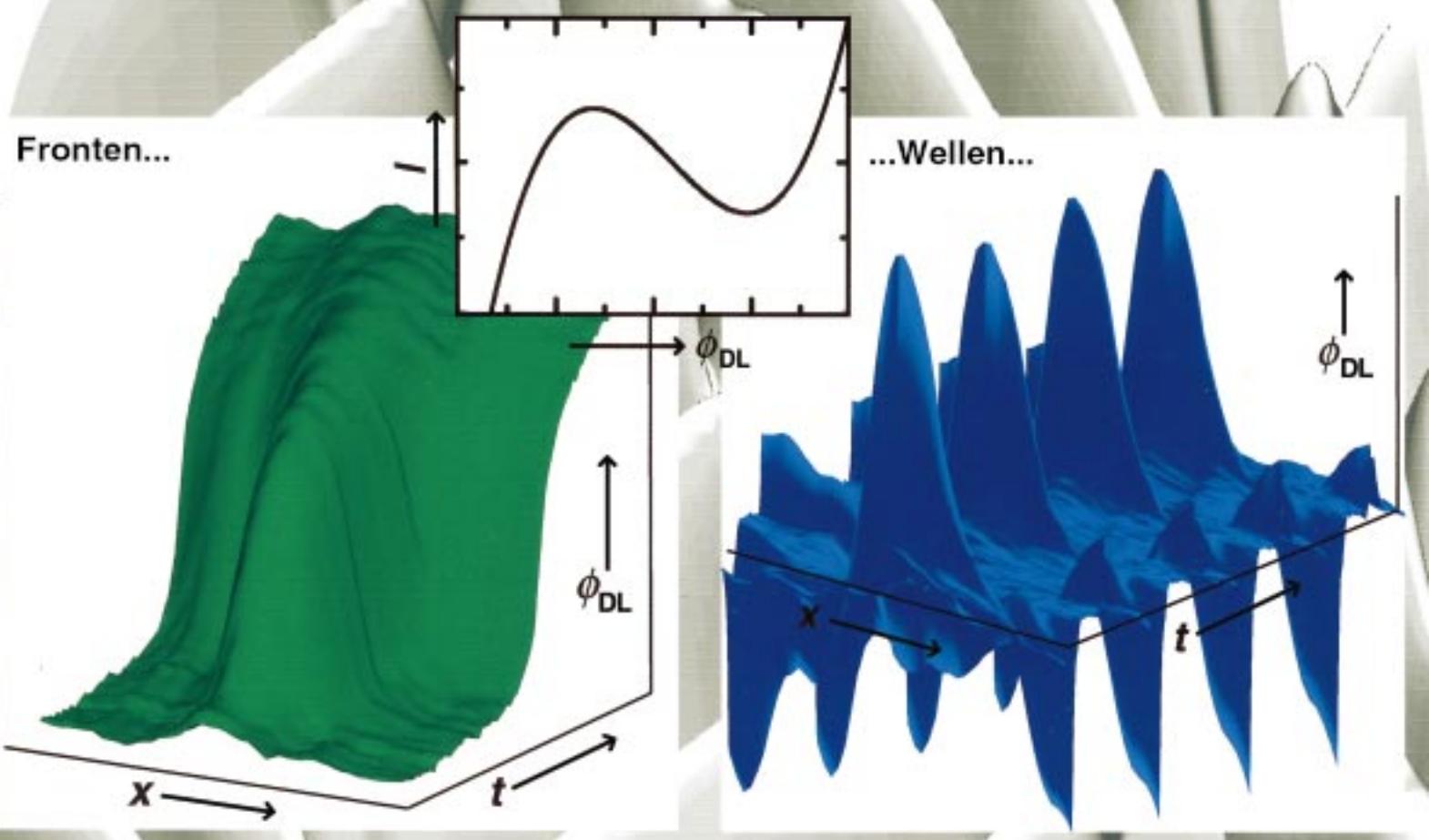
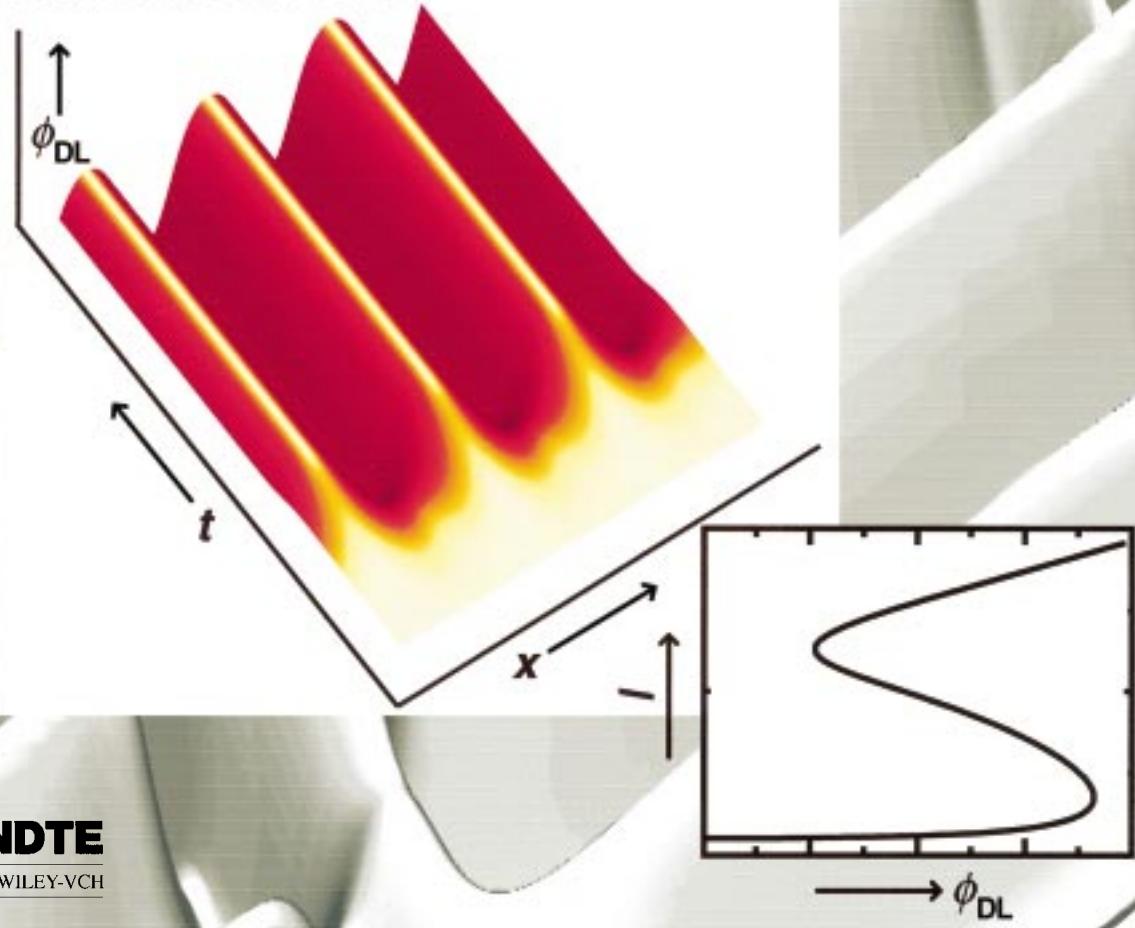


Fronten...

...Wellen...



...stationäre Strukturen



# Fronten, Wellen und stationäre Muster in elektrochemischen Systemen\*\*

Katharina Krischer,\* Nadia Mazouz und Peter Grauel

Oszillatorisches Verhalten ist bei nahezu allen elektrochemischen Reaktionen in einem bestimmten, wenn auch in manchen Fällen kleinen Bereich der externen Parameter beobachtet worden. Es ist jedoch erst während der letzten zehn Jahre gelungen, eine einheitliche Erklärung für das Auftreten dieser zeitlichen Selbstorganisationsphänomene bei den chemisch völlig unterschiedlichen elektrochemischen Reaktionen zu geben. Dieser Durchbruch gelang durch die Anwendung von Methoden und Konzepten, die in der nichtlinearen Dynamik entwickelt wurden, um die spontane Bildung von Ordnung in unterschiedlichen Disziplinen zu beschreiben. Dies

ist wiederum nur möglich, weil auf einem gewissen Abstraktionsniveau diese Gesetzmäßigkeiten universell sind. Oszillationen sind nur eine mögliche Manifestation nichtlinearen Verhaltens. Beispiele anderer Erscheinungsformen, die häufig mit zeitlichen Instabilitäten eng verbunden sind, sind räumliche Strukturen und Wellen. Ausgelöst durch den theoretischen Fortschritt sowie die Entwicklung neuer experimenteller Methoden wurden während der letzten Jahre gezielte Untersuchungen zur räumlichen Musterbildung in elektrochemischen Systemen durchgeführt, die inzwischen in vielen Fällen eine Vorhersage erlauben, unter welchen Bedingungen eine

räumliche oder zeitliche Strukturbildung zu erwarten ist. Dies eröffnet Perspektiven, nichtlineare Effekte zu nutzen, etwa zur Ausbeutesteigerung bei elektrokatalytischen Reaktionen. In diesem Aufsatz werden die physikalisch-chemischen Mechanismen diskutiert, die zur Musterbildung in elektrochemischen Systemen führen, gleichzeitig werden die übergeordneten allgemeinen Prinzipien betont, die auch für Selbststrukturierungsprozesse in vielen chemischen und biologischen Systemen verantwortlich sind.

**Stichwörter:** Autokatalyse • Elektrochemie • Musterbildung • Nichtlineare Dynamik • Selbstorganisation

## 1. Einleitung

*Von der Äusserung meiner Ansichten über die Ursachen dieser merkwürdigen Erscheinungen möchte ich so lange Abstand nehmen, bis es gelungen ist, (...), ihnen eine experimentelle Unterlage zu geben.<sup>[1]</sup>*

Wilhelm Ostwald, 1900

Unter Nichtgleichgewichtsbedingungen kann sich spontan, d.h. ohne Steuerung von außen, ein Zustand höherer Ordnung bilden, wenn die Entwicklungsgleichungen des Systems nichtlinear sind und bestimmte Bedingungen erfüllen.<sup>[2]</sup> Diese Erkenntnis hat in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts ein neues Verständnis vieler Naturphäno-

mene ausgelöst. So ist ein Metalldraht, der spontan eine heiße und eine kalte Zone bildet, im Rahmen der klassischen Thermodynamik undenkbar. Genau dies kann jedoch beobachtet werden, wenn der Draht als Katalysator für eine chemische Reaktion dient und seine mittlere Temperatur konstant gehalten wird.<sup>[3, 4]</sup> Die Zusammensetzung der Edukte sowie die Temperaturkontrolle bedingen, dass das System weit entfernt vom Gleichgewichtszustand ist. Die Entwicklungsgleichungen für die lokale Temperatur und Aktivität des Drahtes enthalten geeignete Terme. Beide Fakten zusammen bedingen, dass es zu einem Entropieexport aus dem System kommen kann, der zu einem Zustand höherer Ordnung im System führt. Ein solcher Prozess, also einer, der unter Entropieexport zu einer höheren Ordnung im System führt, wird als Selbstorganisation bezeichnet. Beispiele für Selbstorganisation findet man in allen naturwissenschaftlichen Disziplinen. Die Bedingungen, unter denen Ordnung auf mesoskopischen und makroskopischen Skalen entstehen kann, stehen im Mittelpunkt der nichtlinearen Dynamik.

Eines der zentralen Ergebnisse der Theorie nichtlinearer Systeme ist, dass komplexe Bewegungen oder Strukturen schon durch das Zusammenspiel weniger Variablen erzeugt

[\*] Priv.-Doz. Dr. K. Krischer, Dr. N. Mazouz, Dr. P. Grauel  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-8413-5106  
E-mail: Krischer@fhi-berlin.mpg.de

[\*\*] Im Anhang werden die minimalen (Prototyp-)Gleichungen zur Beschreibung der Selbstorganisationsphänomene aufgeführt, die in den einzelnen Abschnitten besprochen werden.

werden können und nicht aus der linearen Überlagerung einer großen Zahl von Freiheitsgraden resultieren. Dabei ist das Auftreten von deterministischem Chaos, das die begrenzte Vorhersagbarkeit der Dynamik auch bei makroskopischen Systemen bedingt, sicherlich die spektakulärste Erscheinung. Arbeiten aus verschiedenen naturwissenschaftlichen Bereichen zeigten zudem, dass die Mechanismen, die zum Auftreten von Nichtgleichgewichtsstrukturen führen, universell sind. Die gleichen Gesetzmäßigkeiten bestimmen etwa die Bildung von periodischen Rhythmen in „chemischen Uhren“, vielen biologischen Systemen, einigen Halbleiterelementen und Lasern oder auch in den im Zentrum dieses Aufsatzes stehenden elektrochemischen Systemen. Dieser Überblick über elektrochemische Selbstorganistion kann daher auch unter einem interdisziplinären Gesichtspunkt gesehen werden. Die grundlegenden Prinzipien können auf einem gewissen Abstraktionsniveau auf viele, von ihrer Natur her ganz unterschiedliche Systeme, insbesondere auf chemische musterbildende Systeme, übertragen werden.

Betrachten wir aber die Mechanismen, die zu den Instabilitäten führen, aus physikalisch-chemischer Sicht, so wird bereits beim Blick in die Geschichte von chemischen Oszillatoren klar, dass elektrochemische Reaktionen eine Besonderheit aufweisen müssen, die das Auftreten von Instabilitäten erleichtert. Die ersten elektrochemischen Oszillationen wurden in den zwanziger Jahren des 19. Jahrhunderts beschrieben, mehr als einhundert Jahre vor denen anderer chemischer Systeme.<sup>[5]</sup> Die Zahl der heute bekannten elektrochemischen Systeme, die Selbstorganisationsphänomene aufweisen (viele

sind in Übersichtsartikeln zusammengestellt<sup>[6–8]</sup>), ist weitaus größer als die von chemischen Oszillatoren in homogener Phase.

An erster Stelle ist sicherlich die Elektrooxidation von Metallen, allen voran Eisen, zu nennen, die bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts als chemisches Modell für die Nervenreizleitung untersucht wurde.<sup>[9, 10]</sup> Aber auch die Abscheidung von Metallen ist häufig mit Oszillationen der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden. Das gleiche gilt für scheinbar einfache Oxidations- oder Reduktionsreaktionen, etwa die Oxidation von Eisen(II), Iodid oder von Wasserstoff oder aber die Reduktion von Peroxodisulfat, Iodat oder Periodat. Auch elektrokatalytische Reaktionen weisen dynamische Instabilitäten auf, angefangen bei der Oxidation von Ameisensäure, Formaldehyd und Methanol über die ihrer höheren Homologen bis hin zur Reduktion von Wasserstoffperoxid oder Sauerstoff.

Man kann sagen, dass im Unterschied zu chemischen Reaktionen, die in homogener Phase unter isothermen Bedingungen durchgeführt werden, bei nahezu jeder elektrochemischen Reaktion in einem gewissen Bereich der externen Parameter (z.B. der Spannung oder der Volumenkonzentrationen der Edukte) oszillatorisches Verhalten beobachtet wurde. Dass sich bei elektrochemischen Reaktionen so leicht Selbstorganisationsphänomene zeigen, erklärt zum einen die längere Geschichte dieser chemischen Oszillatoren, zeigt aber auch die Notwendigkeit, die physikalisch-chemischen Ursachen für ihr Auftreten bei den chemisch völlig unterschiedlichen Reaktionen zu verstehen. Es ist noch keine

*Katharina Krischer studierte Chemie in München und Berlin. 1990 promovierte sie an der Freien Universität Berlin bei Professor Ertl. Anschließend ging sie als Postdoktorandin an die Fakultät für „Chemical Engineering“ der Princeton University, USA, wo sie theoretische Untersuchungen zu strukturbildenden Prozessen durchführte. Ihre Habilitationsarbeit entstand am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft (MPG), Berlin, und umfasst experimentelle und theoretische Untersuchungen raumzeitlicher Musterbildungsprozesse in elektrochemischen Systemen. Derzeit leitet sie eine Arbeitsgruppe am Fritz-Haber-Institut und ist seit 1998 Privatdozentin an der FU Berlin. Sie wurde mit der Otto-Hahn-Medaille der MPG, dem ADUC-Jahrespreis für Habilitanden und dem Preis der Berlin-Brandenburgischen Akademie der Wissenschaften ausgezeichnet. Ihre Forschungsinteressen umfassen alle Berührungs punkte von Elektrochemie und nicht-linearer Dynamik.*



K. Krischer



N. Mazouz



P. Grauel

*Nadia Mazouz hat in Berlin Physik und Philosophie studiert. Nach ihrem Physikdiplom an der TU Berlin 1996 führte sie theoretische Arbeiten zu Selbstorganisationsprozessen bei Elektrodenreaktionen am Fritz-Haber-Institut (Berlin) durch, mit denen sie 1999 an der FU Berlin promovierte. Seitdem widmet sie sich neben der Theorie komplexer Systeme wieder verstärkt philosophischen Fragestellungen.*

*Peter Grauel schloss 1995 sein Chemiestudium an der Universität Frankfurt ab. Anschließend wechselte er an das Fritz-Haber-Institut (Berlin), wo er experimentelle Grenzflächenstudien und Untersuchungen zu Strukturbildungsprozessen in elektrochemischen Systemen durchführte. Seit seiner Promotion an der FU Berlin 1999 ist er als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fritz-Haber-Institut tätig.*

zehn Jahre her, dass für die zeitlichen Instabilitäten von elektrochemischen Oszillatoren auf der Grundlage einiger älterer Vorarbeiten eine einheitliche Erklärung gefunden wurde.<sup>[11]</sup> Ein allgemeines mathematisches Modell für räumliche Musterbildung wurde vor etwa fünf Jahren formuliert.<sup>[12]</sup> Dieser Verständnisgewinn hat zu einer neuen Welle von experimentellen Untersuchungen geführt, die wiederum eine reichhaltige Palette von raumzeitlichen Phänomenen an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche zu Tage brachte.

Gemeinsam mit chemischen Oszillatoren ist den elektrochemischen Systemen, die wir in diesem Aufsatz betrachten, dass die Musterbildung durch so genannte Reaktions-Transport-Gleichungen beschrieben werden kann.<sup>[13]</sup> Der Begriff „Reaktion“ steht hier für die Dynamik des Systems in Abwesenheit jeglicher räumlicher Inhomogenitäten, also des homogenen Systems, während der „Transportterm“ nur ins Spiel kommt, wenn räumliche Variationen in den Variablen parallel zur betrachteten räumlichen Domäne, in unserem Fall also zu der Elektrode, vorliegen.

