

# Chapter 11

## Deutsche Zusammenfassung

Das vorrangige Ziel dieser Arbeit war es, einen Beitrag zum Verständnis von raumzeitlich selbstorganisierter Dynamik in elektrochemischen Systemen zu präsentieren, wobei die Dynamik elektrokatalytischer Systeme im Vordergrund stand. Es ergaben sich drei thematische Schwerpunkte: **(1)** Die zeitliche Dynamik einiger oszillatorischer elektrokatalytischer Reaktionssysteme, z.B. der Ameisensäureoxidation oder der Iodatreduktion, wurde zunächst eingehend experimentell untersucht. Daran schloß sich die Entwicklung detaillierter chemischer Reaktionsmechanismen sowie deren kinetische Modellierung an, um die experimentellen Dynamiken zu reproduzieren. Dadurch konnte generell ein sehr klares Bild über die mechanistischen Ursachen der selbstorganisierenden Systeme erhalten werden, es konnten Klassifizierungen erfolgen, aber auch konkrete Voraussagen zum Verhalten des Systems in anderen Parameterbereichen getroffen werden. **(2)** Raumzeitlich periodische Potentialverteilungen ('Muster') sowie raumzeitlich komplexe Muster wurden erstmals auf der Elektrodenoberfläche im Verlauf einer Elektrokatalyse beobachtet. Darüberhinaus konnte erstmals eine negative räumliche Fernkopplung in einem elektrochemischen System aufgrund einer nicht-lokalen Fernzündung von laufenden 'Katalysereaktionsfronten' nachgewiesen werden sowie deren Parameterabhängigkeit untersucht werden. **(3)** Ein umfassendes Klassifizierungsschema für elektrochemische Oszillatoren, welches alle bekannten oszillatorischen Phänomene berücksichtigt, wurde auf der Basis von dynamischen und mechanistischen Kriterien ausgearbeitet. Desweiteren wurde eine operationelle Methode vorgeschlagen, einsetzbar in der elektrochemischen Praxis, um unbekannte elektrochemische Oszillatoren mechanistisch zu charakterisieren. Neben klassischen elektrochemischen Methoden umfaßt die Methode auch Feedback-Kontrolltests, die speziell für die vorliegenden dynamischen Belange zugeschnitten sind und in gängigen Oszillatoren getestet wurden.

**(1)** Die Kapitel 4 und 5 beschäftigen sich mit der elektrokatalytische Oxidation der Ameisensäure auf Pt Einkristallen. Diese Reaktion genießt unter den vielen elektrokatalytischen Systemen seit vielen Jahren besonderes Interesse, da sie inzwischen als wichtiger Endschritt in der elektrokatalytischen Methanoloxidation bestätigt ist, welche ihrerseits aufgrund ihrer technologischen Bedeutung als Treibstoff mobiler Brennstoffzellen stärker ins Blickfeld rückte [251]. Vor der eigentlichen Untersuchung

der Ameisensäure diente eine kurze Studie der elektrochemischen CO Oxidation auf polycrystallinen Platinelektroden sowie Einkristallen dazu, sich einen Überblick über dieses einfachere Subsystem zu verschaffen. Die Charakterisierung der oszillatorischen Phänomene während der Oxidation von Ameisensäure auf Pt(100), Pt(110) und Pt(111) Kristallen erfolgte voltammetrisch (potentiostatisch) unter wechselnden Vorschubgeschwindigkeiten und wechselnden äußeren Bedingungen wie Rührung, ohmsche Widerstände etc. Ein ausreichend großer ohmscher Widerstand stellte sich als notwendige Voraussetzung für das Auftreten von Stromoszillationen heraus. Die drei Einkristallflächen zeigten ausgeprägte Unterschiede in den Stromoszillationen hinsichtlich deren Form, Periode und dem Potentialbereich ihres Auftretens. Neben einfachperiodischen Oszillationen wurden auch regelmäßige Mixed-mode Oszillationen gefunden, die sich unter Rühren in einfachperiodische Oszillationen verwandelten. Kapitel 5 konzentrierte sich auf die schrittweise Entwicklung eines plausiblen chemischen Reaktionsmechanismus für die Ameisensäureoxidation unter den experimentell gewählten Bedingungen. Wichtigster Baustein des Mechanismus war die 'dual path' Hypothese, ursprünglich postuliert von Capon und Parsons [122, 152]. Die Reaktionskinetiken wurden bewußt so einfach wie möglich gehalten, um alle unnötigen Hypothesen zu vermeiden. Dazu gehörte die Annahme von linearem CO und von reversiblen Pt(OH) als dominante Oberflächengifte bei niedrigen bzw. höheren Elektrodenpotentialen. Wichtig war die bewußte Vernachlässigung eines 'vacant site requirements' für die CO Oxidation, wie sie von verschiedenen Autoren immer wieder postuliert wurde, um destabilisierende autokatalytische Loops zu erhalten [131]. Desweiteren wurden Phasenübergänge und Rekonstruktionen des Substrats vernachlässigt, die den Mechanismus unnötig komplex gestaltet hätten [131]. Eine schrittweise Anpassung der Parameter mit Hilfe der CO Messungen, dann mit den Ameisensäuredaten, erlaubte schließlich die Formulierung des bislang realistischsten kinetisch-mathematischen Modells dieser Reaktion. Simulationen der voltammetrischen Daten, sowie der stationären Oszillationen bewies erstmals die Konsistenz zwischen Modellkinetik und experimentellen Daten. Alle relevanten dynamischen Merkmale wie Oszillationsbereiche, Bifurkationen, Periodizitäten und Oszillationsformen konnten in befriedigender Weise durch das Modell reproduziert werden. Es konnte gezeigt werden, daß die Vergiftungsrate allein für die Oszillationsformen verantwortlich war und daß sie die Verbindung zur oberflächenstrukturellen Abhängigkeit der Oszillationen darstellte. Eine mechanistische Analyse des Modells ergab, daß zwei unterschiedliche Suboszillatoren im Ameisensäuremodell präsent waren, die sich u.a in ihrer Rührabhängigkeit unterschieden. Die erlaubte eine plausible Erklärung der Rühreffekte sowie der Mixed-mode Oszillationen.

