

**Objektorientierte Modellierung und
Simulation von Randbedingungen bei
Elektrodenprozessen in der molekularen
Elektrochemie**

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Steffi Dobretzberger
aus Wippra

Tübingen
2015

Tag der mündlichen Qualifikation:

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

12.08.2015

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

Prof. Dr. Bernd Speiser

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

Die vorliegende Arbeit wurde von September 2007 bis April 2015 am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. B. Speiser angefertigt. Von Juli 2012 bis April 2015 erfolgte die Bearbeitung nebenberuflich.

Danksagung

Ich möchte Prof. Dr. Bernd Speiser danken für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Vergabe des interessanten Themas und die vielen Fachgespräche. Besonders danken möchte ich für das Vertrauen, dass er mir in der letzten Zeit der Arbeit, die ich nicht mehr an der Universität verbracht habe, entgegen gebracht hat und dafür, dass er mich in organisatorischen Fragestellungen sehr unterstützt hat.

Ich danke Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel für die Annahme als Doktorand.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des AK Speiser danke ich für die offene und freundliche Arbeitsatmosphäre und dafür, dass ihr mir die Welt der organischen Chemie ein bisschen näher gebracht habt.

Bei meinem Teamleiter Jürgen Ranger möchte ich mich bedanken für sein Vertrauen und die Möglichkeit, mich immer mal wieder an die Uni zurückzuziehen, um diese Arbeit fertig zu stellen.

Meiner Familie und meinen Studienkollegen René und Gregor danke ich für die Unterstützung während der gesamten Doktorarbeit. Das richtige Maß an kritischem Hinterfragen und in Ruhe lassen war für mich wichtig, um diese Arbeit zu beenden.

Meinem Mann Helmut danke ich dafür, dass er die ganze Zeit an mich geglaubt und mich unterstützt hat.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der Forschergruppe „*Analysis and modeling of diffusion/dispersion-limited reactions in porous media*“.

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert:

S. Benthin, B. Speiser, *EChem++ – An Object Oriented Problem Solving Environment for Electrochemistry. Part 7. Simulation of Equilibrium Electron Transfer Processes with Implicit Dirichlet Boundary Conditions*, J. Electroanal. Chem., **2012**, 682, 147 – 157.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Modellierung	5
2.1	Elektroanalytische Experimente	5
2.1.1	Elektroanalytische Experimente in der Praxis	5
2.1.2	Die Elektrodenreaktion	6
2.1.3	Modellgeometrie	7
2.1.4	Anregungsfunktionen	8
2.2	Reaktions-Diffusions-Gleichungen	9
2.3	Die Stöchiometriematrix	11
2.4	Homogene Reaktionen	13
2.5	Heterogene Elektronentransfers	14
2.5.1	Kinetik eines Elektronentransfers	15
2.5.2	Der Elektronentransfer im Gleichgewicht	18
2.5.3	Gekoppelte Elektronentransfers	20
2.6	Adsorptionen	25
2.7	Oberflächenelektronentransfers und Oberflächenreaktionen	28
2.8	Randbedingungen	30
2.9	Anfangswerte	31
2.10	Stromberechnung	35
2.11	Dimensioniertes Modell	37
2.12	Dimensionsloses Modell	38
3	Umsetzung der Modellierung mit Ecco	43
3.1	Eingabesprache	44
3.2	Reaktionsterme und Randgleichungen	45
3.3	Objektorientiertes Design und Algorithmus	53
3.3.1	Der Kinetik-Compiler	54
3.3.2	Das ReactionNetwork-Objekt	57
3.3.3	Law-Objekte	58
3.3.4	CurrentPotentialResidual-Objekt und CurrentResponse-Objekt	61
3.3.5	Konsistenzprüfung	62
3.4	Darstellung expliziter Dirichlet-Randbedingungen	64
3.5	Die Adapter-Bibliothek	65

4	Simulation	69
4.1	Die partielle differentiell-algebraische Formulierung	73
4.2	Rosenbrock-Methoden	78
4.2.1	Der ε -eingebettete Ansatz	78
4.2.2	Adaptive Schrittweitensteuerung	82
4.2.3	Eingriffe in die Schrittweitensteuerung	83
4.3	Adaptive finite Elemente	84
4.3.1	Variationelle Formulierung	84
4.3.2	FE-Interpolation	86
4.3.3	Der hierarchische Fehlerschätzer	93
4.4	Fehlerskalierung	94
4.5	Gitterrevolution	96
4.6	Objektorientiertes Design und Implementierung	97
4.6.1	Grundaufbau des Solver-Moduls	98
4.6.2	Implementierung der Randbedingungen	99
4.6.3	Kopplung an Ecco	101
4.6.4	Das Dekorierer-Muster für die angepasste Schrittweitensteuerung .	102
5	Anwendungen	105
5.1	Cyclische Voltammetrie eines reversiblen Einelektronentransfers	105
5.1.1	Simulation mit konventioneller Anfangswertberechnung	107
5.1.2	Simulation mit alternativer Anfangswertberechnung	112
5.1.3	Methodencharakteristik	115
5.1.4	Fehler in der Peakpotentialdifferenz	117
5.1.5	Simulation des Nernst-Gleichgewicht und der Butler-Volmer-Kinetik im Vergleich	122
5.2	Chronoamperometrie eines Einelektronentransfers	124
5.3	Cyclische Voltammetrie des EE-Mechanismus	127
5.3.1	Der E_rE_r -Mechanismus	129
5.3.2	Der E_qE_q -Mechanismus	134
5.3.3	Der E_qE_r -Mechanismus und E_rE_q -Mechanismus	134
5.4	EEE-Mechanismus	139
5.5	Elektronentransfers und chemische Reaktionen	143
5.5.1	Der EC_i -Mechanismus	143
5.5.2	Der EC-Mechanismus	146
5.5.3	Der CE-Mechanismus	148
5.6	Elektronentransfers und Adsorptionen	150
5.7	Explizite Dirichlet-Randbedingungen	154
5.7.1	Konstante Dirichlet-Randbedingungen am Rand $x = 1$	154
5.7.2	Zeitabhängige Dirichlet-Randbedingungen am Rand $x = 1$	159

5.8	Adaptive Zeit-Schrittweitensteuerung mit manuellen Korrekturen	161
5.8.1	Zeitschritt an einem stetigen Segment-Übergang	162
5.8.2	Zusätzliche manuelle Zeitpunkte	163
6	Zusammenfassung	167
A	Anhang	171
A.1	Technische Anmerkungen	171
A.2	Die Grammatik zur Erzeugung zeitabhängiger Dirichlet-Randbedingungen	171
	Literaturverzeichnis	175
	Abkürzungsverzeichnis	189

1 Einleitung und Zielsetzung

Simulationen verbinden Mathematik und Informatik mit Anwendungsgebieten. Allgemein erfolgt zunächst die Abbildung der zu untersuchenden Phänomene mit einem mathematischen Modell. Zum Teil müssen hierbei erheblich Vereinfachungen im Vergleich zur realen Welt getroffen werden, wofür grundlegende Kenntnisse des Anwendungsbereichs notwendig sind. Die mathematische Formulierung der Modellgleichungen und die Auswahl einer geeigneten Berechnungsmethode erfordern fundiertes mathematisches Wissen. Die Interpretation der Ergebnisse ist dann wieder nur im Zusammenhang mit dem konkreten Anwendungsgebiet möglich. Sollen die Berechnungen nicht nur für ein konkretes Problem, sondern für eine Klasse verwandter Probleme durchgeführt werden, sind außerdem Kenntnisse der Informatik notwendig.

Mathematische Simulationen werden in vielen Bereichen angewandt. Als Beispiele seien hier Ingenieurwissenschaften[1, 2], Klimaforschung[3, 4], medizinische Forschungen[5, 6] und Bioinformatik[7, 8] genannt. Auch in der Chemie gibt es eine Reihe von Beispielen für Simulationen[9], die sich zum Teil mit Anwendungen aus der Bioinformatik überschneiden.

Wir wollen uns hier mit Simulationen im Bereich der molekularen Elektrochemie[10] beschäftigen. In diesem Anwendungsgebiet werden die Eigenschaften elektrochemisch aktiver Moleküle erforscht. Dafür werden Reaktionen an Elektroden initiiert und die ablaufenden Prozesse, die zum Teil aus mehreren Teilschritten bestehen, untersucht. Man erhält so Aussagen über die Kinetik, Thermodynamik und den Mechanismus der untersuchten Reaktionen[11]. Simulationen unterstützen den Chemiker bei der Bestimmung der Modellparameter, dienen der Verifikation experimenteller Ergebnisse und liefern Aussagen über Bereiche, in denen experimentelle Untersuchungen (noch) nicht möglich sind[12].

Aufgrund der Komplexität elektrochemischer Modelle wurden in der Vergangenheit oft Simulationen für einzelne spezielle Probleme durchgeführt. So fassen Cutress und Compton die übliche Vorgehensweise wie folgt zusammen: ein Programm schreiben, die Simulation ausführen und das Ergebnis analysieren[13]. Zum Teil werden auch allgemeine Computerprogramme wie COMSOL Multiphysics[14] für die numerische Simulation bei elektroanalytischen Aufgabenstellungen benutzt[15–18]. Diese allgemeinen Programme können gute Ergebnisse liefern, wenn die Modellgleichungen wohldefiniert sind und auf Eigenheiten in elektrochemischen Simulationen wie die Definition des räumlichen Gitters geachtet wird[19]. Wie bei den Simulationsprogrammen für spezielle elektrochemische Fragestellungen muss auch hier die Modellierung durch den Chemiker erfolgen.

Einen allgemeineren Ansatz verfolgen die proprietären Programme DigiSim[20] und ELSIM[21]. Diese enthalten neben den Simulationsalgorithmen auch eine Modellierungskomponente zur Beschreibung verschiedener Mechanismen. Ein Nachteil dieser Softwarepakete ist, dass ihr Quellcode nicht öffentlich zur Verfügung steht, so dass die verwendeten Algorithmen weder überprüft noch erweitert werden können.

Einen noch allgemeineren Ansatz schlägt Bieniasz mit der Entwicklung einer Problemlösungsumgebung (problem solving environment, PSE) für die Elektrochemie vor[22]. Ein Ansatz für solch eine Umgebung ist EChem++[23–29]. Als langfristiges Ziel soll mit EChem++ ein Programm geschaffen werden, mit dem die Steuerung elektrochemischer Experimente, die Analyse der erhaltenen Daten sowie die Modellierung und Simulation der Experimente möglich ist. Die Anwendung soll über eine intuitiv zu bedienende graphische Benutzeroberfläche erfolgen.

Am Ausgangspunkt dieser Arbeit konnten über die Modellierungskomponente Ecco[25] elektrochemische Mechanismen automatisch in Modellgleichungen umgewandelt werden. Dabei wurden alle Randbedingungen des mathematischen Modells als Robin-Randbedingungen[30] beschrieben, d.h. die Ableitung einer Konzentration wird in Abhängigkeit von der Konzentration selbst dargestellt. Als Konsequenz können Elektronentransfers nur durch eine Kinetik, also über ihren zeitlichen Ablauf, beschrieben werden. Mit Hilfe des Solver-Moduls[27–29] konnten für die mit Ecco erzeugten Modellgleichungen für verschiedene Anregungsfunktionen[24] Simulationen durchgeführt werden. Sowohl die Eingabe von Mechanismus, Anregungsfunktion und Parameterwerten als auch die Ausgabe des Simulationsergebnisses erfolgen auf einer graphischen Benutzeroberfläche.

EChem++ wurde unter Beachtung eines objektorientierten Designs entwickelt. Der Quellcode steht als Open-Source[31] zur Verfügung. Damit erleichtert sich die Weiterentwicklung von EChem++ sowie die Verifikation der entwickelten Algorithmen.

Ziel dieser Arbeit ist eine allgemeine Formulierung von Randbedingungen im Kontext elektrochemischer Simulationen. Hauptaugenmerk liegt dabei in der Beschreibung eines reversiblen Elektronentransfers durch das sich instantan einstellende Nernst-Gleichgewicht. Dafür ist das physiko-chemische Modell und das Lösungsverfahren zu erweitern. Entsprechend der theoretischen Überlegungen sind dann die Softwarekomponenten von EChem++ anzupassen. Dabei ist auf das objektorientierte Design der Komponenten zu achten und dieses zu erhalten.

Im Lauf der Arbeit ergaben sich weitere Ziele. Es wurde eine alternative Beschreibung der Anfangswerte entwickelt, für die Elektronentransfers in die Anfangswertberechnung integriert werden. Weiterhin musste der Lösungsalgorithmus analysiert und korrigiert werden, da numerische Ungenauigkeiten auftraten, die sich bei der Simulation von Elektronentransfers im Gleichgewicht stärker auswirkten, als bei kinetisch beschriebenen Schritten. Schließlich sollten Eingriffe in die adaptive Zeitschrittweitensteuerung ermöglicht werden.

In Kapitel 2 wird das Gesamtbild der Modellgleichungen zur Beschreibung elektrochemischer Experimente vorgestellt. Es wird gezeigt, wie die Nernst-Gleichung zur Beschreibung eines Elektronentransfers im Gleichgewicht darin integriert werden kann. Eine Diskussion der Möglichkeiten weitere Randbedingungen zu verallgemeinern, rundet das Kapitel ab. Kapitel 3 stellt die Umsetzung der Theorie in der Modellierungskomponente Ecco dar. Im Kapitel 4 wird der Lösungsalgorithmus vorgestellt und gezeigt, wie mit einer allgemeinen Formulierung der Randbedingungen umzugehen ist. Anschließend wird die Umsetzung des Algorithmus innerhalb des Solver-Moduls dargestellt. Im abschließenden Kapitel 5 wird an Beispielen demonstriert, dass die Darstellung von Elektronentransfers im Gleichgewicht mit Hilfe der Nernst-Gleichung sowie der allgemeinen Randbedingungen erfolgreich umgesetzt wurde.

2 Modellierung

Ausgehend von einer Beschreibung typischer Experimente in der molekularen Elektrochemie wird ein Modell entwickelt, das zur Simulation dieser Experimente geeignet ist. Das Modell beinhaltet die geometrische Darstellung des Versuchsaufbaus, die Anregungsfunktionen und die Beschreibung der (elektro)chemischen Reaktionen mit mathematischen Gleichungen. Im bisherigen Modell[23] werden alle Reaktionen durch eine Kinetik beschrieben. Bei sehr schnell ablaufenden Reaktionen kann diese auch durch eine Gleichgewichtskonstante charakterisiert werden. Wir gehen hier vor allem darauf ein, wie Gleichgewichtsreaktionen (z.B. das Nernst-Gleichgewicht) in das vorhandene Modell integriert werden können. Um eine konsistente Darstellung der Modellgleichungen zu gewährleisten, werden auch die Herleitungen von Ludwig[23] jeweils kurz dargestellt. Im Anschluss wird dann gezeigt, welche Erweiterungen für die zusätzliche Beschreibung von Gleichgewichtsreaktionen notwendig sind.

2.1 Elektroanalytische Experimente

2.1.1 Elektroanalytische Experimente in der Praxis

Ein Ziel elektrochemischer Messungen ist die Aufklärung mechanistischer Vorgänge an einer Elektrode sowie die Bestimmung der zugehörigen kinetischen und thermodynamischen Parameter[32]. Dafür wird der Strom durch die Elektrode oder das Potential an der Elektrode variiert und die jeweils andere Größe gemessen. Die im untersuchten System stattfindende Elektrodenreaktion (siehe Abschnitt 2.1.2) und die angelegte Größe beeinflussen die Messgröße. Die Beziehung zwischen Strom und Spannung bzw. die jeweilige Veränderung mit der Zeit ermöglicht Aussagen über die vorliegende Elektrodenreaktion[33].

Für die Messungen werden Messzellen mit drei Elektroden (Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode) verwendet[33] (siehe Abb. 2.1), in die der Elektrolyt mit der zu untersuchenden Substanz eingefüllt wird.

Die Elektrodenreaktion erfolgt an der Arbeitselektrode. Diese fungiert als Elektronenquelle bzw. Elektronensenke, je nachdem, ob eine Reduktion oder Oxidation stattfindet[32]. Als Arbeitselektrode verwendet man u.a. Scheibenelektroden unterschiedlichen Durchmessers. In Abhängigkeit vom Durchmesser unterscheidet man Makro- (Durchmesser > 1 mm), Mikro- (Durchmesser zwischen $20 \mu\text{m}$ und 1 mm) sowie Ultramikro-

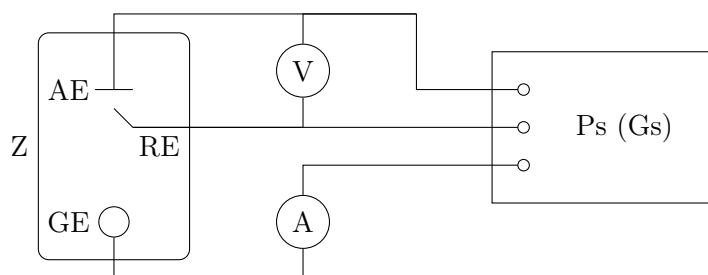


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines elektroanalytischen Experiments in einer Drei-Elektroden-Anordnung aus Arbeits- (AE), Gegen- (GE) und Referenzelektrode (RE) in einer Messzelle Z. Das Experiment wird mit einem Potentiostaten (Ps) oder Galvanostaten (Gs) gesteuert (in Anlehnung an Abbildung 4.6 in Lit.[34]).

elektroden (Durchmesser $< 20 \mu\text{m}$)¹[35]. Ultramikroelektroden können auch durch die Art der Diffusion – je nach Art der Elektrode hemisphärische oder hemizylindrische Diffusion – von Mikro- und Makro-Elektroden (planare Diffusion) abgegrenzt werden. Der Stromkreis aus Potentiostat bzw. Galvanostat, Arbeitselektrode und Elektrolyt wird durch die Gegenelektrode geschlossen. Sie beeinflusst die Elektrodenreaktion an der Arbeitselektrode im Allgemeinen nicht[34].

Alle Potentiale werden auf das definierte konstante Potential der Referenzelektrode bezogen. Diese Elektrode ist stromlos.

2.1.2 Die Elektrodenreaktion

Die Prozesse, die an einer Elektrode ablaufen (Elektrodenreaktion), wirken sich auf die Konzentrationsverteilung der chemischen Spezies an der Elektrodenoberfläche und in der Lösung in der Nähe der Elektrode aus, wodurch die gemessenen Signale in elektroanalytischen Experimenten beeinflusst werden. In Abbildung 2.2 wird ein Überblick über die beteiligten Teilprozesse gegeben.

Die an der Elektrodenreaktion beteiligten chemischen Spezies sind im Elektrolyten gelöst oder an der Elektrode adsorbiert. Die gelösten Spezies werden zunächst aus der Lösung zur Elektrode transportiert. Der Stofftransport (I) erfolgt in Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen durch Diffusion, Migration und Konvektion.

An der Phasengrenze zwischen Elektrolyt und Elektrodenoberfläche werden dann Elektronen e^- ausgetauscht. Bei diesen heterogenen Elektronentransfers können sowohl gelöste (II) als auch adsorbierte Spezies (III) oxidiert oder reduziert werden. Der Übergang von gelösten zu an der Oberfläche angelagerten Spezies erfolgt durch Adsorption (IV).

¹Die Bezeichnungen der Elektroden werden zum Teil auch mit anderen Durchmessern in Verbindung gebracht[32, 34].

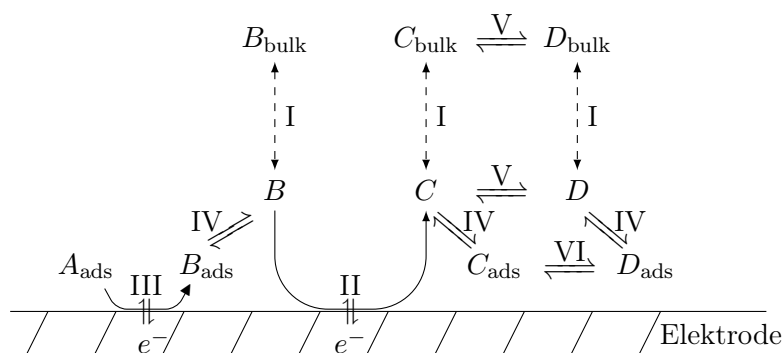


Abbildung 2.2: Übersicht über die in dieser Arbeit betrachteten Schritte einer Elektrodenreaktion.

Schließlich können vor- bzw. nachgelagerte chemische Reaktionen an die Transport-, Übertragungs- und Adsorptionsprozesse gekoppelt sein. Auch diese Reaktionen sind sowohl für gelöste (V) als auch adsorbierte Spezies (VI) denkbar.

2.1.3 Modellgeometrie

Einfache elektroanalytische Zellanordnungen können für die Simulation mit eindimensionalen Modellgeometrien beschrieben werden[32, 36–40]. Bei der Simulation komplexerer Systeme werden auch zwei- und dreidimensionale Modelle eingesetzt. Als Beispiele seien Mikroelektroden in unterschiedlichen Geometrien[41–47], SECM-Elektrodentips[48–50], Kanalzellen[51, 52] und modifizierte Elektroden[53–55] genannt.

Die Geometrie der Messzelle lässt sich mathematisch allgemein durch ein Gebiet $\Omega = \bigcup \Omega_k \subset \mathbb{R}^d$ mit $d = 1, 2, 3$ beschreiben. Es kann sich aus mehreren Phasen Ω_k zusammensetzen. Das Gebiet ist offen und beschränkt, d.h. der Rand $\Gamma = \partial\Omega$ ist nicht in Ω enthalten. Die abgeschlossene Hülle $\bar{\Omega} = \Omega \cup \Gamma$ bezeichnet die Modellgeometrie einschließlich des Rands. Der Rand kann in Randsegmente Γ_n ($n = 1, 2, \dots$) zerlegt werden, um die Elektrodenoberfläche, inerte Wände (d.h. Ränder an denen keine chemischen Reaktionen ablaufen, z.B. Glaswände) oder Phasengrenzen[49, 56] in der Zelle zu beschreiben.

Die Elektrodenreaktion findet an der Arbeitselektrode statt und wird durch die Gegen- und Referenzelektrode nicht beeinflusst. Die Modellgeometrie kann somit auf die Arbeitselektrode und den sie umgebenden Bereich des Elektrolyten beschränkt werden. Unter der zusätzlichen Annahme linearer Diffusion und planarer Elektroden kann die Zellgeometrie auf ein eindimensionales (1D-) Modell (Abbildung 2.3) eingeschränkt werden. In diesem Modell beschreibt die x -Achse den Diffusionsraum, der senkrecht zur Elektrodenoberfläche verläuft. Die Einschränkung auf ein 1D-Modell ist für die Model-

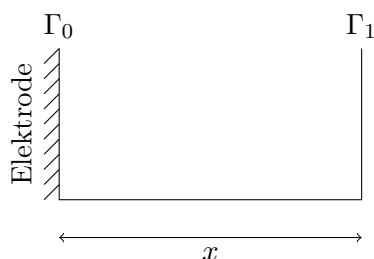


Abbildung 2.3: 1D-Modellgeometrie einer elektroanalytischen Zelle.

lierung von Makro- oder Mikroscheibenelektroden geeignet. Bei Ultramikroelektroden erfolgt die Diffusion sphärisch[35], so dass hierfür ein 1D-Modell keine ausreichende Beschreibung liefert.

Der Rand Γ_0 in Abbildung 2.3 stellt die Arbeitselektrode dar. Γ_1 repräsentiert das Ende der Diffusionsschicht zur Lösung hin oder eine inerte Wand. Dadurch können elektroanalytische Experimente an einer einzelnen Arbeitselektrode mit semi-infinitym oder finitem Diffusionsraum beschrieben werden. Durch Γ_1 kann auch eine zweite Arbeitselektrode repräsentiert werden, so dass Dünnschichtzellen mit zwei sich parallel gegenüberliegenden Arbeitselektroden modelliert werden können.

In der weiteren Arbeit verwenden wir die in Abbildung 2.3 dargestellte 1D-Geometrie. Eine Verallgemeinerung der folgenden Modellgleichungen auf nicht-planare Diffusion oder höhere Modellgeometrien erfolgt mit keinem oder geringen Aufwand (vgl. z.B. Tabelle 4.4.2 in[11]).

2.1.4 Anregungsfunktionen

Elektroanalytische Methoden lassen sich in potential- und stromkontrollierte Experimente unterteilen. Die Unterscheidung erfolgt anhand der Anregungsfunktion an den Elektrodenoberflächen in der Modellgeometrie.

Im Fall potentialkontrollierter Experimente bestimmt die Anregungsfunktion die zeitliche Veränderung des Potentials

$$E = f_E(t) \quad (2.1)$$

an einer Elektrode, während der durch die Arbeitselektrode fließende Strom gemessen wird. Entsprechend wird bei stromkontrollierten Experimenten der elektrische Strom, der durch die Elektrode fließt, durch

$$i = f_i(t) \quad (2.2)$$

vorgegeben und das Elektrodenpotential gemessen.

Die rechten Seiten $f(t)$ der Gleichungen (2.1) und (2.2) sind stückweise stetige Funktionen. Sie setzen sich aus Segmenten zusammen, die auf bestimmten Zeitintervallen definiert sind.

Die in der Elektroanalytik verbreiteten Methoden der Chronoamperometrie (CA)[33] und Cyclovoltammetrie (CV)[57] sind einfache Beispiele für potentialkontrollierte Experimente. Die Anregungsfunktion der Chronoamperometrie besteht aus konstanten Segmenten. Bei der Cyclovoltammetrie wird das Potential linear variiert, so dass sich die Anregungsfunktion aus linearen Segmenten zusammensetzt. Komplexere Anregungsfunktionen werden für die stromkontrollierten Experimente Cyclic Reciprocal Derivative Power Chronopotentiometry (CRDPC)[58] und Cyclic Reciprocal Derivative Exponential Chronopotentiometry (CRDEC)[59] verwendet. Hier kommen Segmente zum Einsatz, die polynomielle (CRDPC) bzw. exponentielle (CRDEC) Zusammenhänge von Strom und Zeit beschreiben.

Die objektorientierte Modellierung elektroanalytischer Anregungsfunktionen wurde in Lit.[24] beschrieben und steht als OpenSource-Code in einer Excitation Function Template Library zur Verfügung[31].

2.2 Reaktions-Diffusions-Gleichungen

Reaktions-Diffusions-Gleichungen werden in sehr unterschiedlichen Anwendungsgebieten verwendet. Sie beschreiben u.a. die Ausbreitung von Flammenfronten[60] und die Dynamik von Tierpopulationen – sowohl einzelner Arten[61] als auch von Räuber-Beute-Systemen[62]. Weiterhin kann beispielsweise die Entwicklung von Mustern auf Tierfellen durch Reaktions-Diffusions-Gleichungen erklärt werden[62–64]. Die Musterbildung erfolgt während der Morphogenese, d.h. während der Entwicklung des Organismus, durch Diffusion und Reaktionen chemischer Substanzen. Diese Ergebnisse werden in der Computergraphik bei der Texturierung von Tiermodellen angewandt[65].

In der molekularen Elektrochemie spielen Transportvorgänge von Molekülen eine zentrale Rolle (Prozess I in Abbildung 2.2). Sie können durch chemische Reaktionen (Prozess V in Abbildung 2.2) verkompliziert werden. Der Stofftransport für eine Spezies i wird allgemein durch die Nernst-Planck-Gleichung

$$J_i = -D_i \nabla c_i - \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \nabla \phi + c_i v \quad (2.3)$$

beschrieben[11, 66], wobei die räumlichen Variablen und der Nabla-Operator ∇ von der zu Grunde liegenden Geometrie abhängig sind. Im dreidimensionalen kartesischen Koordinatensystem gilt $\nabla^T = (\partial_{x_1}, \partial_{x_2}, \partial_{x_3})$. Der zeit- und ortsabhängige Massenfluss J_i der Spezies i setzt sich aus Diffusions-, Migrations- und Konvektionstermen zusammen. Mit c_i , D_i und z_i werden die Konzentration, der Diffusionskoeffizient und die Ionenladung der Spezies i beschrieben. Weiterhin bezeichnet F die Faraday-Konstante, R die

Gaskonstante, T die Temperatur, $\phi = (\phi_{x_1}, \phi_{x_2}, \phi_{x_3})$ die Potentialverteilung in der Lösung und $v = (v_{x_1}, v_{x_2}, v_{x_3})$ den Geschwindigkeitsvektor der Strömung des umgebenden Mediums.

Der Stofftransport erfolgt entlang des Konzentrationsgradienten (Diffusion), im elektrischen Feld zwischen den Elektroden (Migration) oder durch Bewegungen des Elektrolyten (Konvektion). Elektroanalytische Experimente werden oft in ruhender Lösung und mit einer hohen Leitsalzkonzentration durchgeführt. Unter diesen Reaktionsbedingungen wird der Stofftransport durch den Diffusionsterm dominiert und die Konvektions- sowie Migrationsterme können vernachlässigt werden[67]. Die Nernst-Planck-Gleichung (2.3) reduziert sich somit auf das 1. Fick'sche Gesetz, das aussagt, dass der Massenfluss proportional zum Konzentrationsgradienten entgegen der Diffusionsrichtung ist.