Eine notwendige Voraussetzung für die Bildung räumlicher Muster ist, dass der Reaktionsteil eine bestimmte Struktur aufweist, die häufig zu zeitlichen Instabilitäten, etwa bistabilem oder oszillatorischem Verhalten führt.<sup>[14]</sup> Die räumliche Musterbildung ist dann das Resultat des Zusammenspiels einer derartigen homogenen Dynamik und lateraler Transportprozesse.

In chemischen Systemen ist der mit der Musterbildung verknüpfte Transportprozess praktisch immer die Diffusion. Da chemische Systeme, allen voran die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion, als Prototypen musterbildender Systeme gelten und insbesondere als Modellsysteme für biologische Systeme angesehen werden, konzentrierten sich die meisten theoretischen Studien zur Musterbildung in Reaktions-Transport-Systemen auf solche in Reaktions-Diffusions-Systemen. Wie wir diskutieren werden, resultiert die dominante räumliche Kopplung in elektrochemischen Systemen aus Änderungen des elektrischen Feldes im Elektrolyten. Diese Kopplung unterscheidet sich in einigen Aspekten, die zu qualitativ neuem Verhalten bei der Musterbildung führen können, von der Diffusionskopplung.

In diesem Aufsatz soll ein Überblick über den neuesten Stand elektrochemischer Selbstorganisationsprozesse gegeben werden. Dabei betrachten wir in Abschnitt 2 zunächst diejenigen Systeme, deren Verhalten allein durch raumzeitliche Änderungen des Doppelschichtpotentials, der zentralen Variablen bei elektrochemischen Reaktionen, beschrieben werden kann. Wie wir zeigen werden, verhält sich das Doppelschichtpotential in diesen Fällen autokatalytisch. In Abschnitt 3 erweitern wir die Betrachtungen auf Situationen, in denen das dynamische Verhalten neben dem autokatalytischen Doppelschichtpotential maßgeblich von einer weiteren – chemischen – Variablen, also einer Konzentration oder Elektrodenbedeckung, bestimmt wird. Deren Rückkopplung auf die zeitliche Entwicklung des Doppelschichtpotentials führt zu oszillatorischem Verhalten, welches das zentrale Merkmal aller in diesem Abschnitt besprochenen Erscheinungen darstellt. In Unterabschnitt 3.1 wird darüber hinaus gezeigt, wie die Oszillationen komplexere Formen annehmen können, wenn das System über eine zweite Rückkopplungs-

schleife verfügt. Schließlich werden in Abschnitt 4 Systeme betrachtet, bei denen die Rollen der chemischen Variable und des Doppelschichtpotentials gegenüber denen im Abschnitt 3 vertauscht sind. Abschnitt 5 fasst die Charakteristika der Musterbildung in elektrochemischen Systemen zusammen und zeigt Perspektiven auf.

Alle drei Hauptabschnitte 2–4 sind nach dem gleichen Schema aufgebaut. Zunächst wird jeweils das so genannte „homogene“ System vorgestellt, dann wird der Einfluss von Transportprozessen parallel zur Elektrode hinzugenommen, und schließlich werden die Auswirkungen einer möglichen externen Kontrolle der Reaktion, die z.B. vorliegt, wenn der Gesamtstrom konstant gehalten wird, auf die Musterbildung diskutiert.

## 2. Fronten in bistabilen Systemen

Das einfachste, nichttriviale Verhalten eines nichtlinearen Systems ist die Bistabilität, bei der in einem bestimmten Bereich der Versuchsparameter zwei stabile, stationäre, räumlich homogene Zustände koexistieren.<sup>[14, 15]</sup> Gegenüber hinreichend kleinen Störungen sind die Zustände stabil. Bei größeren Störungen kann das System Übergänge zwischen den beiden Zuständen zeigen. Diese Übergänge erfolgen in der Regel nicht homogen, d.h. nicht an allen Orten des Systems gleichzeitig. Vielmehr sind sie mit der Bildung und Fortbewegung von Fronten verknüpft. Dies sind schmale, sich bewegende Bereiche, welche die Gebiete, in denen sich das System in unterschiedlichen Zuständen befindet, miteinander verbinden.

### 2.1. Homogene Dynamik

In elektrochemischen Systemen ist das Auftreten bistabilen Verhaltens eng mit der Reaktionsführung verbunden. Ein Standardaufbau eines elektrochemischen Experiments ist in Abbildung 1a gezeigt. Gegenstand der Untersuchung ist die Phasengrenze zwischen der Arbeitselektrode (WE: engl. working electrode) und einem Elektrolyten. Fließt ein Strom durch diese Grenzfläche, so erfolgt der zweite Übertritt vom Ionen- zum Elektronenleiter an der Gegenelektrode (CE: engl. counter electrode). Das Potential der Arbeitselektrode wird gegenüber einer dritten Elektrode mit konstantem Potential gemessen, der Referenzelektrode (RE). Der Spannungsabfall zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode setzt sich aus dem Spannungsabfall über die Doppelschicht,  $\phi_{DL}$  (DL: engl. double layer), im Folgenden auch Elektrodenpotential oder Doppelschichtpotential genannt, und dem ohmschen Abfall im Elektrolyten zusammen (Abbildung 1b). Im Fall der potentiostatischen Versuchsführung wird die Spannung  $U$  zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode mittels eines Potentiostaten kontrolliert, und der Strom stellt die Messgröße dar. Bei galvanostatisch durchgeführten Experimenten wird der Gesamtstrom, der durch die Zelle fließt, konstant gehalten und die Spannung zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode gemessen.

Ist der ohmsche Abfall im Elektrolyten zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode nicht zu vernachlässigen, so

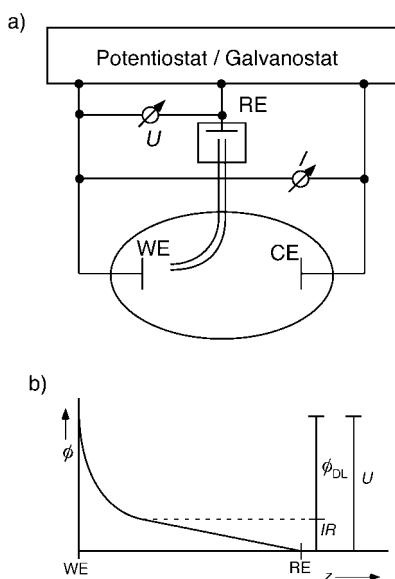


Abbildung 1. a) Prinzipieller elektrochemischer Versuchsaufbau. WE: Arbeitselektrode, CE: Gegenelektrode, RE: Referenzelektrode. Die Referenzelektrode befindet sich hier in einem getrennten Kompartiment und ist mit der eigentlichen elektrochemischen Zelle über eine Elektrolytbrücke (Luggin-Kapillare) verbunden. b) Aufteilung des Spannungsabfalls zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode in den Spannungsabfall über die Doppelschicht ( $\phi_{DL}$ ) und ohmschen Abfall ( $IR$ ) im Elektrolyten.  $z$  ist die Raumrichtung senkrecht zur Elektrode.

kann sich die eigentlich interessierende Strom-Elektrodenpotential( $I/\phi_{DL}$ )-Charakteristik von der gemessenen Strom-Spannungs( $I/U$ )-Charakteristik deutlich, teilweise qualitativ, unterscheiden. So wurde schon in den sechziger Jahren erkannt, dass in elektrochemischen Systemen eine N-förmige Abhängigkeit des Reaktionsstroms vom Doppelschichtpotential (Abbildung 2a) ab einem kritischen Wert des Zellwider-

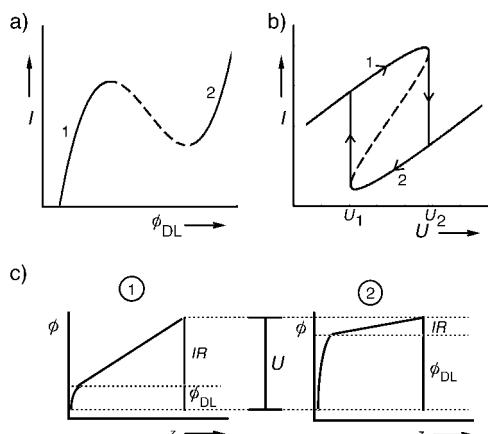


Abbildung 2. a) N-förmige Strom-Elektrodenpotential-Charakteristik. Der NDR-Bereich ist gestrichelt dargestellt. b) Bistabile Strom-Spannungs-Kurve. c) Aufteilung der angelegten Spannung auf Elektrodenpotential und Potentialabfall im Elektrolyten bei den zwei koexistierenden stabilen Zuständen.

stands zu bistabilem Verhalten in der Strom-Spannungs-Charakteristik führt (Abbildung 2b): In einem gewissen Bereich der externen Spannungen existieren jeweils drei Kombinationen von Doppelschichtpotential und ohmschem

Spannungsabfall, für welche die potentiostatische Kontrollbedingung  $U = \phi_{DL} + IR$  erfüllt ist, wobei diejenige bei mittleren Stromwerten auf dem negativ differentiellen Ast der  $I/\phi_{DL}$ -Charakteristik liegt und instabil ist, d.h. experimentell nicht realisiert werden kann. Die beiden stabilen stationären Zustände liegen auf den Ästen 1 bzw. 2 mit positiver Steigung der  $I/\phi_{DL}$ -Kurve (Abbildung 2c).

Die Instabilität beruht auf der Wechselwirkung zwischen dem negativ differentiellen Widerstand (NDR, R: engl. resistance) der  $I/\phi_{DL}$ -Charakteristik und der potentiostatischen Versuchsführung. Stellen wir uns vor, das System nähme einen Zustand auf dem NDR-Ast ein (gestrichelte Linie in Abbildung 2a). Eine kleine Fluktuation von  $\phi_{DL}$  zu geringfügig größeren Werten führt dann zu einer Abnahme des stationären Stroms und damit zu einem geringeren  $IR$ -Abfall im Elektrolyten. Ist die Abnahme des  $IR$ -Abfalls größer als die Zunahme des Doppelschichtpotentials durch die Fluktuation, so ist  $\phi_{DL} + IR < U$ . Die Arbeitselektrode wird daher instantan (durch eine Rückkopplung des Potentiostaten) aufgeladen und  $\phi_{DL}$  somit zu noch positiveren Werten getrieben. Bei einem positiveren Wert von  $\phi_{DL}$  ist der Reaktionsstrom jedoch wiederum noch kleiner, sodass der eben beschriebene Prozess verstärkt wird, bis ein Zustand auf dem äußeren Ast (2) mit positiver Steigung erreicht wird, bei dem die Kontrollbedingung erfüllt ist und der gegenüber kleinen Fluktuationen stabil ist.

Ganz analog entwickelt sich das System auf einen Zustand auf dem äußeren Ast bei niedrigen Potentialen (1) hin, wenn  $\phi_{DL}$  durch die anfängliche Fluktuation erniedrigt wird. Eine kleine Störung eines stationären Zustands, der sich auf dem NDR-Ast befindet, wird also ab einem kritischen Elektrolytwiderstand verstärkt. Wie es bei autokatalytischen Reaktionen der Fall ist, so ist auch hier die zeitliche Änderung des Doppelschichtpotentials in linearer Näherung proportional zu seinem aktuellen Wert, wobei die Proportionalitätskonstante positiv ist. Daher stellt  $\phi_{DL}$  hier eine autokatalytische Variable dar.

Eine Bistabilität in einem homogenen System ist praktisch immer, d.h. unabhängig von der Art des Systems, mit einer Autokatalyse verbunden. So weisen alle bekannten chemischen Systeme, die Bistabilität zeigen, einen Reaktionsschritt auf, bei dem ein Zwischenprodukt seine eigene Bildung beschleunigt.<sup>[16]</sup> Bei exothermen, homogen oder heterogen katalysierten Reaktionen kann aber auch die Temperatur die Funktion der selbstverstärkenden Variablen übernehmen.<sup>[17]</sup> Bei vielen Halbleiterelementen<sup>[18]</sup> oder auch Membranen<sup>[19]</sup> ist ganz analog zu den hier beschriebenen elektrochemischen Systemen die zeitliche Entwicklung des Potentialabfalls an einer Grenzfläche für die positive Rückkopplung verantwortlich.

Dass dynamische Instabilitäten in elektrochemischen Systemen so häufig angetroffen werden, ist auf die Leichtigkeit, mit der sich ein negativ differentieller Widerstand herausbildet, zurückzuführen.<sup>[11]</sup> Er entsteht z.B., wenn die Elektrodenoberfläche bei Änderung des Elektrodenpotentials in Richtung höherer Überspannung chemisch so modifiziert wird, dass die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion verringert wird. Dies ist etwa bei den bekanntesten elektrochemischen Oszillatoren der Fall, den Metallauflö-

sungsreaktionen, bei denen die Oxidation des Metalls durch die Bildung eines Oxidfilms stark verlangsamt oder sogar vollständig inhibiert wird. Andere Ursachen für die Entstehung eines negativ differentiellen Widerstands sind die Adsorption einer nichtreaktiven, im Elektrolyten gelösten Spezies, z. B. eines Leitsalzions, oder elektrostatische Wechselwirkungen mit einem geladenen Reaktanten sowie die potentialabhängige Desorption eines Katalysators.

Drei Beispiele experimenteller bistabiler  $I/U$ -Kurven sind in Abbildung 3 dargestellt. Das Cyclovoltammogramm in Abbildung 3a wurde während der Reduktion von Peroxodi-

(Ast 2; die Stromspitze kurz vor dem Übergang auf den inaktiven Ast ist auf die Wechselwirkung zwischen Cu- und Chloridadsorption zurückzuführen<sup>[21]</sup>).

Bei der Oxidation von Ameisensäure (Abbildung 3c) ist der Ursprung des negativ differentiellen Widerstands und damit der Bistabilität ebenfalls die Bildung einer unreaktiven PtOH-Elektrode. Diese drei Systeme sind neben der Elektrooxidation von Eisen, Cobalt oder Nickel diejenigen Systeme, an denen die meisten Untersuchungen zum raumzeitlichen Verhalten durchgeführt wurden und denen wir somit auch in diesem Aufsatz immer wieder begegnen werden.

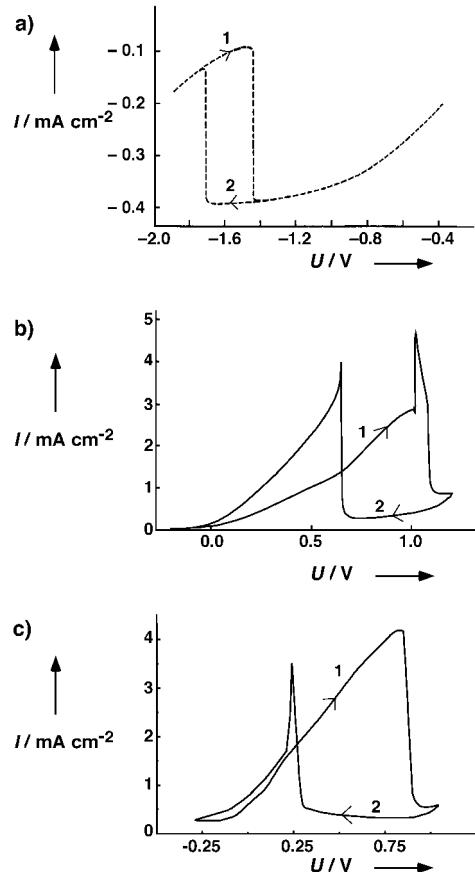


Abbildung 3. Experimentelle Beispiele bistabiler Strom-Spannungs-Kurven: a) Reduktion von  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  an Ag; b) Oxidation von  $\text{H}_2$  in Gegenwart von  $\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen an Pt; c) Ameisensäureoxidation an Pt.  $U$  ist gegen SCE angegeben. (Abbildung 2c wurde freundlicherweise von P. Strasser zur Verfügung gestellt; siehe auch Lit. [77].)

sulfat an einer Ag-Elektrode erhalten. Hier ist der negativ differentielle Widerstand, der die Bistabilität bedingt, auf die elektrostatische Abstoßung der Peroxidisulfationen bei Potentialen, bei denen die Elektrode negativ aufgeladen ist, zurückzuführen.<sup>[20]</sup> In Abbildung 3b ist die Strom-Spannungs-Charakteristik der Oxidation von Wasserstoff an einer Pt-Elektrode in Gegenwart von  $\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen zu sehen. In diesem Fall führt die Adsorption der Chloridionen auf dem aktiven Ast 1 bei ca. 1.2 V zu einer Abnahme des Oxidationsstroms. Als Konsequenz erhöht sich das Doppelschichtpotential und gelangt in einen Bereich, in dem die PtOH-Bildung stattfindet. Das Resultat ist eine inaktive Elektrode

## 2.2. Beschleunigte Fronten durch nichtlokale Migrationskopplung

Von einem homogenen stationären Zustand wird eine Front durch eine lokale Störung oder eine Fluktuation ausgelöst, wenn diese eine kritische Ausdehnung hat und einen Schwellenwert überschreitet.<sup>[14, 15]</sup> Die Bewegung der Front – wie auch das Auftreten aller weiteren hier diskutierten Muster – entsteht durch das Zusammenwirken der Dynamik des homogenen Systems mit Transportprozessen. Dies kann für den bistabilen Fall in einem einfachen Bild veranschaulicht werden (Abbildung 4): Stellen wir uns vor,

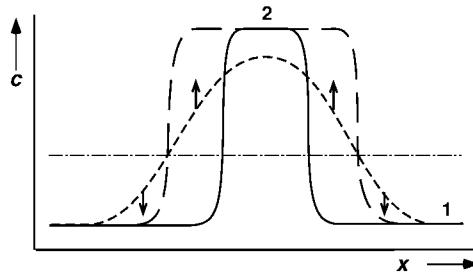


Abbildung 4. Entwicklung einer Front in bistabilen Medien durch Zusammenspiel von autokatalytischer Reaktion und Transportprozess.

ein bistabiles System befindet sich teilweise in einem der beiden stabilen Zustände, teilweise im anderen (durchgezogene Linie). Im Grenzgebiet zwischen beiden Zuständen existiert dann ein Gradient in der autokatalytischen Variablen. Wenn wir für den Moment einmal annehmen, dies sei eine Konzentration, so führt der Konzentrationsgradient zu einem Teilchenfluss, welcher ohne den autokatalytischen Reaktionsschritt zu einem Ausgleich des Konzentrationsunterschieds führen würde. Die Diffusion bewirkt also eine Verbreiterung des Übergangsbereichs (kurz gestrichelte Linie). Die Autokatalyse wirkt diesem homogenisierenden Prozess jedoch entgegen: Sie bedingt, dass sich alle Bereiche, in denen die Konzentration oberhalb eines Grenzwertes (des instabilen stationären Zustands, gestrichelpunktete Linie) liegt, auf den stationären Zustand 2 hin entwickeln, alle unterhalb des Grenzwertes auf Zustand 1 hin (Pfeile). Diese in Wirklichkeit gleichzeitig stattfindenden Prozesse führen zusammengekommen zu einer Bewegung des Übergangsbereichs, d.h. einer Front: Der stabilere der beiden Zustände (in Abbil-

dung 4 Zustand 2) breitet sich auf Kosten des metastabilen Zustands aus (lang gestrichelte Linie). Dabei bleiben in dem hier betrachteten Fall, in dem der Transportprozess die Diffusion ist, das Frontprofil und die Ausbreitungsgeschwindigkeit konstant. Beide werden durch die Systemparameter – dies sind im Allgemeinen die Geschwindigkeits- sowie die Diffusionskonstanten – bestimmt.<sup>[14, 15]</sup>

In elektrochemischen Systemen mit N-förmiger Strom-Doppelschichtpotential-Charakteristik ist das Doppelschichtpotential die zentrale und autokatalytische Variable. Dementsprechend sind die Fronten Potentialfronten. Eine inhomogene Potentialverteilung von  $\phi_{DL}$  ändert die Potentialverteilung im gesamten Elektrolyten, welche durch die Elektroneutralität des Elektrolyten bestimmt wird. Somit ändern sich auch die lokalen Migrationsströme an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche.<sup>[22]</sup> Diese führen zu einer ortsabhängigen Umladung der Doppelschicht und sind z.B. im bistabilen Bereich für das Zustandekommen von Fronten verantwortlich. Somit kommen die Muster durch das Wechselspiel von Migration und der in Abschnitt 2.1 besprochenen Dynamik des homogenen Systems zustande. Die Erscheinungsform der Reaktions-Migrations-Fronten ist jedoch von den typischen Reaktions-Diffusions-Fronten in der Regel verschieden und ihre Variationsbreite größer. Dies zeigt schon ein Vergleich der in Abbildung 5 wiedergegebenen experimentellen Beispiele.

