ist eine Kopplungsfunktion, die den Einfluß des Zustandes eines Punktes x' der Elektrode auf die zeitliche Entwicklung des Zustandes am Ort x wiedergibt. Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt die Reaktionsstromdichte am Ort x , der zweite entspricht der Gesamtstromdichte durch die Elektrode im Falle einer homogenen Potentialverteilung, und der dritte stellt die Migrationsstromdichte, die durch eine inhomogene Potentialverteilung induziert wird, dar. Der letzte Term ist der Kopplungsterm und enthält die Kopplungsfunktion $H_0(x-x')$ (Fig.IV.1).

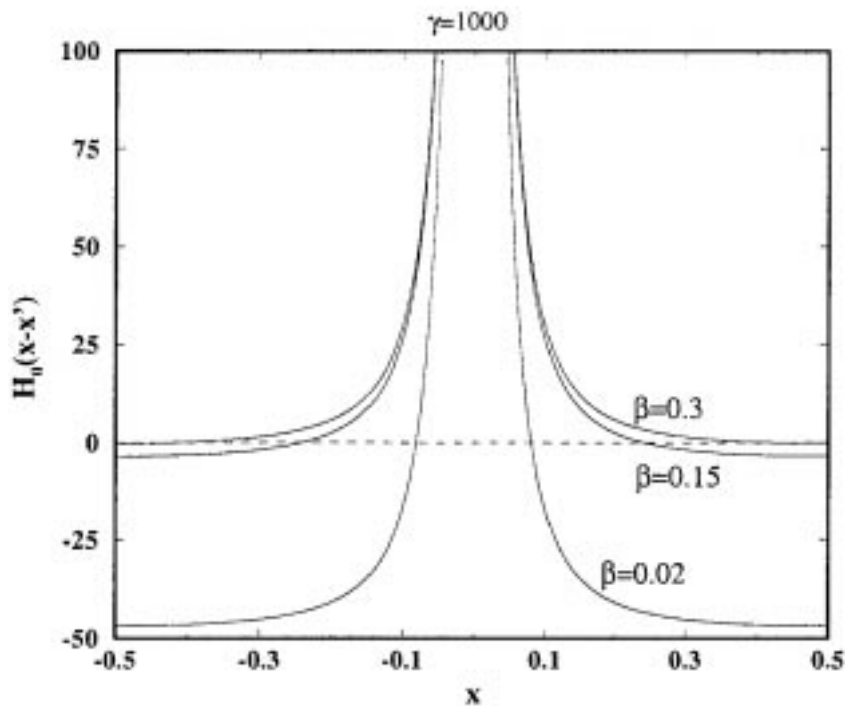


Fig.IV.1: Kopplungsfunktion $H_0(x-x')$ aus Gleichung (IV.0) als Funktion des Ortes x auf der Elektrode, die den Einfluß des Zustandes der Punkte x' auf den Zustand am Ort $x=0$ beschreibt. Die Elektrodenlänge ist auf 1 normiert. β entspricht in dieser Abbildung dem Abstand zwischen der Arbeitselektrode und der Referenzelektrode und γ dem Abstand zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode. Bei sehr kleinem β nimmt die Kopplungsfunktion $H_0(x-x')$ für Orte, die vom Referenzort $x=0$ weiter entfernt sind, negative Werte an [48].

Der Einfluß der Position der Referenzelektrode auf die Dynamik ist in Fig.IV.1 zu sehen. Hier ist die Kopplungsfunktion als Funktion des Abstandes x' vom Referenzpunkt bei $x=0$ für verschiedene Abstände zwischen WE und RE aufgetragen. Ist der Abstand zwischen WE und RE groß (β), so führt dies zu ausschließlich positiven Werten der Kopplungsfunktion $H_0(x-x')$. Läge am Ort x' der passive Zustand mit dem Potentialabfall über die Doppelschicht ϕ_p vor und am Ort $x=0$ der aktive Zustand mit ϕ_a ($\phi_p < \phi_a$), so würde $\phi_{DL}(x)$ am Ort x zu negativeren Werten hin verschoben, d.h. der Unterschied im Potential würde ausgeglichen. Wird der Abstand zwischen WE und RE dagegen verringert, so wird die Kopplungsfunktion in einigen Ortsintervallen $\Delta x'$ negativ. Dies würde, bezogen auf die gleiche Ausgangssituation, bedeuten, daß ϕ_p an einigen Stellen x' eine Änderung des Potentialabfalls über die Doppelschicht $\phi_{DL}(x)$ am Ort x zu positiveren Werten hin

bewirkte. Der Potentialunterschied zwischen dem aktiven und passiven Zustand würde verstärkt. Somit ist zu erwarten, daß eine Verringerung des Abstandes zwischen WE und RE zu einer Destabilisierung der homogenen Lösung der Differentialgleichung führt. Es sei angemerkt, daß eine Herleitung der negativ globalen Kopplung in elektrochemischen Systemen anhand eines Ersatzschaltkreises, der den physikalischen Ursprung der Kopplung deutlich macht, im Diskussionsteil dieses Kapitels ausführlicher besprochen wird. Wie sich diese negativ globale Kopplung im Falle einer zentrisch und sehr nahe unter einer ringförmigen Arbeitselektrode WE angebrachten Referenzelektrode RE auswirkt, wurde für das Peroxodisulfatsystem experimentell untersucht, und ist Gegenstand der folgenden Abschnitte.

IV.1. Experimentelle Methoden

Dieser Abschnitt stellt die experimentellen Methoden, die in dieser Arbeit zur Studie der raumzeitlichen Musterbildung des Systems $Ag/S_2O_8^{2-}$ genutzt worden sind, vor. Dem Leser soll zum einen die Funktionsweise der Mikropotentialsonden (MPS) und zum anderen die räumliche Spezialanordnung der einzelnen Elektroden für den Fall der Studie einer punktförmigen Referenzelektrode RE zentrisch und nahe vor einer ringförmigen Arbeitselektrode WE vorgestellt werden.

Das Prinzip raumzeitlicher Studien mittels Mikropotentialsonden ist in Fig.IV.1.1 wiedergegeben. Der Bereich zwischen der Arbeitselektrode und Referenzelektrode läßt sich in 2 Teile unterteilen. Zum einen gibt es den Bereich zwischen der Arbeitselektrode WE und dem Ende der Doppelschicht, über den die Spannung ϕ_{DL} abfällt, und zum anderen gibt es jenen zwischen dem Ende der Doppelschicht und Referenzelektrode RE, mit dem Spannungsabfall IR über den Elektrolyten. Befindet sich nun eine Mikropotentialsonde zwischen der Arbeitselektrode WE und der Referenzelektrode RE, so wird sie eine andere Spannung messen als die zwischen der Arbeitselektrode WE und der Referenzelektrode RE anliegende, externe Spannung U , da der Spannungsabfall im Elektrolyten IR' aufgrund des kürzeren Abstandes (und damit geringeren Widerstandes) kleiner ist. Nutzt man nun eine ringförmige Elektrode, die sich in Rotation befindet, als Arbeitselektrode WE, positioniert die Referenzelektrode zentrisch unter dem Ring bzw. die Mikropotentialsonde direkt vor dem Ring und zeichnet die Spannung der Mikropotentialsonde ständig auf, so kann man eine räumliche Spannungsverteilung vor der Arbeitselektrode pro Rotationsperiode gewinnen (Fig.IV.1.2).

Bei dem Peroxodisulfatsystem im bistabilen Bereich kann so zwischen den zwei bei der Spannung U möglichen Potentialabfällen über die Doppelschicht ϕ_a und ϕ_p unterschieden werden.

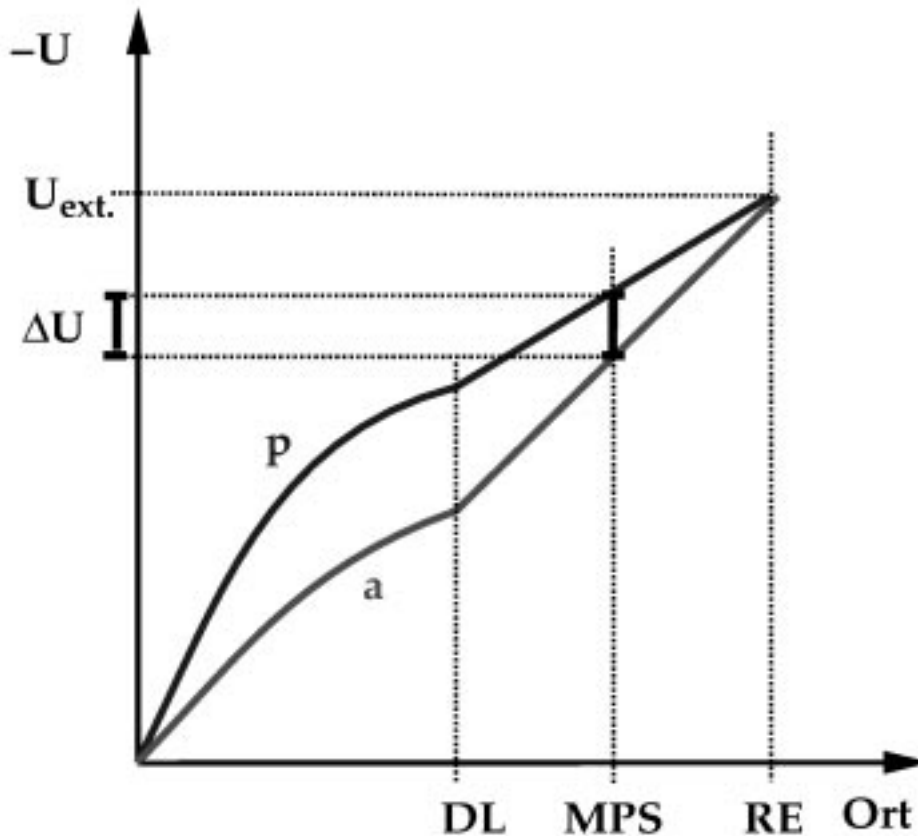


Fig.IV.1.1: Aufgetragen ist der Spannungsverlauf U gegen die Ortskoordinate ausgehend von der Arbeitselektrode WE als Nullpunkt in Richtung Gegenelektrode CE. Zwischen der Arbeitselektrode und der Referenzelektrode RE fällt die Spannung $U_{\text{ext.}}$ ab, die sowohl für den passiven Zustand p als auch für den aktiven a gleich ist. Zwischen der Arbeitselektrode WE und dem Ende der Doppelschicht DL fällt die Spannung ab, die dem Potentialabfall über die Doppelschicht ϕ_{DL} entspricht. Zwischen dem Ende der Doppelschicht DL und der Referenzelektrode RE fällt die Spannung entsprechend dem Ohmschen Gesetz IR ab. Da die Stromdichte bei einem passiven Zustand p geringer ist als im Falle eines aktiven Zustandes a , steigt der Potentialabfall im Elektrolyten beim Zustand p geringer an als beim Zustand a . Am Ort der Mikropotentialsonde MPS, die sich zwischen dem Ende der Doppelschicht DL und der Referenzelektrode RE platziert ist, unterscheiden sich beide Zustände durch eine Spannungsdifferenz ΔU .