Durch die Diffusion wird der Konzentrationsgradient mit der Zeit ausgeglichen. Der Zusammenhang zwischen zeitlicher Änderung der Konzentration und räumlicher Änderung des Konzentrationsgradienten wird durch das 2. Fick'sche Gesetz

$$\partial_t c_i = -\nabla J_i = D_i \Delta c_i \quad (2.4)$$

beschrieben[68]. Der Laplace-Operator ($\Delta = \nabla^T \nabla$) hängt ebenfalls von der gewählten Geometrie ab[11] (S. 150). Die kompakte Schreibweise mit dem Laplace-Operator kann verwendet werden, da die Diffusionskoeffizienten als von den Ortskoordinaten unabhängig angenommen werden².

Zusätzlich zum Stofftransport tragen auch chemische Reaktionen zur zeitlichen Konzentrationsänderung bei. Insgesamt erhält man ein System aus Reaktions-Diffusions-Gleichungen

$$\begin{pmatrix} \partial_t c_0 \\ \partial_t c_1 \\ \vdots \\ \partial_t c_{N_s-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_0 \Delta c_0 \\ D_1 \Delta c_1 \\ \vdots \\ D_{N_s-1} \Delta c_{N_s-1} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} f_0(c_0, c_1, \dots, c_{N_s-1}) \\ f_1(c_0, c_1, \dots, c_{N_s-1}) \\ \vdots \\ f_{N_s-1}(c_0, c_1, \dots, c_{N_s-1}) \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

dessen Lösung den Konzentrationsverlauf $c_i = c_i(t, x)$ der einzelnen Spezies in Abhängigkeit von der Zeit und den Ortskoordinaten beschreibt (Konzentrationsprofile). Mathematisch sind Reaktions-Diffusions-Gleichungen parabolische partielle Differentialgleichungen (PDE)[72]. Für deren Lösung müssen geeignete Anfangs- und Randwerte gewählt werden. Eine analytische Lösung existiert im Allgemeinen nicht, so dass numerische Verfahren angewendet werden müssen.

²Die Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten ist nur für homogene, isotrope Systeme gültig[68]. In anisotropen Medien (z.B. poröse Medien) treten dagegen richtungsabhängige Diffusionskoeffizienten auf[68]. Konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten werden z.B. für konzentrierte Lösungen[69], Zuckerlösungen[70] und für Diffusionsprozesse in Lithium-Batterien[71] beschrieben.

In der weiteren Arbeit sollen Migrations- und Konvektionsterme stets vernachlässigt werden. System (2.5) schreiben wir im Folgenden in der kompakteren Vektorschreibweise

$$\partial_t c = D \partial_{xx} c + R(c) \quad (2.6)$$

mit dem Konzentrationsvektor $c = (c_0, c_1, \dots, c_{N_s-1})^\top$ und der Diagonalmatrix der Diffusionskoeffizienten $D = \text{diag}(D_0, D_1, \dots, D_{N_s-1})$. Das Symbol ∂_{xx} repräsentiert den Laplace-Operator, der komponentenweise auf c angewendet wird. Die Reaktionsterme werden durch die Funktion

$$R(c) = (f_0(c), f_1(c), \dots, f_{N_s-1}(c))^\top \quad (2.7)$$

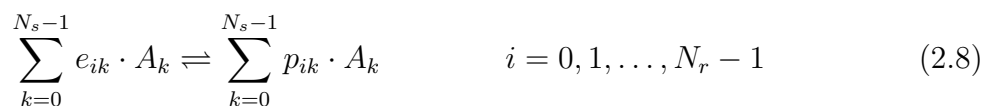
beschrieben. Die Komponenten $f_i(c)$ enthalten Geschwindigkeitsgesetze der homogenen Reaktionen, an denen Spezies i beteiligt ist.

Das Reaktions-System (2.6) mit den Reaktionstermen (2.7) bildet auch in Lit.[23] die Grundlage für die Modellierung elektroanalytischer Experimente. Die in dieser Arbeit geleisteten Erweiterungen betreffen die Anfangs- und Randwerte, die für die numerische Lösung des Systems (2.6) notwendig sind. Um den Aufbau der Reaktionsterme und der Randbedingungen elegant darstellen zu können, folgen wir dem Vorgehen in Lit.[23] und führen zunächst die Stöchiometriematrix ein.

2.3 Die Stöchiometriematrix

Die Stöchiometrie einer Reaktion gibt die Mengenverhältnisse der beteiligten Substanzen an[73]. Für komplexe Mechanismen wird die Stöchiometrie kompakt in einer Matrix dargestellt. Mit dieser Stöchiometriematrix werden (bio)chemische und elektrochemische Reaktionsmechanismen modelliert[74–77] sowie theoretische Untersuchungen z.B. im Rahmen der stöchiometrischen Netzwerkanalyse durchgeführt[78–80]. In EChem++ wird sie sowohl für die Modellierung der Reaktions- und Randterme als auch zur Bestimmung von Abhängigkeiten zwischen Reaktionsparametern verwendet[25].

Reaktionsmechanismen werden durch ein System aus N_r chemischen Reaktionen (2.8) beschrieben, an denen N_s Reaktanden (gelöste und adsorbierte Spezies sowie Elektronen) beteiligt sind.



Die Stöchiometrie des Systems wird durch die Koeffizienten $e_{ik} \geq 0$ (für Edukte) und $p_{ik} \geq 0$ (für Produkte) dargestellt. Die Differenz $\nu_{ik} = p_{ik} - e_{ik}$ für einen Reaktanden k wird als Stöchiometrikoeffizient bezeichnet. Aus dieser Definition folgt

$$\nu_{ik} = \begin{cases} \nu_{ik} < 0 & , \text{ falls } k \text{ Edukt} \\ \nu_{ik} > 0 & , \text{ falls } k \text{ Produkt} \end{cases} \quad (2.9)$$

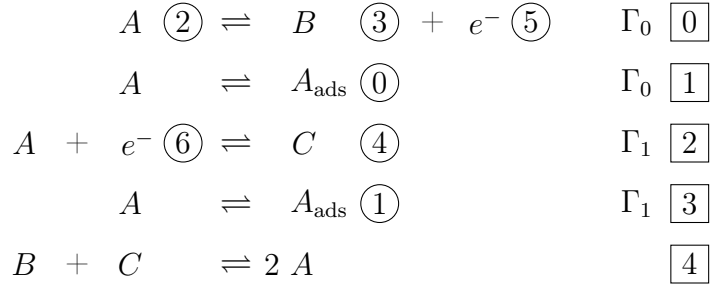


Abbildung 2.4: Beispielmechanismus für die Veranschaulichung des Aufbaus der Stöchiometriematrix (2.11) und der Indizierung. Reaktionsindizes sind in eckigen Boxen, Speziesindizes in Kreisen angegeben. Die Nummerierung der Spezies erfolgt in der Reihenfolge adsorbierte Spezies, gelöste Spezies und Elektronen.

Die Stöchiometrikoeffizienten werden in der Stöchiometriematrix

$$S = \begin{pmatrix} \nu_{00} & \nu_{01} & \dots & \nu_{0M} \\ \nu_{10} & \nu_{11} & \dots & \nu_{1M} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \nu_{N0} & \nu_{N1} & \dots & \nu_{NM} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

zusammengefasst, wobei $M = N_s - 1$ und $N = N_r - 1$ ist. In den Zeilen der Matrix werden die Stöchiometrievektoren der einzelnen Reaktionen erfasst. Die Spalten der Matrix enthalten die Stöchiometrikoeffizienten einzelner Spezies. Dabei sollen hier folgende Konventionen gelten:

- Die Spezies sind in den Spalten von S in der Reihenfolge adsorbierte Spezies, gelöste Spezies, Elektronen angeordnet.
- Wir unterscheiden adsorbierte Formen einer Spezies und Elektronen in Bezug auf die Ränder der Modellgeometrie, an denen sie auftreten.

Wir demonstrieren die Indizierung und den Aufbau der Stöchiometriematrix an dem in Abbildung 2.4 dargestellten hypothetischen Mechanismus. Dieser setzt sich aus heterogenen Elektronentransfers (Indizes [0], [2]), Adsorptionsreaktionen (Indizes [1], [3]) und einer homogenen Reaktion (Index [4]) zusammen. Die Elektronentransfers und Adsorptionsreaktionen erfolgen an zwei Elektrodenoberflächen (Randindizes Γ_0, Γ_1). Die Stöchiometrie wird durch folgende Matrix beschrieben

$$S = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & -1 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Die ersten beiden Spalten enthalten die Stöchiometrikoeffizienten für die adsorbierte Spezies A_{ads} an den Rändern 0 bzw. 1. Die Spalten 3 bis 5 entsprechen den gelösten Spezies A , B und C , die letzten beiden Spalten den Elektronen, die an den Rändern 0 bzw. 1 übertragen werden.

2.4 Homogene Reaktionen

Die Terme $f_i(c)$ in Gleichung (2.7) werden durch die Kinetik homogener Reaktionen im Diffusionsraum (Prozess V in Abb. 2.2) beschrieben. Für eine vollständige Beschreibung des physiko-chemischen Modells geben wir hier die wesentlichen Gleichungen aus Lit.[23] wieder. Bei chemisch reversiblen Reaktionen setzt sich die Gesamtreaktionsrate aus den Raten für die Hin- und Rückreaktion zusammen. Die Beschreibung erfolgt im Allgemeinen durch ein Potenzgesetz[74]³

$$r_{\text{P}_{\text{rev}}} = k_{\text{f}} \prod_k c_k^{\alpha_k} - k_{\text{b}} \prod_k c_k^{\beta_k} \quad (2.12)$$

wobei k_{f} und k_{b} die Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- bzw. Rückreaktion sind. Die Reaktionsordnungen in den Edukten (α_k) und Produkten (β_k) des Potenzgesetzes (2.12) unterscheiden sich dabei von den Stöchiometrikoeffizienten ν_{ik} der Spezies[74, 81]. Wichtig ist hierbei die begriffliche Unterscheidung, numerisch sind die Reaktionsordnungen in den Spezies und die entsprechenden Stöchiometrikoeffizienten oft gleich. Für irreversible Reaktionen ($k_{\text{b}} = 0$) gilt

$$r_{\text{P}_{\text{irr}}} = k_{\text{f}} \prod_k c_k^{\alpha_k} \quad (2.13)$$

Speziellere Fälle, wie Gleichgewichtsreaktionen, die dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer Reaktion vorgelagert sind, lassen sich nicht auf Gesetze der Form (2.12) oder (2.13) zurückführen. Beispiele für solche Mechanismen finden sich in der Enzymkinetik

³Hier und in den folgenden Abschnitten werden die Grundbausteine des mathematischen Modells durch Umrahmungen hervorgehoben.

(Michaelis-Menten-Theorie)[81] und bei der elektrophilen Substitution am Aromaten. Solche Reaktionen werden im Folgenden durch generische Gesetze beschrieben.

$$\boxed{r_G = f(c)} \quad (2.14)$$

Hierbei ist $f(c)$ eine beliebige konzentrationsabhängige mathematische Funktion. Aus den Bausteinen (2.12), (2.13) und (2.14) werden die Reaktionsterme $f_i(c)$ für jeden Reaktanden des Reaktionsmechanismus zusammengesetzt. Der Zusammenbau erfolgt mit Hilfe der Stöchiometriematrix (2.10). Wir fassen die Geschwindigkeitsgesetze $r_{P_{\text{rev}}}$, $r_{P_{\text{irr}}}$ und r_G aller homogenen Reaktionen eines Mechanismus in einem Vektor $r_{\text{hom}} = (r_0(c), r_1(c), \dots)$ zusammen. Die Reaktionsterme (2.7) ergeben sich dann durch

$$R(c) = S_{\text{hom}}^T \cdot r_{\text{hom}} \quad (2.15)$$

wobei S_{hom} nur diejenigen Zeilen der Stöchiometriematrix enthält, die homogenen Reaktionen zugeordnet sind. Es werden in S_{hom} nur die Spalten berücksichtigt, die solchen gelösten Spezies entsprechen, die als Edukt oder Produkt an homogenen Reaktionen beteiligt sind.

Zu Beginn eines elektrochemischen Experiments ($t = 0$) befindet sich jede homogene Reaktion in einem Gleichgewichtszustand, bei dem die Reaktionsraten der Hin- und Rückreaktion gleich sind. Dieser Zustand wird durch das Massenwirkungsgesetz[74]

$$(K_i)^{s_i} = \frac{k_{f,i}}{k_{b,i}} = \prod_k c_k^{\beta_{ik} - \alpha_{ik}} \quad (2.16)$$

mit der Gleichgewichtskonstanten K_i beschrieben. Die Stöchiometrikoeffizienten ν_{ik} und die Reaktionsordnungen α_{ik} , β_{ik} hängen durch

$$s_i = \frac{\beta_{ik} - \alpha_{ik}}{\nu_{ik}} \quad (2.17)$$

zusammen, für ein festes $s_i \in \mathbb{R}^+$ [23, 74, 82].

2.5 Heterogene Elektronentransfers

Die Übertragung von Elektronen an der Phasengrenze zwischen Elektrolyt und Elektrode wird als heterogener Elektronentransfer (ET) bezeichnet. Er findet zwischen gelösten oder adsorbierten Molekülen und der Elektrode statt (siehe Abbildung 2.2, Prozesse II und III). Die mathematische Beschreibung der Elektronentransfers wird als Randbedingung in das Modell integriert.

In dieser Arbeit folgen wir der von Ludwig[23] vorgestellten Differenzierung der Elektronentransfers in Abhängigkeit von der Art der beteiligten Spezies. Ein heterogener

Elektronentransfer zwischen einer gelösten Substanz und der Elektrode wird als Volumenelektronentransfer (VET) bezeichnet. Der Begriff Oberflächenelektronentransfer (OET) wird für den Transfer zwischen einer adsorbierten Spezies und der Elektrode verwendet. Für Oberflächenelektronentransfers verwenden wir die Modellgleichungen aus Lit.[23]. Wir werden sie zusammen mit Oberflächenreaktionen in Abschnitt 2.7 zur Vervollständigung des Modells kurz vorstellen.

Der Begriff des heterogenen Elektronentransfers verdeutlicht, dass die Elektronenübertragung zwischen zwei unterschiedlichen Phasen stattfindet (Moleküle im Elektrolyt und Elektrode). Im Gegensatz dazu werden beim „homogenen“ Elektronentransfer die Elektronen zwischen zwei Molekülen innerhalb einer Phase übertragen. Diese Prozesse werden hier nicht gesondert behandelt. Sie zählen entweder zu den homogenen Reaktionen (Abschnitt 2.4), wenn die Elektronen zwischen zwei gelösten Spezies übertragen werden, oder zu den Oberflächenreaktionen (Abschnitt 2.7), wenn adsorbierte Teilchen beteiligt sind.

Ein Elektronentransfer kann als Kinetik oder als sehr schnell ablaufender Prozess im Gleichgewicht modelliert werden[11,37]. Das thermodynamische Gleichgewicht – beim ET beschrieben durch die Nernst-Gleichung – ist dabei ein Grenzfall der kinetischen Beschreibung[11] für eine sehr große Geschwindigkeitskonstante. Die Beschreibung der Kinetik eines heterogenen Elektronentransfers erfolgt hier mit Hilfe des weit verbreiteten Butler-Volmer-Modells, welches auf makroskopischen Konzepten beruht. Die modernere Marcus-Theorie[11,83] ermöglicht dagegen auch Aussagen über die Auswirkungen mikroskopischer Eigenschaften der beteiligten Moleküle auf die Kinetik. Sie wird hier aber nicht weiter verfolgt.

2.5.1 Kinetik eines Elektronentransfers

Die allgemeine Herleitung der kinetischen Beschreibung eines VETs mit Hilfe des Butler-Volmer-Modells erfolgt analog zu[11] (Abschnitt 3.3). Elektrochemisch wird ein VET an einer Elektrode Γ_e durch



mit oxidierten Spezies O und reduzierten Spezies R beschrieben. Die Oxidation (2.18) lässt sich durch Vertauschen der linken und rechten Seite als Reduktion schreiben. Die Gesamtreaktionsrate für einen VET

$$r = r_f - r_b = k_f c_{\text{Edukt}}(t, x) - k_b c_{\text{Produkt}}(t, x) \quad \Gamma_e \quad (2.19)$$

setzt sich aus den Raten der Hin- (r_f) und Rückreaktion (r_b) zusammen. Für Reaktion (2.18) gilt dabei $c_{\text{Edukt}} = c_R$ und $c_{\text{Produkt}} = c_O$. Die heterogenen Geschwindigkeitskon-

stanten können durch Arrhenius-Gleichungen

$$k_f = A_f \exp(-\Delta G_f^\ddagger/RT) \quad (2.20)$$

$$k_b = A_b \exp(-\Delta G_b^\ddagger/RT) \quad (2.21)$$

beschrieben werden, jeweils mit der freien Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger und dem präexponentiellem Faktor A . Arrhenius-Gleichungen geben mathematisch den experimentell ermittelten Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante und Temperatur wieder. Gemäß dem Butler-Volmer-Modell lassen sich die freien Aktivierungsenergien als lineare Funktion des Potentials darstellen

$$\Delta G_f^\ddagger = \Delta G_{0f}^\ddagger - \alpha \nu_e F (E - E^0) \quad (2.22)$$

$$\Delta G_b^\ddagger = \Delta G_{0b}^\ddagger + (1 - \alpha) \nu_e F (E - E^0) \quad (2.23)$$

mit der freien Standard-Aktivierungsenergie ΔG_0^\ddagger der Teilreaktionen beim Formalpotential E^0 und dem Transferkoeffizienten $0 < \alpha < 1$. Setzt man Gleichungen (2.20) – (2.23) in (2.19) ein, so erhält man für einen VET die Reaktionsrate

$$r_{\text{BV}} = k_h \left[e^{\alpha \nu_e \frac{F}{RT} (E - E^0)} c_{\text{Edukt}}(t, x) - e^{-(1-\alpha) \nu_e \frac{F}{RT} (E - E^0)} c_{\text{Produkt}}(t, x) \right] \quad (2.24)$$

mit der heterogenen (Standard-)Geschwindigkeitskonstante k_h .

$$k_h = A_f \exp(-\Delta G_{0f}^\ddagger/RT) = A_b \exp(-\Delta G_{0b}^\ddagger/RT) \quad (2.25)$$

Das Butler-Volmer-Gesetz (2.24) kann in seiner hier dargestellten allgemeinen Form für alle VETs angewandt werden, unabhängig davon, ob sie als Oxidation oder Reduktion formuliert wurden. Eine Unterscheidung ermöglicht das Vorzeichen des Stöchiometrie-koeffizienten des Elektrons ($\nu_e < 0$ für eine Reduktion, $\nu_e > 0$ für eine Oxidation).

Um die Reaktionsrate (2.24) als Randbedingung in das Reaktions-Diffusions-Gleichungssystem (2.6) einzubringen, betrachten wir zunächst den aus dem VET resultierenden Strom an einer Elektrode mit Oberfläche A_{Γ_e} . Dieser setzt sich aus den Partialströmen der Hin- (i_f) und Rückreaktion (i_b) zusammen, die proportional zu den jeweiligen Reaktionsraten sind.

$$i = i_f - i_b = \nu_e F A_{\Gamma_e} [k_f c_{\text{Edukt}} - k_b c_{\text{Produkt}}] \quad x \in \Gamma_e \quad (2.26)$$

Durch das Vorzeichen des Stöchiometrie-koeffizienten des Elektrons ν_e wird die Vorzeichen-Konvention der IUPAC für den Strom sichergestellt[84]. Weiterhin wird durch die Gleichung

$$-D_k \partial_x c_k(t, x) = \nu_k \frac{i}{\nu_e F A_{\Gamma_e}} \quad x \in \Gamma_e \quad (2.27)$$

ein Bezug zwischen dem Massenfluss für eine am Elektronentransfer beteiligten Spezies k und der elektrischen Stromdichte formuliert.

Aus (2.19), (2.24) und (2.26) folgt für den Strom an der Elektrode Γ_e

$$i = \nu_e F A_{\Gamma_e} k_h \left[e^{\alpha \nu_e \frac{F}{RT} (E-E^0)} c_{\text{Edukt}}(t, x) - e^{-(1-\alpha) \nu_e \frac{F}{RT} (E-E^0)} c_{\text{Produkt}}(t, x) \right] \quad (2.28)$$

Setzt man (2.28) in die Massenfluss-Strom-Beziehung (2.27) ein, erhält man die Randbedingung

$$-D_k \partial_x c_k(t, x) = \nu_k k_h \left[e^{\alpha \nu_e \frac{F}{RT} (E-E^0)} c_{\text{Edukt}}(t, x) - e^{-(1-\alpha) \nu_e \frac{F}{RT} (E-E^0)} c_{\text{Produkt}}(t, x) \right] \quad (2.29)$$

für eine am Elektronentransfer beteiligte Spezies k . Die erste Ableitung der Volumenkonzentration an der Elektrodenoberfläche wird in Abhängigkeit von den Konzentrationen dargestellt. Mathematisch spricht man in diesem Fall von Robin-Randbedingungen (siehe Abschnitt 2.8).

Zur Veranschaulichung betrachten wir die Kinetik des Elektronentransfers



bei dem ein Elektron übertragen wird. Die zugehörige Stöchiometriematrix lautet

$$S = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

Somit ergeben sich für $x \in \Gamma_e$ die Randbedingungen

$$\begin{aligned} -D_0 \partial_x c_0(t, x) &= -k_h \left[e^{\alpha \frac{F}{RT} (E-E^0)} c_0(t, x) - e^{-(1-\alpha) \frac{F}{RT} (E-E^0)} c_1(t, x) \right] \\ -D_1 \partial_x c_1(t, x) &= k_h \left[e^{\alpha \frac{F}{RT} (E-E^0)} c_0(t, x) - e^{-(1-\alpha) \frac{F}{RT} (E-E^0)} c_1(t, x) \right] \end{aligned} \quad (2.32)$$

Die beiden Gleichungen unterscheiden sich nur im Vorzeichen der rechten Seite. Der Massenfluss der Spezies A an der Elektrode hat also den gleichen Betrag wie der Massenfluss der Spezies B , aber die entgegengesetzte Richtung. Mathematisch wird dies durch die Massenflussbilanz-Gleichung

$$-D_0 \partial_x c_0(t, x) = D_1 \partial_x c_1(t, x) \quad x \in \Gamma_e \quad (2.33)$$

beschrieben, die wir durch Verknüpfung der Randbedingungen (2.32) erhalten. Bei Mechanismen, die nur Elektronentransfers enthalten, die durch eine Kinetik beschrieben werden, ist die Massenflussbilanz-Gleichung in den Randbedingungen implizit enthalten. Bei der Behandlung von VETs im Gleichgewicht (siehe Abschnitt 2.5.2) müssen wir sie als Randbedingung explizit in das PDE-System einbringen.

2.5.2 Der Elektronentransfer im Gleichgewicht

Der durch ein angelegtes Potential induzierte Massenfluss (2.29) führt bei gleichbleibendem Potential zu einem bestimmten Konzentrationsverhältnis der oxidierten und reduzierten Spezies. Je schneller der Elektronentransfer abläuft, also je höher die heterogene Geschwindigkeitskonstante k_h ist, desto schneller stellt sich das durch das angelegte Potential definierte Konzentrationsverhältnis ein. Im Grenzfall erhält man einen VET im Gleichgewicht⁴ (GGW), der durch die Nernst-Gleichung beschrieben wird. Die Herleitung der Nernst-Gleichung aus der Butler-Volmer-Gleichung erfolgt hier analog zu Lit.[11] (Abschnitt 3.4).

Befindet sich ein System, in dem nur *ein* Elektronentransfer abläuft, im Gleichgewicht, sind die Partialströme i_f und i_b gleich, so dass kein Netto-Strom fließt. Aus Gleichung (2.28) folgt damit für das Gleichgewichtspotential E_{eq}

$$\nu_e F A_{\Gamma_e} k_h c_{\text{Edukt}}(t, x) e^{\alpha \nu_e \frac{F}{RT} (E_{\text{eq}} - E^0)} = \nu_e F A_{\Gamma_e} k_h c_{\text{Produkt}}(t, x) e^{-(1-\alpha) \nu_e \frac{F}{RT} (E_{\text{eq}} - E^0)} \quad (2.34)$$

Da das ganze System im Gleichgewicht vorliegt, sind die Konzentrationen im gesamten Diffusionsraum konstant und entsprechen den Volumenkonzentrationen $\hat{c}_k = c_k(t, x)$ mit $x \in \Gamma_{\text{bulk}}$. Wie oben erwähnt, gilt (2.34) für alle ET, unabhängig davon, ob sie als Reduktion oder Oxidation formuliert wurden. Im Fall der Formulierung als Oxidation gilt $c_{\text{Edukt}} = c_R$, $c_{\text{Produkt}} = c_O$ und $\nu_e = |\nu_e|$, bei der Darstellung als Reduktion ist dagegen $c_{\text{Edukt}} = c_O$, $c_{\text{Produkt}} = c_R$ und $\nu_e = -|\nu_e|$. Durch Umformen von Gleichung (2.34) erhalten wir mit

$$\exp\left(\frac{|\nu_e| F}{RT} (E_{\text{eq}} - E^0)\right) = \frac{\hat{c}_O}{\hat{c}_R} \quad (2.35)$$

eine für die weitere Herleitung geeignetere Schreibweise. Die allgemein verwendete Darstellung des Nernst-Gleichgewichts ist

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{|\nu_e| T} \ln \frac{\hat{c}_O}{\hat{c}_R} \quad (2.36)$$

Es ist zu beachten, dass die Nernst-Gleichung (2.36) in dieser Form nur für das Gleichgewichtspotential definiert ist, das durch die Volumenkonzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies bestimmt ist.

Die noch fließenden Partialströme werden auch als Austauschstrom $i_0 = \nu_e i_f = \nu_e i_b$ bezeichnet, für den gilt

$$i_0 = \nu_e F A_{\Gamma_e} k_h \hat{c}_O e^{-\alpha \frac{F}{RT} \nu (E_{\text{eq}} - E^0)} \quad (2.37)$$

⁴In dieser Arbeit verwenden wir für die Bezeichnung „Elektronentransfer im Gleichgewicht“ auch abkürzend „Gleichgewichtselektronentransfer“.

Potenziert man die Nernst-Gleichung in der Form (2.35) mit $-\alpha$ und setzt sie in (2.37) ein, erhält man eine Beschreibung für den Austauschstrom, die unabhängig vom Gleichgewichtspotential E_{eq} ist.

$$i_0 = F A k_h \hat{c}_O^{(1-\alpha)} \hat{c}_R^\alpha \quad (2.38)$$

Durch Division von (2.28) und (2.38), sowie Umformung unter der Verwendung von (2.35) erhält man die Strom-Überspannung-Gleichung

$$\frac{i}{i_0} = \frac{c_O}{\hat{c}_O} e^{-\alpha \frac{F}{RT} \eta} - \frac{c_R}{\hat{c}_R} e^{-\alpha \frac{F}{RT} \eta} \quad (2.39)$$

für eine Überspannung $\eta = E - E_{\text{eq}}$. Durch die Überspannung wird die Abweichung des Potentials vom Gleichgewichtspotential angegeben.

Für einen sehr schnellen Elektronentransfer ($k_h \rightarrow \infty$) ist der Austauschstrom (2.37) sehr groß im Vergleich zu jedem gemessenen Nettostrom. Es gilt

$$\lim_{k_h \rightarrow \infty} \frac{i}{i_0} = \lim_{k_h \rightarrow \infty} \frac{i}{F A k_h \hat{c}_O^{(1-\alpha)} \hat{c}_R^\alpha} = 0 \quad (2.40)$$

für die linke Seite der Strom-Überspannung-Gleichung (2.39). Formt man die Strom-Überspannung-Gleichung für den Grenzfall eines sehr schnellen ET um, so folgt

$$\frac{c_O}{c_R} = \frac{\hat{c}_O}{\hat{c}_R} e^{\frac{|\nu_e| F}{RT} (E - E_{\text{eq}})} \quad (2.41)$$

und durch Ersetzen der Volumenkonzentrationen mit Hilfe der Nernst-Gleichung am Gleichgewichtspotential (2.35) erhält man

$$\frac{c_O}{c_R} = e^{\frac{|\nu_e| F}{RT} (E - E^0)} \quad (2.42)$$

bzw. die bekanntere Form

$$E = E^0 + \frac{RT}{|\nu_e| F} \ln \frac{c_O}{c_R} \quad (2.43)$$

Man beachte, dass Gleichungen (2.42) und (2.43) für alle Potentiale E gelten und sie nicht, wie die Formulierungen (2.35) und (2.36), auf das Gleichgewichtspotential E_{eq} eingeschränkt sind. Über die Nernst-Gleichung sind das Elektrodenpotential und die Oberflächenkonzentrationen an der Elektrode verbunden. Die Oberflächenkonzentrationen sind im Allgemeinen nicht identisch mit den Volumenkonzentrationen. Durch den so entstehenden Konzentrationsgradienten erfolgt ein Massenfluss und gemäß der Strom-Massenfluss-Gleichung (2.27) fließt ein Strom.