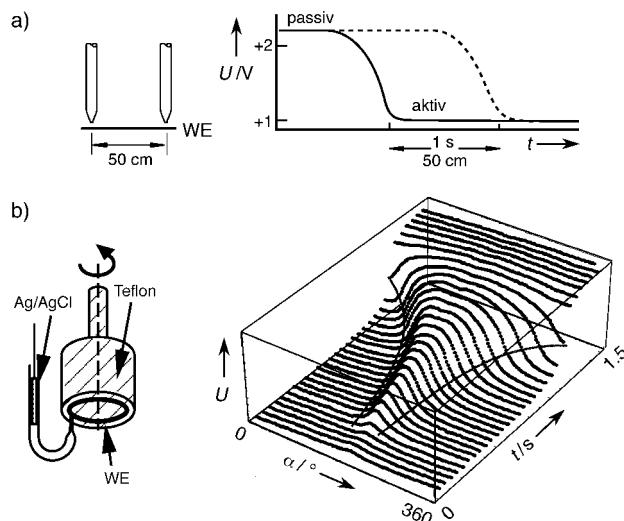


Abbildung 5. Experimentelle Potentialfronten a) bei der Korrosion von Gold in konzentrierter HCl/NaCl-Lösung (nach Lit. [23]), b) bei der potentiostatischen Reduktion von  $S_2O_8^{2-}$  an einer Ag-Ringelektrode in verdünntem Elektrolyten.<sup>[22]</sup> Links sind jeweils die experimentellen Aufbauten gezeigt.

Abbildung 5 a zeigt Potential-Zeit-Kurven, die bereits 1958 während eines Übergangs im bistabilen Bereich bei der Elektroauflösung von Gold an zwei 50 cm auseinander liegenden Positionen eines Drahtes gemessen wurden.<sup>[23]</sup> Die starke Abnahme des Potentials um mehr als 1 V ist auf das Vorbeilaufen einer Passivierungsfront zurückzuführen. Diese Front passiert die zweite Potentialsonde eine Sekunde später. Die beiden Kurven haben eine identische Form, was sowohl auf ein konstantes Frontprofil als auch auf eine konstante Ausbreitungsgeschwindigkeit schließen lässt.

In der darunter abgebildeten zeitlichen Entwicklung von Potentialprofilen (Abbildung 5b, rechts), die vor einer Ringelektrode während der Reduktion von Peroxodisulfat aufgenommen wurden, ist dagegen klar eine Zunahme der Geschwindigkeit zu erkennen, mit der die Potentialfronten über die Elektrode laufen.<sup>[22]</sup> In diesem Fall wurde die räumliche Auflösung mit einer einzigen Potentialsonde erhalten, über die die Ringelektrode rotierte (Abbildung 5b, links). Die Rotation der Ringelektrode gewährleistet zusätzlich einen definierten Antransport. Beschleunigte Potentialfronten wurden seither bei mehreren Systemen, z.B. der Cobalt-<sup>[24]</sup> oder Eisenauflösung,<sup>[25, 26]</sup> gefunden.

Das von den diffusiven Systemen abweichende Ausbreitungsverhalten der elektrochemischen Fronten führt von der unterschiedlichen Reichweite der räumlichen Kopplung her.<sup>[12, 27]</sup> Wie schon erwähnt, spielt in elektrochemischen Systemen die Ankopplung der Elektrode an den Elektrolyten für die räumliche Kopplung die entscheidende Rolle: Eine inhomogene Doppelschicht-Potentialverteilung induziert auch ein Potentialmuster im Elektrolyten, das sich so einstellen wird, dass der Elektrolyt (außerhalb der Doppelschicht) stets elektroneutral bleibt. Das Potentialmuster erstreckt sich bis zur Gegenelektrode, wobei wir annehmen können, dass vor der Gegenelektrode eine Äquipotentialfläche existiert. Die Amplitude des Potentialmusters im Elektrolyten nimmt mit zunehmendem Abstand von der Elektrode ab und verbreitert sich gleichzeitig parallel zur Elektrode (Abbildung 6a, oben). Die Verbreiterung ist auch an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt in Form von veränderten Migrationsstromdichten zu spüren. Es wird intuitiv klar, dass diese Migrationskopplung einen weiten Bereich der Elektrode erfasst, mithin die gesamte Grenzfläche. Dieser Sachverhalt ist im unteren Teil der Abbildung 6a noch einmal verdeutlicht. Die Länge der Pfeile gibt schematisch den instantanen Beitrag der Migrationskopplung zur Umladung der Doppelschicht an. In elektrochemischen Systemen ist die räumliche Kopplung demnach weitreichend oder nichtlokal: Eine Störung des Zustands der Elektrode an einem bestimmten Ort  $x_0$  bewirkt instantan eine Änderung des Zustands an von der Störung weit entfernten Orten. Dabei ist die Änderung, die ein Ort erfährt, um so größer, je näher dieser an  $x_0$  ist.

Die Reichweite der Migrationskopplung hängt vom Verhältnis der Größe der Arbeitselektrode (bei einer quasieindimensionalen Elektrode der Länge der Elektrode oder des Umfangs im Fall einer Ringelektrode) zum Abstand zwischen Arbeitselektrode und Äquipotentialfläche, d.h. in der Regel zur Gegenelektrode, ab. Je näher Gegenelektrode und Arbeitselektrode sind, desto weniger ausgeprägt ist das Verbreitern der Potentialmuster parallel zur Arbeitselektrode (Abbildung 6b, oben). Dies führt zu einer geringeren Reichweite der räumlichen Kopplung (Abbildung 6b, unten). Im Grenzfall verschwindenden Abstands zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode geht die nichtlokale Kopplung in eine Nächster-Nachbar-Kopplung oder lokale Kopplung über, in der instantan nur eine infinitesimale Umgebung einen merklichen Beitrag der räumlichen Kopplung spürt.<sup>[12, 27]</sup> Dies ist auch die Situation, die wir bei der diffusiven Kopplung antreffen. In diesem Sinn ist die Diffusionskopplung eine lokale Kopplung.<sup>[14]</sup>

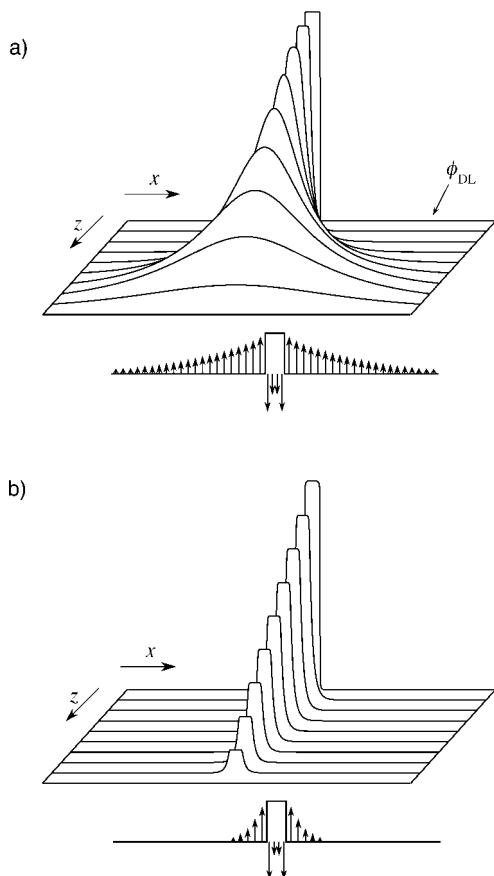


Abbildung 6. Schematische Darstellungen der Potentialverteilung im Elektrolyten, die sich aufgrund einer inhomogenen Verteilung des Elektrodenpotentials  $\phi_{DL}$  einstellt, und des Effekts der durch die inhomogene Potentialverteilung induzierten Migrationsströme auf die lokale zeitliche Änderung des Potentials a) für den Fall, dass das Verhältnis Abstand WE/CE zur Länge der WE  $> 1$  ist, b) für den Fall, dass dieses Verhältnis  $\ll 1$  ist. (x, z: Raumrichtungen parallel bzw. senkrecht zur Elektrode. Die Elektrode wird eindimensional, der Elektrolyt zweidimensional angenommen.)

Die nichtlokale Kopplung ist die Ursache dafür, dass sich elektrochemische Fronten in der Regel nicht mit konstanter, sondern mit zunehmender Geschwindigkeit fortbewegen.<sup>[27]</sup> Die Frontbewegung ist demnach beschleunigt, wenn der Abstand zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode groß ist. Dies trifft für die meisten experimentellen Anordnungen zu und war auch bei den Messungen, deren Ergebnisse Abbildung 5 b zeigt, der Fall. Zu der Zeit, zu der die in Abbildung 5 a reproduzierten Messungen durchgeführt wurden, war der Zusammenhang zwischen Zellgeometrie und Ausbreitungsverhalten von Fronten noch nicht bekannt, und die relative Lage der Elektroden ist leider auch nicht mehr zu rekonstruieren. Da aber bei dem Experiment ein Draht von mehr als 50 cm Länge als Arbeitselektrode diente, erscheint es wahrscheinlich, dass das Verhältnis des Abstands zwischen Arbeits- und Gegenelektrode (oder Äquipotentialfläche parallel zur Arbeitselektrode) zur Länge der Elektrode  $\ll 1$  war und somit tatsächlich Bedingungen vorlagen, bei denen die Migrationskopplung durch eine Diffusionskopplung angenähert werden kann.

### 2.3. Kontrolle der Frontgeschwindigkeit durch globale Kopplung

Oftmals existiert in chemischen und physikalischen Systemen neben einer lokalen oder nichtlokalen räumlichen Kopplung auch eine globale Kopplung, insbesondere dann, wenn eine Größe durch eine externe Regelung kontrolliert wird. Globale Kopplung bedeutet hier, dass sich eine Änderung des Zustands an einem beliebigen Ort instantan und mit der gleichen Gewichtung auf die Zustandsänderung an einem Referenzort auswirkt. Dass eine globale Kopplung in ganz unterschiedlichen dynamischen Situationen einen enormen Einfluss auf die raumzeitliche Dynamik eines Systems haben kann, wurde während der letzten Jahre anhand von theoretischen Untersuchungen und Experimenten an ganz unterschiedlichen Systemen, wie heterogen katalysierten Reaktionen, Halbleiterelementen, die besonders viele Ähnlichkeiten mit den elektrochemischen Systemen aufweisen,<sup>[28, 29]</sup> oder Gasentladungsrohren demonstriert.<sup>[30]</sup>

In elektrochemischen Experimenten kann sowohl die potentiostatische als auch die galvanostatische Versuchsführung die einzelnen Orte der Elektrode global miteinander koppeln.<sup>[31–34]</sup> Bei galvanostatischen Systemen ist dies unmittelbar einsichtig: Ändert sich die Stromdichte an einem Ort, ändert sich auch der Gesamtstrom. Sobald dieser aber vom Sollstrom abweicht, variiert der Galvanostat das Potential der Elektrode, was unmittelbar und an allen Orten der Elektrode auch zu einer Änderung des Potentialabfalls über die Doppelschicht und somit zu einer globalen Kopplung der einzelnen Orte der Elektrode führt. Bei der potentiostatischen Versuchsführung kommt die globale Kopplung ins Spiel, wenn sich die Referenzelektrode nahe an der Arbeitselektrode befindet. Dies ist am einfachsten zu verstehen, wenn man sich vergegenwärtigt, dass eine lokale Änderung des Doppelschichtpotentials die Potentialverteilung im gesamten Elektrolyten ändert, wobei die Änderung nahe an der Arbeitselektrode größer ist als weit von dieser entfernt. Befindet sich die Referenzelektrode nahe an der Arbeitselektrode, bewirkt eine lokale Änderung des Doppelschichtpotentials folglich, dass die vorgegebene Spannung zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode von der tatsächlichen abweicht und der Potentiostat, analog zum galvanostatischen Fall, das Potential der Arbeitselektrode variiert. Dies führt wiederum zu einer Änderung des Doppelschichtpotentials entlang der gesamten Elektrode.

An dieser Stelle sollten wir erwähnen, dass wir bei den Darstellungen in Abschnitt 2.2 stillschweigend davon ausgegangen sind, dass sich die Referenzelektrode weit von der Arbeitselektrode entfernt befindet und somit die eben besprochene globale Kopplung keinen Einfluss auf die Dynamik hat. Ist dies nicht der Fall, kann sich, wie wir im Folgenden zeigen werden, das Frontverhalten qualitativ ändern.

Ganz allgemein gilt, dass bei einer globalen Kopplung die lokale zeitliche Entwicklung einer Variablen von ihrem räumlichen Mittelwert abhängt. Im Fall von elektrochemischen Systemen enthält die partielle Differentialgleichung für die Doppelschichtdynamik einen Term der Form  $\alpha\langle\phi_{DL}\rangle$ , wobei die eckigen Klammern die Mittelwertbildung symbolisieren und  $\alpha$  ein Parameter ist, der von verschiedenen

Systemparametern, etwa der spezifischen Leitfähigkeit des Elektrolyten, abhängt und die Stärke der globalen Kopplung wiedergibt (siehe Anhang). Aus den entsprechenden Ersatzschaltkreisen wird ersichtlich, dass bei galvanostatischer Kontrolle das Vorzeichen von  $\alpha$  positiv ist<sup>[34]</sup> und bei potentiostatischer Kontrolle mit naher Referenzelektrode negativ.<sup>[31]</sup> Daher spricht man auch von positiv und negativ globaler Kopplung.

Das Vorzeichen der globalen Kopplung hat einen ausschlaggebenden Einfluss auf die Wirkung der Kopplung, was wiederum am Beispiel eines Übergangs im bistabilen Bereich am einfachsten veranschaulicht werden kann. Die in Abbildung 4 gezeigte Situation, d.h. ein bistabiles System, bei dem ein kleiner Bereich vom ursprünglich homogenen Zustand 1 in den Zustand 2 übergegangen ist, ist wiederum Ausgangspunkt für unsere Überlegungen. Hat Zustand 2 den größeren Wert des Doppelschichtpotentials, führt die Nucleation des Zustands 2 zu einem größeren Mittelwert  $\langle \phi_{DL} \rangle$ . Folglich erfahren bei positiv globaler Kopplung alle Orte eine Änderung in Richtung größerer Werte von  $\phi_{DL}$ . Dies führt zu einer Drift des Zustands 1 zu größeren Werten, beschleunigt aber vor allen Dingen den Übergang vom Zustand 1 in den Zustand 2 in der Nähe der Front, da durch die konzertierte Wirkung von Migrations- und globaler Kopplung ein breiterer

Bereich über den Schwellenwert gehoben wird. Die selbstbeschleunigende Wirkung des Übergangs wird ersichtlich: Im nächsten Zeitschritt ist der Mittelwert weiter angestiegen und damit auch die Geschwindigkeit, mit der die frontnahen Orte in den Zustand 2 übergehen. Dies führt im Extremfall, d.h. bei sehr großen Werten von  $\alpha$ , zu einem quasihomogenen Übergang, bei dem nach Nucleation des Zustands 2 praktisch die gesamte Elektrode gleichzeitig in diesen getrieben wird. Halten wir also fest, dass bei positiv globaler Kopplung die Frontbeschleunigung verstärkt wird.

