
Chapter 8: Deutsche Zusammenfassung

Raumzeitliche Musterbildung aufgrund des Zusammenspiels von chemischen Reaktionen und elektrischen Feldern ist ein häufig auftretendes Phänomen. Es erscheint in biologischen Membranen (z.B. in Nervenzellen und in Muskelgewebe), wurde jedoch besonders intensiv in der Elektrochemie untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurde selbstorganisiertes raumzeitliches Verhalten in nichtlinearen elektrochemischen Systemen diskutiert. Als Beispielsystem diente die elektrokatalytische Ameisensäureoxidation an Platin.

Für die Kinetik jeder elektrochemischen Reaktion ist das Doppelschichtpotential an der Grenzfläche zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten von besonderer Bedeutung. Es bildet somit eine essentielle Variable für nahezu alle nichtlinearen Phänomene, die in elektrochemischen Systemen beobachtet werden. In diesem Zusammenhang setzen sich die Gleichungen, die die raumzeitlichen Muster des Doppelschichtpotentials beschreiben, aus zwei Teilen zusammen: Einem lokalen Term (Reaktionsterm) und einem nichtlokalen Term zur Beschreibung der räumlichen Kopplung durch das elektrische Feld im Elektrolyten. Die räumliche Kopplung durch das elektrische Feld wird als Migrationskopplung bezeichnet. Dementsprechend wird das raumzeitliche Verhalten des Doppelschichtpotentials durch sogenannte Reaktions-Migrationsgleichungen (RME) beschrieben.

Verschiedene Geometrien der Elektrodenanordnung bewirken unterschiedliche Kopplungseigenschaften. Benutzt man einen Ring als Arbeitselektrode (hinreichend schmal um radiale Muster vernachlässigen zu können), so sind alle Punkte auf der Elektrode gleichwertig. Solange die Bezugselektrode symmetrisch im Inneren des Rings platziert ist, werden alle Punkte in gleicher Weise durch die äußere Kontrolle beeinflusst. Das

Vorzeichen der weitreichenden Kopplung wird durch den vertikalen Abstand zwischen der Arbeits- und der Bezugselektrode bestimmt. Im Gegensatz dazu sind auf einer Streifenelektrode nicht alle Punkte gleichwertig. An den Kanten der Elektrode führen elektrostatische Effekte zur Divergenz der Kopplungsfunktion. In dieser Untersuchung wurde die Symmetrie der Ringelektrode entweder durch asymmetrisches Plazieren der Bezugselektrode oder durch teilweises Isolieren des Rings gebrochen. Im ersten Fall werden die lokalen Eigenschaften ohne Einführung von Singularitäten in der Kopplung verändert, während im zweiten Fall Kanteneffekte ähnlich denen an der Streifenelektrode auftreten, unter ansonsten weitgehender Beibehaltung der Gleichwertigkeit der Punkte entlang der azimuthalen Richtung.

Die Versuche zur Musterbildung unter galvanostatischen oder potentiostatischen Bedingungen wurden mit der Ameisensäureoxidation an einer Platinelektrode in Anwesenheit von Bismuthionen (Bi^{3+}) durchgeführt, die Oxidation von Ameisensäure bei niedrigem Potential beschleunigten und zu Oszillationen bei hohen Stromstärken über einen breiten Potentialbereich führten.

In Kapitel drei wurden Potentialoszillationen bei der elektrokatalytischen Ameisensäureoxidation mit und ohne Bismuthionen an einer Platinelektrode mit einer symmetrischen Geometrie unter galvanostatischen Bedingungen untersucht. Dabei wurden Periodenverdopplung und Chaos bei vorgegebenem Strom beobachtet. Die Charakteristik der entstehenden chaotischen Attraktoren wies deutlich auf einen *Shil'nikov* homoklinen Orbit im zeitlichen Verhalten hin. Gleichzeitig blieb die Ringelektrode streng in Phase, was das Auftreten rein zeitlichen Chaos anzeigt.

In Kapitel vier wurde das System zu asymmetrischen Bedingungen verändert, indem die Bezugselektrode von der Symmetrieachse der Ringelektrode entfernt wurde. Wir untersuchten den Einfluss der asymmetrisch platzierten Bezugselektrode auf die Bistabilität und die Oszillationen. Die Übergänge zwischen dem aktiven und dem passiven Zustand im bistabilen Bereich ähnelten stark denen, die im symmetrischen Fall beobachtet wurden; zusätzlich trat durch Asymmetrie hervorgerufene doppelte Metastabilität auf. Neue Muster wurden im oszillatorischen Bereich gefunden. Außer periodischen, räumlich inhomogenen Oszillationen wurde komplexes aperiodisches Verhalten mit mehr oder weniger

ausgedehnten Ruhephasen beobachtet. Dieses Verhalten deutet auf die Koexistenz vieler Attraktoren hin, wie bereits früher vorhergesagt [34].