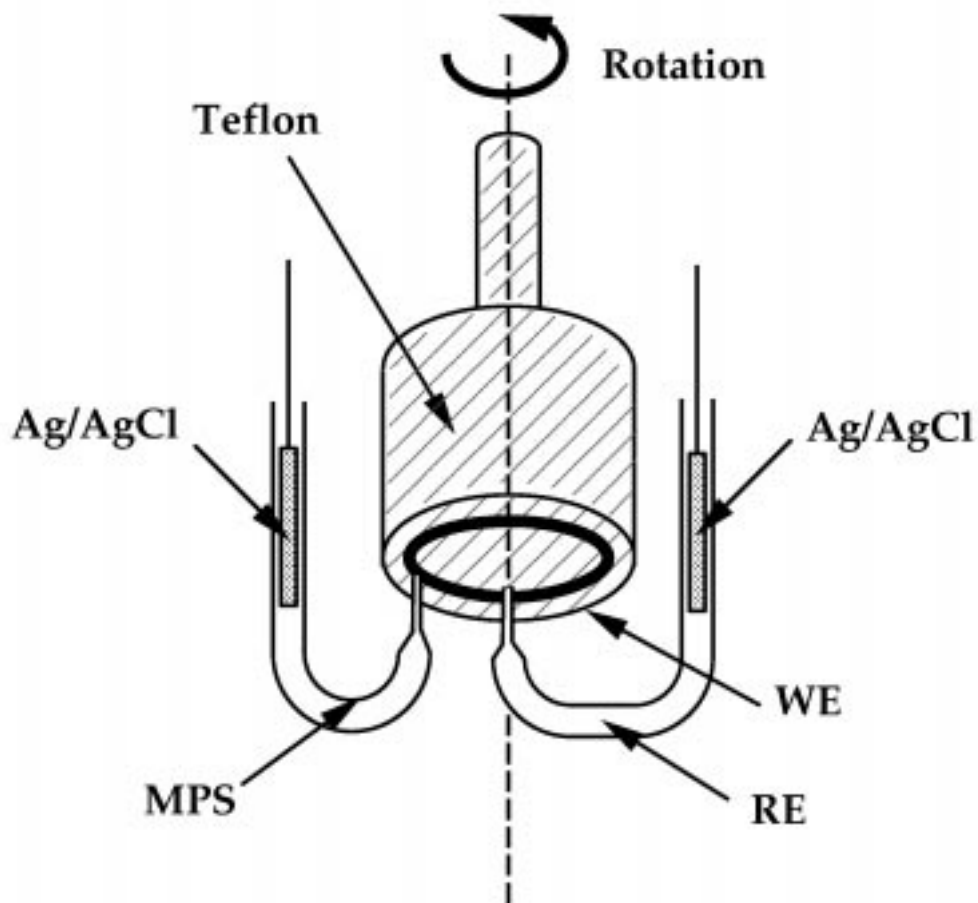


Fig.IV.1.2: Schematischer Aufbau zur Messung der räumlichen Strukturen. In Teflon eingelassenes Ag diente als Arbeitselektrode WE. Der Teflonzylinder befand sich in Rotation. Eine Luggin-Kapillare, die zentrisch unter und nahe an dem Teflonzylinder angeordnet und mit einer Ag/AgCl Elektrode versehen war, diente als Referenzelektrode RE. Eine identische Luggin-Kapillare direkt vor dem Ring diente als Mikopotentialsonde MPS. Durch den ständigen Spannungsabgriff und die Rotation der Arbeitselektrode konnte ein räumliches Potentialbild gewonnen werden.

Praktisch sieht das Experiment wie in Fig.IV.1.3 wiedergegeben aus:

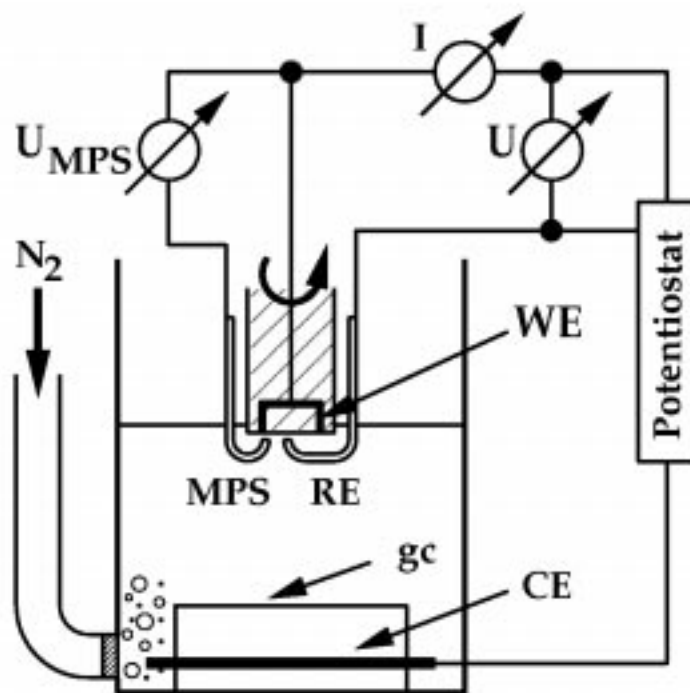


Fig.IV.1.3: Apparativer Aufbau zur Untersuchung des raumzeitlichen Verhaltens für den Fall einer ringförmigen Arbeitselektrode WE, einer zentrisch und direkt unter dieser positionierten Referenzelektrode RE und einer sich weit von der Arbeitselektrode entfernt befindenden Gegenelektrode CE. Ein Ag Ring war als Arbeitselektrode WE in einen Teflonzylinder eingelassen. Das räumliche Potentialmuster wurde mit einer Mikropotentialsonde (hier PP) gemessen. Ein Glaszylinder gc diente zur Umleitung der N_2 -Spülung.

Das zentrale Element des Aufbaus sind eine rotierende Ag-Ringelektrode, die als Arbeitselektrode diente, und 2 J-förmige Glasröhren, welche an einem Ende zu Kapillaren mit einem Durchmesser von 0.7mm ausgezogen waren. Eine Kapillare wurde so genau wie möglich unter der zentralen Rotationsachse der Ag-Elektrode angebracht. Die andere Kapillare befand sich direkt unter dem Ring. Beide Glasröhren enthielten eine Ag/AgCl-Mikroelektrode, waren an dem Kapillarende mit durch Na_2SO_4 gesättigtes Agar-Agar-Gel verschlossen und mit 1M NaCl-Lösung gefüllt. Die Ag/AgCl-Elektrode, die in der zentrisch unter der Rotationsachse befindlichen Glasröhre eingebracht war, diente als Referenzelektrode. Der Abstand zwischen dem Ende der Kapillare und der Arbeitselektrode betrug $1\text{mm} \pm 0.2\text{mm}$, weit genug von der Elektrode entfernt, um weder den Antransport von $Na_2S_2O_8$ zu

behindern, noch die Potentialverteilung zu stören. Schnelle Ansprechzeiten der MPS waren durch das mit Na_2SO_4 gesättigte Agar-Agar-Gel und die 1M NaCl -Lösung garantiert. Die Glaszelle war mit einem mehrere Öffnungen enthaltenden Teflon/Aluminium Deckel verschlossen. In der Mitte dieser Öffnung befand sich die rotierende Ag-Ringelektrode (Johnson Matthey, 10 ppm), die einen Ringdurchmesser von 11.7mm mit einer Elektrodenbreite von 0.75mm aufwies. Die Elektrode war quasi-eindimensional. Die Rotation der Elektrode erfolgte mittels eines Gleichstrommotors (Marke Bautz E 586 MGB) und betrug in den unten gezeigten Experimenten 28.5 Hz. Eine Pt-Gegenelektrode war radialsymmetrisch in weitem Abstand von der Arbeitselektrode befestigt. Die Elektrolytlösung war soweit in die Glaszelle eingefüllt, daß die Arbeitselektrode 5 mm in diese eintauchte. Die Zelle war luftdicht verschlossen. Weiter waren mehrere Gaseinleitungsrohre im unteren Teil des Glasgefäßes und ein Blubberer im Deckel vorhanden. Die Spannung wurde mittels eines Potentiostaten (Elektroniklabor FHI) geregelt. Ströme und Spannungen wurden mittels eines Analog-/Digitalwandlers in einen Rechner (Macintosh) geleitet und durch ein Meßprogramm (Labview) aufgezeichnet.

Gemessen wurde die Potentialverteilung vor der Elektrode während der Änderung des Potentials und bei unterschiedlichen festen Potentialen (speziell im Bereich des NDWs). Das gleiche Verhalten wurde studiert unter dem Einfluß eines zugeschalteten externen Widerstandes.

Vor jedem Versuch wurde der Elektrolyt mindestens 30 min mit N_2 5.0 (Linde) gespült. Die Spülung wurde während des Versuches kontinuierlich weitergeführt. Alle Glasgeräte wurden vor jedem Experiment mit einer Mischung aus konzentrierter H_2SO_4 und 30% H_2O_2 (Verhältnis 10:1, beides Merck) gereinigt. Die Elektrolytlösung (0.2mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /pH 10) wurde vor jedem Versuch aus $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ p.a. (Merck), NaOH p.a. (Merck) und frischem, dreifach destilliertem Wasser neu angesetzt. Die Ag-Ringelektrode wurde vor jedem Experiment mit $1\mu\text{m}$ und $0.25\mu\text{m}$ Diamantpaste poliert, mit *Aceton p.a.* (Merck), *Ethanol p.a.* (Merck) und *dreifach destilliertem* Wasser abgespült und schließlich in dreifach destilliertem Wasser 10 min im Ultraschallbad behandelt.

IV.2. Ergebnisse

IV.2.1. System ohne externem Widerstand

Charakteristisch für jedes System ist das Cyclovoltammogramm (CV). Für das untersuchte System $Ag(poly)/0.2mM S_2O_8^{2-}/pH 10$ ist dieses in Fig.IV.2.1 wiedergegeben:

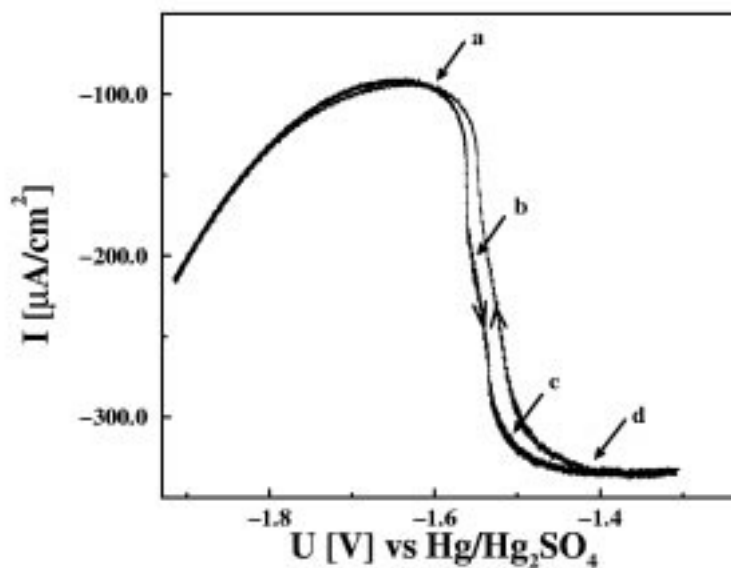


Fig.IV.2.1: Die Stromdichte I gegen die extern angelegte Spannung U für das System $Ag(poly)/0.2mM S_2O_8^{2-}/pH 10$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $50mV/s$. Deutlich erkennbar ist der Bereich des negativ differentiellen Widerstandes zwischen $-1.6V$ und $-1.45V$. Die eingezeichneten Pfeile markieren die für die Studie der stehenden Strukturen über einen längeren Zeitraum konstanten Potentiale (siehe Fig.IV.2.4; a: $-1.61V$, b: $-1.54V$, c: $-1.51V$, d: $-1.41V$).