Um die Nernst-Gleichung als Randbedingung in das Reaktions-Diffusions-System (2.6) einzubringen, wird sie nach der Konzentration der oxidierten Spezies aufgelöst.

$$c_O = \exp\left(\frac{|\nu_e|F}{RT}(E - E^0)\right) \cdot c_R \quad (2.44)$$

Wir wollen solche Randbedingungen, bei denen der Wert einer Konzentration von einer anderen abhängt, als implizite Dirichlet-Randbedingung bezeichnen (siehe Abschnitt 2.8).

Als zweite Randbedingung für die zwei Konzentrationen wird die Massenflussbilanz

$$-D_R \partial_x c_R = D_O \partial_x c_O \quad (2.45)$$

verwendet. Diese Randbedingung ist notwendig, da die Anzahl der Randbedingungen der Anzahl der Unbekannten entsprechen muss.

Betrachten wir zur Veranschaulichung wieder den Einelektronentransfer (2.30), der diesmal aber im Gleichgewicht ablaufen soll. Die Stöchiometriematrix ist, wie beim kinetisch beschriebenen VET, durch (2.31) gegeben, da sie nur von den Stöchiometrikoeffizienten der beteiligten Spezies abhängt, aber nicht von der Geschwindigkeit der Reaktion. Als Randbedingungen erhalten wir für $x \in \Gamma_e$

$$\begin{aligned} -D_0 \partial_x c_0(t, x) &= D_1 \partial_x c_1(t, x) \\ c_1(t, x) &= \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E^0)\right) \cdot c_0(t, x) \end{aligned} \quad (2.46)$$

Da wir zwei Unbekannte haben, müssen auch zwei Randbedingungen in das PDE-System eingebracht werden. Die Nernst-Gleichung ergibt sich direkt aus der Theorie für Elektronentransfers im Gleichgewicht. Als zweite Gleichung wählen wir die Massenflussbilanz an der Elektrode.

2.5.3 Gekoppelte Elektronentransfers

Bisher wurden die Modellgleichungen für einzelne Elektronentransfers hergeleitet. Aus diesen Grundbausteinen lassen sich die Gleichungen für gekoppelte Elektronentransfers, d.h. mehrere Elektronentransfers, die eine Spezies gemeinsam haben, zusammensetzen. Betrachten wir im Folgenden einen Mechanismus aus zwei gekoppelten Elektronentransfers



bei dem zuerst Spezies A zu Spezies B und diese weiter zu Spezies C oxidiert wird. Die Stöchiometriematrix lautet

$$S = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

Zunächst nehmen wir an, dass beide Elektronentransfers durch eine Kinetik beschrieben werden. Seien $r_{\text{BV},0}$ und $r_{\text{BV},1}$ die Butler-Volmer-Gesetze des ersten bzw. zweiten VETs entsprechend Gleichung (2.24). Die Randbedingungen setzen sich dann gemäß

$$\begin{aligned} -D_0 \partial_x c_0(t, x) &= -r_{\text{BV},0} \\ -D_1 \partial_x c_1(t, x) &= r_{\text{BV},0} - r_{\text{BV},1} \\ -D_2 \partial_x c_2(t, x) &= r_{\text{BV},1} \end{aligned} \quad (2.49)$$

zusammen[23]. Verallgemeinert lassen sich die Randbedingungen der Konzentrationen $c = (c_0(t, x), c_1(t, x), \dots)^\top$ als Matrix-Vektor-Produkt

$$-D \cdot \partial_x c = S_{\text{ET}}^\top \cdot r_{\text{ET}} \quad (2.50)$$

ausdrücken. Die Matrix S_{ET} enthält nur die Zeilen, die VETs repräsentieren, und die Spalten, die den gelösten Substanzen entsprechen. Der Vektor $r_{\text{ET}} = (r_{\text{BV},0}, r_{\text{BV},1}, \dots)^\top$ fasst die Geschwindigkeitsgesetze der Elektronentransfers zusammen.

Als zweiten Fall nehmen wir an, dass die beiden Elektronentransfers (2.47) im Gleichgewicht ablaufen. Die Randbedingungen für die jeweils oxidierten Spezies (B und C) sind dann durch die Nernst-Gleichung (2.44) festgelegt. Als dritte Randbedingung (für Spezies A) wird analog zum Fall eines einzelnen VET im Gleichgewicht eine Massenflussbilanz-Gleichung verwendet.

Für eine allgemeine Herleitung nehmen wir weiterhin an, dass wir den Anteil eines VET im Gleichgewicht durch eine Geschwindigkeitsrate r_{N} (analog zur Butler-Volmer-Gleichung r_{BV}) beschreiben können. Die Frage, wie r_{N} definiert ist, verschieben wir auf später. Diese Methode wird in der Informatik auch als „Wunschdenken“ bezeichnet[85]: Die Lösung von Teilproblemen, die man noch nicht sofort lösen kann, wird dabei auf später verschoben; es wird zunächst nur die Signatur des Teilproblems (Prozedur) festgelegt. Der Signatur entspricht hier der Bezeichner r_{N} .

Seien $r_{\text{N},0}$ und $r_{\text{N},1}$ die Geschwindigkeitsraten des ersten bzw. zweiten VETs des Mechanismus (2.47). Die Randbedingungen lauten nun gemäß der allgemeinen Formulierung (2.50)

$$\begin{aligned} -D_0 \partial_x c_0(t, x) &= -r_{\text{N},0} \\ -D_1 \partial_x c_1(t, x) &= r_{\text{N},0} - r_{\text{N},1} \\ -D_2 \partial_x c_2(t, x) &= r_{\text{N},1} \end{aligned} \quad (2.51)$$

Die dritte Gleichung liefert direkt einen Ausdruck für $r_{\text{N},1}$. Wir setzen sie in die zweite Gleichung ein, lösen diese nach $r_{\text{N},0}$ auf und erhalten somit

$$r_{\text{N},0} = -D_1 \partial_x c_1 - D_2 \partial_x c_2 \quad (2.52)$$

Durch Einsetzen von (2.52) in die erste Gleichung der Randbedingungen (2.51) erhalten wir die Massenflussbilanz-Gleichung[86, 87]

$$-D_0\partial_x c_0 = D_1\partial_x c_1 + D_2\partial_x c_2 \quad (2.53)$$

Zusammen mit den Nernst-Gleichungen erhält man für die Konzentrationen an der Elektrode die Randbedingungen

$$\begin{aligned} -D_0\partial_x c_0 &= D_1\partial_x c_1 + D_2\partial_x c_2 \\ c_1 &= \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_0^0)\right) \cdot c_0 \\ c_2 &= \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_1^0)\right) \cdot c_1 \end{aligned} \quad (2.54)$$

In einem dritten Fall verläuft der erste Elektronentransfer des Mechanismus (2.47) im Gleichgewicht, der zweite dagegen kinetisch. Die Modellierung erfolgt analog der Betrachtung für zwei Gleichgewichts-VETs. Die Geschwindigkeitsrate der ersten Reaktion werde mit $r_{N,0}$ beschrieben, die der zweiten mit $r_{BV,1}$. Durch Anwendung der allgemeinen Formulierung für Randbedingungen bei VETs (2.50) erhalten wir

$$\begin{aligned} -D_0\partial_x c_0(t, x) &= -r_{N,0} \\ -D_1\partial_x c_1(t, x) &= r_{N,0} - r_{BV,1} \\ -D_2\partial_x c_2(t, x) &= r_{BV,1} \end{aligned} \quad (2.55)$$

Die Randbedingung für Spezies C entspricht derjenigen für zwei kinetische Elektronentransfers (vergleiche (2.49)), da diese Spezies an keinem Gleichgewichts-VET beteiligt ist. Analog dem vorherigen Beispiel wird die zweite Gleichung von (2.55) nach $r_{N,0}$ aufgelöst

$$r_{N,0} = -D_1\partial_x c_1 + r_{BV,1} \quad (2.56)$$

und in die erste eingesetzt. Wir erhalten somit die Randbedingungen

$$\begin{aligned} -D_0\partial_x c_0 &= D_1\partial_x c_1 - r_{BV,1} \\ c_1 &= \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_0^0)\right) \cdot c_0 \\ -D_2\partial_x c_2 &= r_{BV,1} \end{aligned} \quad (2.57)$$

die aus einer Massenflussbilanz-Gleichung, der Nernst-Gleichung und der eben erwähnten Gleichung für Spezies C bestehen. Bemerkenswert ist, dass die Massenflussbilanz-Gleichung die Geschwindigkeitsrate des kinetischen VET enthält.

Der Fall, dass der erste VET kinetisch und der zweite im Gleichgewicht erfolgt, wird analog dem vorherigen behandelt. Auf eine Darstellung der Gleichungen wird hier verzichtet.

Mechanismen, die aus einer beliebigen Kombination von kinetischen und Gleichgewichtselektronentransfers bestehen, werden mit einer Verallgemeinerung des hier beschriebenen Verfahrens modelliert:

- Wähle für jeden Elektronentransfer die geeignete Reaktionsrate (r_N oder r_{BV}).
- Stelle alle Randbedingungen als Robin-Randbedingungen gemäß (2.50) dar.
- Löse die Gleichungen für die oxidierte Spezies eines VET im Gleichgewicht nach der entsprechenden Reaktionsrate r_N auf und setze diese in die Gleichung für die zugehörige reduzierte Spezies ein.

Dann bestehen die Randbedingungen aus den Nernst-Gleichungen, den Massenflussbilanz-Gleichungen sowie den Robin-Randbedingungen für Substanzen, die nur in kinetischen VETs auftreten.

Der dritte Punkt dieser Aufzählung entspricht einer Auflösung des „Wunschdenkens“, da für jedes r_N eine Formel angegeben wird. Wie sich r_N im Allgemeinen zusammensetzt, wird in Abschnitt 3.2 mit einem graphentheoretischen Ansatz diskutiert.

Es ist zu bemerken, dass mehrere Massenflussbilanz-Gleichungen in einem System aus gekoppelten Elektronentransfers auftreten können. Dieser Fall tritt ein, wenn Gleichgewichts-VETs nicht direkt, sondern über einen kinetisch ablaufenden Elektronentransfer gekoppelt sind. Als Beispiel betrachten wir ein System aus drei gekoppelten Elektronentransfers.



Der erste und der dritte VET findet jeweils im Gleichgewicht statt, der zweite soll dagegen durch eine Kinetik beschrieben werden. Es folgt somit für den Vektor der Geschwindigkeitsgesetze $r_{ET} = (r_{N,0}, r_{BV,1}, r_{N,2})^T$. Die Stöchiometriematrix lautet

$$S = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.59)$$

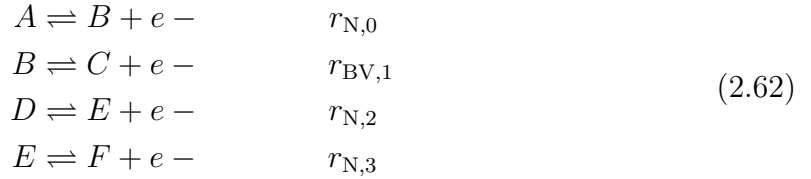
Gemäß der allgemeinen Formulierung (2.50) erhalten wir

$$\begin{aligned} -D_0 \partial_x c_0(t, x) &= -r_{N,0} \\ -D_1 \partial_x c_1(t, x) &= r_{N,0} - r_{BV,1} \\ -D_2 \partial_x c_2(t, x) &= r_{BV,1} - r_{N,2} \\ -D_3 \partial_x c_3(t, x) &= r_{N,2} \end{aligned} \quad (2.60)$$

Die oxidierten Spezies der ET im Gleichgewicht im Drei-Elektronentransfer (2.58) sind B und D . Die dazugehörigen Gleichungen (zweite und vierte Gleichung in (2.60)) werden nach $r_{N,0}$ bzw. $r_{N,2}$ aufgelöst. Einsetzen in die Gleichungen für die reduzierten Spezies A und C ergibt zwei Massenflussbilanz-Gleichungen. Mit den beiden Nernst-Gleichungen erhalten wir insgesamt die Randbedingungen

$$\begin{aligned}
 -D_0 \partial_x c_0 &= D_1 \partial_x c_1 - r_{BV,1} \\
 c_1 &= \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_0^0)\right) \cdot c_0 \\
 -D_2 \partial_x c_2 &= D_3 \partial_x c_3 + r_{BV,1} \\
 c_3 &= \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_2^0)\right) \cdot c_2
 \end{aligned} \tag{2.61}$$

Neben gekoppelten sind auch parallele Elektronentransfers möglich, bei denen die Mengen der beteiligten Spezies disjunkt sind. Das hier beschriebene Verfahren ist auch für parallele VET-Systeme anwendbar. Es vereinfacht sich insofern, dass Massenflussbilanz-Gleichungen für jeden unabhängigen Block gebildet werden und nicht über alle Spezies. Betrachten wir als Beispiel das System



wobei die zweite Reaktion durch eine Kinetik beschrieben wird, die anderen drei dagegen als Gleichgewichts-Reaktionen. Die Stöchiometriematrix lautet

$$S = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \tag{2.63}$$

In der Stöchiometriematrix wird deutlich, dass die ersten zwei Reaktionen keine chemischen Spezies mit der dritten und vierten Reaktionen teilen und somit zwei unabhängige Blöcke vorliegen. Gemäß der allgemeinen Formulierung (2.50) erhalten wir die Randbedingungen zunächst in der Form

$$\begin{array}{rcl}
 -D_0 \partial_x c_0(t, x) & = & - r_{N,0} \\
 -D_1 \partial_x c_1(t, x) & = & r_{N,0} - r_{BV,1} \\
 -D_2 \partial_x c_2(t, x) & = & r_{BV,1} \\
 \hline
 -D_3 \partial_x c_3(t, x) & = & - r_{N,2} \\
 -D_4 \partial_x c_4(t, x) & = & r_{N,2} - r_{N,3} \\
 -D_5 \partial_x c_5(t, x) & = & r_{N,3}
 \end{array} \tag{2.64}$$

Für die weitere Bestimmung der Randbedingungen können die ersten drei Gleichungen unabhängig von den zweiten drei Gleichungen behandelt werden. Den Fall eines VET im Gleichgewicht mit anschließendem durch eine Kinetik beschriebenen VET haben wir in Gleichungen (2.55) – (2.57) behandelt. Für den Fall zweier VET im Gleichgewicht gelten die Gleichungen (2.51) – (2.54). Das System (2.62) aus parallelen Elektronentransfers wird daher durch die Randbedingungen

$$\begin{aligned}
 -D_0 \partial_x c_0 &= D_1 \partial_x c_1 - r_{\text{BV},1} \\
 c_1 &= \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_0^0)\right) \cdot c_0 \\
 -D_2 \partial_x c_2 &= r_{\text{BV},1} \\
 -D_3 \partial_x c_3 &= D_4 \partial_x c_4 + D_5 \partial_x c_5 \\
 c_4 &= \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_2^0)\right) \cdot c_3 \\
 c_5 &= \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_3^0)\right) \cdot c_4
 \end{aligned} \tag{2.65}$$

beschrieben.

Mit Hilfe der Reaktionsrate r_{N} für einen Elektronentransfer im Gleichgewicht ist es nun möglich, den Strom sowohl für den einfachen Gleichgewichts-VET aus Abschnitt 2.5.2 als auch für gekoppelte Elektronentransfers, an denen Gleichgewichts-VET teilnehmen, zu beschreiben (siehe Abschnitt 2.10).

2.6 Adsorptionen

An der Elektrodenoberfläche können bei elektroanalytischen Experimenten auch Adsorptionsschritte der Form



auftreten (siehe Abbildung 2.2, Prozess IV). Gelöste Teilchen A treten hierbei mit der Elektrodenoberfläche in eine spezifische Wechselwirkung und bilden die adsorbierte Spezies A_{ads} . Die Rückreaktion wird als Desorption bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen gelöster und adsorbierter Spezies wird unter der Voraussetzung konstanter Temperatur durch Adsorptionsisothermen beschrieben. Einen Überblick über die verschiedenen Modelle gibt Volke[88, 89]. In EChem++ erfolgt die Beschreibung der Adsorptionsprozesse mit Hilfe der Langmuir-Isotherme[11, 90–93], wobei anstelle der Gleichgewichtsform eine kinetische Variante der Isotherme verwendet wird[23].

Der zeitliche Verlauf der Oberflächenkonzentration c_{ads} wird durch die Gleichung

$$\partial_t c_{\text{ads},k}(t) = k_f \left[c_{\text{sat}} - \sum_i c_{\text{ads},i}(t) \right] \cdot c_j(t) - k_b \cdot c_{\text{ads},k}(t) \quad (2.67)$$

beschrieben. Die Rate der Hinreaktion setzt sich aus der Geschwindigkeitskonstante k_f , der Sättigungskonzentration c_{sat} , der Summe der Konzentrationen aller auf derselben Oberfläche adsorbierten Teilchen sowie der Volumenkonzentration c_j der gelösten Spezies zusammen. Die Rückreaktion wird durch die Geschwindigkeitskonstante k_b und die Oberflächenkonzentration der adsorbierten Spezies beschrieben. Als Grundbaustein für Adsorptionsprozesse der Form (2.66) wurde in Lit.[23] das Langmuir-Gesetz

$$r_L = k_f \left[c_{\text{sat}} - \sum_i c_{\text{ads},i}(t) \right] \cdot c_j(t) - k_b \cdot c_{\text{ads},k}(t) \quad (2.68)$$

definiert. Für eine Adsorptionsreaktion (2.66) im Gleichgewicht, wenn also in der dynamischen Beschreibung des Langmuir-Modells (2.67) $\partial_t c_{\text{ads},k} = r_L = 0$ gilt, erhält man die Langmuir-Isotherme

$$K = \frac{k_f}{k_b} = \frac{c_{\text{ads},k}}{\left[c_{\text{sat}} - \sum_i c_{\text{ads},i}(t) \right] \cdot c_j} \quad (2.69)$$

Die Kopplung von VETs und Adsorptionsprozessen betrachten wir am Beispielmechanismus



mit der Stöchiometriematrix

$$S = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.71)$$

Die ersten beiden Spalten entsprechen den adsorbierten Spezies A_{ads} und B_{ads} , die dritte und vierte Spalte repräsentieren die gelösten Formen und die fünfte Spalte die Elektronen. In die Beziehung aus Massenfluss und elektrischer Stromdichte (2.27) werden nun auch die Gleichungen für die Adsorptionsschritte integriert (vergleiche Gleichung (14.3.1) in Lit.[11])

$$\begin{aligned} -D_2 \partial_x c_2(t, x) &= -\frac{i}{\nu_e F A_{\Gamma_e}} - r_{L,1} \\ -D_3 \partial_x c_3(t, x) &= \frac{i}{\nu_e F A_{\Gamma_e}} - r_{L,2} \end{aligned} \quad (2.72)$$

Im Falle eines Elektronentransfers, der durch eine Kinetik beschrieben wird, werden die Randbedingungen aus dem Butler-Volmer-Gesetz (2.24) $r_{\text{BV},0}$ für die erste Reaktion und den Langmuir-Gesetzen (2.68) $r_{\text{L},1}$ und $r_{\text{L},2}$ für die zweite und dritte Reaktion zusammengesetzt. Wir erhalten somit die Randbedingungen (vgl. Gleichung (3.59) in Lit.[23])

$$\begin{aligned} \partial_t c_{\text{ads},0}(t) &= & r_{\text{L},1} \\ \partial_t c_{\text{ads},1}(t) &= & r_{\text{L},2} \\ -D_2 \partial_x c_2 &= -r_{\text{BV},0} - & r_{\text{L},1} \\ -D_3 \partial_x c_3 &= & r_{\text{BV},0} - r_{\text{L},2} \end{aligned} \quad (2.73)$$

Allgemein lauten die Randgleichungen für die Konzentrationen der gelösten Spezies an der Elektrode

$$-D \cdot \partial_x c = S_{\text{ET}}^{\text{T}} \cdot r_{\text{ET}} + \tilde{S}_{\text{ads}}^{\text{T}} \cdot \tilde{r}_{\text{ads}} \quad (2.74)$$

Dabei ist c der Vektor der Konzentrationen, S_{ET} die Matrix, die die Stöchiometrie der VETs repräsentiert, und r_{ET} der Vektor der Geschwindigkeitsgesetze der VETs (vergleiche (2.50)). Die Zeilen der Matrix \tilde{S}_{ads} entsprechen den Stöchiometrievektoren der Adsorptionsreaktionen eines Randes. Es sind nur die Spalten der Stöchiometriematrix enthalten, die gelöste Substanzen beschreiben. Im Vektor \tilde{r}_{ads} sind die Geschwindigkeitsgesetze der Adsorptionsprozesse zusammengefasst.

Für die Oberflächenkonzentrationen $c_{\text{ads}} = (c_{\text{ads},0}(t), c_{\text{ads},1}(t), \dots)^{\text{T}}$ eines Randes gilt

$$\partial_t c_{\text{ads}} = S_{\text{ads}}^{\text{T}} \cdot r_{\text{ads}} \quad (2.75)$$

wobei r_{ads} die Geschwindigkeitsgesetze der Adsorptionsprozesse enthält. Die zugehörigen Stöchiometrievektoren bilden die Matrix S_{ads} . In dieser Matrix sind nur die Spalten enthalten, die adsorbierten Substanzen entsprechen.

Sind in einem Mechanismus außer Adsorptionsprozessen keine weiteren Reaktionen enthalten, an denen adsorbierte Spezies beteiligt sind, gilt $r_{\text{ads}} = \tilde{r}_{\text{ads}}$. Treten dagegen auch Oberflächenelectronentransfers und Oberflächenreaktionen auf (siehe Abschnitt 2.7), haben deren Reaktionsraten Auswirkungen auf die Oberflächenkonzentrationen und r_{ads} wird entsprechend erweitert.

Sind die Adsorptionsschritte in Mechanismus (2.70) an einen VET im Gleichgewicht gekoppelt, so werden die Randbedingungen für die Konzentrationen der gelösten Spezies mit der auf Seite 23 angegebenen Vorgehensweise bestimmt. Der Elektronentransfer wird durch die Geschwindigkeitsrate $r_{\text{N},0}$ beschrieben. Die Robin-Randbedingungen werden gemäß (2.74) (statt (2.50)) dargestellt. Die Gleichung, die der oxidierten Spezies (hier B) entspricht wird nach $r_{\text{N},0}$ aufgelöst und in die Randgleichung für die Volumenkonzentration der reduzierten Spezies eingesetzt. Die Randbedingungen für die Oberflächenkonzentrationen der adsorbierten Spezies werden mit Gleichung (2.75) wie im Fall des kinetischen VET aufgestellt.

Insgesamt lauten die Randbedingungen also

$$\begin{aligned}
 \partial_t c_{\text{ads},0}(t) &= r_{\text{L},1} \\
 \partial_t c_{\text{ads},1}(t) &= r_{\text{L},2} \\
 -D_2 \partial_x c_2 &= D_3 \partial_x c_3 - r_{\text{L},1} - r_{\text{L},2} \\
 c_3 &= c_1 \cdot \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E^0)\right)
 \end{aligned} \tag{2.76}$$

2.7 Oberflächenelektronentransfers und Oberflächenreaktionen

An Elektroden adsorbierte Substanzen können neben Adsorptions-/Desorptionsprozessen auch an Oberflächenelektronentransfers und Oberflächenreaktionen beteiligt sein (siehe Abbildung 2.2, Prozesse III und VI) Die kinetische Beschreibung solcher Reaktionen soll hier der Vollständigkeit wegen angegeben werden und folgt der Darstellung in Lit.[23].

Als Grundbaustein für den OET



ergibt sich das Butler-Volmer-Gesetz

$$r_{\text{BV}} = k_s \left[e^{\alpha \nu_e \frac{F}{RT}(E - E^0)} c_{\text{Edukt}}(t, x) - e^{-(1-\alpha)\nu_e \frac{F}{RT}(E - E^0)} c_{\text{Produkt}}(t, x) \right] \tag{2.78}$$

analog zu dem für einen Volumenelektronentransfer. Die heterogene Geschwindigkeitskonstante wird hier mit k_s bezeichnet. Die Butler-Volmer-Gesetze für VETs (2.24) und OETs (2.78) unterscheiden sich nur in den physikalischen Einheiten der Konzentrationen und der heterogenen Geschwindigkeitskonstante. Die Randbedingungen für den OET (2.77) lauten

$$\begin{aligned}
 \partial_t c_{\text{ads},k}(t, x) &= \nu_k \cdot r_{\text{BV}} \\
 &= \nu_k \cdot k_s \left[e^{\alpha \nu_e \frac{F}{RT}(E - E^0)} c_{\text{Edukt}}(t, x) - e^{-(1-\alpha)\nu_e \frac{F}{RT}(E - E^0)} c_{\text{Produkt}}(t, x) \right]
 \end{aligned} \tag{2.79}$$

für adsorbierte Spezies k .

Eine Modellierung von Oberflächenelektronentransfers im Gleichgewicht ist prinzipiell analog zur Vorgehensweise bei VETs denkbar. Erfolgt beispielsweise der OET (2.77) im Gleichgewicht, so wird er durch die Nernst-Gleichung für adsorbierte Spezies beschrieben

$$c_1 = \exp\left(\frac{|\nu_e|F}{RT}(E - E^0)\right) \cdot c_0 \tag{2.80}$$

Als zweite Randbedingung wird eine der Massenflussbilanz-Gleichung (2.45) äquivalente Form

$$\partial_t c_0 = -\partial_t c_1 \tag{2.81}$$

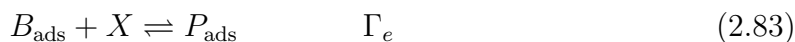
eingeführt, wobei hier anstelle des Massenflusses die zeitliche Konzentrationsänderung der oxidierten Spezies betrachtet wird.

Das Einbringen dieser Randbedingungen in den Lösungsalgorithmus (siehe Kapitel 4) wurde in dieser Arbeit nicht erreicht. Die Lösung der Diffusionsgleichungen (2.6) erfordert sowohl eine zeitliche als auch eine räumliche Diskretisierung. In EChem++ erfolgen diese mit Rosenbrock-Methoden bzw. mit der Methode der finiten Elemente[27, 28]. Randbedingungen, die einen VET beschreiben, werden während der räumlichen Diskretisierung in das Reaktions-Diffusions-Gleichungssystem eingebracht. Hierfür werden Lagrange-Multiplikatoren verwendet, die der räumlichen Ableitung der Konzentration der oxidierten Spezies entsprechen[94]. Für das Einbringen von Randbedingungen, die einen OET repräsentieren, müsste eine ähnliche Vorgehensweise für die zeitliche Diskretisierung entwickelt werden, die die zeitliche Konzentrationsänderung der oxidierten Spezies berücksichtigt. Im Folgenden wird daher nur die Kinetik von OETs betrachtet, aber keine OETs im Gleichgewicht.

Oberflächenreaktionen lassen sich je nach Art der beteiligten Spezies in zwei Reaktionstypen unterscheiden. Sind nur adsorbierte Moleküle an der Reaktion beteiligt, wie zum Beispiel in der Reaktion



wird diese als homogene Oberflächenreaktion bezeichnet. Im Gegensatz dazu reagieren bei heterogenen Oberflächenreaktionen adsorbierte und gelöste Moleküle miteinander, wie zum Beispiel in



Die Modellierung von Oberflächenreaktionen im Kontext elektroanalytischer Experimente erfolgte beispielsweise in Lit.[28, 95, 96].

Die Kinetik der Oberflächenreaktionen wird hier analog zu der homogener Reaktionen beschrieben[23]. Die zu den Geschwindigkeitsgesetzen (2.12) – (2.14) äquivalenten Ausdrücke unterscheiden sich nur in den physikalischen Einheiten der Konzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten. Der Gleichgewichtszustand wird mit Massenwirkungsgesetzen der Form (2.16) beschrieben.

Die Modellierung der Reaktionsterme für adsorbierte Spezies (2.75) wird erweitert, indem in den Vektor r_{ads} die Reaktionsraten r_{BV} für OETs und $r_{\text{P}_{\text{rev}}}$, $r_{\text{P}_{\text{irr}}}$ sowie r_{G} für Oberflächenreaktionen aufgenommen werden. Entsprechend wird die Matrix S_{ads} durch die korrespondierenden Stöchiometrievektoren ergänzt.