Bei negativ globaler Kopplung ist der Sachverhalt gerade umgekehrt: Bei Nucleation von Zustand 2 bewirkt die negativ globale Kopplung, dass an allen Orten, die in Zustand 1 sind, das Doppelschichtpotential zu geringeren Werten getrieben, also vom Zustand 2 weiter entfernt wird. Dementsprechend wird in der Nähe des Keims vom Zustand 2 die Wirkung der Migrationskopplung, die ja immer noch präsent ist und deren Wechselwirkung mit der homogenen Dynamik ohne die globale Kopplung zu einer Ausbreitung von Zustand 2 führen würde, gemindert. Die Frontgeschwindigkeit verlangsamt sich also. Ab einem kritischen Wert der Kopplungsstärke  $|\alpha|$  kann sie ganz zum Stillstand kommen. In diesem Fall entsteht eine stationäre dissipative Struktur: Zwei Bereiche mit unterschiedlichem Potential  $\phi_{DL}$  koexistieren auf der Elektrode. Abbildung 7

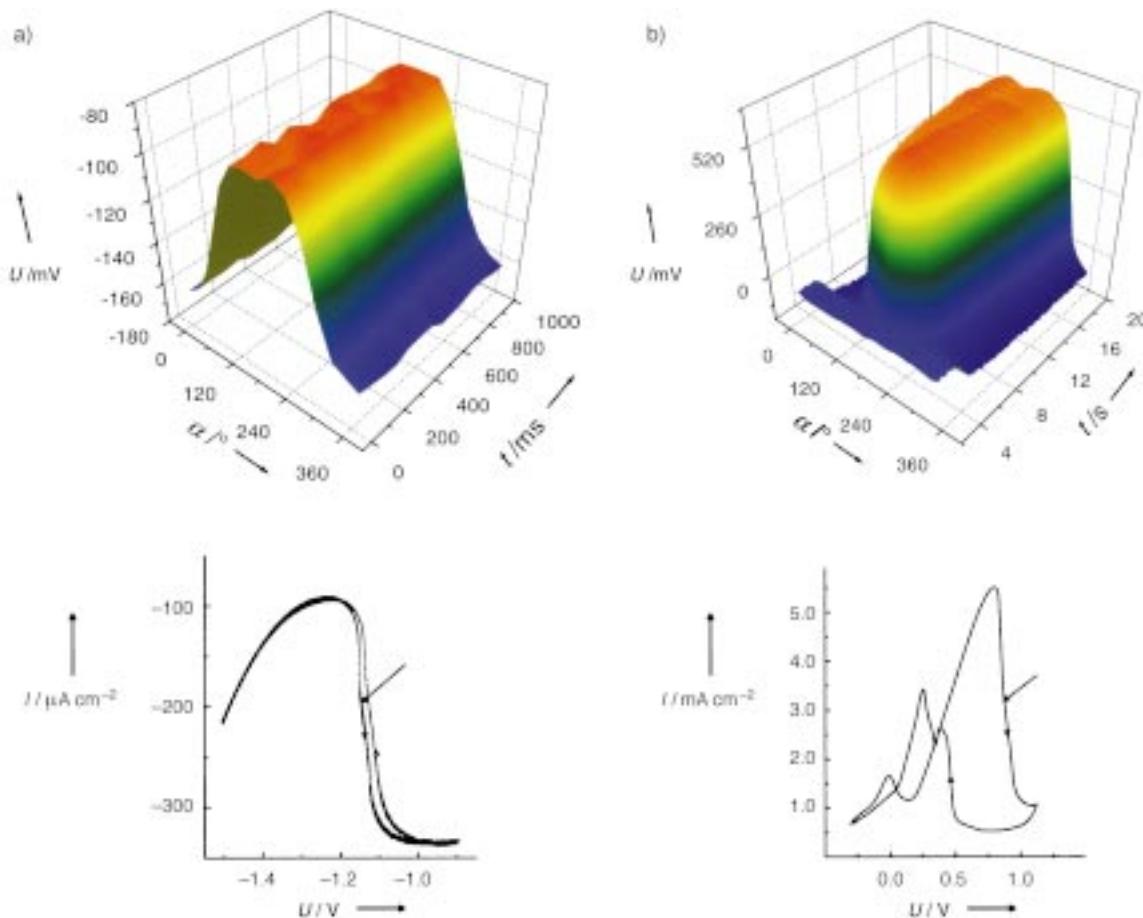


Abbildung 7. Stationäre Potentialdomänen, die unter Verwendung einer Haber-Luggin-Kapillare (d.h. einer zentralen RE nahe an der WE) a) bei der potentiostatischen Reduktion von  $S_2O_8^{2-}$  an Ag-Ringelektroden<sup>[31]</sup> und b) bei der potentiostatischen Oxidation von  $H_2$  an Pt-Elektroden in der Gegenwart von  $Cu^{2+}$ - und  $Cl^-$ -Ionen gemessen wurden. Unten sind jeweils die bei dieser Elektrodenanordnung erhaltenen Cyclovoltammogramme gezeigt, wobei die Pfeile die Spannungswerte markieren, bei denen die raumzeitlichen Daten (in stationären Messungen) erhalten wurden. Für den experimentellen Aufbau siehe Abbildung 5b.

zeigt zwei experimentelle Beispiele für stationäre Potentialdomänen, die sich bei Verwendung einer nahen Referenzelektrode spontan bildeten, wobei unten jeweils die zugehörigen Strom-Spannungs-Kurven abgebildet sind und der Pfeil den Spannungswert markiert, bei dem die raumzeitlichen Daten erhalten wurden.

Die Daten von Abbildung 7a wurden wiederum während der Reduktion von  $S_2O_8^{2-}$  an einer Ag-Ringlektrode mit dem gleichen Versuchsaufbau gemessen wie die beschleunigten Potentialfronten, die in Abbildung 5b dargestellt sind (bis auf die Verwendung einer nahen Referenzelektrode).<sup>[31]</sup> Ein Vergleich dieser beiden Abbildungen zeigt die Auswirkung der Position der Referenzelektrode auf das Frontverhalten besonders eindrucksvoll. Abbildung 7b wurde während der Oxidation von  $H_2$  an einer Pt-Elektrode in Gegenwart von  $Cu^{2+}$ - und  $Cl^-$ -Ionen erhalten. Wiederum wurde eine rotierende Ringlektrode verwendet, und die raumzeitlichen Daten wurden mit einer Anordnung gemessen, die analog der in Abbildung 5b gezeigten ist. In Abbildung 7b ist auch zu sehen, wie sich die stationären Domänen nach Einstellung der externen Spannung aus einem homogenen Zustand entwickeln. Bei beiden Systemen wurde die Bildung der Potentialdomänen im Spannungsbereich beobachtet, in welchem in der Strom-Spannungs-Charakteristik der Übergang zwischen den Ästen mit hoher und niedriger Stromdichte stattfindet. Bei Variation von  $U$  in diesem Bereich änderte sich das Verhältnis der Größe beider Domänen kontinuierlich.<sup>[31, 35]</sup>

Bei dem in Abbildung 8a gezeigten Experiment wird die effektive Wirkung von synchronisierender Migrationskopplung und negativ globaler Kopplung besonders deutlich. Die Daten wurden während der Oxidation von Ameisensäure an einer stationären Pt-Ringlektrode im bistabilen Bereich der Reaktion bei naher Referenzelektrode erhalten.<sup>[36]</sup> In diesem Experiment wurde das lokale Potential mithilfe von 11 stationären Potentialsonden gemessen, die zusammen mit einer Triggerelektrode an Position 12 über der Ringlektrode positioniert waren (Abbildung 8b). Zum Zeitpunkt 0 wurde an der Stelle, die mit Pfeilen markiert ist (der Ringposition  $12 \hat{=} 0$ ), durch einen lokalen Puls mit der Triggerelektrode das Doppelschichtpotential noch weiter in den passiven Bereich versetzt. Dies löste einen Übergang in den aktiven Zustand bei Position  $180^\circ$  aus, also genau gegenüber der Störung. Dieses als Fernzündung bezeichnete Phänomen zeigt, dass das von der negativ globalen Kopplung induzierte antiphasige Verhalten um so größer ist, je weiter entfernt sich die Positionen von der Referenzposition befinden, da hier die der negativ globalen Kopplung entgegenwirkende Migrationskopplung am geringsten ist.

Fronten in elektrochemischen Systemen zeigen, wie wir gesehen haben, je nach Versuchsbedingungen und Elektrodenanordnung eine Palette unterschiedlicher Verhaltensweisen. Diese sind in den in Abbildung 9 gezeigten Simulationen noch einmal zusammengestellt. Wie zunächst von Christoph simuliert,<sup>[35]</sup> bilden sich bei naher Referenzelektrode und somit stark negativ globaler Kopplung stehende Domänen (a). Wird die globale Kopplung durch Entfernung der Referenzelektrode schwächer, sind die Übergänge im bistabilen Bereich von Fronten begleitet, deren Geschwindigkeit während des Übergangs abnimmt (b). Bei weit entfernter

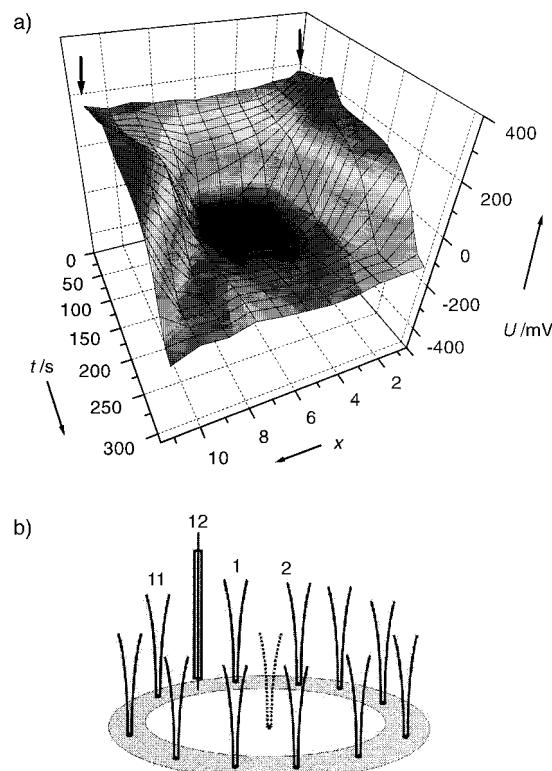


Abbildung 8. a) Lokales Potential während eines ferngezündeten Übergangs im bistabilen Bereich der Oxidation von Ameisensäure an einer Pt-Ringlektrode mit naher RE als Funktion von Ort und Zeit. An der mit Pfeilen markierten Stelle wurde das Potential lokal mit einer Sonde zu positiven Werten hin gestört. Die Ringposition gibt die Elektrodennummer aus (b) an. b) Messaufbau, mit dem die Daten aus (a) erhalten wurden. Die äußeren Potentialsonden dienen zur Messung des lokalen Potentials, die mittlere als Referenzelektrode. (Diese Abbildung wurde freundlicherweise von P. Strasser und M. Eiswirth zur Verfügung gestellt; siehe auch Lit. [36].)

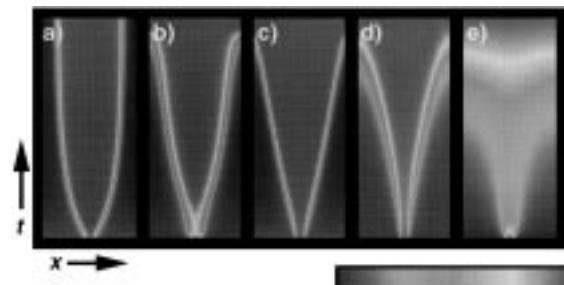


Abbildung 9. Simulationen, die den Einfluss der Kopplung auf das Frontverhalten zeigen: a) bei überkritischer negativ globaler Kopplung, b) bei unterkritischer negativ globaler Kopplung, c) ohne globale Kopplung und bei kleinem Abstand zwischen WE und CE (d.h. annähernd lokale Migrationskopplung), d) ohne globale Kopplung und bei großem Abstand zwischen WE und CE (nichtlokale Migrationskopplung), e) unter galvanostatischen Bedingungen, d.h. mit positiv globaler Kopplung. Der Balken gibt die verwendete nichtmonotone Grauwertskala wieder.

Referenzelektrode, aber naher Gegenelektrode (oder Äquipotentialfläche) ist die Migrationskopplung lokal, die Fronten bewegen sich somit mit konstanter Geschwindigkeit (c). Bei Vergrößerung des Abstands zwischen Arbeits- und Gegenelektrode werden die Fronten zunehmend beschleunigt (d).

Unter galvanostatischen Bedingungen, d.h. in Gegenwart einer positiv globalen Kopplung, erfolgt schließlich der Übergang zwischen beiden Zuständen fast homogen (e).

### 3. Wellen in oszillatorischen Medien

Bisher haben wir uns auf Phänomene beschränkt, die durch die raumzeitliche Entwicklung einer einzigen Variablen beschrieben werden können. Oszillatorisches Verhalten und die meisten Wellenphänomene entstehen durch das Zusammenwirken von mindestens zwei Variablen. Einfach-periodische Oszillationen, insbesondere in chemischen sowie den hier betrachteten elektrochemischen Reaktionen, sind häufig auf eine so genannte Aktivator-Inhibitor-Kinetik zurückzuführen (Abbildung 10).<sup>[14]</sup> Als Aktivator wird eine Variable

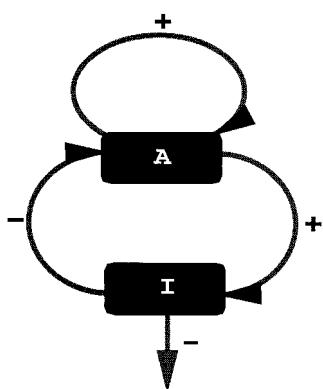


Abbildung 10. Positive (+) und negative (−) Rückkopplungen zwischen Aktivator- und Inhibitor-Variable A bzw. I.

bezeichnet, die ihre eigene Bildung katalysiert (also autokatalytisch ist) und gleichzeitig die Bildung des Inhibitors, d.h. einer zweiten Spezies (oder allgemeiner Variablen), aktiviert. Der Inhibitor dagegen hemmt – oder inhibiert – das Anwachsen des Aktivators und wird selbst mit einer gewissen Geschwindigkeit abgebaut. Das Wechselspiel zwischen Aktivator und Inhibitor stellt eine negative Rückkopplung dar: Durch die Produktion des Inhibitors führt der Aktivator zu seinem eigenen Abbau. Das Auftreten oszillatorischen Verhaltens ist also in der Regel mit einer Autokatalyse und einer negativen Rückkopplung verknüpft. Das Zusammenspiel von Aktivator-Inhibitor-Kinetik und Transportprozessen oder globaler Kopplung führt schließlich zu chemischen oder elektrochemischen Wellenerscheinungen.

Elektrochemische nichtlineare Phänomene lassen sich im Wesentlichen zwei Klassen von Modellen zuordnen:<sup>[37]</sup> Zur ersten Klasse gehören Systeme, die mit einer N-förmigen  $I/\phi_{DL}$ -Charakteristik verknüpft sind und als N-NDR-Systeme bezeichnet werden. In Abschnitt 2.1 haben wir besprochen, dass diese in bestimmten Potentialbereichen eine selbstverstärkende Änderung von  $\phi_{DL}$  bewirkt; bei N-NDR-Systemen übernimmt  $\phi_{DL}$  die Rolle des Aktivators, soweit zwei oder mehr Variablen zur Beschreibung der Dynamik notwendig sind. Zeitliche und raumzeitliche Dynamik dieses Oszillationstyps werden in diesem Abschnitt behandelt. Der zweite

Typ ist mit einer S-förmigen  $I/\phi_{DL}$ -Charakteristik verknüpft, und  $\phi_{DL}$  kann mit dem Inhibitor identifiziert werden.<sup>[38]</sup> Er spielt vor allem für das Zustandekommen von Turing-artigen stationären Strukturen eine Rolle und wird daher in Abschnitt 4.1 eingeführt.

#### 3.1. Homogene Dynamik

Oszillationen können wir in N-NDR-Systemen bereits antreffen, wenn der Reaktionsstrom maßgeblich durch den Antransport der reagierenden Spezies bestimmt wird. Die Konzentration der reagierenden Spezies übernimmt in N-NDR-Oszillatoren die Rolle des Inhibitors.<sup>[11]</sup> Wie die Rückkopplung des langsamen Antransports auf  $\phi_{DL}$  zu Oszillationen führen kann, ist in Abbildung 11 veranschaulicht.

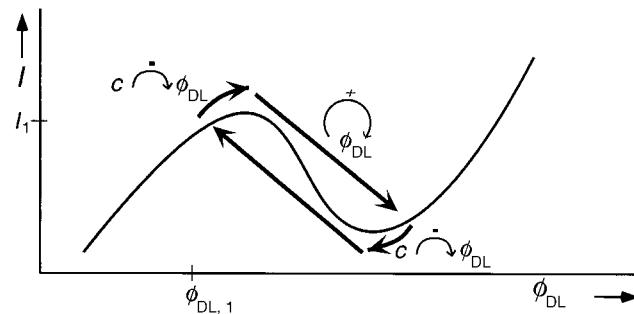


Abbildung 11. Veranschaulichung des Zustandekommens von Oszillationen in N-NDR-Systemen durch die Wechselwirkung zwischen Elektrodenpotential und Konzentration bei langsamem Antransport der reagierenden Spezies.

licht. Die gezeigte N-förmige  $I/\phi_{DL}$ -Charakteristik stellt eine „Basis“-Charakteristik dar, wobei Basis andeuten soll, dass die Konzentration der elektroaktiven Spezies am Ort der Reaktion bei allen Potentialen den gleichen Wert hat, was dem Grenzfall von sehr schnellem Antransport entspricht. Bei langsamerem Antransport wird die Konzentration des Edukts vor der Elektrode bei denjenigen Potentialen am stärksten abnehmen, bei denen der Strom am größten ist. Nehmen wir an, zu Beginn eines Experiments, also zu einem Zeitpunkt, zu dem die Konzentration vor der Elektrode gleich der Volumenkonzentration ist, werde ein Zustand auf dem ersten Ast der  $I/\phi_{DL}$ -Charakteristik relativ nahe am Strommaximum eingenommen (z.B.  $I_1/\phi_{DL,1}$  in Abbildung 11). Dann ist anfänglich der Verbrauch des Edukts durch die Reaktion größer als die Zufuhr durch den Antransport; Konzentration und somit auch Stromstärke nehmen langsam ab. Bei geringerer Stromdichte ist aber der Potentialabfall im Elektrolyten kleiner, was unter potentiostatischen Bedingungen zu einer Erhöhung von  $\phi_{DL}$  führt. Zunächst wird also  $\phi_{DL}$  durch den langsamen Antransport zu größeren Werten getrieben. Gelangt  $\phi_{DL}$  dabei in den Bereich des negativ differentiellen Widerstands, so wird  $\phi_{DL}$ , nach dem gleichen Mechanismus, wie er für das bistabile Verhalten in Abschnitt 2.1 diskutiert wurde, autokatalytisch „produziert“, bis  $\phi_{DL}$  Werte auf dem äußeren Ast des N annimmt. Bei diesen Werten ist die Stromstärke wesentlich geringer als bei

unserem Ausgangspotential. Bei geringerer Reaktionsgeschwindigkeit wird aber die Konzentration der elektroaktiven Spezies wieder zunehmen, der Strom dementsprechend allmählich wieder ansteigen und damit das Potential sich zu geringeren Werten verschieben, bis die Autokatalyse wieder in Gang kommt. Das System gelangt somit wieder in eine Situation ähnlich der Ausgangssituation, und der Kreislauf beginnt von vorn.