Am Markantesten ist der steile Stromabfall im Potentialbereich zwischen $-1.45V$ und $-1.6V$. In dieser Region tritt ein NDW auf. Anodisch des NDW's ist der Strom aufgrund der hohen Reduktionsrate diffusionslimitiert. Der Anstieg der Stromdichte kathodisch des NDW's ist sowohl der $S_2O_8^{2-}$ -Reduktion als auch der einsetzenden H_2 -Entwicklung zuzuschreiben. Wie bereits in Kapitel III erläutert, ist die Form des

CV's typisch für die Reduktion eines Anions oder die Oxidation eines Kations aufgrund des Frumkin-Effekts.

Ein Ausschnitt des CV's und das zugehörige Mikropotentialssignal ist in Fig.IV.2.2 zu sehen.

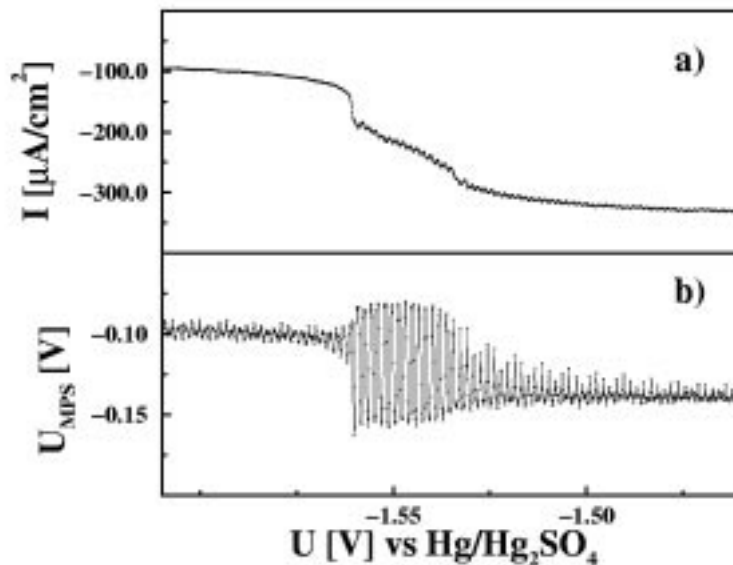


Fig.IV.2.2: a) I gegen die Spannung U während des Übergangs von einem Zustand mit geringer Stromdichte zu einem mit hoher für das System $\text{Ag}(\text{poly})/0.2\text{mM } \text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{pH } 10$ (Ausschnitt von Abb.IV.2.1). Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 50 mV/s . Deutlich erkennbar ist zwischen dem passiven und dem aktiven Zustand eine „quasi-stationäre“ Region, in der die Stromdichte quasi-konstant ist. b) Potentialänderung der Mikropotentialsonde U_{MPS} gegen die Spannung U . Der aktive und der passive Zustand können unterschieden werden. Im Bereich des NDW treten Potentialsschwankungen auf.

Im Stromsignal ist klar eine Schulter im Bereich des NDW's erkennbar. Weiter treten leichte Oszillationen im Stromsignal auf. Diese sind der nicht ganz zentrisch sitzenden Referenzelektrode zuzuschreiben. Manchmal ist es aber auch gelungen, die RE so exakt zu positionieren, daß solche Oszillationen nicht auftraten. Dies hatte keinerlei Einfluß auf das MPS-Signal. Das MPS-Signal zeigt im Bereich des NDW's eine Potentialverteilung vor dem Ring an, die nicht homogen ist. Deutlich zu sehen ist, daß die Intensität des MPS-Signals hierbei über die Werte bei konstanter hoher

und geringer Stromdichte hinaus reicht. Die kleinen Intensitätsunterschiede im passiven oder aktiven Zustand sind Inhomogenitäten auf dem Ag-Ring zuzuordnen und besitzen keine weitere Relevanz. Noch deutlicher ist dieses Verhalten bei einer Reduzierung der Vorschubgeschwindigkeit von 50mV/s auf 5mV/s zu beobachten (Fig.IV.2.3).

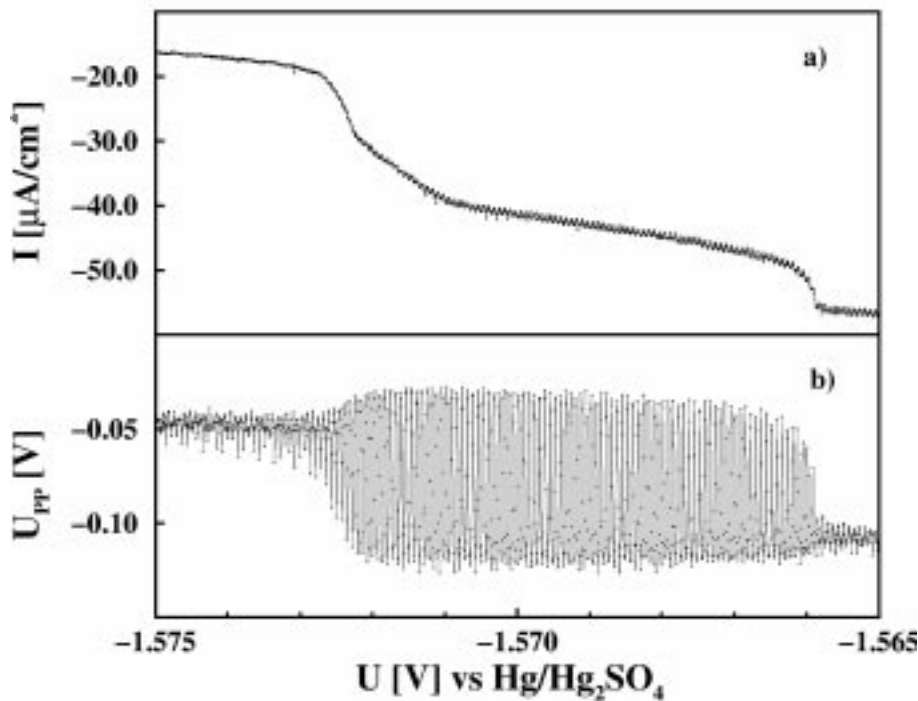


Fig.IV.2.3: a) I gegen U während des Übergangs von einem Zustand mit geringer Stromdichte zu einem mit hoher für das System $\text{Ag}(\text{poly})/0.2\text{mM } \text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{pH } 10$, aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 5mV/s. b) Potentialänderung der Mikropotentialsonde U_{MPS} gegen die Spannung U . Deutlich ist ein inhomogenes Verhalten während des Übergangs von einem Zustand hoher Stromdichte zu einem mit geringer Stromdichte zu beobachten.

Wieder zeigt sich in dem Stromsignal eine Schulter bei dem Übergang von dem Zustand geringer zu dem Zustand hoher Stromdichte, und mit dem Bereich des NDW's korreliert eine inhomogene Potentialverteilung vor dem Ring.

IV.2.2. Stationäre Strukturen

Die bei dem Übergang von dem Zustand geringer zu dem hoher Stromdichte auftretenden inhomogenen Potentialverteilungen vor dem Ag-Ring wurden genauer untersucht. Bei konstanten externen Potentialen konnten über die Zeit stabile Stromdichten und unterschiedliche Potentialverteilungen vor der Elektrode beobachtet werden (Fig.IV.2.4). Deutlich zu sehen ist, daß bei einer externen Spannung von -1.61V überall auf der Elektrode eine homogene, zeitlich konstante Potentialverteilung herrscht (Fig.IV.2.4a). Die Mikropotentialsondenspannung U_{MPS} betrug durchschnittlich -0.1V . Die bei -1.61V beobachtete Stromdichte war sehr gering (passiver Zustand, Position a in Fig.IV.2.1). Ein ähnliches Verhalten war auch bei -1.41V festzustellen, nur daß sich die Spannung der Mikropotentialsonde U_{MPS} mit durchschnittlich -0.14V um ca. 40mV von der des passiven Zustandes unterschied (Fig.IV.2.4d). Auch hier lag eine homogene, zeitlich konstante Potentialverteilung vor dem Ag-Ring vor. Die Stromdichte bei der externen Spannung von -1.41V zeichnete sich durch recht hohe Werte aus (aktiver Zustand, Position d in Fig.IV.2.1). Die Einstellung einer konstanten externen Spannung von -1.54V zeigte dagegen ein ganz anderes Verhalten der räumlichen Potentialverteilung (Fig.IV.2.4b). Ein Abschnitt vor der Elektrode wies eine U_{MPS} von ungefähr -0.16V auf. Der andere größere Abschnitt befand sich jedoch in einem Zustand mit einer durchschnittlichen U_{MPS} von -0.8V . Diese räumliche Potentialstruktur war über eine Zeitdauer von einigen Sekunden stabil. Das externe Potential von -1.54V lag im Bereich des NDW's, und die Stromdichte entsprach in etwa der im „quasi-stationären“ Bereich auftretenden (Vergleich Fig.IV.2.2 und Position b in Fig.IV.2.1). Bei einem externen Potential von -1.51V waren ebenfalls stehende Potentialstrukturen zu beobachten (Fig.IV.2.4c). Wieder betrug die durchschnittliche U_{MPS} eines Abschnittes vor der Elektrode -0.16V und die eines weiteren ungefähr -0.13V . Im Gegensatz zu der bei -1.54V beobachteten Potentialverteilung zeichnete sich nun der größere Teil vor der Elektrode durch eine U_{MPS} von -0.16V aus. Die externe Spannung von -1.51V korrelierte mit dem Spannungsintervall des NDW's, doch die Stromdichte entsprach nicht mehr der des