Die Randgleichungen für die gelösten Spezies werden auf ähnliche Weise erweitert. Der Vektor \tilde{r}_{ads} enthält zusätzlich die Geschwindigkeitsgesetze der heterogenen Oberflächenreaktionen und die Matrix \tilde{S}_{ads} die zugehörigen Stöchiometrievektoren.

2.8 Randbedingungen

Transport- und Reaktionsprozesse der molekularen Elektrochemie werden durch Reaktions-Diffusions-Gleichungen, das heißt parabolische partielle Differentialgleichungen, beschrieben. Für deren numerische Lösung müssen geeignete Randbedingungen (RB) angegeben werden. Es ist dabei sicherzustellen, dass für jede Unbekannte an jedem Rand genau eine Randbedingung angegeben wird. In dieser Arbeit sind die Unbekannten die Konzentrationen der gelösten Substanzen. Als Ränder haben wir einerseits die Elektrode und andererseits das Ende der Diffusionsschicht, eine inerte Wand oder eine zweite Elektrode (vergleiche Abbildung 2.3).

Weitere Unbekannte, die nur an der Elektrode auftreten, sind die Oberflächenkonzentrationen der adsorbierten Spezies sowie die Ströme. Die Oberflächenkonzentrationen werden mit (2.75) in das System eingeführt. Die Stromberechnung wird in Abschnitt 2.10 diskutiert.

Die Randwerte für die Volumenkonzentrationen können mathematisch in Dirichlet-, Neumann- und Robin-Randbedingungen unterschieden werden[30,97–101]. Dirichlet-Randbedingungen

$$c = f_D(t) \quad x \in \Gamma_{\text{Dirichlet}} \quad (2.84)$$

geben den, eventuell zeitabhängigen, Wert der Konzentration am Rand an. Bei Neumann-Randbedingungen

$$\partial_x c = f_N(t) \quad x \in \Gamma_{\text{Neumann}} \quad (2.85)$$

wird dagegen der Wert des Konzentrationsgradienten vorgegeben. Auch dieser kann zeitabhängig sein. Hängt der Konzentrationsgradient von der Konzentration ab, spricht man von Robin-Randbedingungen⁵

$$\partial_x c = f_R(c, t) \quad x \in \Gamma_{\text{Robin}} \quad (2.86)$$

Robin-Randbedingungen können auch zeitabhängig sein. Gilt $f_D(t) = 0$ bzw. $f_N(t) = 0$ für alle $t \in (0, t_{\text{max}}]$, so werden die entsprechenden Dirichlet- bzw. Neumann-Randbedingungen als homogen bezeichnet[104].

Die Randgleichungen sind zum Teil schon durch den Reaktionsmechanismus vorgegeben. So erhält man für gelöste Spezies, die an Adsorptionen oder kinetisch beschriebenen Volumenelektronentransfers beteiligt sind, Robin-Randbedingungen der Form (2.74). Man beachte, dass die Grundbausteine (2.24) und (2.68) von den Konzentrationen abhängen, so dass die Randbedingungen nicht vom Neumann-Typ sind.

Die Konzentration der oxidierten Spezies eines VETs im Gleichgewicht wird durch die Nernst-Gleichung (2.44) beschrieben. Verallgemeinert geschrieben, lautet die Nernst-

⁵Robin-Randbedingungen werden in der Literatur zum Teil auch Cauchy-Randbedingungen genannt[102,103].

Gleichung

$$c_1 = h(E) \cdot c_2 \quad x \in \Gamma \quad (2.87)$$

mit $h(E) = \exp\left(\frac{|\nu_e|F}{RT}(E - E^0)\right)$. In dieser allgemeinen Form können auch chemische Gleichgewichte beschrieben werden, wobei dann $h(E) = K$ konstant ist. Diese Art von Randbedingungen muss von den einfachen Dirichlet-Randbedingungen (2.84), bei denen ebenfalls Konzentrationen kontrolliert werden, aber die rechte Seite eine Konstante oder eine zeitabhängige Funktion ist, unterschieden werden, da hier zwei Konzentrationen miteinander gekoppelt sind. Ausdrücke der Form (2.84) werden wir im Weiteren als explizite Dirichlet-Randbedingungen bezeichnen[102]. Im Gegensatz dazu bezeichnen wir die Randbedingung (2.87) als implizite Dirichlet-Randbedingung. Die Massenflussbilanzen, die bei VETs im Gleichgewicht für die reduzierte Spezies angegeben werden, sind vom Robin-Typ.

Neben diesen durch den Mechanismus vorgegebenen Randbedingungen können die weiteren frei gewählt werden. Es ist üblich, für Konzentrationen am Ende der Diffusionsschicht, an inerten Wänden und für redox-inaktive, nicht adsorbierende Spezies an der Elektrode homogene Neumann-Randbedingungen

$$\partial_x c = 0 \quad x \in \Gamma_{\text{Neumann}} \quad (2.88)$$

zu verwenden. Bei einigen Anwendungen werden auch explizite Dirichlet-Randbedingungen herangezogen. So sind beim Einsatz von rotierenden Scheibenelektroden[105] oder bei Bulk-Elektrolysen, bei denen das Edukt nachgefüllt wird (constant concentration mode)[106], die Konzentrationen am Ende der Diffusionsschicht konstant. Eine geeignete Modellierung erfolgt hier mit konstanten Dirichlet-Randbedingungen

$$c = c^0 \quad x \in \Gamma_{\text{Dirichlet}} \quad (2.89)$$

wobei c^0 die Anfangskonzentration der Spezies ist. Wird bei der Bulk-Elektrolyse das Edukt aufgebraucht (exhaustive concentration mode)[107], werden zeitabhängige Dirichlet-Randbedingungen (2.84) verwendet.

2.9 Anfangswerte

Neben den Randbedingungen müssen für die vollständige Modellierung elektroanalytischer Experimente auch Anfangswerte angegeben werden. Es ist üblich anzunehmen, dass sich das elektrochemische System am Beginn eines Experiments im Gleichgewichtszustand befindet[27, 74, 108, 109]. In diesem Zustand erfüllen die homogenen sowie Oberflächenreaktionen ihre Massenwirkungsgesetze (2.16) und die Adsorptionsprozesse werden durch Langmuir-Isothermen (2.69) beschrieben.

Weit verbreitet ist die Annahme, dass der Gleichgewichtszustand für die gelösten Spezies sowohl im Diffusionsraum als auch an den Rändern, insbesondere auch an den Elektrodenoberflächen, erfüllt ist[27, 74, 108]. Die Anfangswerte lauten in diesem konventionellen Ansatz

$$\begin{aligned} c(0, x) &= c^0 && \text{in } \bar{\Omega} \\ c_{\text{ads}}(0, x) &= c_{\text{ads}}^0 && \text{auf } \Gamma_e \end{aligned} \quad (2.90)$$

Unter Nernst-Bedingungen ändern sich mit Anlegen des Potentials die Konzentrationen an der Elektrode sofort, um die Nernst-Gleichung (2.43) zu erfüllen. Die konventionelle Beschreibung der Anfangswerte (2.90) ist somit inkompatibel zur Nernst-Gleichung als Randbedingung. Ein alternatives Modell berücksichtigt die Kompatibilität zwischen Anfangs- und Randwerten. Die Anfangswerte an der Elektrode werden getrennt von den Anfangswerten im Diffusionsraum berechnet, so dass sie auch die Nernst-Gleichung erfüllen. Das alternative Modell lautet somit

$$\begin{aligned} c(0, x) &= c^0 && \text{in } \bar{\Omega} \setminus \Gamma_e \\ c(0, x) &= c^{\text{eq}} && \text{auf } \Gamma_e \\ c_{\text{ads}}(0, x) &= c_{\text{ads}}^0 && \text{auf } \Gamma_e \end{aligned} \quad (2.91)$$

wobei c^{eq} die Konzentrationen gemäß der Nernst-Gleichung zum Potential am Zeitpunkt $t = 0$ angibt. Die Gleichgewichtskonzentrationen für gelöste Substanzen, die nicht an Gleichgewichts-VETs teilnehmen, sowie für adsorbierte Spezies bleiben von diesen Änderungen unangetastet. Im Inneren der Zelle, sowie an inerten Rändern oder am Ende der Diffusionsschicht erfolgt die Gleichgewichtsberechnung weiterhin ohne Berücksichtigung der Elektronentransfers.

Es ist zu bemerken, dass durch die alternative Beschreibung eine Sprungstelle in den Anfangskonzentrationen an der Elektrode eingeführt wird. Die Auswirkungen der beiden Modellierungsansätze auf die Simulation werden in den Abschnitten 5.1.1 und 5.1.2 am Beispiel eines CV eines Eielektronentransfers diskutiert.

Für die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen werden zwei unterschiedliche Ansätze beschrieben. In der kinetischen Variante[23] ergeben sich die Gleichgewichtskonzentrationen als Lösung des Systems gewöhnlicher Differentialgleichungen (ODE-System)

$$\begin{aligned} \partial_t c(t) &= S_{\text{hom}}^{\text{T}} \cdot r_{\text{hom}} && t > 0 \\ \partial_t c_{\text{ads}}(t) &= S_{\text{ads}}^{\text{T}} \cdot r_{\text{ads}} && t > 0 \\ c(0) &= \tilde{c}^0 \\ c_{\text{ads}}(0) &= \tilde{c}_{\text{ads}}^0 \end{aligned} \quad (2.92)$$

wobei \tilde{c}^0 den Einwaagekonzentrationen der gelösten Spezies und \tilde{c}_{ads}^0 den schon auf der Elektrodenoberfläche adsorbierten Substanzen entsprechen. Die Lösungstrajektorie des Systems (2.92) wird solange näherungsweise ermittelt, bis sämtliche Massenwirkungsgesetze erfüllt sind.

Der kinetische Ansatz eignet sich nicht zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen an der Elektrode gemäß der Nernst-Gleichung (2.44), da diese eine algebraische Gleichung ist, die die Thermodynamik eines VET beschreibt. Der in Lit.[110] vorgestellte thermodynamische Ansatz bietet dagegen die Möglichkeit, das Nernst-Gleichgewicht in die Berechnung einzubeziehen. Wir wollen daher hier die Herleitung der entsprechenden Modellgleichungen skizzieren und die Integration des Nernst-Gleichgewichts in die Berechnung darstellen.

Für eine allgemeine Gleichgewichtsreaktion

$$0 \rightleftharpoons \sum_i \nu_i A_i \quad (2.93)$$

gilt das Massenwirkungsgesetz

$$K = \prod_i c_i^{\nu_i} \quad (2.94)$$

mit Gleichgewichtskonstante K , Stöchiometriefaktor ν_i und Konzentration c_i der Spezies i . Der Zusammenhang zur Formulierung (2.16) wurde im Anhang A.1 von Lit.[23] gezeigt.

Die zeitliche Entwicklung der Stoffmengen der an einer Reaktion beteiligten Substanzen kann mit der Reaktionslaufzahl ξ beschrieben werden. Zu einem beliebigen Zeitpunkt wird die Stoffmenge der Spezies i durch

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \quad (2.95)$$

dargestellt, wobei n_i^0 die Stoffmenge zum Beginn der Reaktion ist[81]. Die Reaktionslaufzahl einer Reaktion ist, im Gegensatz zu den Stoffmengen der einzelnen Reaktanden, unabhängig von den jeweiligen Stöchiometriekoeffizienten. Es ist zu beachten, dass ξ trotz der IUPAC-Bezeichnung „Zahl“ eine Größe der Dimension Stoffmenge ist. Ein Übergang von (2.95) zu einer äquivalenten Darstellung für Konzentrationen ist durch die Beziehung $c = n/V$ (mit Volumen V) leicht möglich.

Für einen allgemeinen Mechanismus aus N_r chemischen Reaktionen und N_s Reaktanden (2.8) mit Stöchiometriematrix (2.10) gilt zu jedem Zeitpunkt für die Konzentrationen der Reaktanden

$$c_k = \tilde{c}_k^0 + \sum_{i=0}^N \nu_{ik} \cdot \xi_i \quad k = 0 \dots M \quad (2.96)$$

wobei $M = N_s - 1$ und $N = N_r - 1$ ist. Mit \tilde{c}_k^0 wird die Konzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ beschrieben. Wir wollen ξ_i weiterhin als Reaktionslaufzahl bezeichnen, auch wenn es beim Übergang zu Konzentrationen eine Größe der Dimension Konzentration geworden ist. Die Massenwirkungsgesetze (2.94) lassen sich durch Einsetzen von (2.96) in ein

nichtlineares Gleichungssystem

$$\prod_{k=0}^M \left(\tilde{c}_k^0 + \sum_{i=0}^N \nu_{ik} \cdot \xi_i \right)^{\nu_{jk}} - K_j = 0 \quad j = 0 \dots N \quad (2.97)$$

mit Lösungsvektor $\xi = (\xi_0, \dots, \xi_N)^\top$ umformulieren. Weiterhin gelten die (linearen) Nebenbedingungen

$$c_k = \tilde{c}_k^0 + \sum_{i=0}^N \nu_{ik} \cdot \xi_i \geq 0 \quad k = 0 \dots M \quad (2.98)$$

da nur nichtnegative Konzentrationen physikalisch erlaubt sind.

Eine Lösung⁶ des Gleichungssystem (2.97) unter den Nebenbedingungen (2.98) ergibt einen Lösungsvektor⁷ aus Reaktionslaufzahlen, bei dem sich das Reaktionssystem im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Mit (2.96) lassen sich dann die Gleichgewichtskonzentrationen c^0 und c_{ads}^0 ermitteln.

Um die Nernst-Gleichung in das hier beschriebene Modell zu integrieren, betrachten wir sie in der Form (2.42). Zu einem festen Zeitpunkt (hier $t = 0$) ist das angelegte Potential und damit die gesamte rechte Seite konstant. Indem wir hierfür ebenfalls die Bezeichnung der Gleichgewichtskonstanten K einführen, erhalten wir mit

$$K = \exp \left(\frac{|\nu_e| F}{RT} (E - E^0) \right) = c_{\text{O}} \cdot c_{\text{R}}^{-1} \quad (2.99)$$

eine Gleichung, die äquivalent zum allgemeinen Massenwirkungsgesetz (2.94) ist. Da die Definition der Reaktionslaufzahl ξ nicht auf homogene Reaktionen beschränkt ist, kann das Nernst-Gleichgewicht leicht in die Gleichungen (2.96) – (2.98) eingeführt werden. Damit ist eine Berechnung eines Gleichgewichtszustandes auch unter Beachtung des Nernst-Gleichgewichts möglich.

Betrachten wir zur Veranschaulichung der Anfangswertberechnung wieder den Mechanismus (2.47) mit Stöchiometriematrix (2.48). Die beiden Elektronentransfers sollen im Gleichgewicht ablaufen und können somit durch die Nernst-Gleichung beschrieben werden. Für die Berechnung der Anfangswerte an der Elektrode – die Anfangswerte im

⁶Die Lösung erfolgt bei Lit.[110] mit dem Broyden-Algorithmus, einem Sekanten- oder Quasi-Newtonverfahren in mehreren Dimensionen[111].

⁷Das Equilibrium-Problem, d.h. die Berechnung der Konzentrationen für den Fall, dass alle Reaktionen im Gleichgewicht sind, ist eindeutig lösbar[110,112]. Die numerische Lösung ist aber nicht immer erfolgreich.

Zellinneren werden durch die Volumenkonzentrationen ohne weitere Berechnung vorgegeben – stellen wir die Nernst-Gleichungen als Massenwirkungsgesetze (2.99) dar

$$\begin{aligned} K_0 &= c_0^{-1} \cdot c_1 \\ K_1 &= c_1^{-1} \cdot c_2 \end{aligned} \quad (2.100)$$

wobei die Gleichgewichtskonstanten K_0 und K_1 durch

$$\begin{aligned} K_0 &= \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_0^0)\right) \\ K_1 &= \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_1^0)\right) \end{aligned} \quad (2.101)$$

gegeben sind. Die Konzentrationen der Spezies lassen sich mit Hilfe der Reaktionslaufzahl gemäß (2.96) durch die Gleichungen

$$\begin{aligned} c_0 &= \tilde{c}_0^0 - 1 \cdot \xi_0 \\ c_1 &= \tilde{c}_1^0 + 1 \cdot \xi_0 - 1 \cdot \xi_1 \\ c_2 &= \tilde{c}_2^0 + 1 \cdot \xi_1 \end{aligned} \quad (2.102)$$

darstellen. Für die Berechnung der Anfangswerte muss das nichtlineare Gleichungssystem

$$\begin{aligned} (\tilde{c}_0^0 - \xi_0)^{-1} \cdot (\tilde{c}_1^0 + \xi_0 - \xi_1)^1 - K_0 &= 0 \\ (\tilde{c}_1^0 + \xi_0 - \xi_1)^{-1} \cdot (\tilde{c}_2^0 + \xi_1)^1 - K_1 &= 0 \end{aligned} \quad (2.103)$$

gelöst werden. Aus dem Lösungsvektor $\xi = (\xi_0, \xi_1)^\top$ der Reaktionslaufzahlen erhalten wir dann durch Einsetzen in (2.102) die Anfangskonzentrationen an der Elektrode.

2.10 Stromberechnung

Für potentialkontrollierte Experimente soll neben den Konzentrationsprofilen auch der Strom, der durch die Arbeitselektrode fließt, berechnet werden. In der Literatur wird der Strom oft mit Hilfe des Massenflusses der elektroaktiven Substanzen an der Elektrode bestimmt [37, 87, 113, 114]. Der Konzentrationsgradient in der Strom-Massenfluss-Beziehung wird dabei häufig mit den berechneten Konzentrationsprofilen approximiert [37, 87, 114]. Für einen einfachen Elektronentransfer erhält man mit (2.27) eine kompakte Darstellung der Strom-Massenfluss-Beziehung. Im Fall komplexer Mechanismen mit mehreren Elektronentransfers, Adsorptionen, Oberflächenelektronentransfers und/oder Oberflächenreaktionen ist eine allgemeine Beschreibung der Strom-Massenfluss-Beziehung allerdings schwierig.

Eine alternative Methode zur Berechnung des Stroms stellt Ludwig[28] mit dem Strom-Potential-Residuum (CPR) vor. Mit diesem allgemeinen Ansatz lässt sich der Strom bei bekanntem Potential und bekannten Oberflächenkonzentrationen direkt berechnen. Eine Approximation der Konzentrationsgradienten ist nicht mehr notwendig. Das CPR erlaubt außerdem die Integration der Stromberechnung in die Simulation, so dass kein nachverarbeitender Schritt stattfinden muss und die Simulation zusätzlich durch den geschätzten Fehler des Stroms gesteuert werden kann.

Allgemein wird das Strom-Potential-Residuum durch

$$0 = \frac{i_{\text{tot}}}{FA_{\Gamma_e}} - \sum_{j=0}^{N_{\text{ET}}-1} \nu_{j,e} \cdot r_{\text{BV},j} \quad \text{auf } (0, t_{\text{max}}] \times \Gamma_e \quad (2.104)$$

beschrieben (vergleiche Gleichung (3.75) in Lit.[23]). Mit i_{tot} wird der Gesamtstrom, der durch die Arbeitselektrode fließt, bezeichnet. Die Teilströme der einzelnen Elektronentransfers lassen sich durch $\nu_{j,e} \cdot r_{\text{BV},j}$ beschreiben, wobei $r_{\text{BV},j}$ die Reaktionsraten der durch die Butler-Volmer-Kinetik beschriebenen Elektronentransfers sind.

Wir erweitern das CPR, um auch Elektronentransfers im Gleichgewicht behandeln zu können. Dafür ergänzen wir den Vektor $r_{\text{BV},j}$ um die hypothetischen Kinetiken r_{N} , die Elektronentransfers im Gleichgewicht beschreiben (vergleiche Abschnitt 2.5.3). Wir erhalten somit für das CPR

$$0 = \frac{i_{\text{tot}}}{FA_{\Gamma_e}} - \sum_{j=0}^{N_{\text{ET}}-1} \nu_{j,e} \cdot r_{\text{ET},j} \quad \text{auf } (0, t_{\text{max}}] \times \Gamma_e \quad (2.105)$$

wobei $r_{\text{ET}} \in \{r_{\text{BV}}, r_{\text{N}}\}$ für jeden Elektronentransfer passend gewählt wird. Die Reaktionsraten r_{N} enthalten den Konzentrationsgradienten für die oxidierte Spezies des jeweiligen Elektronentransfers. Dieser Gradient wird aber – wie in Abschnitt 4.3 gezeigt wird – in der in dieser Arbeit gewählten Simulationemethode als zusätzliche Lösungskomponente erhalten und erfordert daher keine zusätzlichen Approximationen.

Das CPR kann bei der Verwendung von Butler-Volmer-Kinetiken für die Beschreibung der Elektronentransfers auch zur Berechnung des Potentials bei stromkontrollierten Experimenten verwendet werden. Im Falle von Gleichgewichtselektronentransfers geht das Potential in die Nernst-Gleichung, aber nicht in die Reaktionsrate r_{N} , ein. Für den Aufbau des Strom-Potential-Residuums wird die Reaktionsrate r_{N} und nicht die Nernst-Gleichung verwendet. Daher ist eine Potentialberechnung mit dem CPR nicht mehr möglich, sobald ein Elektronentransfer im Gleichgewicht, der mit der Nernst-Gleichung beschrieben wird, im Mechanismus enthalten ist. Eine Simulation stromkontrollierter Experimente unter Verwendung des CPR ist somit für Gleichgewichtselektronentransfers nicht möglich.

Für die oben beschriebene klassische Variante der Stromberechnung in einem nachverarbeitenden Schritt lassen sich mit Hilfe des CPR allgemeine Berechnungsvorschriften herleiten[23]. Diese bestehen im Wesentlichen aus rekursiven Gleichungen in den Reaktionsraten für VETs, OETs, Adsorptionen und Oberflächenreaktionen. Der Strom kann dann als Funktion der Oberflächengradienten der gelösten Spezies sowie der Zeitableitungen der adsorbierten Formen bestimmt werden. Diese Form der Stromberechnung ist auch bei Mechanismen mit Gleichgewichtselektronentransfers möglich.

2.11 Dimensioniertes Modell

In den Abschnitten 2.1 – 2.9 wurden allgemeine Modellgleichungen für die an der Elektrodenreaktion beteiligten Prozesse Diffusion, homogene Reaktionen, heterogene Elektronentransfers, Adsorptionen sowie Oberflächenreaktionen dargestellt. Die Stöchiometriematrix des Reaktionsmechanismus ermöglicht eine kompakte Darstellung der Modellgleichungen.

Reaktions-Diffusions-Gleichungen (2.6) beschreiben den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen gelöster Substanzen im Inneren der elektrochemischen Zellanordnung (Ω). Die Reaktionsterme ergeben sich gemäß (2.15). Der zeitlichen Konzentrationsverlauf an der Elektrode adsorbierter Substanzen (Gleichung (2.75)) wird durch Adsorptionen, OETs und Oberflächenreaktionen beeinflusst. Die Konzentrationen gelöster Teilchen an der Elektrode werden entweder durch die Nernst-Gleichung (2.44) oder durch das Zusammenspiel von kinetischen VETs, Adsorptionen und heterogenen Oberflächenreaktionen bestimmt (Gleichung (2.74)). Explizite Dirichlet- (2.84) und homogene Neumann-Randbedingungen (2.88) ermöglichen die Beschreibung der Volumenkonzentrationen an den Rändern, sofern sie nicht durch den Mechanismus vorgegeben werden.

Zu Beginn des Experiments werden Gleichgewichtskonzentrationen für die adsorbierten (c_{ads}^0) und gelösten (c^0) Spezies angenommen. Die Konzentrationen sind dabei entweder im gesamten Diffusionsraum konstant oder weichen an der Elektrode gemäß dem Nernst-Gleichgewicht ab.

Zusammengefasst ergibt sich als Modell

$$\begin{aligned}
 \partial_t c(t, x) &= D \cdot \partial_{xx} c(t, x) + S_{\text{hom}}^{\text{T}} \cdot r_{\text{hom}} && \text{in } (0, t_{\text{max}}] \times \Omega \\
 -D \cdot \partial_x c(t, x) &= S_{\text{ET}}^{\text{T}} \cdot r_{\text{ET}} + \tilde{S}_{\text{ads}}^{\text{T}} \cdot \tilde{r}_{\text{ads}} && \text{auf } (0, t_{\text{max}}] \times \Gamma_{\text{Robin}} \\
 c_{\text{O}}(t, x) &= \exp\left(\frac{|\nu_e|F}{RT}(E - E^0)\right) \cdot c_{\text{R}}(t, x) && \text{auf } (0, t_{\text{max}}] \times \Gamma_{\text{Nernst}} \\
 c(t, x) &= f(t) && \text{auf } (0, t_{\text{max}}] \times \Gamma_{\text{Dirichlet}} \\
 \partial_x c(t, x) &= 0 && \text{auf } (0, t_{\text{max}}] \times \Gamma_{\text{Neumann}} \\
 \partial_t c_{\text{ads}}(t, x) &= S_{\text{ads}}^{\text{T}} \cdot r_{\text{ads}} && \text{auf } (0, t_{\text{max}}] \times \Gamma_e \\
 c(0, x) &= c^0 && \text{auf } \bar{\Omega} \\
 &\text{bzw.} && \\
 c(0, x) &= c^0 && \text{auf } \bar{\Omega} \setminus \Gamma_e \\
 c(0, x) &= c^{\text{eq}} && \text{auf } \Gamma_e \\
 c_{\text{ads}}(0, x) &= c_{\text{ads}}^0 && \text{auf } \Gamma_e
 \end{aligned} \tag{2.106}$$

dessen Komplexität vom elektrochemischen Reaktionsmechanismus, zusätzlichen Randbedingungen und der Beschreibung der Anfangswerte abhängt. Das Gleichungssystem setzt sich aus gekoppelten, nichtlinearen PDEs zusammen. Als Randgleichungen ergibt sich ein System aus Robin-, impliziten und expliziten Dirichlet- sowie homogenen Neumann-Randbedingungen. In der alternativen Beschreibung der Anfangswerte ist zudem eine Sprungstelle an der Elektrode vorhanden.

Die Berechnung des Stroms i_{tot} an einer Elektrode erfolgt mit Hilfe des Strom-Potential-Residuums (2.105). Es wird angenommen, dass zu Beginn des Experiments kein Strom fließt:

$$0 = \frac{i_{\text{tot}}(t, x)}{FA_{\Gamma_e}} - \sum_{j=0}^{N_{\text{ET}}-1} \nu_{j,e} \cdot r_{\text{ET},j} \quad \text{auf } (0, t_{\text{max}}] \times \Gamma_e \tag{2.107}$$

$$i_{\text{tot}}(0, x) = 0$$

Die Modellgleichungen (2.106) und das CPR (2.107) bilden zusammen ein partielles differentiell-algebraisches System (PDAE-System) mit Variablen c , c_{ads} und i .