Wie bei allen oszillierenden Systemen treten Oszillationen nur in bestimmten Bereichen der externen Parameter auf. So darf bei N-NDR-Systemen die Leitfähigkeit weder zu groß noch zu klein sein. Es ist aber bemerkenswert, dass die einzige Anforderung an die Elektrodenkinetik nach wie vor das Auftreten eines negativ differentiellen Widerstands ist. Dies ist teilweise der Grund, warum Oszillationen in der Elektrochemie so viel häufiger auftreten als beispielsweise bei chemischen Reaktionen in homogener Phase. Nicht selten führen aber auch potentialabhängige Prozesse, die an der Grenzfläche ablaufen, zu einer negativen Rückkopplung.<sup>[7, 8, 39, 40]</sup> Derartige elektrochemische Systeme haben ein von den eben besprochenen Systemen abweichendes Phasen- oder Bifurkationsdiagramm in der externen Spannungs/Elektrolytwiderstands-Parameterebene.<sup>[7, 8]</sup> Der markanteste Unterschied ist, dass sie im Gegensatz zu dem gerade betrachteten Oszillator-Typ unter galvanostatischen Bedingungen oszillieren. Notwendige Voraussetzung ist auch bei diesem Oszillator-Typ eine Strom-Spannungs-Charakteristik mit einer negativen Impedanz. In der stationären Strom-Spannungs-Kurve tritt sie jedoch nur in einem Untersystem in Erscheinung. Im Gesamtsystem sind andere Elektrodenprozesse den Teilreaktionen des Untersystems überlagert und verdecken die typische N-Form oder zumindest einen Bereich des negativ differentiellen Widerstands. Sind diejenigen Schritte, die den negativ differentiellen Widerstand verdecken, verglichen mit typischen Änderungen von  $\phi_{DL}$  langsam, so wird die stationäre I/U-Charakteristik bei hohen Werten des Elektrolytwiderstands (oder allgemein eines hinreichend großen Widerstands in Serie zur Arbeitselektrode) und unter galvanostatischen Bedingungen instabil, und es treten Oszillationen auf. Da der negativ differentielle Widerstand bei der Untersuchung des Gesamtsystems nicht im Bereich der Oszillationen zu Tage tritt, wird diese Unterklasse von N-NDR-Systemen durch den Zusatz „H“ (für hidden) von den oben beschriebenen Systemen unterschieden.<sup>[8, 39]</sup>

Typische Beispiele für HN-NDR-Oszillatoren sind Oxidationsreaktionen von kleinen organischen Molekülen, z.B. die Ameisensäure-,<sup>[41, 42]</sup> Formaldehyd-<sup>[43]</sup> oder Methanoloxidation.<sup>[44]</sup> Aber auch die elektrochemische Auflösung von Nickel<sup>[7, 45, 46]</sup> oder die Oxidation von Wasserstoff in Gegenwart bestimmter Kationen<sup>[8]</sup> sind diesem Oszillator-Typ zuzuordnen.

Wie wir gesehen haben, kommt man in Systemen des N-NDR-Typs von einer Bistabilität, die durch einen negativ differentiellen Widerstand in der Strom-Potential-Charakteristik herrührt, zu Oszillationen einzig dadurch, dass der Antransport für die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion entscheidend wird. Im Fall eines HN-NDR-Oszillators stellt ein reaktionsbegrenzender Antransport ebenfalls eine negative Rückkopplung dar. HN-NDR-Systeme mit reaktions-

begrenzendem Antransport erfordern daher häufig die Einbeziehung einer dritten Variablen, der Konzentration der reagierenden Spezies vor der Elektrode, und haben somit zwei Rückkopplungsschleifen. Solche dynamischen Systeme, also Drei-Variablen-Systeme mit einer Autokatalyse und zwei negativen Rückkopplungsschleifen, können auch komplexes zeitliches Verhalten zeigen.<sup>[16]</sup>

Das bekannteste und spektakulärste komplexere Verhalten ist sicherlich deterministisches Chaos, und es gibt fast unzählige elektrochemische Beispiele deterministisch chaotischer Potential- oder Stromoszillationen. Neben chaotischem Verhalten waren in einer Vielzahl von Studien auch Mixed-Mode-Oszillationen (MMOs) Gegenstand der Untersuchung. Diese sind charakterisiert durch eine alternierende Abfolge einer bestimmten Zahl kleineramplitudiger und großamplitudiger Schwingungen. Ein charakteristisches Muster von kleinen und großen Amplituden existiert in der Regel nur in einem kleinen Parameterintervall. Bei Veränderung einer experimentell kontrollierbaren Größe werden komplizierte Abfolgen beobachtet (Abbildung 12), deren zugrunde liegende mathematische Struktur durch eine Reihe theoretischer Studien aufgedeckt werden konnte.<sup>[47, 48]</sup>

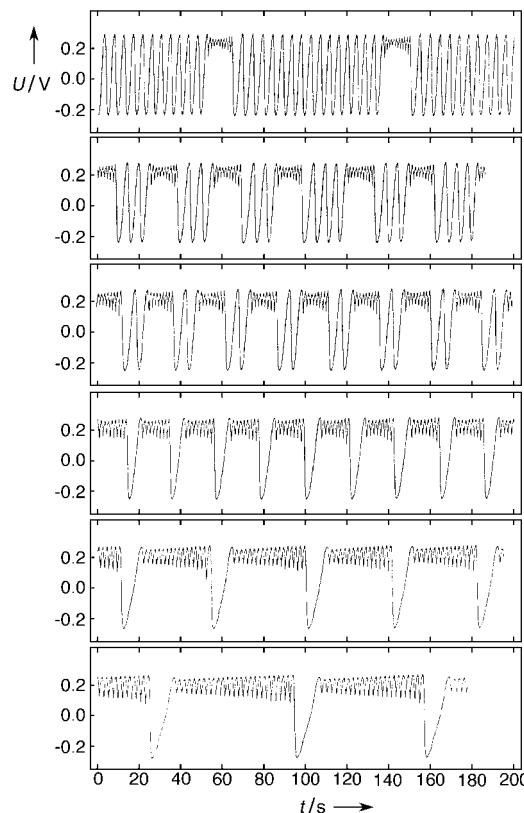


Abbildung 12. Mixed-Mode-Oszillationen während der galvanostatischen Oxidation von  $H_2$  an Pt in Gegenwart von  $Bi^{3+}$ - und  $Cl^-$ -Ionen. Der Übergang zwischen den Oszillationsformen wurde durch eine geringe Änderung der eingestellten Stromstärke hervorgerufen.

Während die chemischen und elektrochemischen Prozesse, die zum negativ differentiellen Widerstand oder beim HN-NDR-Oszillatator zur negativen Rückkopplung führen, bei einer ganzen Reihe von Reaktionen aufgeklärt werden

konnten, gibt es bisher nur wenige Beispiele, bei denen der physikalisch-chemische Ursprung der zweiten Rückkopplungsschleife, und damit das Auftreten von Chaos oder MMOs, eindeutig identifiziert wurde. Obwohl die Schlussfolgerung, dass beim HN-NDR-System der langsame Antransport zu komplexem zeitlichem Verhalten führen kann, so einsichtig erscheint, weisen bisherige Untersuchungen darauf hin, dass er unter galvanostatischen Bedingungen nicht für das Auftreten von MMOs oder chaotischen Oszillationen verantwortlich ist.<sup>[8, 42]</sup> Diese treten aber bei fast allen HN-NDR-Oszillatoren auf.

Der Ursprung von Mixed-Mode-Oszillationen in den zuerst vorgestellten N-NDR-Oszillatoren scheint dagegen in vielen Fällen geklärt und unabhängig von Elektrodenprozessen zu sein. Koper und Gaspard zeigten, dass ein langsamer Antransport nicht nur einen, sondern zwei Freiheitsgrade mit sich bringen kann.<sup>[49]</sup> Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die Konzentration in einem ausgedehnten Bereich vor der Elektrode ändert. Das Konzentrationsprofil senkrecht zur Elektrode stellt sich auf eine durch eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit bedingte Änderung der Konzentration an der Elektrode aber nicht instantan ein, sondern reagiert mit einer Verzögerung, die sich als neuer Freiheitsgrad in der Dynamik bemerkbar machen kann. Auch wenn die Mehrzahl der beobachteten komplexen Oszillationsformen auf andere Rückkopplungsschleifen zurückzuführen ist, ist es doch sehr bemerkenswert, wie gering die Anforderungen an die elektrochemischen Prozesse sind, die ausreichen, um eine enorme Vielfalt dynamischer Erscheinungen bei elektrochemischen Reaktionen hervorzubringen.

### 3.2. Primäre räumliche Instabilität des einfachen Grenzzyklus

Insgesamt ist die Zahl der Studien zur räumlichen Musterbildung bei oszillierenden elektrochemischen Reaktionen – wohl aufgrund experimenteller Schwierigkeiten – noch relativ klein. Eine Reihe von Untersuchungen belegt jedoch, dass elektrochemische Oszillationen von Wellenerscheinungen begleitet sein können. Bereits 1844 machte Joule darauf aufmerksam, dass die bei der Auflösung von Eisen beobachtete periodische Bildung eines „weißen Films“ nicht homogen erfolgt.<sup>[50]</sup> Vielmehr beginnt der Film, sich bei einer gewissen Phase der Stromoszillation über die Elektrodenoberfläche auszubreiten. Beim „eisernen Oszillator“ ist seitdem eine Vielzahl teils spektakulärer Wellenerscheinungen, z.B. eine raumzeitliche Periodenverdopplung,<sup>[51, 52]</sup> zu Tage getreten, und es sieht ganz so aus, als ob diese erst die Spitze des Eisbergs bilden. Aber auch bei anderen oszillierenden Elektrodenreaktionen wie der Elektroauflösung von Nickel oder Cobalt sowie der Oxidation von Ameisensäure oder Wasserstoff und der Reduktion von Peroxodisulfat ist die periodische Variation des Stroms mit der Bildung von mithin überraschend komplizierten Wellen verbunden.<sup>[53]</sup>

Eine Analyse der Muster sowie der Bedingungen, unter denen eine räumliche Musterbildung eintritt, ist in elektrochemischen Systemen in der Regel dadurch erschwert, dass an

den Rändern von Elektroden andere Reaktionsbedingungen, etwa andere Konzentrationen oder eine abweichende „effektive Leitfähigkeit“, vorliegen als im Zentrum der Elektrode und die Parameter folglich räumlich variieren.<sup>[8, 35]</sup> Dies ist bei Ringelektroden anders, wenn die Breite des Rings sehr viel kleiner ist als sein Durchmesser, da dann die Musterbildung nur entlang der Winkelkoordinate erfolgt. Aber auch in diesem Fall werden bei weitem nicht alle beobachteten Muster verstanden. Wir konzentrieren uns daher hier auf einige Beispiele der Musterbildung an Ringelektroden. In diesem Abschnitt werden Phänomene diskutiert, die durch das Zusammenspiel von Migrationskopplung und der Dynamik des homogenen Systems auftreten,<sup>[54]</sup> im Abschnitt 3.2 solche, die die Präsenz einer negativ globalen Kopplung erfordern.

Wenden wir uns zunächst Simulationen zu, die auf einem Zwei-Variablen-N-NDR-Oszillator (siehe Anhang) basieren (Abbildung 13). Sie zeigen, dass von einer bestimmten Elektrodenlänge an die homogene Oszillation instabil werden kann (Abbildung 13 a).<sup>[55]</sup> Die beiden Bilder in der oberen Reihe dokumentieren, wie bei einer geringfügigen Verlängerung der Elektrode das System gegenüber geringsten räumlich inhomogenen Störungen instabil wird und sich eine Welle herausbildet. In beiden Fällen wurde anfangs eine kleine sinusförmige Auslenkung auf die homogene Oszillation zu einem bestimmten Zeitpunkt addiert. Offensichtlich wird im ersten Bild die Störung gedämpft, während sich im zweiten eine raumzeitliche Struktur entwickelt, die am besten als Überlagerung der homogenen Oszillation und einer sinusförmigen stehenden Welle beschrieben wird. Eine weitere Erhöhung der Systemlänge führt zu einer komplizierten Abfolge von aperiodischen und periodischen Wellenerscheinungen; drei Beispiele sind in der unteren Reihe von Abbildung 13 a zu sehen.

In Abbildung 13 b ist der mit den raumzeitlichen Darstellungen von Abbildung 13 a korrespondierende Gesamtstrom gezeigt. Hier sind zwei Punkte bemerkenswert: Zum einen ist die primäre Instabilität der homogenen Oszillation nicht aus der globalen Zeitserie ersichtlich; diese ist für die beiden ersten dargestellten Situationen nach einem Einschwingverhalten, das von der gewählten Anfangsbedingung abhängt, einfach periodisch. Zum anderen sehen wir aber aus den Zeitserien des Gesamtstroms, die mit den aperiodischen räumlichen Entwicklungen des Doppelschichtpotentials korrespondieren, dass diese auch in dem Zwei-Variablen-Modell sehr wohl komplex werden können, wenn räumliche Instabilitäten beteiligt sind. Der oben angesprochene Sachverhalt, dass für komplexeres Verhalten das Zusammenspiel von mindestens drei Variablen notwendig ist, gilt nur für den homogenen Fall. Durch die räumliche Koordinate erhält das System zusätzliche Freiheitsgrade, die eine nicht vollständig synchronisierte Entwicklung der einzelnen Orte ermöglichen.

Die kritische Elektrodenlänge, ab der sich Wellenphänomene an der Elektrode entwickeln, hängt von den Systemparametern ab, maßgeblich von den Geschwindigkeitskonstanten sowie der Elektrolytleitfähigkeit. Es sollte aber betont werden, dass bisher – mit der Ausnahme von zwei Systemen, der Abscheidung von Ag-Sb-Legierungen<sup>[56, 57]</sup> und der Oxidation von Aluminium im Elektropolierbereich<sup>[58]</sup> – die

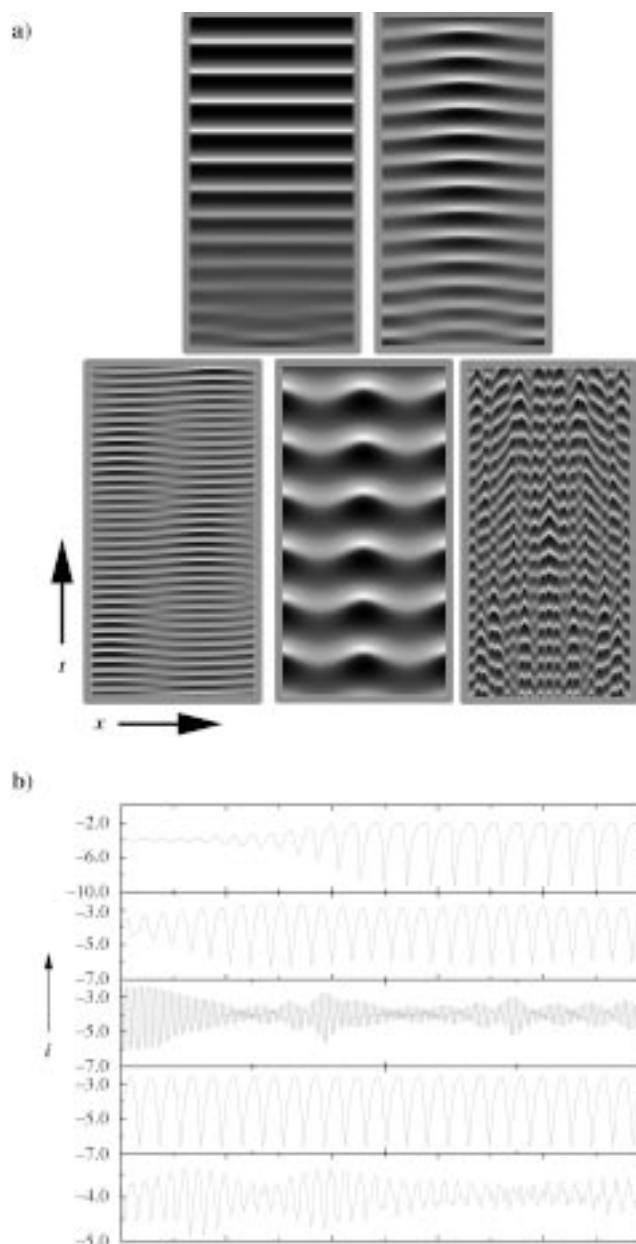


Abbildung 13. Simulation a) der raumzeitlichen Entwicklung des Doppelschichtpotentials und b) des korrespondierenden Gesamtstroms eines N-NDR-Oszillators für von links nach rechts und oben nach unten zunehmende Elektrodenlänge.

beobachteten Wellenlängen im Bereich von mm bis cm lagen, also in makroskopischen und nicht in mesoskopischen oder gar mikroskopischen Dimensionen.

Der in Abbildung 13a gezeigte Übergang von homogenen Oszillationen zu raumzeitlich chaotischem Verhalten ist charakteristisch für räumlich ausgedehnte (ungerührte) oszillatorische Systeme. Dennoch findet man unter den chemischen Oszillatoren bislang keine Experimente, welche die primäre Instabilität einer homogenen Oszillation belegen. Der erste eindeutige Nachweis ist uns erst kürzlich in einem elektrochemischen System, der galvanostatischen Oxidation von  $\text{H}_2$  in Gegenwart von  $\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen an einer Pt-Ringlektrode, gelungen.<sup>[59]</sup> Der experimentelle Aufbau war wiederum analog zu dem in Abbildung 5b gezeigten. Die

raumzeitliche Entwicklung des Doppelschichtpotentials ist in Abbildung 14a zu sehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde hier die homogene Oszillation subtrahiert, sodass die resultierende Dynamik nur die räumlich inhomogene Potentialverteilung wiedergibt. Wie aus Abbildung 14b ersichtlich

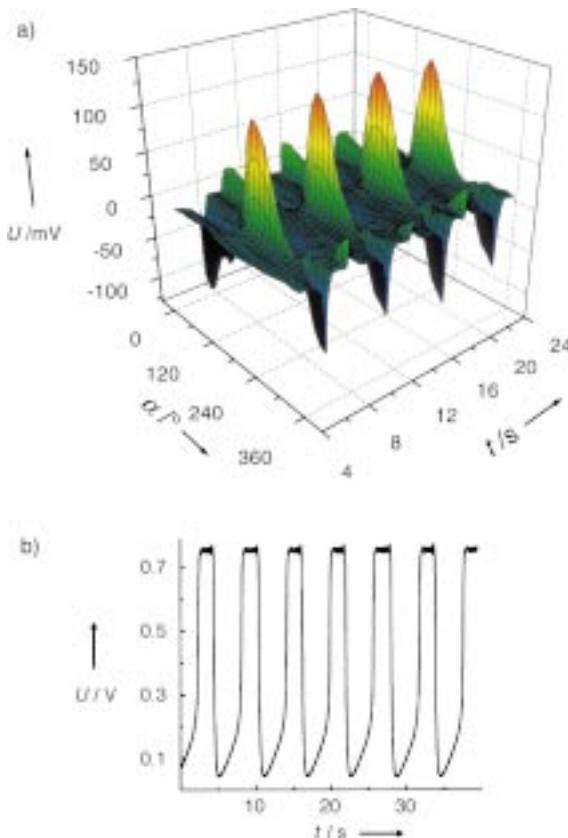


Abbildung 14. a) Raumzeitliche Entwicklung des Potentials vor einer Pt-Elektrode während der Oxidation von  $\text{H}_2$  in Gegenwart von  $\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen nach Abzug des homogen oszillierenden Anteils. b) Zeitliche Entwicklung des Gesamtstroms. Die ersten vier Oszillationen entsprechen dem in (a) gezeigten Zeitintervall. Für den experimentellen Aufbau siehe Abbildung 5b.

ist, haben die Oszillationen einen stark relaxationsartigen Charakter. Die inhomogene Struktur bildet sich vor allem auf den beiden Flanken der Oszillation heraus. Ähnlich wie in der zweiten abgebildeten Simulation von Abbildung 13a kann die Gesamtdynamik als Überlagerung einer homogenen Oszillation und einer stehenden Welle beschrieben werden.