Eine Streifenelektrode (Kapitel fünf) erzeugt unterschiedliche dynamische Regime, da der lokale, effektive Widerstand und die Migrationskopplung von den verschiedenen Positionen auf dem Streifen abhängen. Der lokale effektive Widerstand ist an den Kanten des Streifens am kleinsten, deshalb divergiert die lokale Funktion und die Kopplungsstärke steigt an den Kanten. Wählt man einen kurzen Abstand zwischen der Bezugs- und der Arbeitselektrode, so können Übergänge vom passiven zum aktiven Zustand durch eine Frontausbreitung mittels einer Triggerlektrode induziert werden, die an einem Ende der Streifenelektrode angebracht wird. Eine Front konnte dabei entweder local oder (bei umgekehrtem Vorzeichen des Triggerpulses) am entgegengesetzten Ende des Streifen ausgelöst werden (Fernzündungen). Antiphaseige Kantenoszillationen bei unterschiedlichen Positionen der Bezugselektrode konnten mit Hilfe der negativen Kopplung und lokaler Inhomogenitäten erklärt werden. Andererseits wurden synchrone Kantenoszillationen, die bei großem Abstand zwischen der Bezugs- und der Streifenelektrode auftraten, auf eine positive Kopplung zurückgeführt. Eine asymmetrisch angebrachte Bezugselektrode führte zu einem oszillatorischen Muster, bei dem eine Seite der Elektrode im Vergleich zur anderen Seite mit einer doppelt so hohen Frequenz oszillierte.

Schwerpunkt des sechsten Kapitels war ein reiner Kanteneffekt, d. h. isolierte Bereiche wurden in eine ansonsten symmetrische Anordnung der Ringelektrode eingeführt, und es wurde ihr Einfluss auf die Musterbildung untersucht. Die grundlegende Aufeinanderfolge von Mustern bei einem symmetrischen Ring (stehende Wellen, laufende Pulse, anti-Phasen-Oszillationen mit steigender Spannung) trat in analoger Form auch bei Ringelektroden mit 1, 2, oder 3 symmetrisch platzierten isolierten Bereichen auf. Aktivierende Fronten traten spontan immer in maximalem Abstand von den Leiter/Isolator-Übergängen auf, ebenso wie bei der Streifenelektrode. Oszillationen, die an nebeneinanderliegenden Kanten in bzw. außer Phase waren, ähnelten denen auf dem Streifen, unterschieden sich jedoch in den relativen Parameterwerten. Einige Muster auf teilisolierten Ringelektroden hatten keine Entsprechung auf den Ring- oder Streifenelektroden. Dazu zählten periodenverdoppelte Pulse und lokalisierte oszillatorische Zustände, aber auch lokale Geschwindigkeitsänderungen laufender Pulse unter dem Einfluß

der isolierten Bereiche. Nicht zu breite isolierte Bereiche beschleunigten die Pulse in ihrer Nähe und wurden von diesen übersprungen (saltatorische Ausbreitung). Dies liegt daran, dass die Kopplung lokal stark ist, dann in einem bestimmten Abstand abfällt, aber an der Leiter-Isolator-Grenzfläche wieder stark ansteigt und sogar divergiert. Folglich wird ein Puls, der sich einem isolierten Bereich nähert, sehr stark an die dem Isolator benachbarten Bereiche auf der Elektrode gekoppelt sein und sie viel schneller aktivieren (oder passivieren) als in Bereichen, die weit von dem Isolator entfernt sind. Diese Ergebnisse sind von Interesse für bestimmte biologische Systeme (Nervenaxone mit Myelinhülle).

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, experimentell den Einfluss von Geometrie und Symmetrie der Elektrodenanordnung auf die Dynamik elektrochemischer Reaktionen zu untersuchen. Die Ergebnisse wurden anhand der Ameisensäure-Oxidation an Pt erzielt mit unterschiedlichen Geometrien der Arbeitselektrode, verschiedenen Elektrodenanordnungen und der Einführung symmetriebrechender isolierender Bereiche.