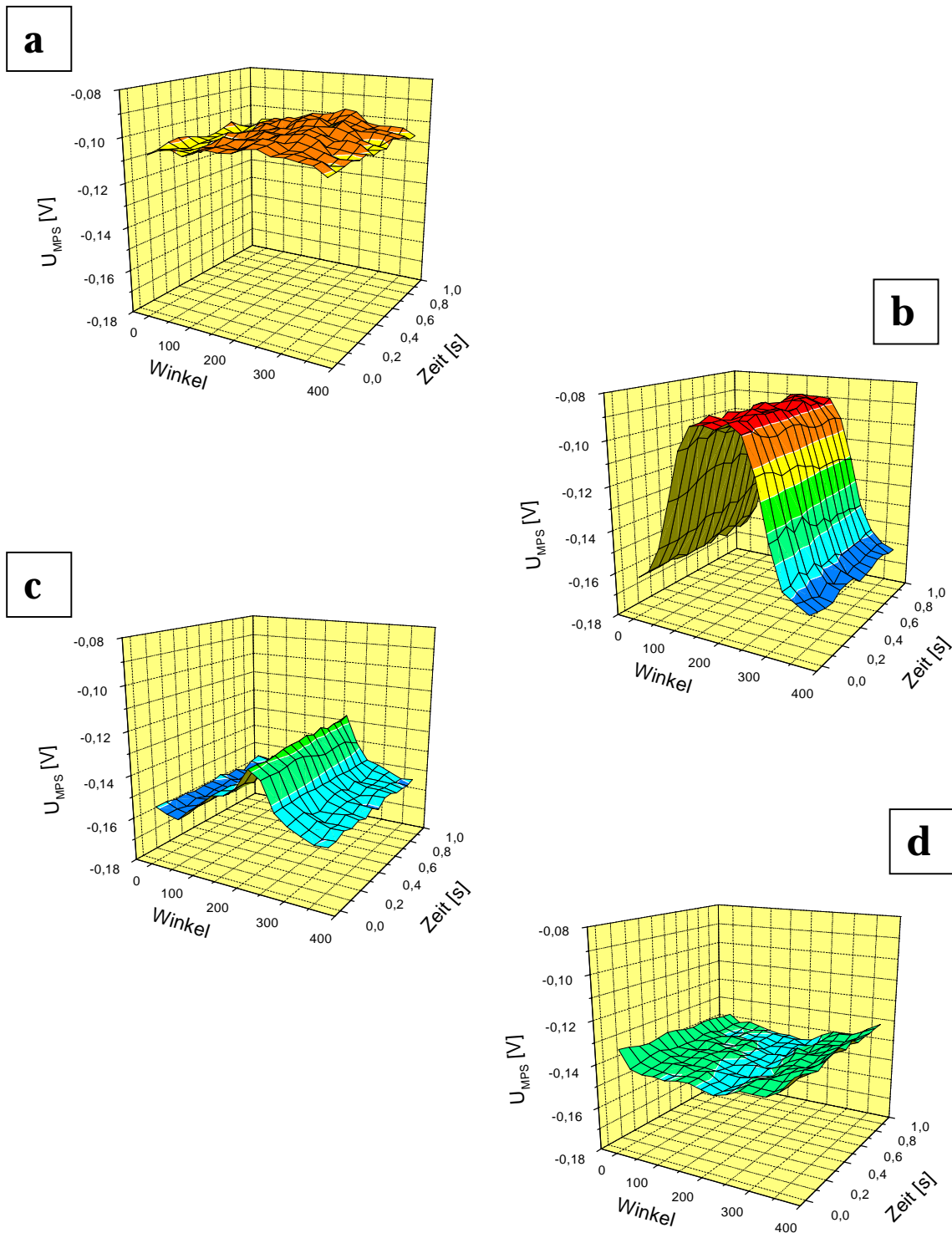


Fig.IV.2.4: Die jeweils gemessene Mikropotentialsondenspannung U_{MPS} gegen den Winkel der ringförmigen Ag-Elektrode und die Zeit t für unterschiedliche externe Spannungen U (a: $U=-1.61V$, b: $U=-1.54V$, c: $U=-1.51V$, d: $U=-1.41V$). Die raumzeitlichen Potentialbilder entsprechen bei jedem Potential einer Dauer von 1s. Bei $-1.61V$ und bei $-1.41V$ liegt jeweils eine homogene Potentialverteilung vor. Bei $-1.54V$ und bei $-1.51V$ tritt dagegen eine zeitlich konstante inhomogene Potentialverteilung auf.

„quasi-stationären“ Bereichs, sondern glich in ihren Werten fast dem aktiven Zustand (Position c in Fig.IV.2.1). Je mehr die externe Spannung an das Potential des passiven Zustandes heranreichte, um so größer war auch der Abschnitt vor der Elektrode, dessen U_{MPS} in etwa dem des passiven Zustandes glich (bzw. umgekehrt). Jedoch war ein deutliches „Überschwingen“ des Mikropotentialssignal im Bereich des NDW's über die Spannung der Mikropotentialsonde U_{MPS} des aktiven (bzw. passiven) Zustandes hinaus zu erkennen (Fig.IV.2.5).

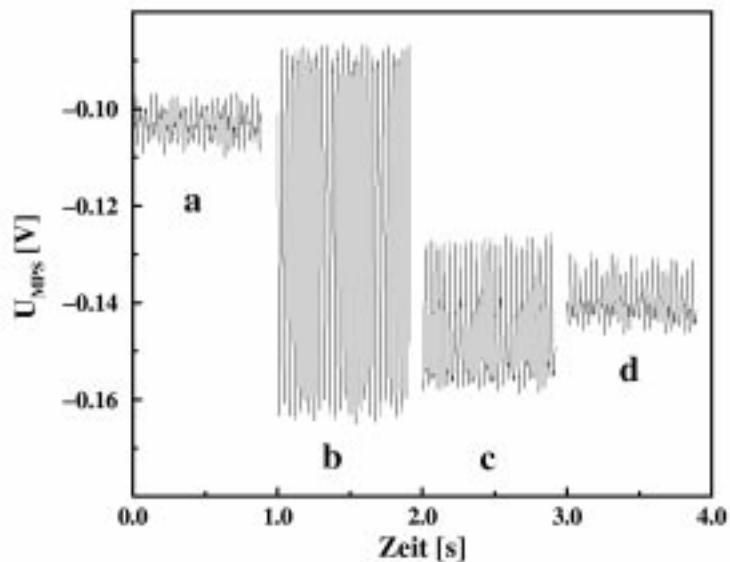


Fig.IV.2.5: Die Spannung der Mikropotentialsonde U_{MPS} gegen die Zeit t für unterschiedlich konstante externe Potentiale U (a: -1.61V, b: -1.54V, c: -1.51V, d: -1.41V). Deutlich erkennbar ist das „Überschwingen“ des Signals der Mikropotentialsonde U_{MPS} im Bereich des NDW's über das Mikropotentialssignal des aktiven bzw. passiven Zustandes hinaus.

IV.2.3. System mit externem Widerstand

Im Falle des Zuschaltens eines externen Widerstandes mit $3\text{ k}\Omega$ verhält sich das System jedoch ganz anders. Das CV ist in Fig.IV.2.6 wiedergegeben.

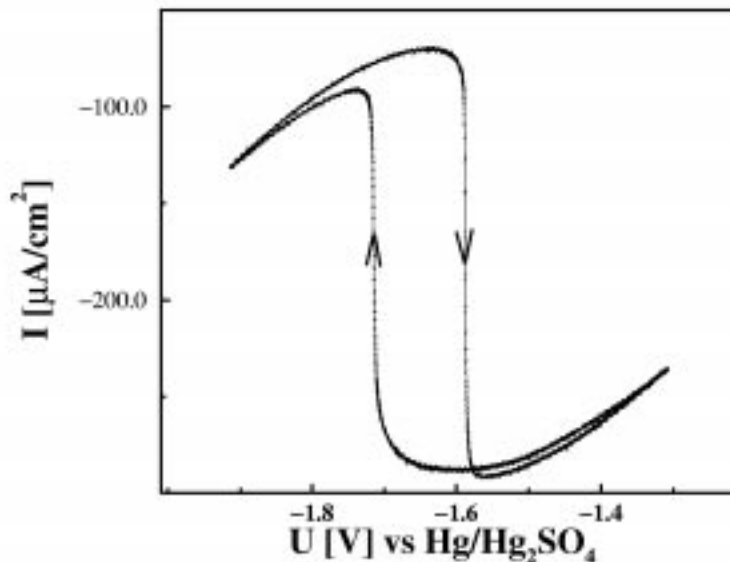


Fig.IV.2.6: Cyclovoltammogramm des Systems $\text{Ag}(\text{poly})/0.2\text{mM S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{pH } 11$ bei einem zugeschalteten externen Widerstand von $3\text{ k}\Omega$. Deutlich erkennbar ist die Bistabilität und die Hysterese. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 50mV/s .

Es zeigt sich das typische Verhalten des $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Systems bei hohen Elektrolytwiderständen. Es tritt eine Hysterese und Bistabilität auf. Die Übergänge sind auch viel schneller als in dem Falle von $0\text{ k}\Omega$. Der Übergang vom passiven zum aktiven Zustand ist in Fig.IV.2.7 wiedergegeben. Sowohl das Strom- als auch das MPS-Signal sind hier aufgezeichnet.

In Fig.IV.2.7 ist deutlich ersichtlich, daß nun keine Stufe im Stromsignal auftritt. Außer einem einzigen „Überschwinger“ ist während des Übergangs auch keinerlei Veränderung des MPS-Signals zu sehen. Es ist nicht gelungen, stationäre Potentialstrukturen zu beobachten.

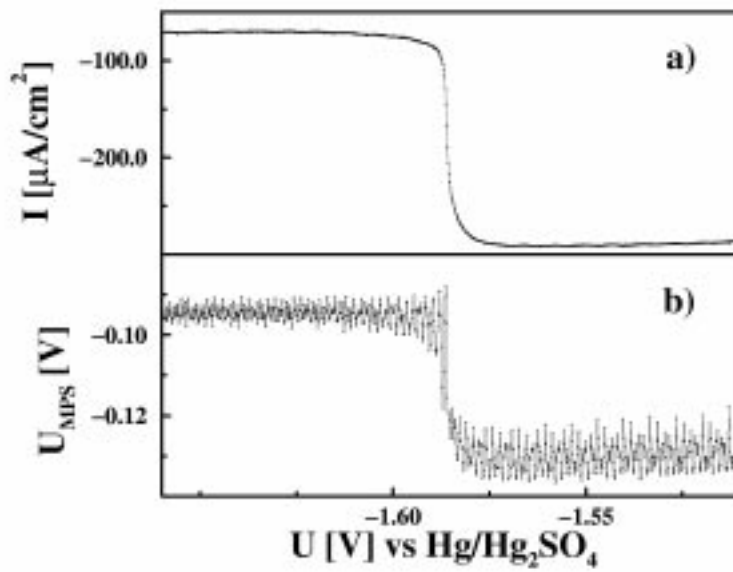


Fig.IV.2.7: a) Stromdichte I gegen die Spannung U auf dem anodischen Ast bei dem Übergang von dem passiven in den aktiven Zustand mit zugeschaltetem externen Widerstand (Ausschnitt von Fig.IV.2.6). Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 50mV/s . b) Aufgetragen ist die Spannung der Mikropotentialsonde U_{MPS} gegen die externe Spannung U . Deutlich erkennbar ist, daß keine stehenden Strukturen auftreten und der Übergang viel schneller erfolgt.

IV.3. Diskussion

Die MPS-Experimente haben gezeigt, daß sich stabile Potentialverteilungen bei einer quasi-eindimensionalen Elektrode in einem System mit einer N-förmigen Strom-Spannungskurve spontan einstellen, wenn die Referenzelektrode ausreichend nahe vor der Arbeitselektrode plaziert ist. Die Diskussion konzentriert sich zuerst auf die Betrachtung, wie die räumlich inhomogene Doppelschicht-Potentialverteilung das Potential am Ort der Referenzelektrode beeinflusst. Dies wird anhand eines Ersatzschaltbildes erläutert. Dem schließt sich dann eine Diskussion unter dem Aspekt, wie diese Faktoren die Dynamik der Doppelschicht beeinflussen, an.