2.12 Dimensionsloses Modell

Im physikochemischen Modell (2.106) und (2.107) sind sowohl die Unbekannten (Volumen- und Oberflächenkonzentrationen, Strom), die Zeit und die Länge als auch weitere Modellparameter (Diffusionskoeffizienten, Geschwindigkeitskonstanten, ...) mit physikalischen Einheiten behaftet. Weiterhin enthalten die Größen große Unterschiede in ihren numerischen Werten, was eine numerische Lösung des Modells erschwert. Daher wird das System zunächst in eine dimensionslose Form[115] transformiert, in der alle Größen die

Tabelle 2.1: Übersicht über die normalisierten Modellparameter[23]. Die Referenzparameter \tilde{t}_{\max} , L_{\max} , c_{\max} und D_{\max} sowie der Faktor φ werden im Text definiert.

dimensionierte Größe	Symbol	normalisierte Größe
Zeit	\tilde{t}	$t = \tilde{t}/\tilde{t}_{\max}$
Länge	\tilde{x}	$x = \tilde{x}/L_{\max}$
Volumenkonzentration	c	$u = c/c_{\max}$
Diffusionskoeffizient	D	$\beta = D/D_{\max}$
Oberflächenkonzentration	c_{ads}	$w = \frac{\varphi \cdot c_{\text{ads}}}{F \cdot c_{\text{sat}}}$
Potential	E	$p = \frac{F}{RT} \cdot E$
Strom	i	$\chi = \frac{L_{\max}}{FA_{\Gamma_e} D_{\max} c_{\max}} \cdot i$
Geschwindigkeitskonstanten		
VET	k_{h}	$\psi_{\text{h}} = k_{\text{h}} \cdot \frac{L_{\max}}{D_{\max}}$
OET	k_{s}	$\psi_{\text{s}} = k_{\text{s}} \cdot \tilde{t}_{\max}$
Adsorption	k_{f}	$\kappa_{\text{ads}} = k_{\text{f}} \cdot \tilde{t}_{\max} \cdot c_{\max}$
Desorption	k_{b}	$\kappa_{\text{des}} = k_{\text{b}} \cdot \tilde{t}_{\max}$
homogene Reaktion	k_{f}	$\kappa_{\text{f}} = k_{\text{f}} \cdot \tilde{t}_{\max} \cdot c_{\max}^{(\sum_k \alpha_k)-1}$
	k_{b}	$\kappa_{\text{b}} = k_{\text{b}} \cdot \tilde{t}_{\max} \cdot c_{\max}^{(\sum_k \beta_k)-1}$
homogene Oberflächenreaktion	k_{f}	$\kappa_{\text{f}} = k_{\text{f}} \cdot \tilde{t}_{\max} \cdot (c_{\text{s}}/\varphi)^{(\sum_k \alpha_k)-1}$
	k_{b}	$\kappa_{\text{b}} = k_{\text{b}} \cdot \tilde{t}_{\max} \cdot (c_{\text{s}}/\varphi)^{(\sum_k \beta_k)-1}$
heterogene Oberflächenreaktion	k_{f}	$\kappa_{\text{f}} = k_{\text{f}} \cdot \tilde{t}_{\max} \cdot (c_{\text{s}}/\varphi)^{(\sum_k \alpha_k)-1} \cdot c_{\max}^{(\sum_j \alpha_j)}$
	k_{b}	$\kappa_{\text{b}} = k_{\text{b}} \cdot \tilde{t}_{\max} \cdot (c_{\text{s}}/\varphi)^{(\sum_k \beta_k)-1} \cdot c_{\max}^{(\sum_j \beta_j)}$

Einheit 1 haben. Außerdem werden die Zahlenwerte skaliert, um die großen Unterschiede in ihren Werten auszugleichen. Die Transformation erfolgt durch eine Normalisierung mit sogenannten Referenzwerten und ist in Lit.[23] (Kapitel 3.10) ausführlich beschrieben. In den Tabellen 2.1 und 2.2 sind die Resultate kompakt zusammengestellt, um für die weitere Arbeit die Symbole der dimensionslosen Größen zu definieren.

Der Referenzwert für die Zeit ist die maximale Dauer des Experiments \tilde{t}_{\max} , die sich aus der Anregungsfunktion ergibt. Die maximale Volumenkonzentration c_{\max} und der maximale Diffusionskoeffizient D_{\max} dienen als Referenzwerte für Volumenkonzentrationen und Diffusionskoeffizienten. Die maximale Länge L_{\max} ist abhängig von der gewählten Geometrie. In einem finiten Diffusionsraum ist L_{\max} der Abstand zwischen den beiden Begrenzungen (Elektrode/Elektrode oder Elektrode/inerte Wand). Im Falle eines semi-

Tabelle 2.2: Normalisierte Form der Reaktions-Diffusions-Gleichung sowie der Grundbausteine für die Darstellung der Reaktions- und Randterme[23]. Die entsprechenden Modellparameter sind in Tabelle 2.1, die Faktoren ρ und φ im Text definiert.

Reaktions-Diffusions-Gleichung	$\partial_t u = \rho \cdot \beta \cdot \partial_{xx} u + R(u)$
Reaktionsterme	$R(u) = \frac{\tilde{t}_{\max}}{c_{\max}} \cdot R(c)$
Potenzgesetz (reversibel)	$r_{\text{P}_{\text{rev}}} = \kappa_{\text{f}} \prod_k v_k^{\alpha_k} - \kappa_{\text{b}} \prod_k v_k^{\beta_k}$
Potenzgesetz (irreversibel)	$r_{\text{P}_{\text{irr}}} = \kappa_{\text{f}} \prod_k v_k^{\alpha_k}$
generisches Gesetz	$r_{\text{G}} = f(v)$
Butler-Volmer-Gesetz (VET)	$r_{\text{BV}} = \psi_{\text{h}} \left[e^{\alpha \nu_e (p-p^0)} u_{\text{Edukt}}(t, x) - e^{-(1-\alpha) \nu_e (p-p^0)} u_{\text{Produkt}}(t, x) \right]$
Butler-Volmer-Gesetz (OET)	$r_{\text{BV}} = \psi_{\text{s}} \left[e^{\alpha \nu_e (p-p^0)} w_{\text{Edukt}}(t, x) - e^{-(1-\alpha) \nu_e (p-p^0)} w_{\text{Produkt}}(t, x) \right]$
Langmuir-Gesetz	$r_{\text{L}} = \kappa_{\text{ads}} \left[\varphi - \sum_i w_i \right] \cdot u_k - \kappa_{\text{des}} \cdot w_k$

infiniten Diffusionsraum beschreibt L_{\max} die Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht[37]

$$L_{\max} = \zeta \cdot \sqrt{D_{\max} \tilde{t}_{\max}} \quad (2.108)$$

mit einem Sicherheitsfaktor ζ (hier $\zeta = 3$). In der weiteren Arbeit werden die normalisierte Zeit und die normalisierte Länge mit t und x bezeichnet. Zur Unterscheidung von den normalisierten Größen stellen wir die dimensionsbehaftete Zeit und Länge im weiteren Verlauf durch \tilde{t} und \tilde{x} dar.

Für die Normalisierung der Oberflächenkonzentrationen wird neben der Sättigungskonzentration c_{sat} der Faktor

$$\varphi = \frac{c_{\text{sat}} L_{\max}}{\tilde{t}_{\max} D_{\max} c_{\max}} \quad (2.109)$$

verwendet, um eine konsistente Beschreibung der dimensionslosen Robin-Randbedingungen zu ermöglichen⁸. Für die Darstellung der dimensionslosen Reaktions-Diffusions-Gleichungen (vgl. Tabelle 2.2) wird schließlich noch der Faktor

$$\rho = \frac{D_{\max} \tilde{t}_{\max}}{L_{\max}^2} \quad (2.110)$$

⁸Der Faktor φ ergibt sich, wenn die Robin-Randbedingung (2.74), in der die Reaktionsraten r_{BV} und r_{L} enthalten sind, mit den Definitionen aus Tabelle 2.1 normalisiert wird.

benötigt.

Die Formeln für die Potenzgesetze und das generische Gesetz in Tabelle 2.2 gelten sowohl für homogene als auch für Oberflächenreaktionen. Im Falle homogener Reaktionen ist $v = u$, bei homogenen Oberflächenreaktionen ist $v = w$ und für heterogene Oberflächenreaktionen gilt $v = u$ oder $v = w$, je nachdem, ob die Spezies gelöst oder adsorbiert ist. Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten für die Potenzgesetze sind der Tabelle 2.1 zu entnehmen.

Die Ausführungen in Lit.[23] ergänzen wir durch die normierte Form der Nernst-Gleichung (2.44)

$$u_{\text{O}} = \exp(|\nu_e|(p - p^0)) \cdot u_{\text{R}} \quad (2.111)$$

Für explizite Dirichlet-Randbedingungen (2.84) gilt

$$u = f(t) \quad (2.112)$$

mit dimensionsloser Zeit t .

Insgesamt kann man die Modellgleichungen (2.106) nun in den Größen u und w auf dem Intervall $\mathcal{I} = (0, 1)$ (mit abgeschlossener Hülle $\bar{\mathcal{I}} = [0, 1]$) ausdrücken durch

$$\begin{aligned} \partial_t u(t, x) &= \rho \cdot \beta \cdot \partial_{xx} u(t, x) + S_{\text{hom}}^{\text{T}} \cdot r_{\text{hom}} && \text{in } (0, 1] \times \mathcal{I} \\ -\beta \cdot \partial_x u(t, x) &= S_{\text{ET}}^{\text{T}} \cdot r_{\text{ET}} + \tilde{S}_{\text{ads}}^{\text{T}} \cdot \tilde{r}_{\text{ads}} && \text{auf } (0, 1] \times \Gamma_{\text{Robin}} \\ u_{\text{O}}(t, x) &= \exp(|\nu_e|(p - p^0)) \cdot u_{\text{R}} && \text{auf } (0, 1] \times \Gamma_{\text{Nernst}} \\ u(t, x) &= f(t) && \text{auf } (0, 1] \times \Gamma_{\text{Dirichlet}} \\ \partial_x u(t, x) &= 0 && \text{auf } (0, 1] \times \Gamma_{\text{Neumann}} \\ \partial_t w(t, x) &= S_{\text{ads}}^{\text{T}} \cdot r_{\text{ads}} && \text{auf } (0, 1] \times \Gamma_e \\ u(0, x) &= u^0 && \text{auf } \bar{\mathcal{I}} \end{aligned} \quad (2.113)$$

bzw.

$$\begin{aligned} u(0, x) &= u^0 && \text{auf } \bar{\mathcal{I}} \setminus \Gamma_e \\ u(0, x) &= u^{\text{eq}} && \text{auf } \Gamma_e \\ w(0, x) &= w^0 && \text{auf } \Gamma_e \end{aligned}$$

In den Vektoren r_{hom} , r_{ET} , r_{ads} und \tilde{r}_{ads} sind die jeweiligen dimensionslosen Formen der Reaktionsraten zusammengefasst. Die Berechnung des Stroms erfolgt mit dem Strom-Potential-Residuum in der normalisierten Form

$$0 = \chi(t, x) - \sum_{j=0}^{N_{\text{ET}}-1} \nu_{j,e} \cdot r_{\text{ET},j} \quad \text{auf } (0, t_{\text{max}}] \times \Gamma_e \quad (2.114)$$

$$\chi(0, x) = 0$$

Die Gleichungen (2.113) und (2.114) können zusammen als ein partielles differentiel-algebraisches System mit Variablen u , w und χ betrachtet werden. Das System setzt sich

aus dem PDE-System im Inneren \mathcal{I} der Zelle sowie den differentiell-algebraischen Gleichungen (DAEs) an den Rändern zusammen. Die DAEs bestehen aus den ODE für die adsorbierten Spezies, den Robin- und Neumann-Randbedingungen der gelösten Spezies sowie den expliziten und impliziten Dirichlet-Randbedingungen in Form algebraischer Gleichungen. Das CPR enthält in der Form (2.114) differentielle Ausdrücke, die aber in der in dieser Arbeit verwendeten Simulationsmethode durch einfache Variablen substituiert werden (siehe Kapitel 4).

3 Umsetzung der Modellierung mit Ecco

In Kapitel 2 wurde das dimensionslose Modell (2.113) zur Beschreibung elektrochemischer Prozesse hergeleitet. Je nach betrachtetem Mechanismus setzen sich die Reaktions- und Randterme dabei aus unterschiedlichen Grundbausteinen zusammen. Die Wahl dieser Bausteine und das Zusammensetzen der Modellgleichungen soll in einem anwenderfreundlichen Simulationsprogramm auf Grundlage des Reaktionsmechanismus automatisch erfolgen. Als geeignete Software-Lösung haben sich dabei sogenannte Kinetic-Compiler bewährt[25, 116, 117]. Diese sind insbesondere in der chemischen Reaktionskinetik verbreitet. Beispiele für Kinetic-Compiler in der Elektrochemie sind in den proprietären Programmen DigiSim[20] und ELSIM[21] enthalten. Als OpenSource-Alternative wurde die objektorientierte Modellierungskomponente Ecco (**E**lectro**C**hemical **C**ompiler) entwickelt[25].

Mit Ecco sollen beliebig komplexe Mechanismen in einer chemisch-intuitiven Eingabesprache formuliert und in eine geeignete OOP-Darstellung (objektorientierte Programmierung) übersetzt werden. Beliebig komplex bedeutet hierbei zum einen, dass die Anzahl der Reaktionen und Reaktanden eines Mechanismus potentiell unbegrenzt ist (ELSIM erlaubt z.B. nur 20 Reaktanden[21]). Zum anderen sollen alle an der Elektrodenreaktion beteiligten Prozesse (vergleiche Abbildung 2.2) in beliebigen Kombinationen modellierbar sein. In DigiSim können z.B. keine Adsorptionen beschrieben werden und auch die Darstellung irreversibler homogener Reaktionen ist nur durch eine extreme Wahl der Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten möglich.

Weiterhin sollen Elektrodenreaktionen an mehreren Elektroden modelliert werden können. DigiSim und ELSIM sind auf eine Elektrode beschränkt. Es soll eine Überprüfung der Stöchiometriebilanz erfolgen und thermodynamisch überflüssige Reaktionen (TSRs)[118] sollen erkannt werden, so dass abhängige physikalische Parameter automatisch bestimmt werden. Schließlich soll Ecco leicht erweiterbar sein (z.B. auf höhere Geometrien) und ein Modell erzeugen, auf das ein beliebiges Simulationsverfahren angewandt werden kann.

Für eine allgemeine Beschreibung eines elektroanalytischen Mechanismus muss die Möglichkeit bestehen, eine Reaktion direkt als Gleichgewichtsreaktion zu formulieren, ohne dass diese durch eine entsprechende Wahl der Reaktionsparameter angenähert wird. Dies trifft insbesondere auf Elektronentransfers zu. Bei diesen soll neben der Darstellung als Butler-Volmer-Kinetik auch die Beschreibung mit Hilfe des Nernst-Gleichgewichts ermöglicht werden. Im Folgenden werden die Änderungen am Ecco-Compiler beschrieben, die die automatische Erkennung und Übersetzung von Gleichgewichtselektronentransfers

ermöglichen. Da die Änderungen sowohl die Eingabesprache, die Darstellung der Grundbausteine, die Stromberechnung als auch die Übersetzung des Mechanismus betreffen, werden die jeweiligen Bereiche von Ecco hier vorgestellt.

Durch Ecco werden die dimensionsbehafteten Modellgleichungen (2.106) erzeugt. Das dimensionslose Modell (2.113), welches für die Simulation geeignet ist, wird schließlich mit Hilfe einer Adapterbibliothek erhalten.

3.1 Eingabesprache

Eccos Eingabesprache orientiert sich an einer dem Chemiker vertrauten Notation. Ein Mechanismus wird durch eine oder mehrere Reaktionen beschrieben, wobei eine Reaktion aus Edukten und Produkten mit den zugehörigen Stöchiometriekoeffizienten sowie einem Reaktionspfeil besteht. Die Edukte und Produkte können sowohl Elektronen als auch chemische Spezies sein.

Elektronen werden mit dem Symbol e^- bezeichnet. An der Anwesenheit dieses Symbols in einer Reaktion erkennt Ecco einen heterogenen Elektronentransfer. Dieser kann sowohl als Reduktion (e^- ist ein Edukt) als auch als Oxidation (e^- ist ein Produkt) formuliert werden.

Die Bezeichnung chemischer Spezies kann sich aus Buchstaben und Ziffern zusammensetzen. Teile der Bezeichnung können mit (\cdot) oder $[\cdot]$ geklammert werden. Binde- und Unterstriche sind, mit Ausnahme des ersten Zeichens, im Namen erlaubt. Adsorbierte Substanzen werden mit dem Anhang $\{ads\}$ gekennzeichnet.

Anhand der Reaktionspfeile kann die Art der Reaktion unterschieden werden. Reversible Reaktionen werden mit \rightleftharpoons gekennzeichnet, irreversible mit \rightarrow und Reaktionen im Gleichgewicht durch \rightleftharpoons . Es sei bemerkt, dass die chemische Notation nicht zwischen reversiblen und Gleichgewichtsreaktionen unterscheidet: beide Reaktionsarten werden mit \rightleftharpoons gekennzeichnet. Für irreversible Reaktionen nutzt der Chemiker den einfachen Reaktionspfeil \rightarrow . Die Unterscheidung in reversible und Reaktionen im Gleichgewicht ermöglicht Ecco die Wahl einer geeigneten Modellierung. In dieser Arbeit ist die Gleichgewichtsformulierung nur für Volumenelektronentransfers möglich. Bei anderen Reaktionen kann eine Gleichgewichtsreaktion durch eine Approximation mit einer hohen Geschwindigkeitskonstanten in der kinetischen Formulierung modelliert werden.

Aus dem Mechanismus erzeugt Ecco Modellgleichungen gemäß folgender Voreinstellungen: kinetische Elektronentransfers werden durch das Butler-Volmer-Modell beschrieben, VETs im Gleichgewicht durch die Nernst-Gleichung. Für Adsorptionen wird das Langmuir-Modell angenommen. Homogene oder Oberflächenreaktionen werden durch Potenzgesetze, bei denen die Reaktionsordnung den Stöchiometriekoeffizienten der Spezies entspricht, modelliert. Diese Voreinstellungen können durch Optionen, um die die Reaktionen ergänzt werden, geändert werden. So ist eine Anpassung der Reaktionsord-

nungen durch den sogenannten Potenzoperator realisierbar. Für Reaktionen, die nicht durch ein Potenzgesetz beschrieben werden können, ist die optionale Angabe eines generischen Geschwindigkeitsgesetzes möglich. Detaillierte Angaben über die Formulierung von Potenzoperatoren und generischen Geschwindigkeitsgesetzen finden sich in [23, 25]. Schließlich müssen Elektronentransfers, Adsorptionen und Oberflächenreaktionen einem Rand zugeordnet werden. Dies erfolgt mit Hilfe des Randoperators $b\langle n \rangle$, wobei n den Index eines Randes bezeichnet.

Die Formulierung einer Reaktion und aller zugehörigen Optionen schließt jeweils mit einem Semikolon ab. Mehrere Optionen werden durch Kommas getrennt.

Im Abschnitt 3.2 werden Beispiele für die Eingabesprache angegeben. Auch bei der Diskussion der Anwendungsfälle (Kapitel 5) wird jeweils der Mechanismus in Ecco's Eingabesprache formuliert.

3.2 Reaktionsterme und Randgleichungen

Im mathematischen Modell (2.113) zur Beschreibung eines Reaktionsmechanismus spielen Produkte aus Teilen der Stöchiometriematrix sowie einem Vektor von Reaktionsraten eine zentrale Rolle. In Lit. [23] werden für diese Produkte die Begriffe Reaktions- und Randterme eingeführt. Diese Terme werden vom Ecco-Compiler aus dem Reaktionsmechanismus automatisch generiert. Die Reaktionsterme f_k haben die allgemeine Form

$$f_k = \sum_i \nu_{ik} \cdot r_i \quad (3.1)$$

Der Reaktionsterm für eine Spezies mit Index k ist die Summe aller Reaktionsraten r_i der Reaktionen, an denen die Spezies beteiligt ist, multipliziert mit dem zugehörigen Stöchiometrie-Koeffizienten ν_{ik} . Im Falle gelöster Spezies enthält r_i die Reaktionsraten der homogenen Reaktionen. Bei adsorbierten Formen wird der Reaktionsterm aus den Reaktionsraten für Adsorptionen, OETs und Oberflächenreaktionen gebildet. Fasst man die Ausdrücke f_k als rechte Seite eines ODE-Systems

$$\partial_t v_k = f_k \quad (3.2)$$

auf, so beschreibt dessen Lösung den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen. Werden die f_k -Terme der gelösten Spezies an geeignete Transportterme addiert, erhält man PDEs, deren Lösung den orts- und zeitabhängigen Verlauf der Volumenkonzentrationen beschreibt.

Im einfachsten Fall, wenn alle Reaktionen eines Randes mit Kinetiken beschrieben werden, setzen sich die Randterme g_k für die gelösten Spezies gemäß

$$g_k = \sum_i \nu_{ik} \cdot r_i \quad (3.3)$$

zusammen[23]. Formal ist die rechte Seite der Randterme g_k (3.3) identisch mit der rechten Seite der Reaktionsterme f_k (3.1). Eine Unterscheidung findet durch den Vektor r_i statt, der für Reaktions- und Randterme unterschiedlich befüllt ist. Für Reaktionsterme enthält der Vektor r_i die Reaktionsraten für VETs, die mit einer Butler-Volmer-Kinetik beschrieben werden, sowie die Reaktionsraten von Adsorptionen und heterogenen Oberflächenreaktionen. Mit Hilfe der Randterme erhält man die Robin-Randbedingungen

$$-\beta_k \partial_x u_k = g_k \quad (3.4)$$

An elektroaktiven Flächen wird zusätzlich ein Strom-Potential-Residuum

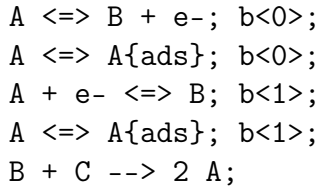
$$h_e = \chi - \sum_{j=0}^{N_{\text{ET}}-1} \nu_{j,e} \cdot r_{\text{ET},j} \quad (3.5)$$

definiert. Damit kann man eine weitere Randbedingung

$$0 = h_e \quad (3.6)$$

beschreiben.

Die bisher vorgestellten Konzepte sollen zur Veranschaulichung auf den Beispielmechanismus aus Abbildung 2.4 angewendet werden. In der Eingabesprache von Ecco formuliert lautet der Mechanismus



Als Reaktionsterme generiert Ecco das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} f_0 &= 1 \cdot r_1 \\ f_1 &= 1 \cdot r_3 \\ f_2 &= 2 \cdot r_4 \\ f_3 &= -1 \cdot r_4 \\ f_4 &= -1 \cdot r_4 \end{aligned} \quad (3.7)$$

Die Randterme werden für die zwei elektroaktiven Flächen Γ_0 und Γ_1 separat erzeugt.

$$\begin{aligned} g_2^0 &= -1 \cdot r_0 + (-1) \cdot r_1 & g_2^1 &= -1 \cdot r_2 + (-1) \cdot r_3 \\ g_3^0 &= 1 \cdot r_1 & g_3^1 &= 1 \cdot r_2 \\ g_4^0 &= 0 & g_4^1 &= 0 \\ h_0 &= 1 \cdot r_0 & h_1 &= -1 \cdot r_2 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Die Reaktionsraten $r_0 - r_4$ werden durch die Grundbausteine

$$\begin{aligned}
 r_0 &= \psi_{h,0} \left[e^{\alpha_0(p-p_0^0)} \cdot u_2 - e^{-(1-\alpha_0)(p-p_0^0)} \cdot u_3 \right] \\
 r_1 &= \kappa_{\text{ads},1} [\varphi_{\Gamma_0} - u_0] \cdot u_2 - \kappa_{\text{des},1} \cdot u_0 \\
 r_2 &= \psi_{h,2} \left[e^{\alpha_2(p-p_2^0)} \cdot u_2 - e^{-(1-\alpha_2)(p-p_2^0)} \cdot u_3 \right] \\
 r_3 &= \kappa_{\text{ads},3} [\varphi_{\Gamma_1} - u_1] \cdot u_2 - \kappa_{\text{des},3} \cdot u_1 \\
 r_4 &= \kappa_{f,4} \cdot u_3 \cdot u_4 - \kappa_{b,4} \cdot u_2^2
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

beschrieben, wobei φ_{Γ_0} und φ_{Γ_1} die normierte Sättigungskonzentration am Rand Γ_0 bzw. Γ_1 bezeichnen.

Im Folgenden wollen wir das Konzept der Randterme erweitern, um auch Gleichgewichtselektronentransfers darstellen zu können. In diesem Fall wird die Bestimmung der Randbedingungen komplexer, da die Nernst-Gleichung (2.111) für die Beschreibung des Gleichgewichtselektronentransfers nicht auf die Form (3.3) zu bringen ist. Somit ist auch eine einfache Beschreibung der Randbedingungen durch Randterme wie im Fall der Robin-Randbedingungen (3.4) nicht möglich. Sind Gleichgewichtselektronentransfers im Mechanismus vorhanden, treten neben den Robin-Randbedingungen auch implizite Dirichlet-Randbedingungen auf. Die oxidierte Spezies eines Gleichgewichtselektronentransfers wird mit der impliziten Dirichlet-Randbedingung (2.44) beschrieben. Für die reduzierte Form wird, sofern sie nicht oxidierte Spezies eines weiten Gleichgewichtselektronentransfers (z.B. (2.45) oder (2.53)) aufgestellt. Diese entspricht mathematisch einer Robin-Randbedingung.

Eine Vorschrift zur Bestimmung der Massenflussbilanz-Gleichung für einen Mechanismus aus einer beliebigen Kombination von Elektronentransfers wurde anhand von Beispielen hergeleitet (Abschnitt 2.5.3) und ist auf Seite 23 angegeben. Ergänzt man diese Vorschrift, so dass sie auch die in Abschnitt 2.6 beschriebenen Adsorptionsprozesse beachtet, so werden die Massenflussbilanz-Gleichungen für einen beliebigen Mechanismus wie folgt ermittelt

- Wähle für jeden Elektronentransfer die geeignete Reaktionsrate (r_N oder r_{BV}) und für jeden Adsorptionsprozess die Reaktionsrate r_L .
- Stelle alle Randbedingungen als Robin-Randbedingungen gemäß

$$-D \cdot \partial_x c = S_{\text{ET}}^{\text{T}} \cdot r_{\text{ET}} + \tilde{S}_{\text{ads}}^{\text{T}} \cdot \tilde{r}_{\text{ads}} \tag{3.10}$$

dar (vgl. Gleichung (2.74) und zugehörigen Text für eine Erläuterung der Symbole).

- Löse die Gleichungen für die oxidierte Spezies eines VET im Gleichgewicht nach der entsprechenden Reaktionsrate r_N auf und setze diese in die Gleichung für die zugehörige reduzierte Spezies ein.

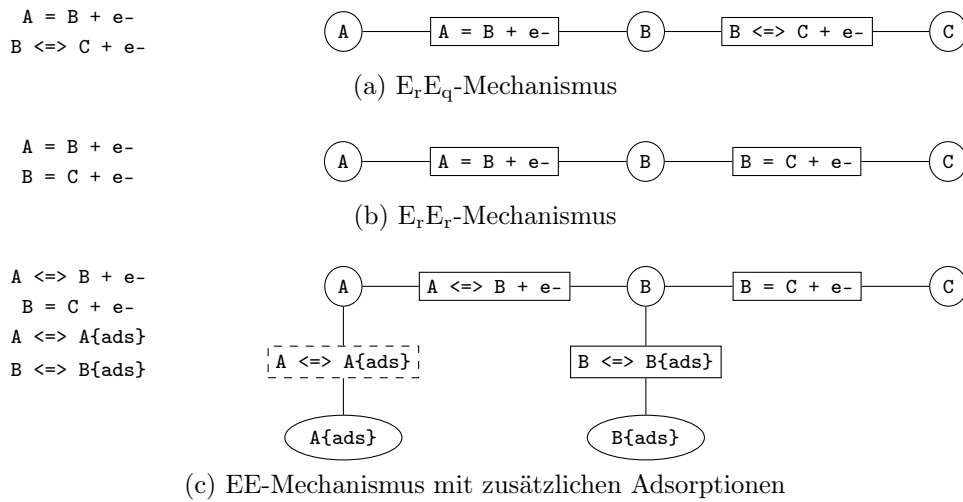


Abbildung 3.1: Spezies-Reaktions-Graphen für einige Beispielmechanismen. Die Spezies werden durch Knoten mit runden Rahmen dargestellt, Reaktionen durch Knoten mit eckigen Rahmen. Der gestrichelte Rahmen deutet an, dass die entsprechende Reaktionsrate nicht zu der gesuchten Massenflussbilanz-Gleichung des Mechanismus beiträgt.

Dann bestehen die Randbedingungen aus den Nernst-Gleichungen, den Massenflussbilanz-Gleichungen sowie den Robin-Randbedingungen für Substanzen, die nur in kinetischen VETs und Adsorptionsprozessen auftreten.

Eine Schwierigkeit für die automatische Bestimmung der Massenflussbilanz-Gleichung mit Hilfe von Ecco stellt dabei der dritte Punkt dar. Hier müssen zum einen äquivalente Termumformungen[119] durchgeführt werden, wobei jeweils die richtige Gleichung und in dieser der richtige Term, nach dem aufgelöst wird, ausgewählt werden muss. Zum anderen kann das Auflösen und Einsetzen der Gleichungen mehrfach notwendig sein, wie wir im Beispiel der Reaktionen mit zwei Elektronentransfers im Gleichgewicht gesehen haben (siehe Herleitung von (2.54)), so dass eine geeignete Abbruchbedingung formuliert werden muss, wann die Massenflussbilanz-Gleichung ermittelt wurde.

Um ein leicht zu implementierendes Verfahren zu finden, mit dem die benötigten Massenflussbilanz-Gleichungen für Mechanismen mit VETs im Gleichgewicht bestimmt werden können, beschäftigen wir uns zunächst mit der Frage, welche Reaktionsraten zu diesen Gleichungen beitragen. Dafür betrachten wir die Reaktionsmechanismen in Form von Spezies-Reaktions-Graphen[120, 121].

Ein Spezies-Reaktions-Graph ist ein bipartiter Graph[121, 122], das heißt die Knoten des Graphen sind in zwei disjunkte Teilmengen aufgeteilt, so dass zwischen Knoten einer Teilmenge keine Kanten verlaufen[123]. Die Knoten des Graphen repräsentieren entweder einzelne Spezies oder Reaktionen, wodurch die zwei Teilmengen der Knoten eindeu-

tig bestimmt sind. Kanten verbinden Spezies-Knoten und Reaktions-Knoten, wenn die Spezies an der Reaktion beteiligt ist. Abbildung 3.1 zeigt Beispielmechanismen und die zugehörigen Spezies-Reaktions-Graphen. Die disjunkten Teilmengen sind durch Ellipsen/Kreise (Spezies) und Rechtecke (Reaktionen) symbolisiert.