Kapitel 8 behandelt die experimentelle und theoretische Untersuchung der Iodatreduktion in alkalischer Lösung. Oxyhalogenverbindungen sind bekannt als essentieller Bestandteil verschiedener chemischer Oszillatoren, tauchten im Kontext oszillierender elektrochemischer Reaktion allerdings erst spät auf. Die Iodatreduktion zeigt potentiostatische wie galvanostatische Oszillationen, unterscheidet sich aber von den bisher betrachteten Oszillatoren entscheidend in ihrem Bifurkationsverhalten an den Übergängen zu und von Oszillationen: Während das Ameisensäuresystem oder das elektrokatalytische Wasserstoffsystem (s. Kapitel 7) die harte (weiche) Bi-

furkation bei hohen (niedrigen) Überpotentialen (oder Strömen im galvanostatischen Fall) zeigen, ist diese Reihenfolge beim Iodat gerade umgekehrt. Impedanzdaten zeigten weiterhin sowohl einen versteckten als auch einen im stationären Polarogramm sichtbaren negativen differentiellen Widerstand. Entscheidend letztendlich für die erfolgreiche mechanistische Aufklärung war die Beobachtung, daß sich die Wasserstoffentwicklung mit dem oszillatorischen Potentialbereich überlagerte. Nach der Postulierung eines einfachen Reaktionsschemas für die reine Iodatreaktion, die zu einem NDR Oszillatormodell führte, wobei die negative Impedanz auf elektrostatische Doppelschichteffekte zurückgeführt wurde, wurde die Wasserstoffentwicklung als zusätzliche Quelle faradayscher Ladung eingeführt, was in einem Modell mit HNDR Eigenschaften resultierte, welches sich aber mechanistisch von dem der Ameisensäure/Wasserstoffentwicklung unterschied. Das auf diese Weise erhaltene Modell eines HNDR Oszillators zeigte eine Bifurkationssequenz analog den experimentellen Beobachtungen. Dieses Ergebnis führte also nicht nur zur Erklärung des Iodatsystems, sondern machte auch die Unterteilung der Gruppe der HNDR Oszillatoren notwendig. Damit waren auch bisher diskutierte Konvektionsmechanismen für das Iodatsystem endgültig widerlegt.

(2) Das Kapitel 6 berichtete über die Untersuchung von raumzeitlichen Potentialmustern während der Ameisensäureoxidation sowie über Rückschlüsse auf die Koppungsmechanismen in elektrochemischen Systemen im allgemeinen. Mit einer kreisförmigen Anordnung von Mikropotentialsonden wurde die instantane Potentialverteilung unmittelbar vor einer ringförmigen Platinelektrode abgebildet. Ziel war die Beobachtung von spontanen, räumlichen Inhomogenitäten für äußere Potentiale, bei denen das Ameisensäuresystem zeitliche Instabilitäten zeigte (s. vorige Kapitel). Die Referenzelektrode (Lugginkapillare) war in der Mitte der Arbeitselektrode angebracht, während die Gegenelektrode konzentrisch um die Arbeitselektrode verlief. Unter bistabilen Bedingungen konnten zunächst in Übereinstimmung zu früheren Arbeiten lokal gezündete, beschleunigte Potentialfronten während passiv-aktiv Übergänge beobachtet werden. Überraschenderweise wurden aber auch laufende Fronten beobachtet, wenn eine lokale, passivierende Störung angelegt wurde. Diese Fronten zündeten aber auf der gegenüberliegenden Seite der Elektrode. Der Vorgang wurde daher als 'remote triggering' bezeichnet. Solche Phänomene sind prinzipiell in Reaktions-Diffusions-Systemen ausgeschlossen und unterstreichen die nichtlokale Migrationskopplung in Elektrolyten. Zudem beweist 'remote triggering' eine positive kurzreichweitige, aber negative langreichweitige Kopplung im Elektrolyten. Unter oszillatorischen Bedingungen wurden erstmals auch räumlich und zeitlich periodische Phänomene in einem elektrokatalytischen System beobachtet. Es wurde weiterhin beobachtet, daß all diese Muster in der Gegenwart eines ohmschen Widerstandes verschwanden, was gewisse Schlußfolgerungen auf die Parameterabhängigkeit der Kopplung zuließ.