Welchen Einfluß hat nun eine räumlich inhomogene Doppelschichtpotentialverteilung $\phi_{DL}(x)$ auf das Potential am Ort der Referenzelektrode? Eine inhomogene Potentialverteilung an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche induziert auch eine inhomogene Potentialverteilung im Elektrolyten. Diese Potentialverteilung reicht bis zum Ort der Gegenelektrode, und da in den hier durchgeführten Experimenten sowohl die WE als auch die CE eine Ringform besaßen und parallel zueinander angeordnet waren, handelt es sich um eine Äquipotentialfläche parallel zu der Arbeitselektrode. In diesem Aufbau liegt das Potential an der Position der Referenzelektrode ϕ_{RE} nicht auf einer Äquipotentialfläche parallel zur Arbeitselektrode. Wenn sich $\phi_{DL}(x)$ der Arbeitselektrode örtlich ändert, bewirkt dies auch eine Veränderung von ϕ_{RE} . Für eine symmetrisch platzierte Referenzelektrode ist der Abstand zwischen jeder Position der ringförmigen Arbeitselektrode WE und der Referenzelektrode RE identisch. Folglich ist das Potential am Ort der RE ϕ_{RE} eine Funktion des *Mittelwertes* aller Doppelschichtpotentiale $\phi_{DL}(x)$.

Durch die Bedingung der potentiostatische Kontrolle wirkt eine Änderung des Potentials der RE ϕ_{RE} rückkoppelnd auf die zeitliche Entwicklung auf jeden Ort der Elektrode: Angenommen eine Veränderung des Doppelschichtpotentials an einem Ort der Elektrode trete auf, z.B. hervorgerufen durch die Ausbildung eines aktiven Keimes, so wirkt sich dies auf das Potential am Ort der Referenzelektrode aus. Unter

potentiostatischen Bedingungen wird der Potentialabfall zwischen Arbeits- und Referenzelektrode konstant gehalten, indem Ladung in die gesamte Doppelschicht gepumpt wird. Dies ändert das Doppelschichtpotential an jedem Ort. Es findet also eine *globale Kopplung* statt. Die Kopplung ist positiv, wenn die lokale und die globale Änderungen dasselbe Vorzeichen haben, z.B. wenn an einer Stelle des Systems ein anodischeres Potential auftritt, wird das gesamte System in anodischere Richtung verschoben. Es handelt sich dagegen um eine *negativ globale Kopplung*, wenn eine örtliche Änderung der Spannung hin zu anodischeren Werten eine globale Veränderung zu kathodischeren Potentialen induziert.

Um eine Abschätzung treffen zu können, welche Kopplung bei dem hier untersuchten System vorliegt und wie sehr die Kopplungsstärke von dem Abstand zwischen WE und RE abhängt, bietet es sich an, ein theoretisches Modell in Form eines Ersatzschaltbildes zu entwickeln und aus diesem einige Gleichungen zur Beschreibung des zeitlichen Verhaltens des Doppelschichtpotentials abzuleiten. Da experimentell die Musterbildung entlang der Ringelektrode untersucht wurde, reicht es aus, nur eine räumliche Richtung zu betrachten und die Elektrode als quasi-eindimensional anzusehen. Der Elektrolyt ist als zylindrische Oberfläche zu betrachten, welcher an einer Seite mit der Arbeitselektrode und an der anderen Seite mit der Gegenelektrode verbunden ist. Dies beschreibt eine Äquipotentialfläche (Fig.II.2.8). Da in einigen Experimenten ein externer Widerstand in Serie geschaltet war, ist dieser auch mit in den Schaltkreis einbezogen. In einigen Veröffentlichungen [20-28,31] ist der Fall, daß sich die Referenzelektrode in der Ebene der Äquipotentialfläche befindet, analysiert worden. In dem hier untersuchten System sitzt sie dagegen zentrisch unter der WE und sieht nur den Mittelwert der Potentialverteilung.

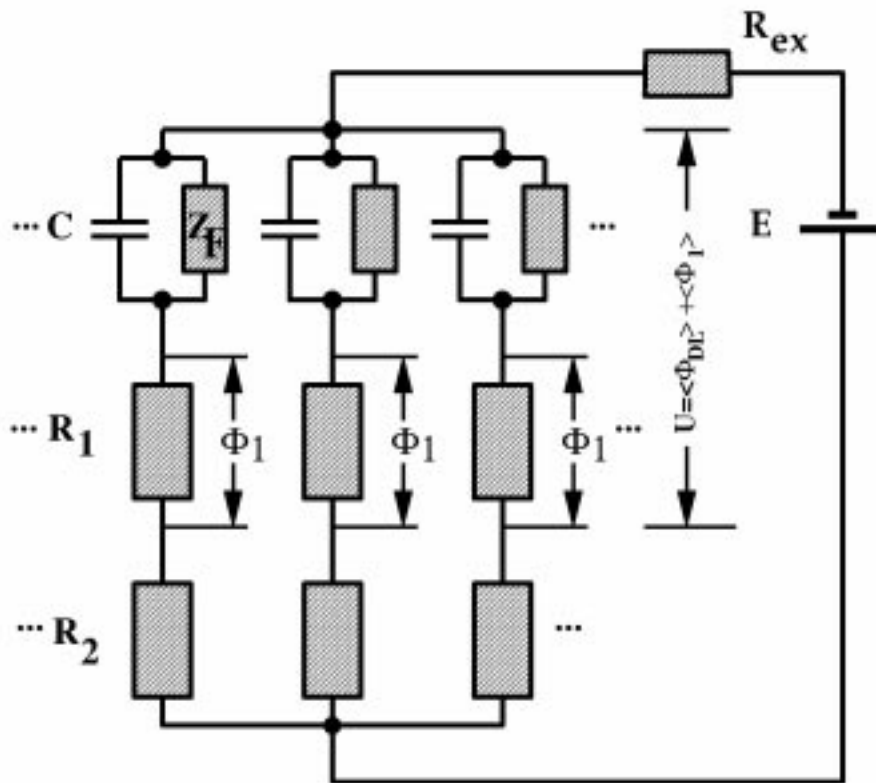


Fig.IV.3.1: Ersatzschaltbild für eine punktförmige Referenzelektrode RE, die sich zentrisch und nahe unter einer ringförmigen Arbeitselektrode WE befindet. Jeder infinitesimale Bereich der Grenzschicht wird durch eine Parallelschaltung aus einer Kapazität C und einer Faradayschen Impedanz Z_F repräsentiert. R_1 symbolisiert den Elektrolytwiderstand zwischen dem Ende der Doppelschicht und der Position der Referenzelektrode. R_2 stellt den Elektrolytwiderstand zwischen der Referenzelektrode RE und der Gegenelektrode CE dar. Zwischen der Arbeitselektrode WE und der Referenzelektrode RE liegt die Spannung U , die sich aus der Summe des gemittelten Potentialabfalls über die Doppelschicht $\langle \phi_{DL} \rangle$ und dem gemittelten Potentialabfall über den Elektrolyten zwischen dem Ende der Doppelschicht und der Referenzelektrode $\langle \phi_1 \rangle$ zusammensetzt.

Nehmen wir einmal den hypothetischen Fall an, daß Membrane zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode eingeführt werden, die den Stromfluß parallel zur Elektrode verhindern. Diese Membrane teilen den Elektrolyten in eine Vielzahl separater Zellen auf. Eine solche Situation kann mit einem Ersatzschaltbild, wie es in Fig.IV.3.1 dargestellt ist, beschrieben werden. Jede der i separaten Zelle enthält drei in Serie geschaltete Abschnitte. Der erste gibt den Bereich zwischen einem Punkt i

der WE und dem Ende der Doppelschicht wieder. Er setzt sich aus einer Parallelschaltung von Kondensator und Widerstand zusammen. Der Spannungsabfall entspricht dem Potentialabfall über die Doppelschicht ϕ_{DL}^i . Der zweite Abschnitt reicht vom Ende der Doppelschicht bis zur Referenzelektrode und ist in Form eines Widerstandes R_1 wiedergegeben. Der Widerstand R_1 beschreibt somit einen Teil des Elektrolyten. Über ihn fällt die Spannung ϕ_1^i ab. Der Bereich von der RE bis zur Gegenelektrode CE ist ebenfalls als Widerstand, hier R_2 , zu sehen, und repräsentiert den anderen Teil des Elektrolyten, über den eine Spannung ϕ_2^i abfällt.

Vernachlässigt man den externen Widerstand, so kann man aus dem Schaltkreis folgende Gleichungen ableiten:

$$U = \langle \phi_{DL} \rangle + \langle \phi_1 \rangle \quad (\text{IV.3.1})$$

Diese Gleichung (IV.3.1) beschreibt die potentiostatische Kontrolle. Die externe Spannung U setzt sich aus der Summe des mittleren Potentialabfalls über die Doppelschicht $\langle \phi_{DL} \rangle$ (Gl.(IV.3.2)) und des mittleren Potentialabfalls über den Elektrolytwiderstand R_1 $\langle \phi_1 \rangle$ (Gl.(IV.3.3)) zusammen.

$$\langle \phi_{DL} \rangle = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \phi_{DL}^i \quad (\text{IV.3.2})$$

$$\langle \phi_1 \rangle = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \phi_1^i \quad (\text{IV.3.3})$$

$$\frac{E - \langle \phi_{DL} \rangle}{R_1 + R_2} = \frac{U - \langle \phi_{DL} \rangle}{R_1} \quad (\text{IV.3.4})$$

Gleichung (IV.3.4) beschreibt die Äquivalenz der mittleren Stromdichten. E stellt den Potentialabfall zwischen der WE und der CE dar.

$$C \cdot \dot{\phi}_{DL}^i = -I_{\text{reac}}(\phi_{DL}^i) + \frac{E - \phi_{DL}^i}{R_1 + R_2} \quad (\text{IV.3.5})$$

Gleichung (IV.3.5) beschreibt den Strom durch ein Membranelement. C ist die spezifische Elektrodenkapazität und $I_{\text{reac}}(\phi_{DL}^i)$ die Faradaysche Reaktionsstromdichte. Gleichung (IV.3.4) nach E umgeformt und in (IV.3.5) eingesetzt ergibt:

$$C \cdot \dot{\phi}_{DL}^i = -I_{\text{reac}}(\phi_{DL}^i) + \frac{R_2}{R_1 \cdot (R_1 + R_2)} \cdot (U - \langle \phi_{DL} \rangle) + \frac{1}{R_1 + R_2} \cdot (U - \phi_{DL}^i) \quad (\text{IV.3.6})$$

Mit $R = R_1 + R_2$ und $r = \frac{R_1}{R_2}$ läßt sich (IV.3.6) wie folgt formulieren:

$$C \cdot \frac{d\phi_{DL}^i}{dt} = -I_{\text{reac}}(\phi_{DL}^i) + \frac{U - \phi_{DL}^i}{R} + \frac{U - \langle \phi_{DL} \rangle}{R \cdot r} \quad (\text{IV.3.7})$$

R ist der Widerstand zwischen WE und CE, während r das Verhältnis zwischen dem Widerstand zwischen WE und RE und dem Widerstand zwischen RE und CE darstellt.