Ein weiteres beeindruckendes Beispiel, das die Vielfalt von Phänomenen unterstreicht, die es noch zu untersuchen und zu verstehen gilt, wurde von Otterstedt et al. bei der Auflösung von Cobalt gemessen.<sup>[60]</sup> Diese Experimente wurden unter potentiostatischen Bedingungen mit schmalen Cobaltbändern, also wiederum quasieindimensionalen Elektroden, durchgeführt. Bei bestimmten Werten der extern angelegten Spannung ist die Auflösung von Cobalt oszillatorisch. Solange die – immer relaxationsartigen – Stromoszillationen einfach periodisch sind, entstehen an den beiden Rändern des Bandes aktive Zonen, die sich dann beschleunigt zur Mitte hin ausbreiten. Dieses Verhalten erinnert stark an die beschleunigten Übergänge im bistabilen Bereich und ist vermutlich

ebenfalls auf die nichtlokale Migrationskopplung zurückzuführen. Bei Variation der Parameter verlängert sich die Aktivierungsphase, also die Phase ansteigenden Stroms, stark und wird von kleinen Oszillationen überlagert (Abbildung 15a). Diese Oszillationen röhren von einer Oszillation

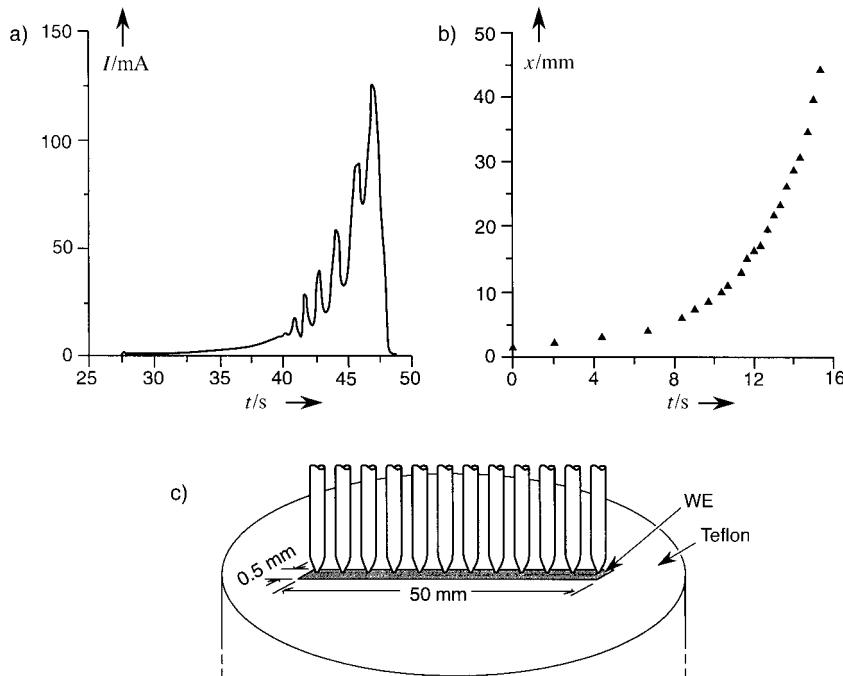


Abbildung 15. a) Gesamtstrom und b) Position der Vorderfront als Funktion der Zeit bei einer einzelnen autonomen Oszillation während der Co-Auflösung. c) Elektrodengeometrie und Anordnung der Potentialsonden zur Messung der raumzeitlichen Entwicklung des Potentials. (Mit freundlicher Genehmigung reproduziert nach Lit. [60].)

in der Breite des aktiven Bereichs her: Die Bewegung der Vorderfront stellt nach wie vor eine beschleunigte Bewegung dar (Abbildung 15b); die Rückfront in den passiven Bereich zeigt jedoch ein pulsierendes Verhalten. Ähnliche Phänomene wurden bei der Co-Auflösung auch im anregbaren Bereich der Reaktion beobachtet.<sup>[61]</sup>

### 3.3. Stehende Wellen und Pulse durch negativ globale Kopplung

Bei naher Referenzelektrode, also der Präsenz einer negativ globalen Kopplung, ändert sich das raumzeitliche Verhalten auch im oszillatorischen Bereich qualitativ.<sup>[35, 62]</sup> Wie durch die Möglichkeit, Fronten fernzuzünden (siehe Abbildung 8), unmittelbar ersichtlich wird, verhalten sich weit voneinander entfernt liegende Gebiete bei einer negativ globalen Kopplung auf der autokatalytischen Variablen (in unserem Fall dem Doppelschichtpotential) antikorriert. Eine homogene Oszillation, bei der alle Orte der Elektrode in Phase schwingen, wird daher ab einer kritischen Stärke der negativen Kopplung instabil, und das System weicht in einen inhomogen oszillierenden Zustand aus. Die robustesten Verhaltensweisen, die hierbei eingenommen werden, sind stehende Wellen mit der Wellenzahl 1 und so genannte Phasenpulse.

Dass stehende Wellen durch eine negativ globale Kopplung hervorgerufen werden können, ist intuitiv verständlich: Durch das antiphase Verhalten von weit voneinander entfernten Bereichen bilden sich zwei Domänen, die  $180^\circ$  außer Phase oszillieren. Bei Parameterwerten, die nahe am

Einsetzen der Oszillationen liegen, bildet die Amplitudenverteilung eine Sinusstruktur im Ort, deren Wellenlänge gleich der Systemlänge ist. Die stehende Oszillation kann hier also als zeitlich oszillierendes Sinusprofil angenähert werden. Die Sinuswelle hat zwei Knotenpunkte, d.h. zwei Positionen, an denen das Verhalten statio-när in der Zeit ist.<sup>[63]</sup> Dies ist ein markanter Unterschied zu den in Abschnitt 3.2 betrachteten Wellenphänomenen, bei denen immer auch die homogene Mode oszilliert. Experimentell wurden stehende Wellen vor kurzem bei der Ameisensäureoxidation an Pt-Ringeletroden beobachtet (Abbildung 16), wobei der experimentelle Aufbau analog zu dem in Abbildung 8 gezeigten war.<sup>[64]</sup>

Von der stehenden Welle gelangt man zum Phasenpuls oder zur laufenden Welle, wenn nicht nur eine räumlich konstante Struktur, beispielsweise ein Sinusprofil, in der Zeit oszilliert, sondern auch die um  $90^\circ$  phasenverschobene Struktur, etwa ein Kosinusprofil. Auf Grund der Symmetrie des Problems ist das Stabilitätsverhalten bei Ringeletroden in Bezug auf sinusförmige und kosinusförmige Anregungen gleich. Werden durch eine unsymmetrische Störung beide Moden angeregt, kommt es zur Bildung eines Pulses.

Pulse wurden bereits in Pionierexperimenten, die mit naher Referenzelektrode durchgeführt wurden, von Otterstedt et al. gemessen.<sup>[65]</sup> Bei den Experimenten handelte es sich wieder-

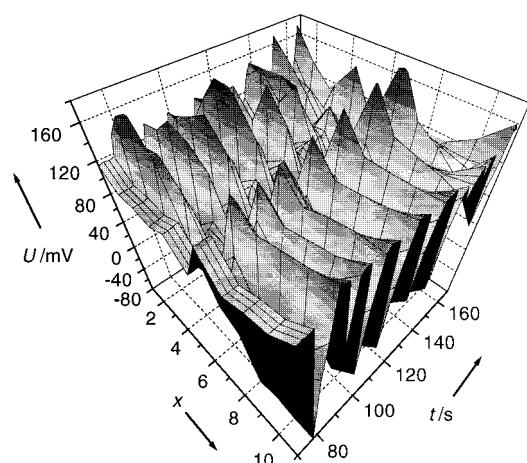


Abbildung 16. Stehende Welle bei naher RE während der potentiostatischen Oxidation von Ameisensäure an einer Pt-Ringeletrode. Für den Versuchsaufbau siehe Abbildung 8b. (Diese Abbildung wurde freundlicherweise von P. Strasser und M. Eiswirth zur Verfügung gestellt, siehe auch Lit. [64].)

um um die elektrochemische Auflösung von Cobalt. Sie wurden sowohl mit Ring- als auch mit Scheibenelektroden durchgeführt. Hier wurde der Versuchsaufbau so gewählt, dass die Oberfläche der Arbeitselektrode nach oben gerichtet ist. Da passive und aktive Bereiche der Elektrode einen sichtbaren Kontrast liefern, konnte die raumzeitliche Dynamik mit einer Videokamera verfolgt werden (Abbildung 17A). Die Pulse zeigten sich als schmale, laufende

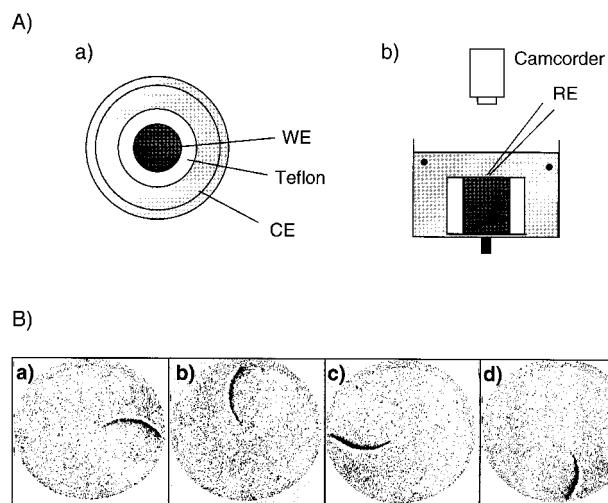


Abbildung 17. A) a) Aufsicht und b) Seitenansicht des experimentellen Aufbaus. B) Rotierender aktiver Bereich während der Oxidation der scheibenförmigen Co-Elektrode bei naher RE. (Diese Abbildung wurde freundlicherweise von R. Otterstedt und Mitarbeitern zur Verfügung gestellt, siehe auch Lit. [60].)

Domänen hoher Aktivität, also hoher Auflösungsgeschwindigkeit, auf einer ansonsten passiven Elektrode. Ein Beispiel eines Cobalt-Pulses, der um das Zentrum einer Scheibenelektrode rotiert, ist in Abbildung 17B dargestellt.

Neben stehenden Oszillationen und Pulsen sagen die oben zitierten theoretischen Studien eine Vielzahl anderer Muster in oszillatorischen Medien mit negativ globaler Kopplung voraus. Die meisten von ihnen existieren jedoch nur in wesentlich kleineren Parameterbereichen und konnten bisher noch nicht experimentell nachgewiesen werden. Eine Ausnahme scheinen so genannte eindimensionale Zielscheibenmuster darzustellen, bei denen in periodischen Abständen von einer Stelle der Ringlektrode zwei Pulse ausgesandt werden, die in unterschiedliche Richtungen laufen und sich auslöschen, sobald sie sich auf der gegenüberliegenden Seite treffen.<sup>[32]</sup> Ein Verhalten, das hieran erinnert, wurde ebenfalls bei der Elektroauflösung von Cobalt gefunden, allerdings zeigte der Puls aperiodische Modulationen in der Breite. Die Autoren vermuten, dass dies auf eine kompliziertere Chemie der Cobaltauflösung zurückzuführen ist, die nicht, wie bisher in allen Rechnungen angenommen, mit zwei Variablen beschrieben werden kann.

#### 4. Stationäre Strukturen

Bisher haben wir ausschließlich Elektrodenreaktionen betrachtet, die mit einer N-förmigen  $I/\phi_{DL}$ -Charakteristik

verbunden sind, wobei  $\phi_{DL}$  die autokatalytische Variable ist. Es gibt, wie oben schon angedeutet, einen weiteren Typ von  $I/\phi_{DL}$ -Charakteristiken, die einen negativ differentiellen Widerstand haben, aber ein konträres Verhalten bezüglich der Musterbildung zeigen. Diese Charakteristiken haben die Form eines S, und das Doppelschichtpotential stellt die Rückkopplungsvariable, also den Inhibitor dar. In diesem Fall führt die Migrationskopplung nicht zur Bewegung von Potentialfronten, sondern zur Bildung von stationären Potentialmustern, die bei hinreichender Elektrodenlänge eine definierte Wellenlänge aufweisen.<sup>[38]</sup> Diese wird ausschließlich von den Geschwindigkeitskonstanten und Systemparametern bestimmt, und nicht, wie es bei den in Abschnitt 2.3 beschriebenen stationären Potentialdomänen der Fall ist, von der Ausdehnung des Systems.

#### 4.1. Homogene Dynamik

Eine S-förmige Strom-Potential-Charakteristik kann es nur geben, wenn die Dynamik einer chemischen Variablen, also einer Konzentration oder einer Adsorbatbedeckung, mit einem autokatalytischen, potentialabhängigen Prozess verknüpft ist. Dies kann ein chemischer, autokatalytischer Reaktionsschritt sein, wie er beispielsweise bei der Zinkabscheidung gefunden wurde.<sup>[66, 67]</sup> Eine selbstverstärkende Rückkopplung wird aber auch von attraktiven Wechselwirkungen zwischen Adsorbatmolekülen hervorgerufen, wenn diese stark genug sind. In diesem Fall existiert das Adsorbat je nach externen Parametern in zwei Phasen, etwa als wohlgeordnete Monoschicht und als zweidimensionales Gas, also in einem Zustand, in dem die Adsorbatmoleküle sich unkorreliert auf der Elektrodenoberfläche bewegen. Ein Übergang zwischen beiden Phasen kann unter anderem durch Variation von  $\phi_{DL}$  hervorgerufen werden und erfolgt als Phasenübergang erster Ordnung.<sup>[68]</sup> Es gibt also einen gewissen Potentialbereich, in dem beide Phasen koexistieren, eine als metastabile Phase und eine als global stabile. Derartige überkritische, attraktive Wechselwirkungen wurden bei einer Vielzahl von Adsorbaten gefunden.<sup>[69]</sup> Inhibitoren die beiden Phasen eine Elektrodenreaktion unterschiedlich, so weisen die entsprechenden Strom-Potential-Charakteristiken, je nachdem, ob es sich um eine Oxidations- oder Reduktionsreaktion handelt und welche Phase bei positiven Potentialen und welche bei negativen Potentialen anzutreffen ist, eine S- oder Z-förmige  $I/\phi_{DL}$ -Charakteristik auf.<sup>[38]</sup>

Der mittlere Ast der S-förmigen Charakteristik hat offensichtlich einen negativ differentiellen Widerstand (Abbildung 18a); zusammen mit der externen potentiostatischen oder galvanostatischen Kontrolle führt er hier zu einer negativen Rückkopplungsschleife, die einen Zustand auf dem NDR-Ast stabilisieren kann. Dies drückt sich dadurch aus, dass bei Erhöhung des Elektrolytwiderstands der Strom als Funktion des externen Potentials von einem kritischen Widerstand an einen eindeutigen Wert annimmt (Abbildung 18b), und wird durch folgende Überlegung einsichtig: Nehmen wir an, das System befindet sich in einem Zustand auf dem mittleren, potentiell instabilen Ast der  $I/\phi_{DL}$ -Kurve und unterliege einer Fluktuation zu positiveren Werten von  $\phi_{DL}$ .

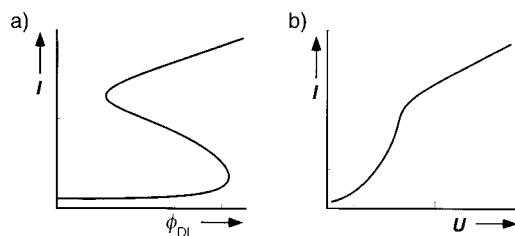


Abbildung 18. a) Schematische Darstellung einer S-förmigen Strom-Elektrodenpotential-Charakteristik. Der Ast mit niedrigem Strom korrespondiert mit hohen Werten des Potentials und umgekehrt. b) Monotone Strom-Spannungs-Kurve.

Das System reagiert auf diese Störung in erster Linie mit dem autokatalytischen Abbau der Bedeckung (d.h., wir kommen auf den oberen Stromast in Abbildung 18a). Die Zunahme des Stroms führt jedoch bei potentiostatischer Kontrolle zu kleineren Werten von  $\phi_{DL}$ . Die Fluktuation in  $\phi_{DL}$  wird also gedämpft.

Diese Betrachtung lässt auch leicht erkennen, dass ab einem kritischen Wert des Elektrolytwiderstands die Rückkopplung im Potential so groß wird, dass das System bei schnellen Bedeckungsänderungen periodisch zwischen den beiden Bedeckungsästen hin und her schwingt. In der Regel ist aber die charakteristische Zeit, in der sich das Potential ändert, kurz gegenüber derjenigen von chemischen Konzentrationen oder Adsorbatbedeckungen. Oszillationen bei Systemen mit S-förmiger Strom-Potential-Charakteristik sind daher eher die Ausnahme als die Regel. Stattdessen nimmt das System einen stationären Zustand auf dem negativ differentiellen Ast ein. Dieser ist aber mit großer Wahrscheinlichkeit räumlich strukturiert. Wie im nächsten Abschnitt näher erläutert wird, destabilisiert die Migrationskopplung den homogenen Zustand. Diese stationären Nichtgleichgewichtsmuster stellen sich in S-NDR-Systemen bei hinreichender Größe der Elektrode ebenso leicht ein wie Oszillationen in N-NDR-Systemen.

## 4.2. Turing-Muster in elektrochemischen Systemen

Der Entstehungsmechanismus sowie die Eigenschaften der stationären Potentialmuster sind ganz analog denen der berühmten Turing-Muster.<sup>[70]</sup> Dies sind stationäre Konzentrationsmuster, die sich, wie Turing bereits 1952 vorhersagte, in Aktivator-Inhibitor-Systemen spontan herausbilden können, wenn der Inhibitor schneller diffundiert als der Aktivator.