Zwei Knoten heißen adjazent (oder benachbart), wenn sie eine gemeinsame Kante haben[123]. Weiterhin wird mit der Nachbarschaft $\mathcal{N}(v)$ eines Knotens v die Menge aller zu v adjazenten Knoten bezeichnet. Im Spezies-Reaktions-Graph beschreibt die Nachbarschaft eines Reaktions-Knoten alle Spezies, die an der Reaktion beteiligt sind. So ist zum Beispiel in Abbildung 3.1a die Nachbarschaft der Reaktion $A = B + e^-$ die Menge $\{A; B\}$. Die Nachbarschaft $\mathcal{N}(v)$ einer Spezies enthält dagegen alle die Reaktionen, an denen die Spezies beteiligt ist. In 3.1c ist die Nachbarschaft der Substanz B die Menge der Reaktionen $\{A = B + e^-; B \rightleftharpoons C + e^-; B \rightleftharpoons B\{ads\}\}$. Die Nachbarschaft $\mathcal{N}(X)$ einer Menge von Knoten X ist schließlich die Menge aller Knoten, die zu mindestens einem Knoten aus X adjazent sind[124]

$$\mathcal{N}(X) = \bigcup_{v \in X} \mathcal{N}(v) \quad (3.11)$$

Die Massenflussbilanz-Gleichungen setzen sich aus den Reaktionsraten der Elektronentransfers und Adsorptionsprozesse an einem Rand zusammen. Um Aussagen über ihren Aufbau anhand der Nachbarschaftsbeziehungen in einem Spezies-Reaktions-Graphen treffen zu können, betrachten wir den Teilgraphen der Reaktionen eines Randes. Dieser Teilgraph wird von der Knotenmenge aus VETs und Adsorptionen sowie den beteiligten Spezies induziert, das heißt, dass im Teilgraphen alle Kanten zwischen Knoten der induzierenden Knotenmenge enthalten sind, die auch im gesamten Spezies-Reaktions-Graph enthalten sind[123]. Bei den Mechanismen aus Abbildung 3.1 ist der induzierte Teilgraph an der Elektrode gleich dem gesamten Spezies-Reaktions-Graph, da die Mechanismen jeweils nur Elektronentransfers und Adsorptionsprozesse an einem Rand enthalten.

Betrachten wir nun die Frage, welche Reaktionen zur Massenflussbilanz-Gleichung, die für die reduzierte Spezies eines VET i im Gleichgewicht als Randbedingung verwendet wird, beitragen. Zunächst einmal enthält die Massenflussbilanz-Gleichung Ausdrücke, die zum VET im Gleichgewicht gehören. Weiterhin sind für alle Reaktionen, die an den VET im Gleichgewicht gekoppelt sind, d.h. alle Reaktionen aus $\mathcal{N}(\mathcal{N}(i))$, Terme in der Massenflussbilanz-Gleichung vorhanden. Enthält $\mathcal{N}(\mathcal{N}(i))$ weitere VET im Gleichgewicht, wird die Untersuchung der Nachbarschaftsbeziehung rekursiv fortgeführt. Dieses Verfahren entspricht einer Breitensuche[124] nach den Reaktionen, die direkt oder indirekt über andere VET im Gleichgewicht an die Reaktion i gekoppelt sind. Insgesamt enthält die Massenflussbilanz-Gleichung Ausdrücke für Reaktionen der Menge

$$i \cup \mathcal{N}(\mathcal{N}(i)) \cup \bigcup_{\substack{j \in \mathcal{N}(\mathcal{N}(i)) \\ j \text{ ist VET im GGW}}} \mathcal{N}(\mathcal{N}(j)) \cup \dots \quad (3.12)$$

Mit i wird dabei der betrachtete VET im Gleichgewicht beschrieben. Der zweite Term $\mathcal{N}(\mathcal{N}(i))$ in (3.12) enthält alle Reaktionen, bei denen Edukte oder Produkte der Reaktion i vorkommen. Im dritten Term in (3.12) werden alle die Reaktionen zusammengefasst, an denen Edukte oder Produkte der Gleichgewichts-VETs in $\mathcal{N}(\mathcal{N}(i))$ beteiligt sind. Die folgenden Terme ergeben sich entsprechend, indem alle die Reaktionen erfasst werden, in denen Edukte oder Produkte der Gleichgewichts-VETs in der Menge der Reaktionen des vorherigen Terms vorkommen. Die Suche nach weiteren Reaktionen ist dann beendet, wenn in $\mathcal{N}(\mathcal{N}(j))$ keine VETs im Gleichgewicht enthalten sind, die nicht schon vorher betrachtet wurden.

Um die Massenflussbilanz-Gleichung aufzustellen, wird neben den Reaktionen, die zu ihr beitragen, auch der funktionale Zusammenhang der zugehörigen Terme gesucht. Anstatt die Massenflussbilanz-Gleichung wie bisher explizit auszurechnen, was dem Auflösen und Einsetzen geeigneter Gleichungen der Form 3.10 nach der hypothetischen Reaktionsrate r_N eines VET im Gleichgewicht entspricht, werden wir die rekursive Struktur der r_N beibehalten. Die allgemeine Form der Reaktionsrate r_N lautet

$$r_N = -\beta_O \partial_x u_O - \sum_{i \in \mathcal{N}(O)} \nu_{iO} r_i \quad (3.13)$$

Die Reaktionsrate r_N enthält neben dem Konzentrationsgradienten der oxidierten Spezies auch die Reaktionsraten aller Reaktionen, an denen die oxidierte Spezies beteiligt ist. Die Implementierung kann so leicht mit Hilfe des Kompositum-Musters erfolgen (siehe Abschnitt 3.3.3).

Die Konzepte sollen an den Beispielen aus Abbildung 3.1 veranschaulicht werden. Es sei hier noch einmal angemerkt, dass zur mathematischen Beschreibung sowohl Reaktionen als auch Spezies über Indizes beschrieben werden (Details siehe Abb. 2.4 und zugehörigen Text). Indizes von Reaktionsraten beziehen sich immer auf die Reaktion. Zur Verdeutlichung wird neben dem Reaktionsindex auch die Art der Reaktion abgekürzt angegeben (z.B. $r_{N,0}$ für die Reaktionsrate des Gleichgewichtselektronentransfers $A = B + e^-$ in Abb. 3.1a). Indizes von dimensionslosen Diffusionskoeffizienten β oder Konzentrationen u beziehen sich immer auf eine Spezies.

Im ersten Beispiel in Abbildung 3.1a sind die beiden Elektronentransfers über Spezies B miteinander gekoppelt, so dass für die Reaktionsindizes $\mathcal{N}(\mathcal{N}(0)) = \{1\}$ gilt. Da die zweite Reaktion (Reaktionsindex 1) mit der Butler-Volmer-Kinetik beschrieben wird, wird die Suche nach weiteren Reaktionen, die an das Gleichgewicht gekoppelt sind, nicht fortgesetzt. Zur Massenflussbilanz tragen also beide Elektronentransfers bei. Gemäß (3.13) erhalten wir für die Reaktionsrate des Gleichgewichtselektronentransfers $r_{N,0}$

$$r_{N,0} = -\beta_1 \partial_x u_1 - (-1) \cdot r_{BV,1} \quad (3.14)$$

An den Gleichgewichts-VET ist nur der durch die Butler-Volmer-Kinetik beschriebene VET über die oxidierte Spezies B gekoppelt, so dass die Summe in (3.13) aus nur einem

Summanden besteht. Aus der allgemeinen Formulierung für Robin-Randbedingungen (3.10) und (3.14) ergibt sich somit für die Massenflussbilanz (vergleiche die erste Gleichung in (2.57))

$$\begin{aligned} -\beta_0 \partial_x u_0 &= -r_{N,0} \\ &= \beta_1 \partial_x u_1 - r_{BV,1} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Im Beispiel in Abbildung 3.1b ist an den Gleichgewichts-VET $A = B + e^-$ ein zweiter Gleichgewichts-VET über die Spezies B gekoppelt (es gilt wieder $\mathcal{N}(\mathcal{N}(0)) = \{1\}$). Die Nachbarschaft des zweiten VET enthält keine neuen Reaktionen, da $\mathcal{N}(\mathcal{N}(1)) = \{0\}$. Für die Implementierung rechnen wir die Massenflussbilanz-Gleichung nicht explizit aus, sondern nutzen die Reaktionsraten der Elektronentransfers im Gleichgewicht (3.13). Es ergeben sich somit als Reaktionsraten für die beiden Gleichgewichts-VETs

$$\begin{aligned} r_{N,0} &= -\beta_1 \partial_x u_1 - (-1) \cdot r_{N,1} \\ r_{N,1} &= -\beta_2 \partial_x u_2 \end{aligned} \quad (3.16)$$

Da an den ersten Gleichgewichtselektronentransfer (Reaktionsindex 0) nur der zweite über die oxidierte Spezies B gekoppelt ist, besteht die Summe in (3.13) erneut nur aus einem Summanden. An den VET mit Reaktionsindex 1 ist über die oxidierte Spezies C keine weitere Reaktion gekoppelt, so dass die Summe hier leer ist. Aus der allgemeinen Gleichung für Robin-Randbedingungen (3.10) folgt

$$-\beta_0 \partial_x u_0 = -r_{N,0} \quad (3.17)$$

Setzt man die Reaktionsraten (3.16) ein, so erhält man die Massenflussbilanz-Gleichung (vergleiche Gleichung (2.53))

$$-\beta_0 \partial_x u_0 = \beta_1 \partial_x u_1 + \beta_2 \partial_x u_2 \quad (3.18)$$

Für den dritten Beispielmechanismus (Abbildung 3.1c) sind an den Gleichgewichts-VET $B = C + e^-$ (Reaktionsindex 1) über die Spezies B die zwei Reaktionen $A \rightleftharpoons B + e^-$ (Reaktionsindex 0) und $B \rightleftharpoons B\{ads\}$ (Reaktionsindex 3) gekoppelt. Es gilt also für die Reaktionsindizes $\mathcal{N}(\mathcal{N}(1)) = \{0, 3\}$. Da beide Reaktionen keine Elektronentransfers im Gleichgewicht sind, ist die Suche nach an der Massenflussbilanz-Gleichung beteiligten Reaktionen beendet. Somit ergibt sich für die Massenflussbilanz-Gleichung

$$-\beta_3 \partial_x u_3 = \beta_4 \partial_x u_4 + r_{BV,0} - r_{L,3} \quad (3.19)$$

wobei die Reaktionsrate r_N des VET im Gleichgewicht durch

$$r_{N,1} = -\beta_4 \partial_x u_4 \quad (3.20)$$

beschrieben wird, da über die oxidierte Spezies C (Index 4) keine Reaktionen an den VET gekoppelt sind ($\mathcal{N}(4) = \emptyset$). Die Reaktionsraten $r_{\text{BV},0}$ und $r_{\text{L},3}$ wurden über die allgemeine Gleichung für Robin-Randbedingungen (3.10) in die Massenflussbilanz-Gleichung eingebracht.

Es sei angemerkt, dass sich die differentiellen Ausdrücke auf den rechten Seiten der Massenflussbilanz-Gleichungen ausschließlich auf die oxidierten Spezies eines Elektronentransfers im Gleichgewicht beziehen. Für diese werden die Randbedingungen aber durch die Nernst-Gleichung vorgegeben, so dass im Simulationsalgorithmus ein fester Wert für die Ableitung ermittelt werden kann.

Insgesamt erhält man so für die oxidierte Spezies eines Gleichgewichtselektronentransfers die Randgleichung

$$\tilde{g}_k = \exp(p - p^0) \cdot u_{\text{R}} \quad (3.21)$$

und für die reduzierte Spezies, sowie alle weiteren Spezies Randgleichungen der Form (3.3). Für die Randbedingungen folgt damit für jede Spezies eine der beiden Gleichungen

$$\begin{aligned} u_k &= \tilde{g}_k \\ -\beta_k \partial_x u_k &= g_k \end{aligned} \quad (3.22)$$

Für das Beispiel aus Abbildung 3.1b erhält man an der Elektrode somit insgesamt die Randgleichungen

$$\begin{aligned} g_0 &= -r_0 \\ \tilde{g}_1 &= \exp(p - p_0^0) \cdot u_0 \\ \tilde{g}_2 &= \exp(p - p_1^0) \cdot u_1 \end{aligned} \quad (3.23)$$

mit (vgl. Gleichung (3.16))

$$\begin{aligned} r_0 &= -\beta_1 \partial_x u_1 + r_1 \\ r_1 &= -\beta_2 \partial_x u_2 \end{aligned} \quad (3.24)$$

Für das Strom-Potential-Residuum ergibt sich

$$h_0 = 1 \cdot r_0 + 1 \cdot r_1 \quad (3.25)$$

Für das Beispiel aus Abbildung 3.1c erhält man an der Elektrode für die gelösten Spezies die Randgleichungen

$$\begin{aligned} g_2 &= -1 \cdot r_0 && + (-1) \cdot r_2 \\ g_3 &= r_0 + (-1) \cdot r_1 && + (-1) \cdot r_3 \\ \tilde{g}_4 &= \exp(p - p_2^0) \cdot u_3 \end{aligned} \quad (3.26)$$

Für Spezies A (Index 2) und B (Index 3) ergeben sich die Randgleichungen gemäß (3.3). Spezies C (Index 4) ist die oxidierte Spezies eines Gleichgewichtselektronentransfer, so dass die Randgleichung aus (3.21) folgt.

Die dimensionslosen Reaktionsraten in (3.26) sind wie folgt definiert

$$\begin{aligned} r_0 &= \psi_{h,0} \cdot \left(e^{\alpha_0 \cdot (p-p_0^0)} \cdot u_2 - e^{-(1-\alpha_0) \cdot (p-p_0^0)} \cdot u_3 \right) \\ r_1 &= -\beta_4 \partial_x u_4 \\ r_2 &= \kappa_{\text{ads},2} \cdot (\varphi - v_0) \cdot v_2 - \kappa_{\text{des},2} \cdot v_0 \\ r_3 &= \kappa_{\text{ads},3} \cdot (\varphi - v_1) \cdot v_3 - \kappa_{\text{des},3} \cdot v_1 \end{aligned} \quad (3.27)$$

Das Strom-Potential-Residuum setzt sich wie im Beispiel in Abbildung 3.1b aus den Reaktionsraten für die zwei Elektronentransfers zusammen, so dass auch hier Gleichung (3.25) gilt, wobei r_0 und r_1 wie in (3.27) definiert sind.

3.3 Objektorientiertes Design und Algorithmus

Eccos Eingabesprache erlaubt es, Reaktionsmechanismen in einer Formulierung anzugeben, die der chemischen Notation ähnelt. Diese Eingabe muss in eine objektorientierte Darstellung des Reaktions-Diffusions-Systems sowie der Randbedingungen transformiert werden, um ein Modell für die Simulation zu erzeugen. In Analogie zu (höheren) Programmiersprachen, bei denen für Menschen lesbarer Programmcode in Maschinencode übersetzt wird, ist Eccos Eingabesprache durch eine Grammatik definiert und wird mit Hilfe des Compilers verarbeitet. Die Arbeitsweise eines Compilers lässt sich allgemein durch die zwei Schritte Analyse und Synthese beschreiben.

Im Analyseteil wird aus der Eingabesprache mit Hilfe der Grammatik ein Syntaxbaum[125] erzeugt. Dafür wird zunächst die Zeichenkette des Eingabetextes in Symbole (Token) der Sprache zerlegt. Aus diesem Tokenstream erfolgt dann durch die Syntaxanalyse der Aufbau des Syntaxbaums, einer hierarchischen Struktur zur Beschreibung einer Repräsentation der Grammatik¹. In dieser Phase werden syntaktische Fehler erkannt und gemeldet.

Die Realisierung der lexikalischen Analyse und Syntaxanalyse erfolgte durch die Spirit-Bibliothek[126]. Spirit kann vollständig in fremden C++-Quellcode eingebunden werden und bietet somit den Vorteil, dass keine externen Übersetzungsschritte benötigt werden. Im zweiten Schritt, dem Syntheseteil, wird aus dem Syntaxbaum Zwischencode und Code erzeugt. Als Ergebnis erhält man das ReactionNetwork-Objekt, das einen chemischen Reaktionsmechanismus abbildet.

¹Die Grammatik der Eingabesprache von Ecco wird in Anhang A.3[23] angegeben. Ein Syntaxbaum für einen Mechanismus, der ausschließlich aus einem Gleichgewichts-VET besteht, ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

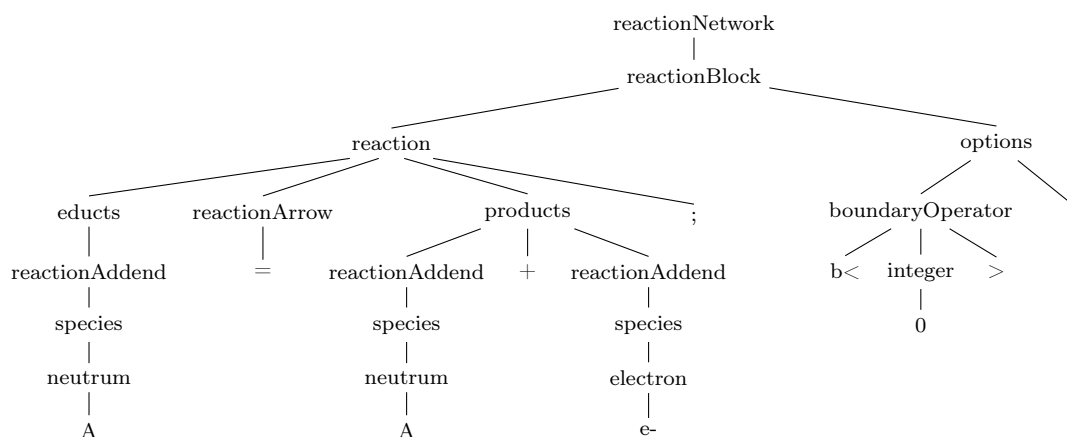


Abbildung 3.2: Syntaxbaum, der von Ecco für den Mechanismus $A = B + e^-; b < 0;$ erzeugt wird. Dieser Mechanismus beschreibt einen Volumenelektronentransfer im Gleichgewicht, der an der Elektrode mit Index 0 stattfindet.

Im Folgenden wird zunächst der Compiler kurz vorgestellt, wie er in Lit.[23,25] beschrieben wurde. Dabei wird insbesondere auf die Komponenten eingegangen, bei denen sich Änderungen aufgrund der Erzeugung der Randbedingungen ergaben. Anschließend werden die Anpassungen beschrieben, die eine Verarbeitung von Reaktionsmechanismen ermöglicht, die VETs im Gleichgewicht enthalten. Zusätzlich wurde die Möglichkeit geschaffen, im ReactionNetwork-Objekt die Randbedingungen, die nicht durch den Mechanismus vorgegeben wurden, frei zu wählen.

3.3.1 Der Kinetik-Compiler

Der Kinetik-Compiler realisiert die Übersetzung der Eingabe in eine objektorientierte Darstellung des elektrochemischen Modells. Für die Realisierung wurden die Entwurfsmuster Fassade, Befehl, Proxy, Kompositum, Vermittler und Beobachter[127] angewandt. Das Beobachter-Muster ist um das, ebenfalls im GoF-Buch[127] diskutierte, Aspekt-Konzept erweitert worden, so dass sich Beobachter nur für bestimmte Ereignisse anmelden und nur aktualisiert werden, wenn diese Ereignisse eintreten².

Der Kinetik-Compiler beinhaltet eine Vielzahl von Klassen, die den Übersetzungsprozess leisten. Mit Hilfe des Fassade-Musters kann dieses Subsystem hinter der KineticCompiler-Klasse als Fassade verborgen werden (siehe Abbildung 3.3). Der Anwender (Client) benutzt nur die compile()-Methode des KineticCompilers als Schnittstelle. Zur Laufzeit

²Mit GoF (Gang of Four) werden in der Literatur oft die vier Autoren des zitierten Standardwerkes für Entwurfsmuster bezeichnet.

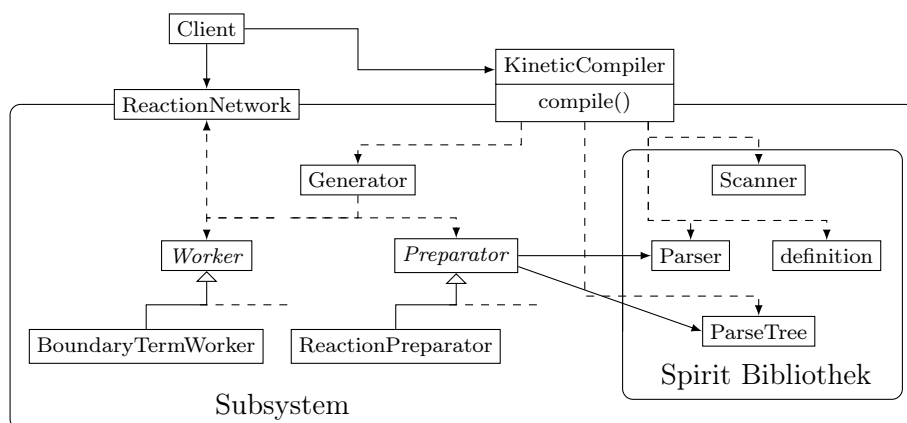


Abbildung 3.3: Grundaufbau des Kinetik-Compilers. Im Subsystem des Fassade-Musters werden alle Klassen, die für die Übersetzung eines Mechanismus benötigt werden zusammengefasst (äußerer Rahmen). Die Klassen der Spirit-Bibliothek befinden sich im inneren Rahmen (in Anlehnung an Abbildung 4.6 in Lit.[23]).

delegiert die Methode `compile()` die Übersetzungsarbeit an die zuständigen Subsystemobjekte. Als Ergebnis erhält der Client ein `ReactionNetwork`-Objekt.

Die Signatur der `compile`-Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit um den Parameter `activeBoundaries` erweitert. Sie ist nun gemäß

```

ReactionNetwork* compile( const std::string& filename,
                        const std::set<int>& boundaries,
                        const std::set<int>& activeBoundaries );
  
```

deklariert. Der Parameter `filename` bezeichnet den Namen einer ASCII-Datei, in der der Reaktionsmechanismus entsprechend Eccos Eingabesprache beschrieben ist. Die Menge `boundaries` enthält alle Randindizes der Modellgeometrie. Ein eindimensionaler Diffusionsraum wird durch zwei Ränder begrenzt (vgl. Abb. 2.3). In `activeBoundaries` sind die Randindizes elektroaktiver Ränder, das heißt die der Elektroden, angegeben. Die Menge der Elektroden ist eine Teilmenge der Ränder der Modellgeometrie, da jede Elektrode einem Rand entspricht. Das Ende der Diffusionsschicht oder inerte Wände sind dagegen nicht elektroaktiv. Für einen eindimensionalen semi-infiniten Diffusionsraum mit Randindizes 0 für die Elektrode und 1 für das Ende der Diffusionsschicht gilt `boundaries = {0, 1}` und `activeBoundaries = {0}`.

Im Analyseteil der Übersetzung erfolgt die lexikalische und Syntaxanalyse der Eingabe mit Hilfe der Spirit-Bibliothek (innerer Rahmen in Abbildung 3.3). Dafür werden eine Scanner- und eine Parserklasse sowie eine in Parser geschachtelte `definition`-Klasse verwendet. In der `definition`-Klasse ist die Grammatik definiert. Der Syntaxbaum wird als `ParseTree`-Objekt erzeugt und an den Syntheseteil übergeben.

Der komplexe Prozess der Übersetzung des Syntaxbaums in C++-Objekte kann in einfachere Teilschritte zerlegt werden. Diese werden mit dem Befehlsmuster realisiert. Eine Generator-Klasse steuert als Aufrufer und Klient den Übersetzungsprozess. Dies stellt eine Abwandlung zum klassischen Befehlsmuster dar, bei dem der Erzeuger der Befehlsklassen (Klient) und der Aufrufer unterschiedliche Objekte sind.

Die Präparator- (Preparator) und Arbeiterklassen (Worker) stellen die konkreten Befehle dar. Präparatoren besitzen als gemeinsame Schnittstelle die Methode `traverse()`. In dieser Funktion wird der Syntaxbaum auf der Suche nach nichtterminalen Symbolen der Grammatik durchlaufen. Als Zwischencode werden grundlegende Informationen über den Mechanismus im `TransientData`-Objekt gespeichert. So enthält `TransientData` zum Beispiel Flags, ob bestimmte Komponenten der Grammatik (Elektronen, Randoperatoren, ...) im Mechanismus vorkommen. Ein weiterer Empfänger des Befehls-musters ist das `NetworkData`-Objekt. In ihm werden die Daten gespeichert, die für den weiteren Umgang mit dem Reaktionsmechanismus notwendig sind. Der eigentliche Aufbau der OO-Repräsentation des Reaktionsmechanismus erfolgt durch die Arbeiterklassen. Diese sind nicht mehr vom Syntaxbaum abhängig, sondern verarbeiten die von den Präparatoren erzeugten Daten.

Im Folgenden werden die Präparator- und Arbeiterklassen vorgestellt, die für die Verarbeitung von VETs im Gleichgewicht benötigt werden. Die Identifikation eines Elektronentransfers im Gleichgewicht erfolgt durch den `ReactionPreparator` und den `ElectrodeLawPreparator`. Der `ReactionPreparator` erkennt beim Durchlaufen des Syntaxbaumes in Abbildung 3.2 am Gleichheitszeichen, dass eine Reaktion im Gleichgewicht stattfindet. Der `ElectrodeLawPreparator` identifiziert die Reaktion als heterogenen Elektronentransfer. Als Konsequenz wird diese Reaktion mit Hilfe des Nernst-Gleichgewichts modelliert. Das Nernst-Gleichgewicht beeinflusst die Art der Randbedingungen, aber auch den Aufbau des CPR für die Stromberechnung. Daher wurden die Arbeiter-Klassen `EtReactionWorker`, `BoundaryTermWorker` und `ResponseWorker` im Rahmen dieser Arbeit angepasst. Im Falle eines VETs im Gleichgewicht erzeugt der `EtReactionWorker` ein Reaktionsobjekt und versieht es mit der Nernst-Gleichung für die thermodynamische Beschreibung. Um auch kompliziertere Mechanismen handhaben zu können (vergleiche Abschnitt 2.5.3), erhält das Reaktionsobjekt zusätzlich eine Reaktionsrate zur kinetischen Beschreibung. Diese entspricht den r_N in Abschnitt 2.5.3. Die Nernst-Gleichung und die Reaktionsrate r_N werden durch `Law`-Objekte dargestellt (siehe Abschnitte 3.3.3). Der Zusammenbau der Randbedingungen aus den Grundbausteinen für Elektronentransfers, Adsorptionen und heterogenen Oberflächenreaktionen erfolgt durch den `BoundaryTermWorker`. Dieser muss zusätzlich sicherstellen, dass für jeden Rand und jede Spezies genau eine Randbedingung vorhanden ist. Dafür untersucht der `BoundaryTermWorker` für jeden Rand und jede Spezies, an welchen Reaktionen die Spezies an diesem Rand beteiligt ist.

Für den Aufbau der Randbedingungen ist die Frage, ob eine Spezies als oxidierte Spezies

Tabelle 3.1: Die Befehlsklassen der Ecco-Bibliothek, angeordnet nach ihrem Aufruf bei der Übersetzung des Mechanismus. Die für die Integration von Gleichgewichtselektro-
nentransfers angepassten Klassen sind kursiv dargestellt (In Anlehnung an Tabelle 4.4
in Lit.[23]).

FirstPreparator, BoundaryPreparator, <i>ReactionPreparator</i> , SpeciesPreparator, MatricesPreparator, LawPreparator, PowerLawPreparator, AdsorptionLawPreparator, <i>ElectrodeLawPreparator</i> , GenericRatePreparator
BalanceWorker, <i>EtReactionWorker</i> , AdsorptionWorker, SurfaceWorker, BulkWorker, BoundaryWorker, KineticTermWorker, <i>BoundaryTermWorker</i> , <i>ResponseWorker</i> , <i>DirectorsWorker</i> , LastWorker

an einem Gleichgewichts-VET beteiligt ist, wichtig. Für diese Spezies wird am jewei-
ligen Rand das NernstLaw als Randbedingung angenommen. Die weiteren Reaktionen am
Rand, an denen die Spezies beteiligt ist, werden im NernstKineticsLaw gespeichert (ver-
gleiche Abschnitt 3.2). Für alle anderen Spezies, die an Reaktionen am gewählten Rand
beteiligt sind, wird ein CompositeLaw erzeugt, in dem die jeweiligen Reaktionsraten
zusammengefügt werden. Substanzen, die an einem Rand an keiner Reaktion beteiligt
sind, bekommen das ZeroLaw als Randbedingung zugewiesen. Dieses entspricht einer
homogenen Neumann-Randbedingung.