Gleichung (IV.3.7) beschreibt nun die Dynamik des Potentialabfalles über die Doppelschicht ϕ_{DL}^i jedes infinitesimalen Schaltkreises. Die zeitliche Entwicklung von ϕ_{DL}^i hängt von dem Mittelwert des Doppelschichtpotentials aller infinitesimalen Schaltkreise ab. Der qualitative Effekt dieser Abhängigkeit läßt sich recht einfach verdeutlichen: Angenommen, daß sich das System im bistabilen Bereich und im passiven Zustand befindet. Wenn nun ein infinitesimaler Schaltkreis vom passiven in den aktiven Zustand wechselt, so wird sein Potentialabfall über die

Doppelschicht positiver bzw. anodischer. Der Mittelwert des Potentialabfalls über die Doppelschicht steigt also an, und durch das negative Vorzeichen vor $\langle \phi_{DL} \rangle$ in Gleichung (IV.3.7) findet eine Verschiebung des Potentialabfalls über die Doppelschicht ϕ_{DL}^i in jeder Zelle i zu kleineren, weniger anodischen Potentialen hin statt. Anders ausgedrückt bedeutet dies, daß ein Übergang an einem Punkt der Elektrode vom passiven in den aktiven Zustand dafür sorgt, daß alle anderen Punkte der Elektrode passiver werden. Eine *negativ globale Kopplung* tritt also auf. Im Falle eines vorgegebenen Abstandes zwischen WE und CE und einem konstanten Widerstand R bedeutet dies, daß die globale Kopplung nur von r abhängt. Je näher sich die RE nun an der WE befindet, desto kleiner ist r und desto stärker ist die negativ globale Kopplung.

Wie verhält sich nun das gesamte System, wenn man Migrationsströme parallel zur Elektrode zuläßt (d.h. daß die Membrane aus unserem hypothetischen System entfernt werden)? Aus Arbeiten von Mazouz, Krischer und Flätgen [20,21,23-28,31] ist bekannt, daß sich die Differentialgleichung zur Beschreibung des Potentialabfalls über die Doppelschicht für jeden Punkt der Elektrode entsprechend Gleichung II.2.17 formulieren läßt. Beschreibt man nun die Strecke zwischen WE und CE als γ und die zwischen WE und RE als β , formen sich R in σ/γ und r in $\beta/(\gamma-\beta)$ um. Gleichung (II.2.17) läßt sich somit wie folgt wiedergeben:

$$C \cdot \frac{\partial \phi_{DL}(x)}{\partial t} = -I_{reac}(\phi_{DL}) + \frac{\sigma}{\gamma} \cdot (U - \phi_{DL}) + \sigma \cdot \left(\frac{1}{\beta} - \frac{1}{\gamma} \right) \cdot (U - \langle \phi_{DL} \rangle) - \sigma \cdot \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=-1} + \frac{1}{\gamma} \cdot (U - \phi_{DL}) + \left(\frac{1}{\beta} - \frac{1}{\gamma} \right) \cdot (U - \langle \phi_{DL} \rangle) \right) \quad (IV.3.8)$$

Hierbei entsprechen der zweite und dritte Term auf der rechten Seite den entsprechenden Termen in Gleichung (IV.3.7). Der letzte Term auf der rechten Seite beschreibt die Migrationsströme im Elektrolyten parallel zur Elektrode. Er stellt somit den räumlichen Kopplungsterm (oder auch Elektrolyt-Kopplungsterm) dar.

Ausgehend von Gleichung (IV.3.7) ist es nun möglich, qualitativ zu beantworten, warum unter den experimentellen Bedingungen Muster zu sehen sind, und warum der Strom nahezu unabhängig vom externen Potential ist, wenn sich die Elektrode in einem inhomogenen Zustand befindet.

Wir beginnen mit der Betrachtung, warum die negative globale Kopplung zu stationären Domänen führt. Diese Frage wurde schon einmal diskutiert, und zwar in Verbindung mit katalytischen Reaktionen, bei denen die Katalysatortemperatur mittels einer konstanten Spannung entlang des Katalysatordrahtes kontrolliert wurde (siehe Kap.II.1). Die Differentialgleichung, mittels derer die Katalysatortemperatur an einem bestimmten Ort beschrieben werden kann, hat eine der soeben hergeleiteten Gleichung (IV.3.8) analoge Struktur. Sie besteht aus einem Reaktionsterm, einem negativ globalen Kopplungsterm (der von der Art der Temperaturkontrolle abhängt) und einem räumlichen Kopplungsterm auf der Basis der Wärmeleitfähigkeit. Der Mechanismus der Musterbildung ist in beiden Systemen derselbe, und die Argumentation aus [44] wird im folgenden auf das hier untersuchte System übertragen.

Bei geringer Leitfähigkeit (kleines σ) und sehr naher Referenzelektrode (kleines β) ist der Elektrolyt-Kopplungsterm (letzter Term in Gleichung (IV.3.8)) viel kleiner als der globale Kopplungsterm und kann vernachlässigt werden. In diesem Fall kann die Dynamik des Systems durch Gleichung (IV.3.7) genähert werden. Darüber hinaus kann auch der zweite Term in Gleichung (IV.3.7) vernachlässigt werden, da der Gesamtwiderstand R bei großem Abstand zwischen WE und CE sehr groß wird. Für die stationären Zustände folgt somit:

$$I_{\text{reac}}(\phi_{DL}) = \frac{(U - \langle \phi_{DL} \rangle)}{R \cdot r}. \quad (\text{IV.3.9})$$

Gleichung (IV.3.9) besagt nun, daß stationäre Zustände immer dann existieren, wenn der rechtsseitige Term gleich dem Reaktionsstrom ist. Da in den rechtsseitigen Term der Mittelwert des Potentialabfalls über die Doppelschicht einfließt, existieren außer

homogenen Lösungen auch eine Vielzahl von inhomogenen Lösungen. Weiterhin folgt aus Gleichung (IV.3.9), daß die stationären Potentialmuster von ϕ_{DL} mit einer homogenen Stromdichte verknüpft sind.

Angenommen, das System besitzt eine N-förmige Strom-Spannungskurve. Darüber hinaus besteht die stationäre Struktur aus aktiven und passiven Domänen (d.h. die Grenzschicht zwischen den Domänen wird vernachlässigt) und erfüllt folgende Bedingung:

$$I_{reac}(\phi_{DL}^a) = I_{reac}(\phi_{DL}^p) = \frac{\left(U - \left(l \cdot \phi_{DL}^a + (1-l) \cdot \phi_{DL}^p \right) \right)}{R \cdot r}. \quad (\text{IV.3.10})$$

Die Länge der Elektrode ist auf 1 normiert. l beschreibt den sich im aktiven Zustand befindlichen Teil und $(1-l)$ den sich im passiven Zustand befindlichen. ϕ_{DL}^a und ϕ_{DL}^p sind jeweils die Potentialabfälle über die Doppelschicht auf dem aktiven und dem passiven Ast. Gleichung (IV.3.10) gilt für alle möglichen Verteilungen beider Zustände auf der Elektrode, solange die Summe aller aktiven Regionen l und die aller passiven $(1-l)$ ergibt und die Stromdichte in einem Bereich des negativ differentiellen Widerstandes liegt. Dies ist jedoch nicht die einzige Entartung des Systems. Solange inhomogene Lösungen für eine bestimmte Stromdichte im Bereich des NDWs existieren und somit ein bestimmter Wert für l , solange gibt es auch inhomogene Lösungen für alle anderen Stromdichten im Bereich des NDWs. Jede Stromdichte kann durch ein unterschiedliches Verhältnis zwischen den aktiven und passiven Abschnitten realisiert werden, also einem jeweils anderen Wert für l .

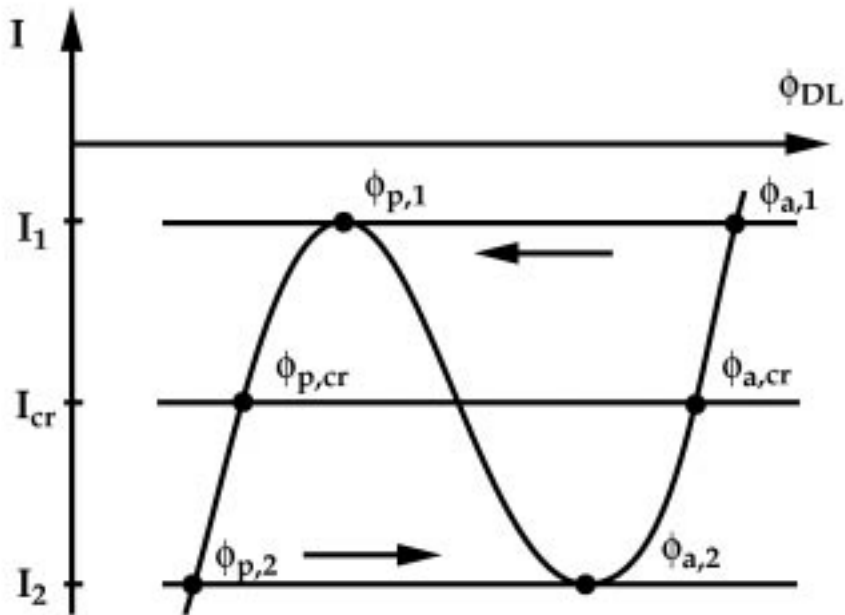


Fig.IV.3.2: Der Strom I gegen den Potentialabfall über die Doppelschicht ϕ_{DL} . Ist die Stromdichte höher als I_1 (geringer als I_2), liegt ausschließlich der aktive (passive) Zustand vor. Bei I_1 (I_2) ist der aktive (passive) Zustand der stabilere. Eine geringe Elektrolytkopplung bewirkt eine Verschiebung der Stromdichten I_1 bzw. I_2 hin zu der kritischen Stromdichte I_{cr} . Gleichzeitig verlagern sich die Potentialabfälle über die Doppelschicht $\phi_{a,1}$ und $\phi_{p,1}$ bzw. $\phi_{a,2}$ und $\phi_{p,2}$ zu den Werten $\phi_{a,cr}$ und $\phi_{p,cr}$. Bei der kritischen Stromdichte sind beide Zustände gleich stabil.