Wie die Wechselwirkung von Reaktion und Diffusion zur Bildung von stationären Mustern führt, ist in Abbildung 19 veranschaulicht. Ausgangspunkt ist ein homogener Zustand, der durch eine kleine lokale Fluktuation in der Aktivatorkonzentration (durchgezogene Linie) leicht gestört wird (a). Aufgrund der autokatalytischen Natur der Aktivatorkinetik wird die Fluktuation verstärkt (b). Eine erhöhte Aktivatorkonzentration bedingt aber auch die Produktion des Inhibitors (c; kurzgestrichelte Linie). In den S-NDR-Systemen etwa zieht ein Anwachsen der Bedeckung eine Verschiebung des Potentials zu größeren Werten nach sich, was einer Produktion des Inhibitors gleichkommt. Durch die lokale Störung

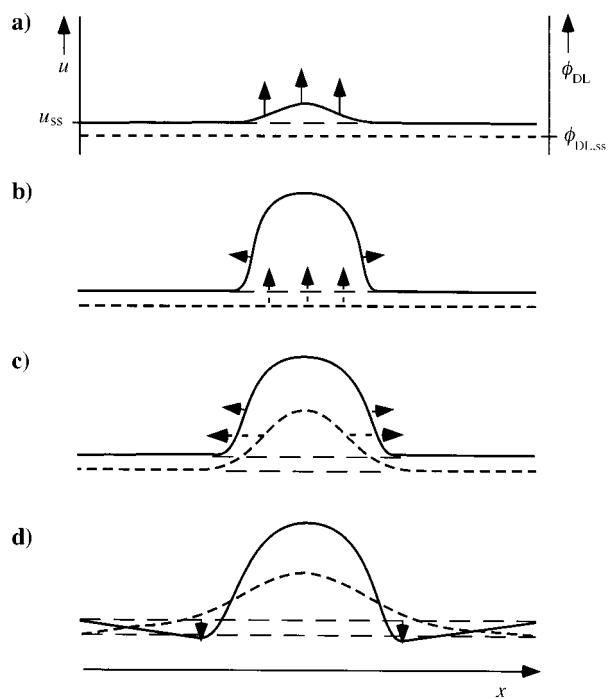


Abbildung 19. Entwicklung einer stationären Struktur in Aktivator-Inhibitor-Systemen mit schnellem Inhibitortransport. („ss“ sowie langgestrichelte Kurven kennzeichnen den Wert des Aktivators bzw. Inhibitors im homogenen Fixpunkt; durchgezogene Kurve: Aktivatorprofil; kurz-gestrichelte Kurve: Inhibitorprofil.)

wird also ein Gebiet erhöhter Aktivator- und Inhibitorkonzentration geschaffen, an dessen Grenze es zu einem Fluss von Aktivator und Inhibitor in das angrenzende Medium kommt. Da der Inhibitor schneller diffundiert als der Aktivator, wird der Inhibitor in einem gewissen Gebiet um den lokalen Spot auch schneller aufgebaut als der Aktivator (d). Ein hoher Wert der Inhibitorvariablen führt aber zum Abbau des Aktivators. In unserem elektrochemischen System etwa bewirkt ein hohes Elektrodenpotential die Desorption des Adsorbats.

Aufgrund der Wechselwirkung von Reaktion und Diffusion kann sich also durch eine kleine lokale Störung eines homogenen Zustands ein Gebiet mit erhöhter Aktivatorkonzentration herausbilden, in dem ständig Inhibitor produziert wird und der schnell in benachbarte Bereiche transportiert wird. Aufgrund seines erhöhten Wertes hält er dort die Aktivatorkonzentration gering. Auf diese Weise entsteht eine stabile stationäre Struktur. Eine herausragende Eigenschaft von Turing-Strukturen ist, dass sie periodische Muster mit einer charakteristischen Wellenlänge sind, welche allein von den Reaktionskonstanten und den Diffusionskonstanten abhängt.

Der faszinierende Sachverhalt, dass die Diffusion, also ein Transportprozess, der für sich genommen jegliche Inhomogenitäten mit der Zeit ausgleicht, im Wechselspiel mit gewissen nichtlinearen Kinetiken einen homogenen Zustand destabilisieren und zur Bildung von Konzentrationsgradienten führen kann, hat eine intensive Suche nach experimentellen Beispielen ausgelöst. Die Suche nach stationären, chemischen Turing-Mustern war jedoch erst 40 Jahre nach

Turings theoretischer Vorhersage erfolgreich.<sup>[71]</sup> Dies ist zurückzuführen auf die Schwierigkeit, Systeme zu finden, in denen der Diffusionskoeffizient des Inhibitors hinreichend größer als der des Aktivators ist. In elektrochemischen Systemen existiert diese Einschränkung nicht: Hier übernimmt das Elektrodenpotential die Rolle des Inhibitors, und der entsprechende Transportprozess ist die Migration. Die charakteristische Migrationszeit ist aber immer kürzer als die charakteristische Zeit der Diffusion<sup>[72]</sup> der autokatalytischen Spezies. So stellen sich stationäre Potentialmuster in S-NDR-Systemen fast immer ein, wenn der Gesamtstrom im Bereich des mittleren Asts der Strom-Potential-Charakteristik liegt (wieder vorausgesetzt, dass die Elektrode mindestens so groß ist wie die Wellenlänge der Turing-Struktur). Dies wurde erst vor kurzer Zeit in theoretischen Studien erkannt<sup>[38]</sup> und konnte wenig später experimentell verifiziert werden.<sup>[73]</sup> Eine Simulation elektrochemischer Turing-Strukturen ist in Abbildung 20 gezeigt, wobei noch einmal betont werden soll, dass

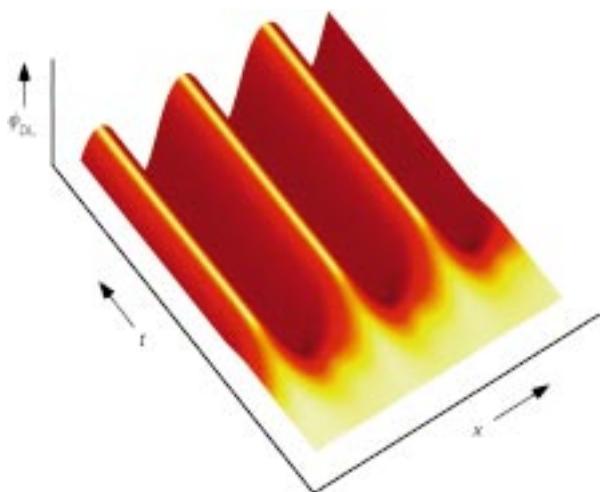


Abbildung 20. Simulation von raumzeitlichem Verhalten in S-NDR-Systemen, die das Herauswachsen einer stationären Struktur aus dem homogenen Zustand zeigt.

diese eine charakteristische Wellenlänge haben, ganz im Gegensatz zu allen Mustern, die auf eine globale Kopplung zurückzuführen sind.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Während des vergangenen Jahrzehnts gelang ein Durchbruch im Verständnis der Musterbildung in elektrochemischen Systemen, der von zwei Ergebnissen ausgelöst wurde: Der Erkenntnis, dass zeitliche Instabilitäten, oder, allgemeiner ausgedrückt, Instabilitäten des homogenen Systems, in der überwiegenden Zahl der Fälle von einem negativ differentiellen Widerstand in der  $I/\phi_{DL}$ -Charakteristik herröhren, und der Erkenntnis, dass eine lokale Änderung der Potentialverteilung der Doppelschicht die Migrationsströme an der gesamten Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche ändert. Diese Migrationskopplung bestimmt somit die Bildung von räumlichen Mustern maßgeblich. In beiden Fällen spielen die

elektrischen Eigenschaften der elektrochemischen Systeme die ausschlaggebende Rolle, und das Elektrodenpotential ist eine essentielle (d. h. für die Beschreibung der Selbstorganisationsphänomene notwendige) Variable. Die korrespondierende zeitliche Entwicklungsgleichung resultiert aus der lokalen Ladungsbilanz an der Elektrode und stellt eine Reaktions-Migrations-Gleichung dar.

Die elektrischen Eigenschaften bedingen auch die Besonderheiten der Musterbildung in elektrochemischen Systemen gegenüber denen von chemischen Systemen in homogener Phase, welche durch Reaktions-Diffusions-Systeme beschrieben werden. Vergleichen wir zunächst die beiden Transportprozesse Migration und Diffusion: Wie schnell Potentialinhomogenitäten durch Migration ausgeglichen werden, hängt von der Leitfähigkeit des Elektrolyten ab. Dies ist eine Größe, die experimentell über mehrere Größenordnungen variiert werden kann. Die Geschwindigkeit der Diffusion hingegen wird durch die Diffusionskonstante bestimmt, deren experimentelle Variation nur sehr eingeschränkt möglich ist, etwa durch Temperaturveränderungen. Das Verhältnis der charakteristischen Zeiten der homogenen Dynamik, d. h. des Reaktionsterms, und des Transportprozesses beeinflusst aber die Muster entscheidend. Dieser Einfluss kann bei elektrochemischen Systemen einfach untersucht und in einem gewissen Rahmen zur Einstellung bestimmter Muster oder auch Vermeidung von räumlichen Inhomogenitäten genutzt werden.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen der diffusiven Kopplung und der Kopplung über die Migration ist die Reichweite der Kopplung. Die diffusive Kopplung ist eine Nächster-Nachbar-Kopplung; in diesem Sinne ist sie lokal. Die Migrationskopplung ist hingegen nichtlokal, d. h., eine Zustandsänderung an einem Ort induziert merklich und instantan veränderte Migrationsströme an der Elektrode in einem ausgedehnten umgebenden Bereich. Wie wir gesehen haben, führt die nichtlokale Kopplung zum Auftreten von beschleunigten Fronten. Das Ausmaß der Nichtlokalität der Kopplung hängt dabei von der Zellgeometrie, genauer gesagt, vom Abstand zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode (oder einer Äquipotentialfläche parallel zur Elektrode) ab. Je kleiner dieser Abstand ist, desto geringer ist die Reichweite der Kopplung. Im Grenzfall eines unendlich kleinen Abstands geht die nichtlokale Kopplung in eine diffusive Kopplung über. Elektrochemische Systeme haben also die Besonderheit, dass sowohl die Reichweite als auch die charakteristische Zeit der räumlichen Kopplung variiert werden können.

Des Weiteren haben wir gesehen, dass neben der Migrationskopplung je nach Versuchsbedingungen zusätzlich zwei Arten globaler Kopplung auftreten können. Ist der Abstand zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode gering, so führt die Rückkopplung über den Potentiostaten zu einer negativ globalen Kopplung. Diese induziert ein antiphasisches Verhalten. Unter galvanostatischen Bedingungen existiert eine positiv globale Kopplung, die für sich genommen synchronisierend wirkt.

Alle drei Kopplungsarten, Migrationskopplung sowie positiv und negativ globale Kopplung, hängen ausschließlich von den elektrischen Eigenschaften des Systems ab, sind also unabhängig von der Elektrodenreaktion. Somit gilt alles, was

wir bisher zusammengefasst haben, für jedes elektrochemische System. Die Art der Muster, die wir in einem System antreffen, wird von der Wechselwirkung zwischen räumlicher Kopplung und der Dynamik des homogenen Systems bestimmt; hier kommen die Elektrodenreaktionen ins Spiel. Trotz ihrer großen chemischen Vielfalt können sie nach dem heutigen Stand der Forschung unter Bedingungen, unter denen Instabilitäten beobachtet werden, in zwei Klassen eingeteilt werden: in Systeme mit N-förmiger  $I/\phi_{DL}$ -Charakteristik und solche mit S-förmiger  $I/\phi_{DL}$ -Charakteristik. Beide Klassen stellen, ebenso wie die in homogener Phase oszillierenden chemischen Reaktionen, Aktivator-Inhibitor-Systeme dar. Bei den N-NDR-Systemen ist das Elektrodenpotential der Aktivator, bei S-NDR-Systemen stellt es den Inhibitor dar. Die drei oben besprochenen Arten der räumlichen Kopplung wirken also entweder auf die Aktivator- oder auf die Inhibitorvariable. Diese Kombinationsvielfalt führt zu einem weiten Spektrum räumlicher Instabilitäten und Muster, die in Tabelle 1 noch einmal zusammengefasst sind.

Stellt das Elektrodenpotential den Aktivator dar, führt die Migrationskopplung zu Fronten und Wellen, welche sich häufig, bedingt durch die Nichtlokalität der Kopplung, beschleunigt ausbreiten. Eine zusätzliche, positiv globale Kopplung verstärkt zum einen die beschleunigte Ausbreitung und kann zum anderen im oszillatorischen Bereich zur Domänenbildung führen.<sup>[74]</sup> Wird hingegen eine negativ globale Kopplung der Migrationskopplung überlagert, so können sich, je nach Parameterbereich, stehende Domänen oder stehende Wellen mit der Wellenzahl 1 sowie Pulse bilden. Ist dagegen das Elektrodenpotential der Inhibitor, so vermögen die Migrationsströme eine homogene Potentialverteilung in einer Turing-artigen Instabilität zu destabilisieren, und es entstehen stehende Muster mit einer charakteristischen Wellenlänge. Da Migrationsströme und positiv globale Kopplung gleichartig wirken, führt hier auch die positiv globale Kopplung zur Bildung stehender Domänen, deren Wellenlänge jedoch gleich der Systemlänge ist. Die negativ globale Kopplung ändert dagegen die Musterbildung nur qualitativ, wenn das System oszillatorisch ist. In diesem Fall kann sie, wie auch bei N-NDR Systemen, zur Bildung stehender Wellen führen, die wiederum die Wellenzahl 1 haben. Bei Parameterwerten, bei denen die Migrationskopplung zur Bildung von Turing-artigen Strukturen führt, vermag die Wechselwirkung beider Instabilitäten zu einem komplexen Wellenmuster zu führen, das durch zwei Wellenzahlen,  $n=1$  und  $n > 1$ , charakterisiert ist.<sup>[75]</sup> Allerdings treten in der Regel in S-NDR-Systemen keine Oszillationen auf, sodass

letztere Muster nur in Ausnahmefällen zu beobachten sein werden.

Tabelle 1 mag den Eindruck erwecken, dass sie eine weitgehend vollständige Zusammenstellung der Muster enthält, die in elektrochemischen Systemen auftreten können. Dieser Schluss ist sicherlich nicht richtig. Sie fasst grob diejenigen Verhaltensweisen, die bisher beobachtet oder in Modellen vorhergesagt wurden, zusammen. Dies sind Untersuchungen, die sich auf Phänomene, die mit zwei Variablen beschrieben werden können, konzentrieren und hierbei auch nur auf die Grundmuster, die häufig und in einem großen Parameterbereich auftreten. Weitere Experimente, vor allem im oszillatorischen Bereich, werden sicherlich bald Ergänzungen in den einzelnen Zellen notwendig machen.

Aber auch die Zahl der Reihen und Spalten der Tabelle wird zu erweitern sein: Es gibt zahlreiche Beispiele für komplexe Strom- oder Potentialoszillationen. Nur in wenigen Fällen werden die komplexen Zeitserien auf räumliche Muster zurückzuführen sein. Erste Simulationen hierzu sind in Abbildung 13 vorgestellt worden, und die erste in dieser Serie gezeigte raumzeitliche Struktur wurde kürzlich experimentell nachgewiesen (Abbildung 14). In vielen Fällen wird der zusätzliche Freiheitsgrad aber von einer dritten, abhängigen Variablen herrühren, z. B., wie in Abschnitt 3.1 besprochen, von einer Konzentration, die eine weitere Rückkopplungsschleife in das System einführt. Räumliche Musterbildung in Drei-Variablen-Systemen ist nicht nur in der Elektrochemie, sondern auch in anderen chemischen Systemen ein sich gegenwärtig stark entwickelndes Gebiet. Daneben wird aber auch die Zahl der Spalten zu erweitern sein. Bisher wurde sowohl in den theoretischen Studien als auch bei der Interpretation der beobachteten Muster immer vorausgesetzt, dass Konzentrationsunterschiede im Elektrolyten vernachlässigt werden können. Bei hohen Stromdichten dürfte diese Annahme nicht mehr zu rechtfertigen sein. Ab einer kritischen Stromdichte kommt es zudem zur Bildung von elektrohydrodynamischer Konvektion, also einem zusätzlichen Transportmechanismus, der für sich allein genommen zur Musterbildung führt und daneben mit den hier besprochenen wechselwirken kann.

Diese Auflistung ist sicherlich nicht vollständig. Sie zeigt aber einige zentrale Fragestellungen und zukünftige Richtungen beim Studium von Selbstorganisationsphänomenen in elektrochemischen Systemen auf. Eine weitere wichtige Entwicklung der Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der nichtlinearen Dynamik in der Elektrochemie ist die anwendungsorientierte Forschung. Eine große Herausforderung in

Tabelle 1. Typische Musterbildungsphänomene in N-NDR- und S-NDR-Systemen bei unterschiedlichen räumlichen Kopplungen.<sup>[a]</sup>

	Nichtlokale Migrationskopplung (immer vorhanden)	Negativ globale Kopplung: potentiostatische Kontrolle mit Haber-Luggin Kapillare	Positiv globale Kopplung: galvanostatische Kontrolle
N-NDR-Systeme: $\phi_{DL} = \text{Aktivator}$	Fronten und Wellen, oft beschleunigt	stationäre Domänen, stehende Wellen ( $n=1$ ); Pulse	verstärkte Beschleunigung von Potentialfronten; Clusterbildung im oszillatorischen Regime
S-NDR-Systeme: $\phi_{DL} = \text{Inhibitor}$	stationäre Strukturen mit intrinsischer Wellenlänge ( $n \geq 1$ )	stehende Wellen ( $n=1$ ) oder Mixed- Mode-Muster mit $n_1 > 1$ , $n_2 = 1$ ; Pulse	stationäre Domänen ( $n=1$ oder $n > 1$ )

[a]  $n$  = Wellenzahl der Strukturen.

den nächsten Jahren ist, bisher gewonnenes Wissen über Instabilitäten zur Verbesserung industrieller Prozesse zu nutzen. Hier ist ein wichtiger und viel versprechender Aspekt eine mögliche Erhöhung der Ausbeute durch die Durchführung einer Reaktion unter Bedingungen, unter denen sie nichtstationär oder nichthomogen abläuft. Diese schon recht alte Idee in elektrochemischen Systemen umzusetzen erscheint besonders viel versprechend, da hier eine Reihe von elektrischen Parametern zur Verfügung steht, welche die Dynamik maßgeblich bestimmen und die experimentell einfach zu kontrollieren sind. Erste experimentelle Hinweise darauf, dass nichtstationäre Versuchsbedingungen tatsächlich stationären überlegen sein können, wurden vor kurzem vorgestellt.<sup>[74]</sup>

Ein wichtiger Aspekt der Erforschung von Musterbildung in chemischen Systemen war immer auch ihr Modellcharakter, insbesondere für biologische Systeme. Ihr Beitrag zum Verständnis biochemischer Oszillationen, zellulärer Rhythmen oder auch der Bildung von räumlichen Mustern, etwa in einem frühen Stadium in der Entwicklungsphase des Schleimpilzes *Dictyostelium discoideum*, ist zweifellos von herausragender Bedeutung. Auch die frühen Untersuchungen zur Musterbildung in elektrochemischen Systemen waren motiviert durch die Ähnlichkeit von Potentialwellen, die bei Metallauflösungsreaktionen und der Propagation elektrischer Signale im Nervensystem beobachtet wurden. Bis heute kommt dem universellen Aspekt der Erforschung nichtlinearer Phänomene eine zentrale Rolle zu, die das ungebrochene, interdisziplinäre Interesse an chemischen Strukturbildungsprozessen begründet. Für die vielfältigen Strukturbildungsprozesse insbesondere in biologischen Systemen, die durch die Wechselwirkung von chemischen und elektrischen Eigenschaften bedingt sind, z.B. biophysikalische Membranoszillationen, stellen elektrochemische Systeme ideale Modellsysteme dar.