Ein von J. Christoph entwickelter theoretischer Integralformalismus [40] erlaubte erstmals die exakte Beschreibung von elektrochemischen Reaktions-Migrations Systemen selbst unter komplexen Randbedingungen (Elektrodengeometrien). Theoretische Rechnungen für die entsprechende Geometrie stimmten in hervorragender Weise mit den experimentellen Befunden überein. So zeigte das Modell sowohl die 'remote-

trigger' Phänomene als auch die Stehenden Wellen, postulierte aber noch wesentlich komplexere Dynamik. Der nichtlokale negative Effekt spiegelte sich dabei in einer analytisch berechenbaren Kopplungsfunktion wider, die die gegenseitige Kopplung zwischen zwei Punkten auf der Elektrode repräsentiert.

(3) Die Kapitel 9 und 7 sind der mechanistischen Klassifikation von elektrochemischen Oszillatoren sowie der bewußten Steuerung von oszillatorischem Verhalten mit Hilfe von einfachen Feedbackstrategien gewidmet. Neben der Beeinflussung der Dynamik hebt das Kapitel 7 aber vor allem auf die Möglichkeit ab, aus solchen Feedbackexperimenten mechanistische Information zu gewinnen, um oszillatorische elektrochemische Mechanismen zu unterscheiden oder zu identifizieren.

Zunächst wurde anhand der oszillatorischen elektrokatalytischen Wasserstoffoxidation die Wirkung einer verzögerungsfreien Rückkopplung der zeitlichen Ableitung des fließenden Stromes auf das äußere Potential untersucht. Mit experimentellen und numerischen Ergebnissen sowie analytischen Rechnungen gelang der Nachweis, daß eine erfolgreiche Kontrolle eines instabilen Focus in diesem Fall das Vorliegen eines streng potentiostatischen Oszillators anzeigt. Daraufhin wurde die Rückkopplung der zeitlichen Ableitung der Konzentration einer chemisorbierenden Spezies untersucht und gezeigt, daß dies eine Stabilisierung ('Kontrolle') eines eigentlich unzugänglichen dynamischen Zustandes ermöglichte. Außerdem zeigte das Vorzeichen der Rückkopplung bei erfolgreicher Kontrolle ebenfalls die Potentialregulation der rückgekoppelten Spezies an, was sich in vielen Fällen direkt mit der mechanistischen Rolle der Spezies im Mechanismus in Verbindung bringen läßt.

Schließlich konnte in Kapitel 9 ein allgemeines Klassifizierungsschema für oszillatorische Phänomene in der Elektrochemie entwickelt werden, indem relevante Daten aus früheren Studien sowie aus vorangegangenen Kapiteln zusammengetragen und zu einem Ganzen verbunden wurden. Vier prinzipielle Klassen waren entsprechend der mechanistischen Rolle des Doppelschichtpotentials  $\phi$  zu unterscheiden. Klasse I betraf Oszillatoren wo  $\phi$  nichtessentieller Natur war, Klasse II solche, wo  $\phi$  zwar essentiell aber nichtautokatalytisch war. Klassen III und IV entsprachen den wohlbekannten NDR und HNDR Oszillatoren, wo  $\phi$  autokatalytischer Natur ist. Wert wurde auch auf einen direkten Vergleich der einzelnen Klassen hinsichtlich ihres experimentellen Verhaltens gelegt. Zunächst wurde durch numerische Simulation streng potentiostatischer Oszillatoren nachgewiesen, daß eine eindeutige Klassifizierung allein aufgrund von Impedanzdaten nicht möglich ist, da jene Oszillatoren praktisch alle denkbaren Impedanzspektren aufweisen können. Erwähnenswert war weiter die Unterscheidung von Unterklassen von HNDR Oszillatoren, die sich durch die Untersuchungen zum Iodatsystem im Verlauf dieser Arbeit nahelag. Nützlich war das Konzept eines 'abhängigen' oder 'unabhängigen' Stromträgers zur Charakterisierung von dominanten faradayschen Strömen, da es eine präzisere Formulierung von dynamischen Merkmalen von NDR und HNDR Oszillatoren erlaubte. Das Kapitel 9 postulierte darüberhinaus eine in der experimentellen Praxis einsetzbare Methode für die systematische Klassifizierung eines unbekanntes oszillatorischen Systems. Eine solche dynamische Charakterisierung kann eine eingehende chemische Detailanalyse zwar nicht ersetzen, verhilft aber zu einer sehr viel stärker zielgerichteten chemischen Analyse, da die für die Dynamik wichtigen Elemente bekannt sind und nun nach deren spezifischen

chemischen Implementierung gesucht werden muß.