Wie verändert sich nun das Bild, wenn die Elektrolytkopplung mit in Betracht gezogen wird? Die Argumentation wird ein wenig besser verständlich, wenn wir annehmen, daß das System bistabil sei und zusätzlich zu den homogenen aktiven und passiven Zuständen auch inhomogene Lösungen in Form von stationären Potentialmustern koexistieren können. Angenommen es liege ein inhomogener Zustand, der die Gleichung (IV.3.10) erfüllt, mit einer willkürlichen Stromdichte innerhalb des Stromintervalls, das eine Vielzahl von Lösungen zuläßt, vor. Die inhomogene Potentialverteilung induziert Migrationsströme parallel zur Elektrode, welche das System in den stabileren der beiden möglichen Zustände treibt. Beispielsweise sei für einen inhomogenen Zustand mit einem Reaktionsstrom nahe der Minimalstromgrenze, unter welcher einzig der homogene aktive Zustand existieren kann (I_1 in Fig.IV.3.2), der aktive Zustand der stabilere. Dieser würde

somit auf Kosten des passiven anwachsen. Weiterhin sei die Elektrolytkopplung verglichen mit der globalen Kopplung sehr gering. Eine Abnahme des mittleren Potentialabfalls über die Doppelschicht würde zu einem Anstieg der mittleren Stromdichte und einer Verschiebung von ϕ_a und ϕ_p zu kathodischeren Werten führen. Die Stabilität des aktiven Zustandes nimmt stetig ab, während die des passiven zunimmt, bis beide Zustände gleich stabil werden und die Frontgeschwindigkeit Null beträgt. Diese Situation wird bei der kritischen Stromdichte I_{cr} erreicht (Fig.IV.3.2). Eine analoge Argumentation ist auf eine Ausgangslage, bei welcher der passive Zustand der stabilere ist, übertragbar: Während sich der passive Zustand ausdehnt, wird ϕ_p geringer, und das System wird in einen Zustand mit der mittleren Stromdichte I_{cr} getrieben. Im Falle einer sehr kleinen Elektrolytkopplung wird somit eine der inhomogenen Lösungen der Gleichung (IV.3.10) ausgewählt, nämlich die, bei welcher beide Zustände gleich stabil sind. Die Änderung eines Parameters, z.B. U , beeinflusst die lokale Stromdichte eines inhomogenen Zustandes nicht, jedoch werden die relativen Anteile des aktiven und passiven Zustandes so verändert, daß die Bedingung eines stationären Zustandes weiterhin erfüllt ist. Innerhalb des Existenzbereiches der inhomogenen Lösung verändert sich das Verhältnis zwischen dem aktiven und passiven Zustand ausgedrückt durch I . In anderen Worten bedeutet dies, daß im Falle einer geringen Elektrolytkopplung die negativ globale Kopplung als Stromstabilisator wirkt. Dieser Effekt wurde auch bei heterogen katalysierten Systemen beobachtet und wird bei einem technischen Hilfsmittel, genannt „Baretter“ [142], genutzt.

Eine Simulation für den Fall kleiner Elektrolytkopplung und einer inhomogenen Potentialverteilung (die gesamte Elektrode außer einem aktiven Keim befindet sich im passiven Zustand) als Ausgangsbedingung auf Basis der Gleichungen Gl.(II.2.12), (II.2.14) und (II.2.17) und den Randbedingungen:

$$\phi|_{z=RE} = 0 \quad (IV.3.11)$$

$$\phi(x, z, t) = \phi(x + 2\pi, z, t) \quad (IV.3.12)$$

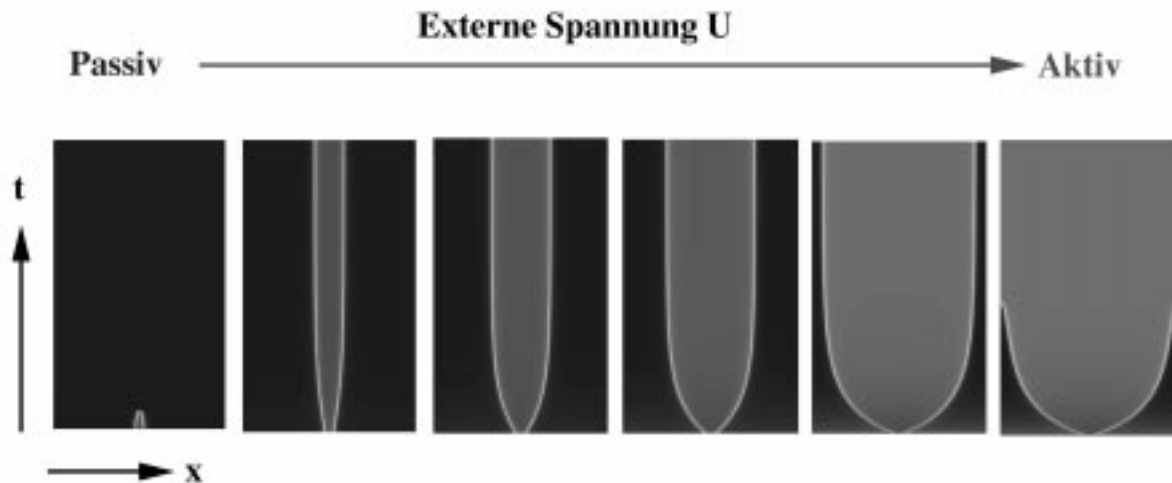


Fig.IV.3.3: Theoretische Simulation der zeitlichen Entwicklung des Potentialabfalls über die Doppelschicht einer 1-dimensionalen Elektrode. Liegt eine Potentialverteilung, bei der außer dem passiven Zustand ein aktiver Keim vorhanden ist, als Ausgangssituation vor, so stellen sich abhängig vom externen Potential U stehende Potentialstrukturen ein. Je anodischer (kathodischer) das externe Potential ist, desto mehr überwiegt der aktive (passive) Zustand in der Potentialverteilung.

bestätigt, daß sich bei bestimmten externen Potentialen der eine Teil der Elektrode im passiven und der andere im aktiven Zustand befindet (Fig.IV.3.3). Je anodischer (kathodischer) U gewählt wurde, desto größer war der Anteil des aktiven (passiven) Zustandes in der Potentialverteilung.

Eine Variation des externen Potentials müßte sich folgendermaßen auswirken: Angenommen das System befinde sich in einem Bereich, der sowohl Bistabilität als auch inhomogene Lösungen zuläßt (Fig.IV.3.4). Bei dem Potential $\phi_{p,1}$ liege zuerst eine homogene Verteilung des passiven Zustandes auf der Elektrode mit einer Stromdichte $I_{p,1}$ vor. Eine Potentialerhöhung bewirkt eine Zunahme der Stromdichte, hat jedoch keine Auswirkung auf die homogene Potentialverteilung.

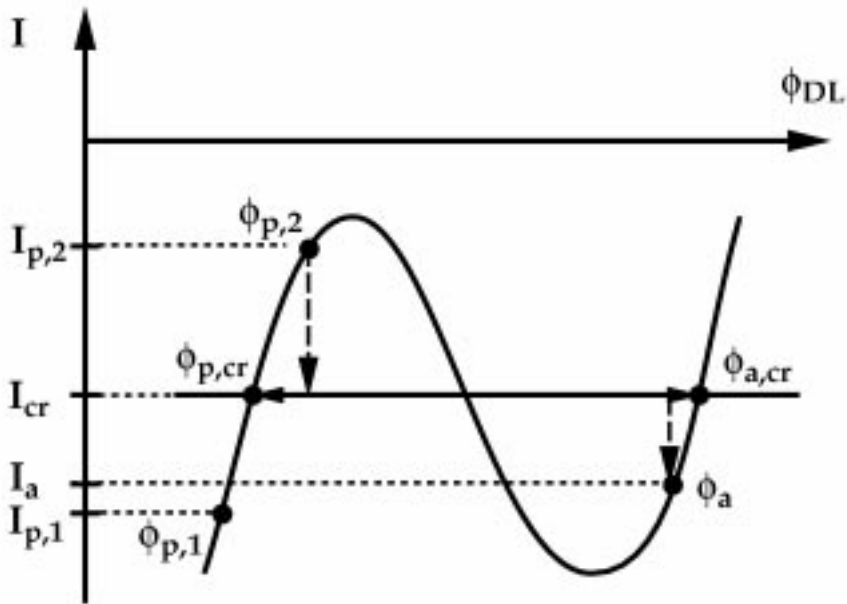


Fig.IV.3.4: Bei einem Potentialscan aus dem Kathodischen kommend liegt zuerst ein passiver Zustand mit homogenen Lösungen vor ($I_{p,1}, \phi_{p,1}$). Ab einem bestimmten externen Potential bildet sich ein aktiver Keim ($I_{p,2}, \phi_{p,2}$). Gleichzeitig sind auch inhomogene Lösungen möglich. Durch Migrationsströme stellt sich eine kritische Stromdichte I_{cr} ein, bei welcher sich die Länge l der Elektrode im aktiven und $(1-l)$ im passiven Zustand mit $\phi_{p,cr}$ bzw. $\phi_{a,cr}$ befindet. Bei anodischerem U tritt wieder die homogene Lösung ein. Die Stromdichte sinkt auf I_a ab und der Potentialabfall über die Doppelschicht beträgt ϕ_a . Die Potentiale des passiven und des aktiven Zustandes der inhomogenen Lösung sind kathodischer bzw. anodischer als die der homogenen Lösung.

Bei ausreichend positiver Spannung führt eine geringe Störung zur Bildung eines aktiven Keimes auf der Elektrode ($I_{p,2}, \phi_{p,2}$). Da außer der homogenen auch inhomogene Lösungen erlaubt sind, sorgt diese aufgrund der negativ globalen Kopplung entsprechend Gl.(IV.3.10) für die Einstellung einer inhomogenen Potentialverteilung und ein Absinken der Stromdichte auf I_{cr} . Der eine Teil der Elektrode befindet sich also im passiven Zustand mit $\phi_{p,cr}$ und der andere im aktiven Zustand mit $\phi_{a,cr}$. Eine weitere Erhöhung von U führt, wie oben diskutiert, zu einer relativen Änderung der Anteile der aktiven und passiven Abschnitte, während die Stromdichte konstant bleibt. Bei ausreichend positiven Spannungen schließlich führt eine geringe Störung dazu, daß sich wieder die homogene Lösung

einstellt. Die Stromdichte sinkt auf I_a ab und die gesamte Elektrode befindet sich im aktiven Zustand mit ϕ_a . In der Strom-Spannungskurve müßte somit eine Stufe zu beobachten sein. Weiterhin müßte der Potentialabfall über die Doppelschicht der inhomogenen Lösung $\phi_{p,cr}$ ($\phi_{a,cr}$) bei kathodischeren (anodischeren) Werten zu finden sein als der Potentialabfall über die Doppelschicht am Übergangspunkt von homogener zur inhomogener Lösung $\phi_{p,2}$ (ϕ_a). Und bei konstanten externen Spannungen müßten beim Vorliegen inhomogener Lösungen stehende Potentialstrukturen, bestehend aus einem aktiven und einem passiven Abschnitt, zu erwarten sein. Je positiver (negativer) das externe Potential gewählt würde, desto stärker müßte hierbei der aktive (passive) Zustand ausgeprägt sein.

Exakt dieses Verhalten wurde im Experiment beobachtet: Das CV (Fig.IV.2.1) zeigte in einem Potentialscan bei dem Übergang von dem passiven zu dem aktiven Zustand einen Sprung auf einen Zwischenzustand relativ konstanter Stromdichte. Dieser erstreckte sich über einen bestimmten Potentialbereich, bis schließlich der Übergang zu dem Zustand hoher Stromdichte folgte (Fig.IV.2.2 und Fig.IV.2.3). Das Spannungsintervall schwankte jedoch aufgrund von Fluktuationen, unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und täglich neuer Präparationen recht stark. Gleichzeitig waren in dem Potentialbereich relativ konstanter Stromdichte „Überschwinger“ bei dem Mikropotentialssignal zu beobachten, d.h. die maximale bzw. minimale Spannung der MPS lag über bzw. unter der MPS-Spannung, die für den passiven bzw. aktiven Zustand gemessen wurde (Fig.IV.2.2 und Fig.IV.2.3). Diese überhöhten bzw. erniedrigten MPS-Spannungen konnten auch bei festen externen Spannungen, die stationäre Potentialstrukturen aufwiesen, beobachtet werden (Fig.IV.2.4). Je anodischer (kathodischer) U war, desto stärker war der aktive (passive) Zustand ausgedehnt.