## Anhang

### a) Zugrundeliegende Gleichungen

In diesem Anhang werden die minimalen (Prototyp-)Gleichungen zur Beschreibung der Selbstorganisationsphänomene aufgeführt, die in den einzelnen Abschnitten besprochen werden. Diese Gleichungen lagen auch den in Abbildung 9, 13 und 20 gezeigten Simulationen zugrunde. Die Bedeutung aller verwendeten Symbole ist am Ende des Anhangs zusammengestellt.

**Abschnitt 2:** Die in Abschnitt 2 behandelten Phänomene werden durch die raumzeitliche Entwicklung von nur einem Freiheitsgrad (einer Variablen) beschrieben. Alle hier betrachteten Beispiele beziehen sich auf N-förmige Strom-Spannungs-Charakteristiken, bei denen  $\phi_{DL}$  die essentielle Variable darstellt.

Die Dynamik des homogenen Systems ist allgemein durch Gleichung (1) gegeben,<sup>[7, 8]</sup> wobei  $k(\phi_{DL})$  eine N-förmige

$$C \frac{d\phi_{DL}}{dt} = -nFc_b k(\phi_{DL}) + \frac{U - \phi_{DL}}{RA} \quad (1)$$

Abhängigkeit von  $\phi_{DL}$  hat, die meistens durch ein Polynom dritten Grades in  $\phi_{DL}$  beschrieben wird. Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt die Reaktionsstromdichte, der zweite den Gesamtstrom, normiert auf eine Einheitsfläche. Im Fall des räumlich ausgedehnten Systems muss der letzte Term in Gleichung (1) durch die lokale Migrationsstromdichte vor der Elektrode ersetzt werden [Gl. (2)],<sup>[8]</sup>

$$C \frac{\partial \phi_{DL}}{\partial t} = -nFc_b k(\phi_{DL}) - \sigma \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=WE} \quad (2)$$

wobei das Potential  $\phi$  im Elektrolyten durch Lösung der Laplace-Gleichung (3) erhalten wird. Die Randbedingungen folgen aus der verwendeten Zellgeometrie.

$$\Delta\phi = 0 \quad (3)$$

Bei den in Abbildung 9, 13 und 20 gezeigten Simulationen wurde die ringförmige Arbeitselektrode durch einen unendlich dünnen Ring angenähert und der Elektrolyt durch eine Zylinderoberfläche, die auf der einen Seite durch die Arbeits- und auf der anderen Seite durch die Gegenelektrode begrenzt ist [Gl. (4)–(6)].  $\phi_{DL}$  und  $\phi$  sind über die potentiostatische [Gl. (7)] oder die galvanostatische [Gl. (8)] Kontrollbedingung miteinander verknüpft.

$$\phi(x+L, z, t) = \phi(x, z, t) \quad (4)$$

$$\phi(x, z = CE, t) = 0 \quad (5)$$

$$\phi(x, z = WE, t = 0) = \phi^0 \quad (6)$$

$$U = \phi_{DL} + (\phi \mid_{z=WE} - \phi \mid_{z=RE}) \quad (7)$$

$$I_{tot} = -\sigma \int_0^L \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=WE} dx \quad (8)$$

Befindet sich die Referenzelektrode nicht auf Höhe der Gegenelektrode, führt die potentiostatische Kontrollbedingung eine negativ globale Kopplung in das System ein. In diesem Fall<sup>[31]</sup> sowie im galvanostatischen Fall mit positiv globaler Kopplung<sup>[34]</sup> kann Gleichung (2) so umgeformt werden, dass sie einen Term enthält, der proportional zum Mittelwert von  $\phi_{DL}$  ist, wobei die Proportionalitätskonstante im Fall der negativ globalen Kopplung negativ und im Fall der positiv globalen Kopplung positiv ist.

**Abschnitt 3:** Die homogene Dynamik des Standardmodells für N-NDR-Oszillatoren wird durch die gekoppelten Gleichungen (9) und (10) beschrieben.<sup>[7, 8]</sup> Die Konzentrationsän-

$$C \frac{d\phi_{DL}}{dt} = -nFc_b k(\phi_{DL}) + \frac{U - \phi_{DL}}{RA} \quad (9)$$

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{2}{\delta} ck(\phi_{DL}) + \frac{2D}{\delta^2} (c_b - c) \quad (10)$$

derungen ergeben sich durch Reaktion und Diffusion senkrecht zur Elektrode [erster und zweiter Term auf der rechten Seite in Gl. (10)]. Im Fall des räumlich ausgedehnten Systems gehen die Gleichungen (9) und (10) in die partiellen Differentialgleichungen (11) bzw. (12) über.<sup>[8]</sup> Die Diffusion

$$C \frac{\partial \phi_{DL}}{\partial t} = -nFc_b k(\phi_{DL}) - \sigma \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=WE} \quad (11)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{2}{\delta} ck(\phi_{DL}) + \frac{2D}{\delta^2}(c_b - c) \quad (12)$$

parallel zur Elektrode ist sehr viel langsamer als alle übrigen Prozesse und wird daher meistens vernachlässigt. Die Migrationsströme an der Elektrode, der letzte Term in Gleichung (11), können ermittelt werden, wenn die Potentialverteilung im Elektrolyten bekannt ist; sie gehorcht in guter Näherung der Laplace-Gleichung (3). Die in Abschnitt 3.2 diskutierte negativ globale Kopplung kommt durch die Kontrollbedingung [Gl. (7)] ins Spiel, wenn  $z = RE$  zwischen  $z = CE$  und  $z = WE$  liegt.

**Abschnitt 4:** Homogene S-NDR-Modelle haben die durch Gleichung (13) und (14) beschriebene Struktur, wobei

$$\frac{du}{dt} = f(u, \phi_{DL}) \quad (13)$$

$$C \frac{d\phi_{DL}}{dt} = -i_{reac}(u, \phi_{DL}) + \frac{U - \phi_{DL}}{RA} \quad (14)$$

$f(u, \phi_{DL})$  bistabil in  $\phi_{DL}$  ist und der Reaktionsstrom für einen gegebenen Wert von  $u$  monoton von  $\phi_{DL}$  abhängt, z.B. exponentiell.<sup>[38]</sup> Zusammen mit den Gleichungen (3)–(6) und (7) oder (8) beschreiben die Gleichungen (15) und (16) die Dynamik des räumlich ausgedehnten Systems.<sup>[38]</sup>

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(u, \phi_{DL}) + D_u \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (15)$$

$$C \frac{\partial \phi_{DL}}{\partial t} = -i_{reac}(u, \phi_{DL}) - \sigma \left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z=WE} \quad (16)$$

## b) In den Gleichungen verwendete Symbole

$A$	Elektrodenfläche
$C$	spezifische Doppelschichtkapazität
$c_b$	Volumenkonzentration der reagierenden Spezies
$c$	Konzentration der reagierenden Spezies am Ort der Reaktion (bei $z = WE$ )
$D$	Diffusionskonstante der reagierenden Spezies
$D_u$	Diffusionskonstante der autokatalytischen Spezies
$i_{reac}$	Reaktionsstromdichte
$I_{tot}$	Gesamtstrom durch die Zelle
$k(\phi_{DL})$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, multipliziert mit einem potentialabhängigen dimensionslosen Term ( $k(\phi_{DL})$ zeigt eine N-förmige Abhängigkeit von $\phi_{DL}$ )
$F$	Faraday-Konstante
$L$	Umfang der Ringelektrode
$n$	Zahl der bei der elektrochemischen Reaktion übertragenen Elektronen
$R$	Zellwiderstand zwischen Arbeits- und Referenzelektrode
$t$	Zeit
$u$	autokatalytische Variable (meistens Konzentration oder Bedeckung)
$U$	extern angelegte Spannung bei potentiostatischer Kontrolle
$x$	räumliche Koordinate parallel zur Arbeitselektrode
$z$	räumliche Koordinate senkrecht zur Arbeitselektrode

$z$	(=WE/RE/CE) $z$ -Position von Arbeits-, Referenz- bzw. Gegenelektrode
$\delta$	Dicke der Nernstschicht Diffusionsschicht
$\phi$	Potential im Elektrolyten
$\phi_{DL}$	Potentialabfall über die Doppelschicht
$\phi^0$	Potentialverteilung an der Arbeitselektrode zum Zeitpunkt $t = 0$
$\sigma$	spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten

Wir danken Professor Dr. G. Ertl für die Unterstützung unserer Arbeiten, Dr. J. Oslonovitch für die kritische Durchsicht des Manuskripts sowie Y. J. Li für Hilfe bei der Erstellung einiger Abbildungen. Unsere eigenen Arbeiten wurden von der DFG im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 555 und vom Fonds der Chemischen Industrie finanziell gefördert.

Ein eingegangen am 10. Mai 2000 [A 412]

- [1] Bei diesen „merkwürdigen Erscheinungen“ handelt es sich um das spontane Auftreten von Oszillationen in der Reaktionsgeschwindigkeit während der Oxidation von Chrom (W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1900**, 35, 33–76).
- [2] I. Prigogine, *Self-Organisation in Non-Equilibrium Systems*, Wiley, New York, **1977**.
- [3] Y. E. Volodin, V. V. Bareiko, A. G. Merzhanov, *Sov. J. Chem. Phys.* **1982**, 5, 1146–1159.
- [4] G. Philippou, D. Luss, *Chem. Eng. Sci.* **1993**, 48, 2313–2323.
- [5] M. G. T. Fechner, *Schweigger J. Chem. Phys.* **1828**, 53, 129–151.
- [6] J. L. Hudson, T. T. Tsotsis, *Chem. Eng. Sci.* **1994**, 49, 1493–1572.
- [7] M. T. M. Koper in *Advances in Chemical Physics*, Vol. 92 (Hrsg.: I. Prigogine, S. A. Rice), Wiley, New York, **1996**, S. 161–296.
- [8] K. Krischer in *Modern Aspects of Electrochemistry*; Vol. 32 (Hrsg.: B. E. Conway, J. O. Bockris, R. White), Kluwer, New York, **1999**, S. 1–142.
- [9] H. L. Heathcote, *Z. Phys. Chem.* **1901**, 37, 368–373.
- [10] R. S. Lillie, *Science* **1918**, 48, 51–60.
- [11] M. T. M. Koper, *Electrochim. Acta* **1992**, 37, 1771–1778.
- [12] G. Flätgen, K. Krischer, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 5428–5436.
- [13] Nicht betrachtet wird z.B. Musterbildung, bei der elektro-hydrodynamische Konvektion eine Rolle spielt. Hier entstehen geordnete Strukturen auch ohne einen autokatalytischen Term in der homogenen Dynamik.
- [14] J. D. Murray, *Mathematical Biology*, Springer, Berlin, **1990**.
- [15] A. S. Mikhailov, *Foundations of Synergetics I*, Springer, Berlin, **1994**.
- [16] I. R. Epstein, J. A. Pojman, *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [17] P. Gray, S. K. Scott, *Chemical Oscillations and Instabilities*, Clarendon, Oxford, **1990**.
- [18] A. Wacker, E. Schöll, *J. Appl. Phys.* **1995**, 78, 7352–7357.
- [19] R. Larter, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 355–381.
- [20] A. Frumkin, O. Petrii, N. Nicolaeva-Fedorovich, *Dok. Akad. Nauk SSSR* **1961**, 136, 1158.
- [21] K. Krischer, M. Lübke, W. Wolf, M. Eiswirth, G. Ertl, *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 69–81.
- [22] G. Flätgen, K. Krischer, *Phys. Rev. E* **1995**, 51, 3997–4004.
- [23] U. F. Franck, *Z. Elektrochem.* **1958**, 62, 649–655.
- [24] R. Otterstedt, P. J. Plath, N. I. Jaeger, J. C. Sayer, J. L. Hudson, *Chem. Eng. Sci.* **1996**, 51, 1747–1756.
- [25] R. Baba, Y. Shiomi, S. Nakabayashi, *Chem. Eng. Sci.* **2000**, 55, 217–222.
- [26] S. Nakabayashi, R. Baba, Y. Shiomi, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 287, 632–638.
- [27] N. Mazouz, G. Flätgen, K. Krischer, *Phys. Rev. E* **1997**, 55, 2260–2266.
- [28] M. Meixner, P. Rodin, E. Schöll, A. Wacker, *Eur. Phys. J. B* **2000**, 13, 157–168.
- [29] A. Alekseev, S. Bose, P. Rodin, E. Schöll, *Phys. Rev. E* **1998**, 57, 2640–2649.

- [30] Viele der Arbeiten werden zitiert in Lit. [75].
- [31] P. Grauel, J. Christoph, G. Flätgen, K. Krischer, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10264–10271.
- [32] J. Christoph, R. D. Otterstedt, M. Eiswirth, N. I. Jaeger, J. L. Hudson, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8614–8621.
- [33] R. D. Otterstedt, N. I. Jaeger, P. J. Plath, J. L. Hudson, *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 1221–1231.
- [34] N. Mazouz, G. Flätgen, K. Krischer, I. G. Kevrekidis, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 2404–2411.
- [35] J. Christoph, Dissertation, FU Berlin, **1999**.
- [36] J. Christoph, P. Strasser, M. Eiswirth, G. Ertl, *Science* **1999**, *284*, 291–293.
- [37] K. Krischer, *J. Electroanal. Chem.*, im Druck.
- [38] N. Mazouz, K. Krischer, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6081–6090.
- [39] M. T. M. Koper, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *371*, 149–59.
- [40] M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *409*, 175–182.
- [41] P. Strasser, M. Lübke, F. Raspel, M. Eiswirth, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 979–990.
- [42] P. Strasser, M. Eiswirth, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 991–1003.
- [43] M. T. M. Koper, M. Hachkar, B. Beden, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 3975–3982.
- [44] M. Krausa, W. Vielstich, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *399*, 7–12.
- [45] O. Lev, A. Sheintuch, L. M. Pismen, A. Wolffberg, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1661–1666.
- [46] O. Lev, A. Wolffberg, A. Sheintuch, L. M. Pismen, *Chem. Eng. Sci.* **1988**, *43*, 1339–1353.
- [47] J. Ringland, N. Issa, M. Schell, *Phys. Rev. A* **1990**, *41*, 4223–4235.
- [48] M. T. M. Koper, *Physica D* **1995**, *80*, 72–94.
- [49] M. T. M. Koper, P. Gaspard, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 7797–813.
- [50] J. P. Joule, *Philos. Mag.* **1844**, *24*, 106–115.
- [51] J. L. Hudson, J. Tabora, K. Krischer, I. G. Kevrekidis, *Phys. Lett. A* **1993**, *179*, 355–63.
- [52] J. C. Sayer, J. L. Hudson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 3246–3251.
- [53] Viele hiervon werden in einem Übersichtsartikel<sup>[8]</sup> besprochen.
- [54] Die räumliche Instabilität des weiter unten angeführten Beispiels bei galvanostatischer Versuchsführung scheint nicht auf die bei dieser Art der Versuchsführung intrinsische Präsenz der positiv globalen Kopplung zurückzuführen sein.
- [55] N. Mazouz, K. Krischer, G. Flätgen, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2403–2410.
- [56] I. Krastev, M. T. M. Koper, *Physica A* **1995**, *213*, 199–208.
- [57] I. Krastev, M. Nikolova, I. Nakada, *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 1219–1223.
- [58] S. Bandyopadhyay, A. E. Miller, H.-C. Chang, G. Banerjee, V. Yuzhakov, D. F. Yue, R. E. Ricker, J. Jones, J. A. Eastman, E. Baugher, M. Chandrasekhar, *Nanotechnology* **1996**, *7*, 360–371.
- [59] P. Grauel, K. Krischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [60] R. Otterstedt, P. J. Plath, N. I. Jaeger, J. L. Hudson, *Phys. Rev. E* **1996**, *54*, 3744–3751.
- [61] R. D. Otterstedt, N. I. Jaeger, P. J. Plath, J. L. Hudson, *Phys. Rev. E* **1998**, *58*, 6810–6813.
- [62] U. Midya, D. Luss, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 3568–3581.
- [63] Aufgrund der Nichtlinearität der lokalen Dynamik kann bei einiger Entfernung zur Instabilität eine geringfügige Oszillation der Knoten auftreten.<sup>[35]</sup>
- [64] P. Strasser, J. Christoph, W.-F. Lin, M. Eiswirth, J. L. Hudson, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1854–1860.
- [65] R. D. Otterstedt, P. J. Plath, N. I. Jaeger, J. L. Hudson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 2933–2939.
- [66] M. M. E. Lejay, R. Wiart, *C. R. Acad. Sci. C* **1973**, *277*, 833–835.
- [67] I. Epelboin, M. Ksouri, E. Lejay, R. Wiart, *Electrochim. Acta* **1975**, *20*, 603–605.
- [68] A. N. Frumkin, B. B. Damaskin in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: J. O. Bockris und B. E. Conway), Butterworths, London, **1964**, S. 149–223.
- [69] *Adsorption of Molecules at Metal Electrodes*; Vol. 1 (Hrsg.: J. Lipkowski, P. N. Ross), VCH, Weinheim, **1992**.
- [70] A. M. Turing, *Philos. Trans. R. Soc. B* **1952**, *237*, 37–72.
- [71] V. Castets, E. Dulos, J. Boissonade, P. de Kepper, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 2953–2956.
- [72] Als charakteristische Zeit eines Transportprozesses betrachten wir diejenige Zeit, mit der das Maximum einer inhomogenen Struktur der entsprechenden Variablen auf  $e^{-1}$  abgeklungen ist.
- [73] Y.-J. Li, J. Oslonovitch, N. Mazouz, F. Plenge, K. Krischer, G. Ertl, *Science*, im Druck.
- [74] J. Z. Kiss, W. Wang, J. L. Hudson, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 11433–11444.
- [75] K. Krischer, N. Mazouz, G. Flätgen, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7545–7553.
- [76] M. Schell, F. N. Albahadily, J. Safar, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *353*, 303–313.
- [77] P. Strasser, Dissertation, FU Berlin, **1999**.