Für die Stromberechnung wird schließlich noch das CPR und das CurrentResponse-
Objekt durch ein ResponseWorker-Objekt erzeugt. Neben den hier vorgestellten Präpa-
rator- und Workerklassen sind weitere am Aufbau des Reaktionsmechanismus beteiligt
(siehe Tabelle 3.1). Sie bauen die Stöchiometriematrix S auf, erkennen und erzeugen die
in den Abschnitten 2.4 - 2.7 beschriebenen Reaktionen, versehen diese mit den entspre-
chenden Reaktionsraten und Gleichgewichtsformulierungen und setzen schließlich neben
den Randtermen auch die Reaktionsterme $R(c)$ zusammen. Diese Klassen wurden im
Rahmen dieser Arbeit nicht angepasst.

3.3.2 Das ReactionNetwork-Objekt

Der kinetische Compiler liefert als Ergebnis der compile()-Funktion ein ReactionNet-
work-Objekt, das Zugriff auf die Bestandteile des Reaktionsmechanismus bietet. Die
Funktionen kinetic_terms() und boundary_terms() liefern Datenstrukturen für die
Rand- und Kopplungsterme. Weiterhin können Informationen über einzelne Spezies- und
Reaktionsobjekte abgerufen werden. So liefert zum Beispiel equ_bulk_e_reactions()
alle VETs im Gleichgewicht. Schließlich können mit current_responses() und current_
potential_residuals() die Objekte zur Berechnung des Stroms erhalten werden.

ReactionNetwork wurde in Lit.[23] im Wesentlichen als Schutzproxy für die Daten des

Netzwerks (NetworkData) implementiert, so dass der Klient nur Lesezugriff auf die Daten hat. Dies stellt sicher, dass an der Objektstruktur, die sich aus dem Reaktionsmechanismus ergibt, vom Nutzer keine Änderungen gemacht werden können. Für die Randbedingungen eines Mechanismus stellt diese Implementierung aber eine Einschränkung dar. Durch den Reaktionsmechanismus werden nur für die Spezies Randbedingungen vorgegeben, die an Elektronentransfers und Adsorptionsprozessen beteiligt sind. Da diese Reaktionen immer an einen Rand gekoppelt sein müssen, gelten die Randbedingungen auch nur für diesen Rand. Für alle anderen Fälle – inerte Wände, das Ende der Diffusionsschicht, redox-inaktive Spezies an Elektroden – werden vom Kinetik-Compiler homogene Neumann-Randbedingungen vorgegeben. Es sei betont, dass diese Wahl nicht allein vom Reaktionsmechanismus abhängt, sondern auch davon, wie z.B. die nicht elektroaktiven Ränder beschrieben werden sollen. So ist eine weitere Möglichkeit, die Randbedingungen am Ende der Diffusionsschicht zu beschreiben, die Annahme expliziter Dirichlet-Randbedingungen (2.89).

In dieser Arbeit wurde es daher ermöglicht Randbedingungen in einem strengen Rahmen auszutauschen, um elektrochemische Experimente flexibler beschreiben zu können. Randbedingungen, die sich aus dem Mechanismus ergeben, das heißt die Robin-Randbedingungen für VETs und Adsorptionsprozesse, die Nernst-Gleichung und die Massenflussbilanz-Gleichungen, können nicht verändert werden und sind weiterhin durch das ReactionNetwork geschützt. Lediglich homogene Neumann-Randbedingungen können durch explizite Dirichlet-Randbedingungen ersetzt werden und ermöglichen so mehr Freiheitsgrade in der Modellierung. Diese Änderung der Schnittstelle des ReactionNetwork widerspricht damit nicht seiner Aufgabe, die durch den Reaktionsmechanismus vorgegebenen Randbedingungen zu schützen.

Die Datenstrukturen für Reaktionen erhalten ein Geschwindigkeitsgesetz (law), das eine kinetische Beschreibung ermöglicht. Für Gleichgewichtsreaktionen wird zusätzlich ein Gleichgewichtsgesetz zur Verfügung gestellt. Die Gesetze beobachten je ein ReactionParameters-Objekt, in dem die entsprechenden Reaktionsparameter wie Geschwindigkeitskonstanten und Formalpotentiale verwaltet werden. Auch hier wird wieder das Beobachter-Muster mit Aspekten eingesetzt.

Die Spezies werden mit einer analogen Struktur beschrieben. Jedes Spezies-Objekt beobachtet ein SpeziesParameters-Objekt, in dem die Anfangskonzentrationen und Diffusionskoeffizienten gespeichert sind. Für die in dieser Arbeit vorgestellte alternative Berechnung der Anfangswerte wird hierbei zwischen den Anfangskonzentrationen innerhalb der Diffusionsschicht und an den Rändern unterschieden.

3.3.3 Law-Objekte

Die durch den Mechanismus definierten Reaktions- und Randterme werden aus sogenannten Law-Objekten aufgebaut[23]. Diese Objekte beschreiben die Grundbausteine

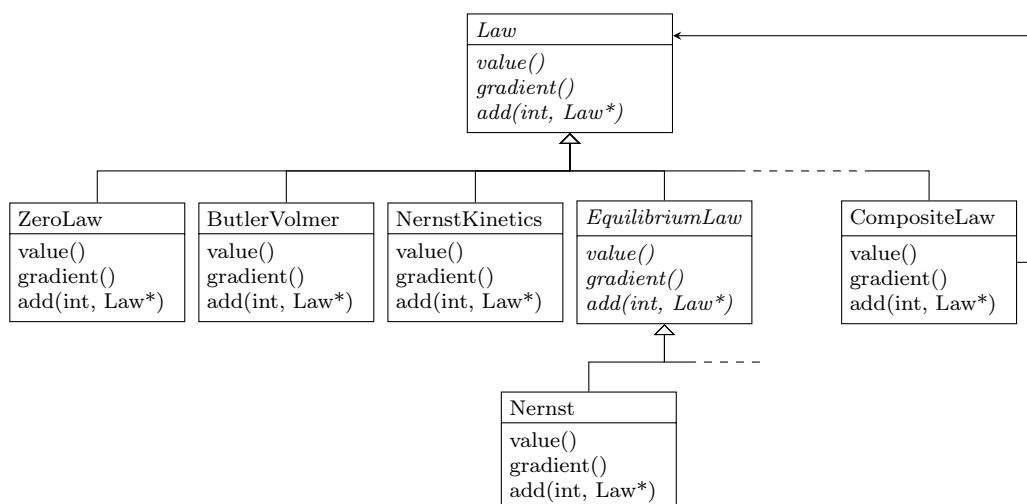


Abbildung 3.4: Auszug aus der Law-Klassenhierarchie für Geschwindigkeits- und Gleichgewichtsgesetze (Kompositum-Muster). Weitere Unterklassen von Law beschreiben Gesetze für Adsorptionen und chemische Reaktionen (siehe Abbildung 4.11 in[23]).

des dimensionslosen Modells. Für das Zusammensetzen der Grundbausteine durch die Summenbildung in (3.1) und (3.3) hat sich eine Implementierung des Kompositum-Musters[127] bewährt[23]. Abbildung 3.4 zeigt einen Teil der Klassenhierarchie. Durch die Klasse CompositeLaw wird das Kompositum repräsentiert, während alle anderen Klassen die Blatt-Klassen des Musters darstellen.

Ein CompositeLaw wird verwendet, wenn die Reaktionsterme und Randgleichungen für eine Spezies durch eine oder mehrere Reaktionen beschrieben werden. Die Reaktionsraten werden dann mit Hilfe der `add()`-Methode

```
void add( const int& scalar, Law* law );
```

zusammengefügt. Das CompositeLaw verwaltet die Stöchiometriefaktoren und Laws jeweils in einem Vektor, so dass für f_k und g_k nur ein CompositeLaw angelegt wird. Es ist auch möglich, mehrere CompositeLaws ineinander zu schachteln.

Ist die rechte Seite von (3.1) oder (3.3) gleich Null, so wird anstelle eines CompositeLaws das ZeroLaw verwendet. Dieses Law gibt für alle Zeitpunkte und Ortskoordinaten den Wert Null zurück. Eine praktische Anwendung findet es zum Beispiel bei homogenen Neumann-Randbedingungen.

Für die Darstellung von Gleichgewichtselektronentransfers haben wir die Law-Hierarchie um die Klassen Nernst und NernstKinetics ergänzt. Mit Nernst wird die Nernst-Gleichung beschrieben. Die Nernst-Klasse ist eine Unterklasse des EquilibriumLaws. Als weitere Unterklasse von EquilibriumLaw ist beispielsweise eine Klasse zur Modellierung

chemischer Gleichgewichte denkbar. `EquilibriumLaw` implementiert implizite Dirichlet-Randbedingungen der Form (2.87). Da hierbei zwischen Spezies, deren Konzentration auf der rechten und der linken Seite der Gleichung steht, unterschieden wird, werden für die Angabe ihrer Indizes Methoden, zusätzlich zu denen der allgemeinen Law-Klasse, benötigt. Außerdem gibt es eine weitere Methode zur Berechnung des Faktors $h(E)$ in (2.87).

Mit `NernstKinetics` wird die hypothetische Reaktionsrate r_N für ein Nernst-Gleichgewicht beschrieben. In r_N gehen neben der Ableitung der oxidierten Spezies auch die Reaktionsraten der Reaktionen ein, an denen die oxidierte Spezies ebenfalls beteiligt ist (siehe Gleichung 3.13). Für die Realisierung der Summenbildung wird das `CompositeLaw` verwendet. Hier zeigt sich ein Vorteil der objektorientierten Programmierung mit Entwurfsmustern. Durch die Kapselung eines Verhalten in eine Klasse kann dieses Verhalten in einem anderen Kontext wiederverwendet werden. Hier ist das gewünschte Verhalten die Summation der mit Stöchiometriekoeffizienten multiplizierten Reaktionsraten, welches in der Klasse `CompositeLaw` des Kompositum-Musters gekapselt ist. Die Schnittstelle der Law-Oberklasse enthält neben `add()` auch Methoden, die den Funktionswert, die Werte der partiellen Ableitungen sowie den Konzentrationsgradienten wiedergeben. Im Vergleich zu Lit.[23] wurde die Signatur der Funktion `value()` wie folgt angepasst

```
double value( const std::vector<double>& concs,
              const std::map<uint_t, double>& concGrad,
              const double& p );
```

um die Werte des `NernstKinetics`-Law korrekt berechnen zu können. Das neue Argument `concGrad` ordnet einem Gleichgewichts-VET den Wert des Konzentrationsgradienten $\partial_x u_O$ der oxidierten Spezies zu. Der Typ `uint_t` ist in `EChem++` eine abkürzende Schreibweise für `unsigned int`.

In die Schnittstelle der Law-Klasse wurde weiterhin eine Methode `value_dConcGrad` mit der Signatur

```
double value_dConcGrad( const uint_t& concGrad,
                       const std::map<uint_t, uint_t>& concGradIndexMap );
```

aufgenommen. Diese Methode beschreibt formal die Ableitung nach dem Konzentrationsgradienten der oxidierten Spezies eines Gleichgewichts-VET. Der Parameter `concGrad` ist der Index des Konzentrationsgradienten nach dem abgeleitet wird, `concGradIndexMap` ordnet dem Index der Gleichgewichts-VETs den Index des zugehörigen Konzentrationsgradienten zu. Für Ausdrücke, die kein `NernstKinetics`-Law enthalten, das demselben Elektronentransfer zugeordnet ist wie der durch `concGrad` beschriebene Konzentrationsgradient, ist der Wert von `value_dConcGrad()` Null.

Die Methoden zur Berechnung der partiellen Ableitungen nach den Konzentrationen und dem Potential konnten unverändert im Vergleich zu Lit.[23] übernommen werden. Für die meisten Grundbausteine sind die Ableitungen schon zur Übersetzungszeit von Ecco bekannt. Sie wurden daher in den entsprechenden Law-Klassen implementiert und ermöglichen eine effiziente Berechnung der jeweiligen Ableitungswerte[23]. Eine Ausnahme bilden hierbei lediglich die generischen Gesetze für chemische Reaktionen, deren genaue Form erst bei der Übersetzung des Mechanismus feststeht. Mit Hilfe der Gincac-Bibliothek[128, 129] erfolgt eine symbolische Differentiation während der Übersetzung. In allen Fällen ist somit die effiziente Angabe exakter Ableitungswerte während der Simulation gewährleistet.

3.3.4 CurrentPotentialResidual-Objekt und CurrentResponse-Objekt

Die Berechnung der Observable während der Simulation erfolgt mit Hilfe des CurrentPotentialResidual-Objekts. Für jede elektroaktive Fläche der Modellgeometrie wird ein eigenes Objekt erzeugt. Die Verwaltung der CurrentPotentialResidual-Objekte innerhalb des ReactionNetwork-Objekts erfolgt mit Hilfe einer STL-map[130], in der jedem Randindex, der eine Elektrode repräsentiert, das entsprechende CurrentPotentialResidual-Objekt zugeordnet ist.

Analog zu den Law-Klassen wurde die Schnittstelle des CurrentPotentialResidual-Objekts so angepasst, dass auch Elektronentransfers im Gleichgewicht verwendet werden können. Die neue Schnittstelle bietet die Methoden

```
double value( const std::vector<double>& concs,
              const double& p, const double& xi,
              const std::map<uint_t,double>& concGrad );

double value_dConcGrad( const uint_t& concGrad,
                       const std::map<uint_t,uint_t>& concGradIndexMap );
```

für die Berechnung des Wertes des CPR und der partiellen Ableitung nach dem Konzentrationsgradienten der oxidierten Spezies. Die Methoden zur Berechnung der partiellen Ableitungen bezüglich der Konzentrationen gelöster Spezies (partial), des Potentials (value_dp) und des Stroms (value_dxi) konnten unverändert im Vergleich zu[23] übernommen werden.

Eine zweite Methode zur Berechnung des Stroms nutzt das CurrentResponse-Objekt. Die Berechnung des Stroms erfolgt in diesem Fall auf Basis des Massenflusses der elektroaktiven Teilchen an der Elektrode. Der Massenfluss wird hierbei nach Abschluss der Simulation aus den berechneten Konzentrationsprofilen approximiert. Ein Einbeziehen der Reaktionsraten, wie im Fall des CPR ist nicht notwendig. Daher kann das

CurrentResponse-Objekt auch dann ohne Anpassungen (im Vergleich zu Lit.[23]) für die Stromberechnung angewandt werden, wenn der betrachtete Mechanismus Gleichgewichtselektronentransfers enthält.

3.3.5 Konsistenzprüfung

Zusätzlich zur Übersetzung des Mechanismus untersucht Ecco auch dessen Semantik[23]. Dabei wird zum einen die Reaktionsstöchiometrie auf Massenbilanz (stöchiometrische Konsistenz)[74] und optional auf Ladungsbilanz überprüft. Zum anderen werden Abhängigkeiten zwischen verschiedenen Parameterwerten aufgedeckt. Diese können bei Modellgeometrien mit mehreren Elektroden, generischen Geschwindigkeitsgesetzen sowie thermodynamisch überflüssigen Reaktionen (TSR)[118] entstehen.

Anhand der Stöchiometriematrix kann nicht unterschieden werden, ob ein Elektronentransfer im Gleichgewicht oder kinetisch abläuft. Daher kann die Untersuchung der Reaktionsstöchiometrie auf Massen- und Ladungsbilanz im Vergleich zur Diskussion in Lit.[23] unverändert erfolgen.

Dagegen muss für die Untersuchung der Abhängigkeiten zwischen physikalischen Parametern das Nernst-Law beachtet werden. Findet an mehreren Elektroden in einer Zellgeometrie ein Elektronentransfer statt, an dem dieselben Spezies beteiligt sind, so muss Ecco sicherstellen, dass die VETs dasselbe Formalpotential haben, da dieses unabhängig von der Elektrode ist. Die Geschwindigkeit, mit der ein Elektronentransfer abläuft, wird dagegen von der Elektrodenoberfläche beeinflusst[131]. Es ist prinzipiell möglich, dass ein VET an einer Elektrode im Gleichgewicht erfolgt, an einer anderen aber durch eine Kinetik beschrieben werden muss. Daher muss Ecco für jeden Elektronentransfer ein eigenes Law erzeugen.

Der DirectorsWorker analysiert alle Elektronentransfers und fasst gleiche ETs an unterschiedlichen Elektrodenoberflächen zu einer Gruppe zusammen. Innerhalb einer solchen Gruppe stellt der sogenannte TSRDirector sicher, dass alle Elektronentransfers das selbe Formalpotential haben. Um die Gruppen zu ermitteln, betrachtet der DirectorsWorker nur die Zeilen der Stöchiometriematrix, die Elektronentransfers entsprechen, aber ohne die Spalten der Elektronen. Sind nun Zeilen dieser reduzierten Stöchiometriematrix identisch, so entsprechen sie einem Elektronentransfer, der an unterschiedlichen Elektrodenoberflächen stattfindet[23]. Wir haben den DirectorsWorker so angepasst, dass er zusätzlich zu den kinetisch beschriebenen ETs auch Elektronentransfers im Gleichgewicht in die reduzierte Stöchiometriematrix aufnimmt. Dadurch wird sichergestellt, dass ein Elektronentransfer an mehreren Elektrodenoberflächen das gleiche Formalpotential zugewiesen bekommt, unabhängig davon, ob er mit einer Kinetik oder mit der Nernst-Gleichung beschrieben wird.

Eine weitere Konsistenzprüfung erfolgt durch die Bestimmung thermodynamisch überflüssiger Reaktionen. Sind TSRs in einem Mechanismus vorhanden, hängen Formalpo-

tentiale der Elektronentransfers sowie Gleichgewichtskonstanten von chemischen Reaktionen und/oder Adsorptionen voneinander ab. Mathematisch werden TSRs durch linear abhängige Zeilen einer reduzierten Stöchiometriematrix erkannt. Diese Matrix enthält nur die Zeilen, die Elektronentransfers, Adsorptionsschritten und Oberflächenreaktionen entsprechen, die Spalten, die Elektronen repräsentieren, werden entfernt. Elektronentransfers, die an mehreren Elektrodenoberflächen auftreten, werden nur einmal in die erweiterte Stöchiometriematrix aufgenommen. Aus dieser reduzierten Stöchiometriematrix bestimmt der DirectorsWorker Gruppen, die aus linear abhängigen Zeilen bestehen. Auch hier stellt dann der TSRDirector sicher, dass die Abhängigkeit zwischen den Formalpotentialen und Gleichgewichtskonstanten eingehalten werden[23].

Wie bei der Überprüfung auf Elektronentransfers an unterschiedlichen Elektrodenoberflächen, mussten wir auch bei der Bestimmung der TSRs nur sicher stellen, dass Elektronentransfers im Gleichgewicht beim Aufbau der reduzierten Stöchiometriematrix berücksichtigt werden. Die Bestimmung der TSRs selbst erfolgt dann anhand dieser Stöchiometriematrix und kann somit unverändert eingesetzt werden.

Die hier beschriebenen Fälle von Parameterabhängigkeiten können sich gegenseitig beeinflussen. Bei Änderung eines Parameterwertes müssen alle abhängigen Werte synchronisiert werden. Diese Aufgabe wird mit Hilfe der Muster Vermittler und Beobachter, ergänzt um das Aspekt-Konzept[127], durchgeführt[23].

Der Vermittler TSRDirector löst die $n : m$ -Objektabhängigkeiten zwischen Parameterobjekten von voneinander abhängigen Reaktionen auf. Gleichzeitig ist TSRDirector auch ein Beobachter und reagiert auf die Änderung von Reaktionsparametern durch andere Vermittler oder Benutzereingaben und informiert die bei ihm angemeldeten ReactionParameters-Objekte über die Änderung.

Um das komplexe Zusammenspiel aus Vermittler und Beobachter nutzen zu können, muss das NernstParameters-Objekt, welches E^0 verwaltet, zusätzlich zu den Parameterobjekten der anderen am Mechanismus beteiligten Reaktionen beim TSRDirector eingeloggt werden. Der TSRDirector ermittelt konsistente Parameterwerte für TSRs und passt gegebenenfalls das NernstParameters-Objekt an. Wird dagegen das NernstParameters-Objekt geändert, so informiert es den TSRDirector und teilt seinen neuen Zustand mit, so dass andere abhängige ReactionParameter-Objekte angepasst werden können. Der TSRDirector selbst konnte unverändert übernommen werden.

Zusammenfassend konnten Elektronentransfers im Gleichgewicht in die Konsistenzprüfung Eccos leicht integriert werden. Eine Anpassung der Algorithmen zur Bestimmung abhängiger Reaktionsparameter musste nicht durchgeführt werden, da sie auf einer reduzierten Stöchiometriematrix beruhen. Diese enthält keine Informationen darüber, ob eine Reaktion als Kinetik oder Gleichgewicht beschrieben wird. ETs im Gleichgewicht wurden in die Konsistenzprüfung eingebracht, indem der Aufbau der reduzierten Stöchiometriematrix im DirectorsWorker angepasst wurde. Durch das Einloggen der Nernst-

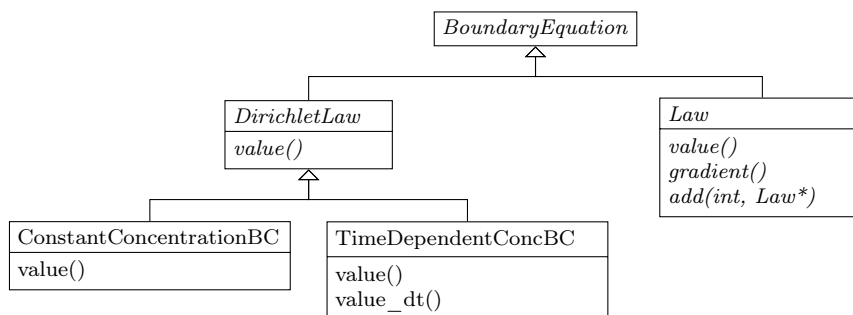


Abbildung 3.5: Klassenhierarchie zur Beschreibung von Randbedingungen. Die Unterklassen der abstrakte Law-Klasse sind in Abbildung 3.4 dargestellt.

Parameter-Objekte beim TSRDirector wird sichergestellt, dass auch das Formalpotential des ET im Gleichgewicht mit allen abhängigen Parametern synchronisiert wird.

3.4 Darstellung expliziter Dirichlet-Randbedingungen

Bei der Übersetzung eines elektrochemischen Mechanismus werden homogene Neumann-Randbedingungen erzeugt, wenn durch den Mechanismus für Spezies an einem Rand keine anderen Modellgleichungen vorgegeben werden. Diese Randbedingungen können durch explizite Dirichlet-Randbedingungen ersetzt werden.

Abbildung 3.5 zeigt die Klassenhierarchie zur allgemeinen Beschreibung von Randbedingungen. Explizite Dirichlet-Randbedingungen (DirichletLaw) und die durch den Mechanismus beschriebenen Randbedingungen in der Law-Hierarchie (siehe Abbildung 3.4) werden unter der abstrakten Oberklasse BoundaryEquation zusammengefasst. BoundaryEquation-Objekte repräsentieren somit die Randterme im ReactionNetwork-Objekt im Gegensatz zu[23], wo die Law-Objekte diese Aufgabe mit übernommen haben. Die expliziten Dirichlet-Randbedingungen unterscheiden wir weiter in konstante (ConstantConcentrationBC) und zeitabhängige (TimeDependentConcBC) Randbedingungen. Beide Arten implementieren die Methode value(), die den Wert der rechten Seite der Randbedingung wiedergibt. Die zeitabhängigen expliziten Dirichlet-Randbedingungen bieten mit value_dt() zusätzlich eine Methode, um den Wert der Zeitableitung der rechten Seite zu beschreiben.

ConstantConcentrationBC $u = u^0$ halten eine Referenz auf die Spezies, für die sie gelten. Das ermöglicht einen Zugriff auf die Speziesparameter und somit ist gewährleistet, dass der Wert immer der Anfangskonzentration der zugehörigen Randbedingung entspricht. Die rechte Seite zeitabhängiger Dirichlet-Randbedingungen $u = f(t)$ kann durch eine beliebige Funktion in der Zeit beschrieben werden. Für die Beschreibung dieser Randbedingungen verwenden wir wieder die Ginac-Bibliothek[128, 129]. Diese ermöglicht die

symbolische Differentiation einer beliebigen Funktion $f(t)$, um die Ableitung nach der Zeit `value_dt()` zu bestimmen. Die für $f(t)$ möglichen Ginac-Ausdrücke werden durch eine Grammatik ähnlich der für generische Gesetze beschrieben. Die Grammatik für die generischen Gesetze konnte nicht direkt wiederverwendet werden, weil sie zum einen Teilmenge der Grammatik zur Beschreibung eines Reaktions-Netzwerkes ist (siehe Anhang A.3 in Lit.[23]). Zum anderen enthält sie auch Elemente, die für die zeitabhängigen expliziten Dirichlet-Randbedingungen nicht verwendet werden dürfen. So können in den generischen Gesetzen die Konzentrationen anderer Spezies enthalten sein, was zu impliziten Dirichlet-Randbedingungen führt, deren mathematische Behandlung komplexer ist als die der expliziten Dirichlet-Randbedingungen (siehe Abschnitte 4.2 und 4.3) und daher von diesen unterschieden werden soll. Implizite Dirichlet-Randbedingungen sind in der Hierarchie der Law-Objekte enthalten (s. Abb. 3.4).

Die Grammatik für zeitabhängige Dirichlet-Randbedingungen ist in Anhang A.2 in der Eingabesprache von Ecco angegeben. Der Ausdruck für die rechte Seite der Randbedingung $u = f(t)$ setzt sich additiv aus Termen zusammen, die ihrerseits Produkte sein können. Als Faktoren können Zahlen, die Variable t , weitere komplexe Ausdrücke sowie vordefinierte Funktionen auftreten.

Der Aufbau des Ginac-Ausdrucks für die rechte Seite der Randbedingung aus der Grammatik erfolgt analog zur Auswertung der Grammatik für das gesamte Reaktions-Netzwerk. Aus der Grammatik wird mit Hilfe eines Parsers, der auf der Spirit-Bibliothek[126] basiert, ein Syntaxbaum erzeugt. Aus diesem wird im Synthese-Teil die rechte Seite der expliziten Dirichlet-Randbedingungen erzeugt. Auch hier konnten die schon vorhandenen Klassen aufgrund der abweichenden Grammatik nicht wiederverwendet werden, so dass der Parser und der ExpressionBuilder des Synthese-Teils neu implementiert wurden.

3.5 Die Adapter-Bibliothek

Das von Ecco erzeugte ReactionNetwork-Objekt repräsentiert die dimensionslose Form des Modells (2.113) und (2.114). Insbesondere stellen die Law-Objekte die dimensionslosen Reaktionsraten in Tabelle 2.2 und die dimensionslose Nernst-Gleichung (2.111) dar, wobei die entsprechenden Parameterobjekte die relevanten dimensionslosen Reaktionsparameter enthalten (siehe Abbildung 3.6). Die Transformationen zwischen den dimensionslosen und dimensionsbehafteten Größen erfolgt durch die Adapter-Bibliothek. Für das objektorientierte Design wurden die Muster Adapter, Beobachter und Singleton[127] verwendet. Die Darstellung dimensionierter Größen sowie die Parametertransformation wird auf Grundlage der OpenSource-Bibliothek Quantities[132] implementiert.

Die Adapter-Bibliothek ermöglicht es, Reaktionsparameter in einer graphischen Benutzeroberfläche dimensioniert einzugeben, indem sie die Schnittstellen der von Ecco erzeugten Objekte so anpasst, dass dimensionsbehaftete Größen verarbeitet werden können.