Was passiert nun, wenn ein externer Widerstand in Serie hinzu geschaltet wird? Experimentell konnten keine stationären Potentialstrukturen und auch keine konstante Stromdichte im Bereich des negativ differentiellen Widerstandes beobachtet werden. Theoretische Überlegungen von Mazouz et al. [9] zeigten, daß das Zuschalten eines externen Widerstandes in Serie eine *positive globale Kopplung*

bewirkt. Dies läßt sich wiederum mit Hilfe der in Fig.IV.3.1 gezeigten Ersatzschaltung verstehen. Unter Berücksichtigung des externen Widerstandes R_{ex} und eines über ihn abfallenden Potentials V , kann man folgende Gleichungen ableiten:

$$U = \langle \phi_{DL} \rangle + \langle \phi_1 \rangle + V \quad (\text{IV.3.13})$$

Die externe Spannung setzt sich aus der Summe des mittleren Potentialabfalls über die Doppelschicht, des mittleren Potentialabfalls über den Widerstand R_1 und dem Potentialabfall über den externen Widerstand R_{ex} zusammen (Gl.(IV.3.13)).

$$\frac{E - V - \langle \phi_{DL} \rangle}{R_1 + R_2} = \frac{U - V - \langle \phi_{DL} \rangle}{R_1} \quad (\text{IV.3.14})$$

Auch bei der Strombilanz muß V berücksichtigt werden (Gl.(IV.3.14), (IV.3.15) und (IV.3.16)).

$$C \cdot \phi_{DL}^i = -I_{reac} + \frac{E - V - \phi_{DL}^i}{R_1 + R_2} \quad (\text{IV.3.15})$$

$$\frac{U - V - \langle \phi_{DL} \rangle}{R_1} = \frac{V}{R_{ex}} \quad (\text{IV.3.16})$$

Gleichung (IV.3.14) nach E und Gleichung (IV.3.16) nach V umgeformt und in Gleichung (IV.3.15) eingesetzt ergibt:

$$C \cdot \phi_{DL}^i = -I_{reac} + \frac{U - \phi_{DL}^i}{R} + \frac{U - \langle \phi_{DL}^i \rangle}{R \cdot (r + g)} \cdot (1 - g) \quad \text{mit} \quad (\text{IV.3.17})$$

$$g = \frac{R_{ex}}{R_2}$$

wobei g das Verhältnis vom externen Widerstand R_{ex} zum Elektrolytwiderstand R_2 zwischen RE und CE beschreibt. Solange $g < 1$ ist, wird die negativ globale Kopplung nur geschwächt, bei $g = 1$ wird sie kompensiert, und bei $g > 1$ wird die globale Kopplung positiv. Durch das Zuschalten eines externen Widerstandes kann die negativ globale Kopplung kompensiert werden. Somit ist es nicht verwunderlich, daß bei zugeschaltetem externen Widerstand stationäre Potentialstrukturen nicht mehr beobachtbar sind und der Übergang vom Passiven ins Aktive keine Schulter im Stromsignal mehr zeigt.

Letztendlich noch ein paar Worte zu den Stromoszillationen, die in dem System ohne zugeschalteten Widerstand auftraten. Dadurch, daß sich die RE nicht ganz zentrisch unter der ringförmigen WE befunden hat und sie den Mittelwert aller Potentialabfälle über die Doppelschicht aller Orte auf der Elektrode sieht, führen stationäre Potentialstrukturen auf der Elektrode durch die Rotation zu einem leicht oszillierenden Potential an der RE. Der Potentiostat versucht diese Spannung jedoch durch Potentialkorrekturen an der Gegenelektrode konstant zu halten, was sich in Form der beobachteten Stromoszillationen ausdrückt.

Auch hier bestätigten Simulationen auf Basis der Gleichungen (II.2.14), (II.2.17), (IV.3.11), (IV.3.12) und unter der Annahme, daß

$$U = \phi_{DL}(x, t) + \phi(x, t)|_{z=-1} + A \cdot \sin \omega t \quad (\text{IV.3.18})$$

anstatt Gleichung (II.2.12) gelte, diese Überlegungen (Fig.IV.3.5). Gleichung (IV.3.18) beschreibt die durch die nicht zentrisch sitzende Referenzelektrode hervorgerufene Rückkopplung auf die externe Spannung für den Fall, daß stehende Potentialstrukturen an der Elektrode vorhanden sind. Fig.IV.3.5 zeigt deutlich, daß unter diesen Bedingungen Oszillationen im Stromsignal auftreten, die um so stärker sind, je asymmetrischer die Referenzelektrode plaziert ist. Gleichzeitig kommt es zu

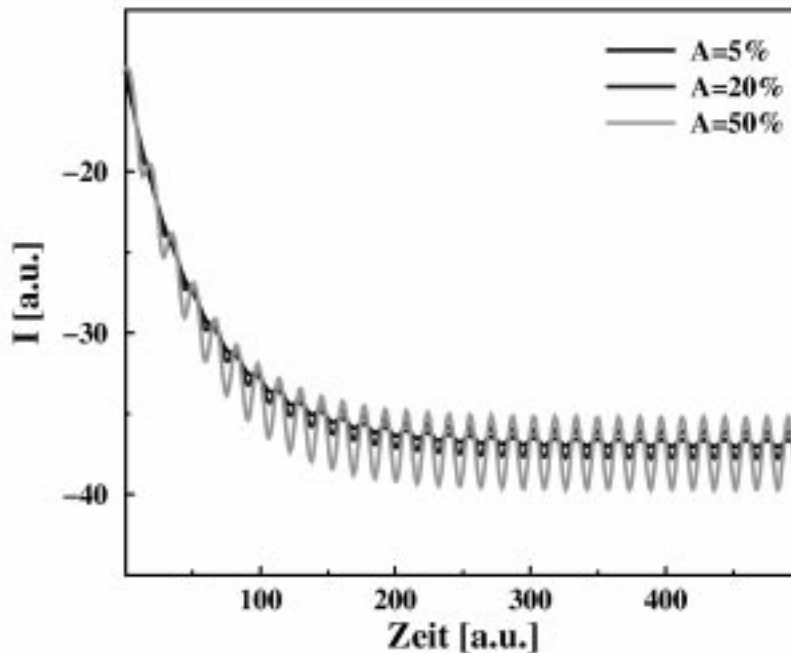


Fig.IV.3.5: Simulationen des Stromverlaufes für ein festes externes Potential, bei dem stationäre Potentialstrukturen an der WE auftreten. Zu Beginn befindet sich nur ein kleiner aktiver Keim auf der Elektrodenoberfläche. Die Referenzelektrode ist nicht zentrisch unter der ringförmigen Arbeitselektrode plazierte. Dies führt zu Potentialschwankungen an der Referenzelektrode, die der Potentiostat auszugleichen versucht. Die dadurch hervorgerufene Schwankung der externen Spannung wurde durch einen zusätzlichen Sinus-Term, dessen Amplitude A x% der externen Spannung entspricht, modelliert (Gl.(IV.3.18)). Das Stromsignal zeigt deutliche Oszillationen, die um so stärker sind, je weniger zentrisch die Referenzelektrode angeordnet ist.

temporären Schwankungen der räumlichen Potentialverteilung an der Elektrode, die um so größer sind, je weniger zentrisch die RE angeordnet ist (Fig.IV.3.6). Liegt nur eine geringe Asymmetrie vor, so treten zwar im Stromsignal Oszillationen auf, doch ist ihr Einfluß auf die Potentialverteilung zu vernachlässigen. Somit ist es nicht überraschend, daß auch bei geringen Oszillationen im Stromsignal stationäre Potentialstrukturen auftreten.

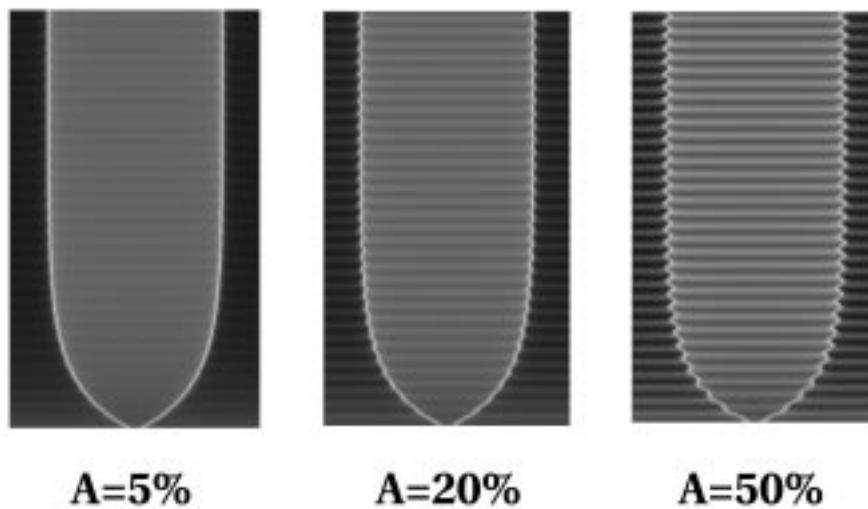


Fig.IV.3.6: Die zeitliche Entwicklung der Potentialverteilung an der Elektrode für den Fall, daß die Referenzelektrode nicht zentrisch unter der ringförmigen Arbeitselektrode angeordnet ist und die externe Spannung konstant gehalten wird. Je asymmetrischer die Platzierung der RE ist (je größer A ist), desto stärker schwanken die räumlichen Potentialverteilungen. Die Existenz inhomogener Lösungen wird jedoch nicht beeinflusst.

Weiterhin sei noch bemerkt, daß Otterstedt et al. während der anodischen Oxidation eines Co-Ringes ebenfalls Antiphasen-Verhalten beobachten konnte [143]. Bei seinen gewählten experimentellen Bedingungen war die Referenzelektrode wie bei dem hier untersuchten Aufbau zentrisch und so nahe wie möglich unter der ringförmigen WE platziert. Das gleiche Verhalten beobachtete auch Strasser et al. [144,145] bei der Oxidation von Ameisensäure an einer Pt-Elektrode, wobei die Positionierung der RE identisch war. Alles dies spricht dafür, daß die Antiphasen-Oszillationen letztendlich auch auf der negativ globalen Kopplung und der Position der RE beruhen. Weiter unterstützt wird diese These durch Experimente und Simulationen heterogen katalysierter, nicht isothermer Reaktionen mit negativ globaler Kopplung, bei denen Antiphasen-Oszillationen auch in oszillatorischen Reaktionsbereichen beobachtet werden konnten [146-148].

Abschließend sei noch einmal darauf hingewiesen, daß der Nachweis stationärer Potentialstrukturen von wesentlicher Bedeutung für den zukünftigen experimentellen Einsatz von Luggin-Kapillaren ist. Wurde bisher immer

angenommen, daß bei der Nutzung ringförmiger Arbeitselektroden, unter der die Referenzelektrode zentrisch und sehr nahe angeordnet war, eine homogene Potentialverteilung an der Arbeitselektrode vorliege, konnte diese Studie für Systeme, die einen NDW besitzen (und dies sind nicht wenige), das Gegenteil beweisen. So sind manche schon bekannte Arbeiten möglicherweise neu zu überdenken - und bei der Planung zukünftiger Untersuchungen wird dies Wissen sicher hilfreich sein.