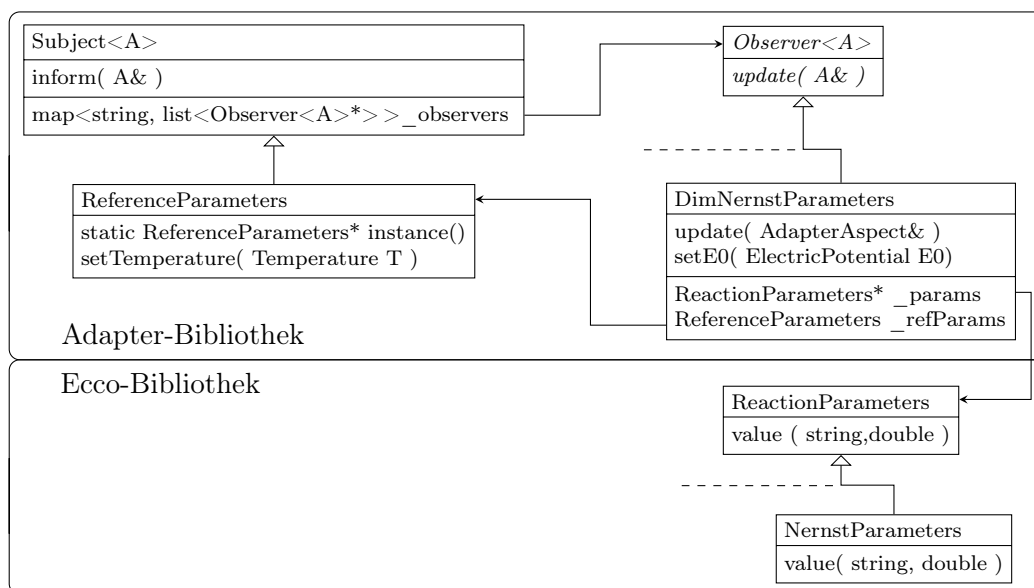


Abbildung 3.6: Klassendiagramm der Adapter-Bibliothek am Beispiel dimensionierter Parameter für die Nernst-Gleichung (`DimNernstParameters`). Weitere Reaktionsparameter können als Unterklassen von `ReactionParameters` und der abstrakten Observer-Klasse eingefügt werden. Die Adapter für andere Größen (z.B. Spezies-Parameter) sind auch Unterklassen von `Observer`, für ihre dimensionslosen Pendanten sind ebenfalls Objekte in der Ecco-Bibliothek vorhanden.

Die Rücktransformation wird ebenfalls durch die Adapter-Klassen realisiert. Insgesamt wird hiermit die Anwenderfreundlichkeit von `EChem++` erhöht, da der Benutzer, wie gewohnt, mit dimensionierten Größen umgehen kann, während die dimensionslosen Entsprechungen vom Programm verwaltet werden.

Das Konzept der Adapter-Bibliothek als Bestandteil der Modellierungskomponente von `EChem++` wurde schon in Lit.[23] beschrieben. In dieser Arbeit wurde die Adapter-Bibliothek erweitert, um auch für die Nernst-Gleichung zur Beschreibung von Elektronentransfers im Gleichgewicht die Transformation zwischen dimensionslosen und dimensionsbehafteten Parametern zu gewährleisten. Im Folgenden wird sie daher am Beispiel des Nernst-Gleichgewichts vorgestellt.

Abbildung 3.6 zeigt den Aufbau der Adapter-Bibliothek am Beispiel des für das Nernst-Gleichgewicht charakteristischen Modellparameters E^0 . Die Transformation zwischen dimensionierten und dimensionslosen Größen erfolgt mit sogenannten Referenzwerten. Diese werden mit dem Objekt `ReferenceParameters` verwaltet. `ReferenceParameters` ist eine Implementierung des Singleton-Musters[127], so dass eine Erzeugung nur durch die statische `instance()`-Methode möglich ist. Diese liefert eine Referenz auf das ein-

zige ReferenceParameters-Objekt, dass zur Laufzeit vorhanden ist. Dadurch wird die Eindeutigkeit der Referenzwerte sichergestellt.

Die Referenzwerte werden als dimensionierte Größen mit Hilfe der Quantities-Bibliothek gespeichert, zum Beispiel die Temperatur durch ein Temperature-Objekt. Quantities ermöglicht es, physikalische Größen durch ihren Zahlenwert und ihre Einheit darzustellen. Weiterhin wird die Konsistenz beim Rechnen mit Einheiten überprüft. Die Konsistenz-Tests erfolgen schon während der Übersetzungszeit.

Bei jeder Änderung der Referenzparameter müssen die Transformationen erneut vorgenommen werden, an denen der entsprechende Referenzparameter beteiligt ist. Dieses Verhalten wird durch das Observer-Muster implementiert, das wie schon beim Kinetik-Compiler um Aspekte ergänzt wurde. Das ReferenceParameters-Objekt wird hier von den einzelnen Adapter-Objekten (zum Beispiel DimNernstParameters) beobachtet. Der Adapter für die Parameter des Nernst-Laws wird zum Beispiel informiert, wenn sich die Temperatur ändert. In diesem Fall wird das Formalpotential E^0 erneut normalisiert (siehe Formel in Tabelle 2.1) und als dimensionsloser Parameter p^0 in Eccos NernstParameters-Objekt gespeichert.

4 Simulation

Die Lösung des in Kapitel 2 hergeleiteten Modells (2.113) ist nur mit numerischen Verfahren möglich. Die Modellgleichungen umfassen parabolische Differentialgleichungen im Inneren der Zellgeometrie sowie ODEs und algebraische Gleichungen zur Beschreibung der Randterme. Das Ergebnis der numerischen Simulation sind die Konzentrationsprofile der gelösten Spezies (u) zu jedem Zeitpunkt sowie die Oberflächenkonzentrationen der an einem Rand adsorbierten Spezies (w). Für die Stromberechnung sind zwei Varianten denkbar[23]. Zum einen kann der Strom direkt über das Strom-Potential-Residuum (2.114) berechnet werden[28]. Diese *Variante 1 (V1)* ermöglicht auch die Potentialberechnung in stromkontrollierten Experimenten, wenn die Elektronentransfers als Kinetik beschrieben werden. Das Elektrodenpotential ist dabei in den Geschwindigkeitsgesetzen der Elektronentransfers gegeben[29].

Die klassische *Variante 2 (V2)* der Stromberechnung erfolgt in einem an die Simulation, bei der nur die Konzentrationsprofile bestimmt werden, anschließenden Schritt. Der Strom wird dabei aus den approximierten Konzentrationsgradienten $\partial_x u$ und $\partial_t w$ an der Elektrode berechnet.

Die Lösung der PDEs erfordert sowohl die Diskretisierung bezüglich der zeitlichen als auch der räumlichen Variable. Je nach gewählter Reihenfolge wird der Lösungsalgorithmus den MOL-Verfahren (Methode of lines, (vertikale) Linienmethode) oder den Rothe-Methoden zugeordnet[100,133]. Bei den MOL-Verfahren wird zunächst die räumliche Diskretisierung durchgeführt, so dass man ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen erhält. Dieses ODE-System wird dann bezüglich der zeitlichen Variablen diskretisiert[100,134]. Anwendung findet die vertikale Linienmethode unter anderem bei der Simulation von Transportvorgängen durch Membranen[135], von Reaktions-Diffusions-Systemen[136] und im elektrochemischen Kontext bei der Simulation von CA-[134] und CV-Experimenten[137–139].

In der Rothe-Methode, die auch als horizontale Linienmethode bezeichnet wird, erfolgt zunächst die Diskretisierung bezüglich der zeitlichen Variablen. Das parabolische PDE-System wird in eine Folge von elliptischen PDE-Systemen umgewandelt. Diese werden anschließend im Ort diskretisiert[100,133,140]. Die Rothe-Methode wird bei der Simulation sich bewegnender Fronten eingesetzt. Als Beispiele seien Flammenfronten[60,141], Kristallisationsprozesse[142] und Reaktionsfronten[143] genannt. Letztere treten auch bei der Simulation elektrochemischer Experimente auf[140,144,145]. Die Reaktionsfronten sind numerisch schwer aufzulösende räumliche Strukturen, so dass die Adaptivität im Raum wichtiger ist, als die zeitliche Gitter-Adaption. In diesen Fällen sind Rothe-

Methoden der MOL überlegen[140] und wurden daher für die Implementierung der Simulationskomponente von EChem++ gewählt[23, 27, 28].

Die Berechnung der Konzentrationsprofile ist numerisch anspruchsvoll, da je nach Reaktions- und Randtermen nicht-lineare, steife und gekoppelte PDEs gelöst werden müssen. Die Randbedingungen sind im Allgemeinen zeitabhängig, wodurch die numerische Simulation zusätzlich erschwert wird. Für die Simulation elektrochemischer Modelle haben sich daher volladaptive Verfahren bewährt. Bei diesen wird sowohl die räumliche Gitterentwicklung als auch die Zeitschrittweitensteuerung kontrolliert. Dadurch werden zum einen Eigenschaften der Lösung wie steile, sich bewegende Konzentrationsfronten gut aufgelöst, zum anderen kann auf große Veränderungen der Lösung in kurzen Zeitabschnitten (wie z.B. durch CA-Experimente induziert) eingegangen werden. Da feine Gitter und Zeitschritte nicht in allen Bereichen der Lösung notwendig sind, bieten adaptive Algorithmen die Möglichkeit die Simulationszeit zu verkürzen, indem räumliches Gitter und Zeitschrittweite außerhalb der kritischen Bereiche vergrößert werden.

Zur räumlichen Diskretisierung in volladaptiven Lösungsalgorithmen werden finite Differenzen (FD) oder die Methode der finiten Elemente (FEM) verwendet. Bei FD-Verfahren werden Näherungswerte der Lösungsfunktion an den Gitterpunkten ermittelt. Ableitungen, die in den partiellen Differentialgleichungen auftreten, werden mit Hilfe von Differenzenquotienten approximiert[37, 100]. Bei der FEM wird dagegen die Lösungsfunktion durch Ansatzfunktionen approximiert. Dies erfolgt durch stückweise Definition der Ansatzfunktion auf den Elementen, wobei an den Gitterpunkten Übergangsbedingungen eingehalten werden müssen, um globale Eigenschaften der Lösungsfunktion zu sichern[100].

Einen Ansatz elektrochemische Modelle auf Basis finiter Differenzen volladaptiv zu simulieren, zeigte Bieniasz[99, 114, 140, 146–153]. Volladaptive Algorithmen unter Verwendung finiter Elemente (FE) stellten Harriman et al.[41, 154] und Ludwig[23, 27–29] vor. Ludwig führte die Ideen von Lang[60] in die Simulation elektrochemischer Experimente ein. Der Algorithmus ist ein Beispiel für die Rothe-Methode, wobei die zeitliche Diskretisierung mit Rosenbrock-Verfahren und die räumliche Diskretisierung mit einer adaptiven finite Elemente Methode erfolgt. Basierend auf dem damaligen Stand von Ecco[25] war die Simulation von Mechanismen, in denen alle Reaktionen mit Kinetiken beschrieben wurden, möglich.

Wir werden den Algorithmus erweitern, so dass auch die Simulation von Elektronentransfers im Nernst-Gleichgewicht möglich ist. Für die Bearbeitung dieses Grenzfalles in elektrochemischen Simulationen wurden in der Literatur einige Ansätze beschrieben. Einer davon ist die Approximation des Nernst-Gleichgewichts durch eine Butler-Volmer-Kinetik unter Verwendung einer sehr hohen heterogenen Geschwindigkeitskonstante[27, 155, 156]. Die resultierenden Robin-Randbedingungen werden gut von dem Variationsprinzip unterstützt, das der FEM zugrunde liegt[157]. Daher wurde dieser Ansatz auch von Ludwig gewählt[23, 27]. Ein Nachteil dieser Vorgehensweise ist, dass

der Wert der heterogenen Geschwindigkeitskonstante, für den der Elektronentransfer als reversibel, das heißt im Gleichgewicht befindlich, angesehen werden kann, von den experimentellen Bedingungen abhängt[155,158]. Die Wahl der heterogenen Geschwindigkeitskonstante muss daher für jede Simulation überprüft werden.

Soll das Nernst-Gleichgewicht *direkt* in die Simulation eingebracht werden, erfolgt das mit Hilfe einer impliziten Dirichlet-Randbedingung. Die numerische Behandlung dieser Randbedingungen ist komplexer als die der expliziten Dirichlet-Randbedingungen[102]. Ein direktes Einbringen des Nernst-Gleichgewichts wurde in allen wichtigen Methoden im Kontext elektrochemischer Simulationen (Laplace-Transformation, finite Differenzen und finite Elemente Methode) versucht.

Im Fall der Laplace-Transformation beschrieben schon Nicholson und Shain in ihrem für die Berechnung von CV-Kurven grundlegendem Aufsatz[159] den direkten Umgang mit dem Nernst-Gleichgewicht. Die Laplace-Transformation wurde auch in neueren Arbeiten auf zum Teil komplexe Mechanismen angewandt[160–163]. Das Lösungsverfahren wird mit zunehmender Komplexität des Mechanismus aufwändiger[161,162] und ist nicht allgemein anwendbar[160].

Um die Nernst-Gleichung in die Simulation bei der Verwendung eines finite Differenzen Ansatzes[32,37] zu integrieren, sind Vereinfachungen des mathematischen Modells notwendig. Die Nernst-Gleichung und die Massenflussbilanz-Gleichung an der Elektrode werden kombiniert, so dass eine der Konzentrationen an der Elektrode eliminiert wird[164–166]. Diese Vereinfachung der Randbedingungen scheint nur für einfache Mechanismen ohne gekoppelte chemische Reaktionen möglich zu sein.

Der eben beschriebene Ansatz findet auch bei Simulationen mit der finiten Elemente Methode seine Anwendung. Wie bei finiten Differenzen ist er auch hier nur für einfache Elektronentransfers einsetzbar. Für die Simulation allgemeiner Mechanismen wird ein Ansatz beschrieben[167–169], bei dem die Randbedingungen in explizite Dirichlet-Randbedingungen transformiert werden. Dafür werden die Konzentrationen an der Elektrode vor jedem FEM-Schritt neu berechnet. Diese Berechnung erfolgt entweder durch iterative Berechnung von Rekursionsformeln für die Konzentrationen[167] oder durch die Lösung eines Gleichungssystems aus Nernst-Gleichung und Massenflussbilanz-Gleichung, wobei die Ableitungen durch Differenzenquotienten approximiert werden[168,169]. Nachteilig an diesem Vorgehen ist der erhöhte Zeitaufwand durch die Berechnung der Konzentrationen in jedem Schritt. Für die Lösung der Rekursionsformeln im ersten Ansatz[167] müssen Toleranzen für die Abbruchbedingung eingeführt werden. Je nach Toleranz erhöht sich die Ungenauigkeit der Konzentrationen an der Elektrode oder die Rechenzeit. Im Verfahren mit den approximierten Ableitungen hängt die Genauigkeit der Lösung vom verwendeten Differenzenquotienten ab. In beiden Fällen werden also zusätzliche Fehler in die Simulation eingeführt.

Um diesen Nachteilen zu begegnen, suchen wir ein Verfahren, das die Nernst-Gleichung direkt, das heißt ohne Approximationen und zusätzliche Berechnungen, als Randbedin-

gung in die FEM-Methode integriert. Wir werden dafür sogenannte *Lagrange-Multiplikatoren* verwenden. Diese wurden von Babuška[94] in den Rahmen der FE-Simulationen eingeführt. Die Verwendung von Lagrange-Multiplikatoren ist ein klassischer Ansatz bei der Optimierung mit Nebenbedingungen[102]. Im Kontext der Methode der finiten Elemente wird das Funktional der zugrunde liegenden variationellen Formulierung minimiert, wobei die Randbedingungen die Nebenbedingungen darstellen. Die Grundidee des Verfahrens ist, dass die impliziten Dirichlet-Randbedingungen als zusätzliche Gleichungen eingeführt und über den Lagrange-Multiplikator an das PDE-System gekoppelt werden. Der Lagrange-Multiplikator wird folglich eine zusätzliche Variable des Systems. In der Literatur wurde schon gezeigt, dass der Lagrange-Multiplikator gleich der räumlichen Ableitung der Unbekannten, die durch die Dirichlet-Randbedingungen beschrieben wird, ist[157, 170, 171]. Daher ist keine zusätzliche Approximation der Ableitungen in den Massenflussbilanz-Gleichungen notwendig.

Die Methode der Lagrange-Multiplikatoren wurde entwickelt, um *explizite* Dirichlet-Randbedingungen in die FEM zu integrieren, wie eine Reihe von Modell-Problemen zeigt[94, 170–177]. Praktisch umgesetzt wurde dieses Verfahren zum Beispiel im kommerziellen Softwarepaket COMSOL Multiphysics[14]. Die Verwendung von Lagrange-Multiplikatoren ist aber auch für Modelle mit impliziten Randbedingungen geeignet, wie sie z.B. bei sich bewegenden Fronten im Lösungsraum[178] auftreten können. Anwendungsbeispiele bestehen in der Wärmeleitung[179], bei der Ausbreitung von Harzen, die in Formen gegossen werden[97], in der Ausbreitung von Schallwellen[180] sowie in der Simulation von Elektronenstreuungsexperimenten[157].

Im Kontext der Elektrochemie wurde die finite Elemente Methode mit Lagrange-Multiplikatoren nur zur Optimierung unter Nebenbedingungen bei Systemen im elektrochemischen Gleichgewicht[181] oder zur genauen Berechnung des Massenflusses[182] verwendet. Letzteres erfolgte mit dem Programm COMSOL Multiphysics. Die Simulation des Nernst-Gleichgewichts wurde bisher noch nicht mit Hilfe der Lagrange-Multiplikatoren versucht.

In den folgenden Abschnitten stellen wir die Simulation des in Kapitel 2 hergeleiteten Modells vor. Dabei orientieren wir uns wieder an der Vorgehensweise in Lit.[23]. Wir geben die einzelnen Schritte für die Entwicklung der Solver-Bibliothek – der Simulationskomponente von EChem++ – wieder und gehen dann besonders auf die notwendigen Änderungen ein, um unterschiedliche Arten von Randbedingungen in den Algorithmus zu integrieren. Die notwendigen Anpassungen berühren alle Abschnitte dieses Kapitels. Weitere Änderungen führen wir für die Steuerung der Zeitschrittweite ein. In volladaptiven Algorithmen werden sowohl das räumliche Gitter als auch die Zeitschrittweite so angepasst, dass der Fehler in den Lösungskomponenten unter vorgegebenen Toleranzen liegt. Das führt zu einer Verfeinerung des Gitters und der Schrittweiten in kritischen Bereichen, in den unkritischen Gebieten wird dagegen eine Vergrößerung versucht, um die Simulationszeit zu verkürzen. Die Steuerung erfolgt nur anhand des Fehlers der

Lösungskomponenten und nimmt keine Rücksicht auf das zu Grunde liegende Modell. Daher kann es sinnvoll sein, bei der Zeitschrittweitensteuerung einzugreifen, um z.B. auf Segmentübergänge in der Anregungsfunktion einzugehen. Die entsprechenden Konzepte werden in den Abschnitten 4.2.3 und 4.6.4 vorgestellt.

4.1 Die partielle differentiell-algebraische Formulierung

Als Vorbereitung auf die Anwendung der Diskretisierungsverfahren wird das physikochemische Modell (2.113) und (2.114) in die Form des allgemeinen PDAE-System

$$\begin{aligned} H \cdot \partial_t v(t, x) &= F(v(t, x)) & x \in \mathcal{I}, t > 0 \\ G \cdot \partial_t v(t, x) &= g(v(t, x)) - B \cdot v(t, x) & x \in \Gamma, t > 0 \\ v(0, x) &= v^{\text{init}}(x) & x \in \bar{\mathcal{I}} \end{aligned} \quad (4.1)$$

gebracht[23, 28, 29]. Der Vektor $v = (\lambda, o, w, u)^\top$ der Unbekannten setzt sich aus den Observablen $o = (o_{\Gamma_1}, o_{\Gamma_1}, \dots)^\top$ an einer oder mehreren Elektroden und den Konzentrationen der adsorbierten $w = (w^{(0)}, w^{(1)}, \dots, w^{(N_{\text{ads}}-1)})^\top$ und gelösten Spezies $u = (u^{(0)}, u^{(1)}, \dots, u^{(N_{\text{diss}}-1)})^\top$ zusammen. Im Vergleich zu Lit.[23] wurden als weitere Unbekannte die Lagrange-Multiplikatoren $\lambda = (\lambda^{(0)}, \lambda^{(1)}, \dots, \lambda^{(N_{\text{eq}}-1)})^\top$ hinzugefügt, wodurch sich auch die Dimensionen aller Vektoren und Matrizen in (4.1) erhöht. Mit N_{ads} , N_{diss} und N_{eq} wird jeweils die Anzahl der adsorbierten bzw. gelösten Spezies und die Anzahl der VET im Gleichgewicht bezeichnet. Je nach Art des Experiments ist die Observable der Strom χ oder das Potential p . Die Gleichungen (4.1) setzen sich jeweils aus vier Blöcken für λ , o , w und u zusammen. Das genaue Aussehen des Modells wird durch die Matrizen H , G und B sowie durch die Vektoren F und g bestimmt.

Das Reaktions-Diffusions-System im Inneren der Modellgeometrie wird durch die sogenannte Volumen-Kopplungs-Matrix H und durch den Transport- und Reaktionsvektor F bestimmt. Die Matrix H führt algebraische Bedingungen an die Lösung im Inneren der Zelle ein. Es ergibt sich somit

$$H = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & I \end{pmatrix}, \quad F(v) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \rho\beta\partial_{xx}u + S_{\text{hom}}^\top \cdot r_{\text{hom}} \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

mit der $N_{\text{diss}} \times N_{\text{diss}}$ -Einheitsmatrix I . Im Vergleich zu Lit.[23, 28] werden durch die Lagrange-Multiplikatoren als zusätzliche Lösungskomponente in H und F die erste Zeile und Spalte ergänzt. Die Lagrange-Multiplikatoren beeinflussen das Innere der Modellgeometrie nicht.

Die Beschreibung der Randterme beinhaltet die zu H analoge Oberflächen-Kopplungs-Matrix G ,

$$G = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

die algebraische Bedingungen an die Lösung an den Rändern einfügt. I ist hierbei die $N_{\text{ads}} \times N_{\text{ads}}$ -Einheitsmatrix. Auch hier wird eine zusätzliche Zeile und Spalte im Vergleich zu der Oberflächen-Kopplungs-Matrix in Lit.[23, 28] eingeführt, da der Lösungsvektor v um Lagrange-Multiplikatoren ergänzt wurde. Die Lagrange-Multiplikatoren haben keinen Einfluss auf die algebraischen Bedingungen an den Rändern.

Weiterhin gilt für den Oberflächen-Kinetik-Vektor g und die Randmatrix B

$$g(v) = \begin{pmatrix} g_\lambda \\ g_o \\ g_w \\ g_u \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{T} \cdot \partial_x u \\ \chi - \sum_{j=0}^{N_{\text{ET}}-1} \nu_{j,e} \cdot r_{\text{ET},j} \\ S_{\text{ads}}^T \cdot r_{\text{ads}} \\ g_u \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} I & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_u \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

wobei I die $N_{\text{eq}} \times N_{\text{eq}}$ -Einheitsmatrix und N_{ET} die Anzahl aller Elektronentransfers ist. \mathcal{T} ist eine Transformationsmatrix (s. Gleichung (4.14)). Mit g_u und B_u werden die Randbedingungen für die gelösten Spezies definiert. Sie setzen sich aus Termen für Robin- (R), explizite Dirichlet- (D) und implizite Dirichlet-Randbedingungen (N) entsprechend der Nernst-Gleichung zusammen, welche in nahezu beliebiger Kombination auftreten können.

$$g_u = g_u^{\text{R}} + g_u^{\text{D}} + g_u^{\text{N}} \quad (4.5)$$

$$B_u = B_u^{\text{R}} + B_u^{\text{D}} + B_u^{\text{N}} \quad (4.6)$$

Der Vektor g_u^{R} und die Matrix B_u^{R} für Robin-Randbedingungen werden formal durch

$$(g_{u,i}^{\text{R}})_{i=0}^{N_{\text{diss}}-1} = \begin{cases} g_{u^{(i)}} & \text{falls } g_{u^{(i)}} \text{ die rechte Seite einer Robin-RB ist} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.7)$$

$$(B_{u,ij}^{\text{R}})_{i,j=0}^{N_{\text{diss}}-1} = \begin{cases} -\beta_i \partial_x \cdot \delta_{ij} & \text{falls } u^{(i)} \text{ durch eine Robin-RB dargestellt wird} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.8)$$

beschrieben, wobei δ_{ij} das Kronecker-Delta[119] symbolisiert. Sie enthalten nur in den Zeilen, für die die zugehörige Volumenkonzentration durch eine Robin-Randbedingung dargestellt wird, von Null verschiedene Einträge. Homogene Neumann-Randbedingungen können als Spezialfall von Robin-Randbedingungen betrachtet werden. Sie sollen daher

hier und im Weiteren nicht gesondert behandelt werden, sondern sind in der Betrachtung der Robin-Randbedingungen mit eingeschlossen.

Analog zu der Matrix und dem Vektor für die Robin-Randbedingungen werden g_u^D und B_u^D für explizite Dirichlet-Randbedingungen

$$(g_{u,i}^D)_{i=0}^{N_{\text{diss}}-1} = \begin{cases} g_{u^{(i)}} & \text{falls } g_{u^{(i)}} \text{ die rechte Seite einer Dirichlet-RB ist} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.9)$$

$$(B_{u,i,j}^D)_{i,j=0}^{N_{\text{diss}}-1} = \begin{cases} \delta_{ij} & \text{falls } u^{(i)} \text{ durch eine Dirichlet-RB dargestellt wird} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.10)$$

sowie g_u^N und B_u^N für implizite Dirichlet-Randbedingungen in Form der Nernst-Gleichung

$$(g_{u,i}^N)_{i=0}^{N_{\text{diss}}-1} = \begin{cases} g_{u^{(i)}} & \text{falls } g_{u^{(i)}} \text{ die rechte Seite einer Nernst-RB ist} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.11)$$

$$(B_{u,i,j}^N)_{i,j=0}^{N_{\text{diss}}-1} = \begin{cases} \delta_{ij} & \text{falls } u^{(i)} \text{ die oxidierte Spezies eines VET im Nernst-GGW} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.12)$$

beschrieben.

Über die Lagrange-Multiplikatoren werden die Nernst-Gleichungen für Volumenelektro-
nentransfers im Gleichgewicht an die Reaktions-Diffusions-Gleichungen gekoppelt. Da
die Nernst-Gleichungen die Randbedingungen für die oxidierten Spezies sind, entspre-
chen die Lagrange-Multiplikatoren den Konzentrationsgradienten der oxidierten Spezies
an der Elektrode[157, 170, 171].

$$\lambda = \partial_x u_{\text{O}}|_{\Gamma_e} \quad (4.13)$$

Das Aufstellen von Gleichung (4.13) für einen beliebigen Mechanismus erfordert die Zu-
ordnung einer Konzentration aus u – der oxidierten Spezies zum VET im Gleichgewicht,
der durch den Lagrange-Multiplikator repräsentiert wird – zum Lagrange-Multiplikator.
Die Linksmultiplikation des Vektors $\partial_x u$ mit der Transformationsmatrix

$$\mathcal{T} = (\mathcal{T}_{ij})_{\substack{i=0 \dots N_{\text{eq}} \\ j=0 \dots N_{\text{diss}}}} = \begin{cases} 1 & \text{falls } u^{(j)} \text{ oxidierte Spezies eines VET } i \text{ im Nernst-GGW ist} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.14)$$

liefert das gewünschte Ergebnis.

Für die Anfangswerte der gelösten Spezies gelte die in Abschnitt 2.9 geführte Diskus-
sion bezüglich der Unterscheidung in klassischer und alternativer Formulierung. Die
Anfangswerte für die adsorbierten Spezies sind von dieser Diskussion nicht betroffen.

Für die Observable ergibt sich o^0 aus dem Strom-Potential-Residuum (2.114). Für die Lagrange-Multiplikatoren wird zu Beginn der Simulation $\lambda = 0$ angenommen.

Mit der bisherigen Formulierung kann der Fehler in der Observablen während der Diskretisierung zusätzlich zu den Fehlern in den Konzentrationen kontrolliert werden. Im klassischen Ansatz zur Stromberechnung (V2) wird zunächst nur das PDE-System (2.113) gelöst und die Konzentrationen ermittelt. Der Strom wird dann durch die Strom-Massenfluss-Beziehung aus den Konzentrationsgradienten ermittelt.

Im allgemeinen PDAE-System (4.1) enthält der Vektor der Unbekannten $v = (\lambda, w, u)^\top$ nur noch die Konzentrationen der adsorbierten und gelösten Spezies sowie die Lagrange-Multiplikatoren. Die Matrizen H , G und B sowie die Vektoren F und g reduzieren sich auf die Blöcke, die den adsorbierten und gelösten Spezies und den Lagrange-Multiplikatoren entsprechen. Anstelle von (4.2) - (4.4) gilt somit

$$H = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & I \end{pmatrix}, \quad F(v) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \rho\beta\partial_{xx}u + S_{\text{hom}}^\top \cdot r_{\text{hom}} \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

$$G = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

$$g(v) = \begin{pmatrix} g_\lambda \\ g_w \\ g_u \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{T} \cdot \partial_x u \\ S_{\text{ads}}^\top \cdot r_{\text{ads}} \\ g_u \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B_u \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

wobei g_u und B_u gemäß (4.5) – (4.12) definiert sind.

Zur Veranschaulichung des Aufbaus der Randbedingungen betrachten wir wieder das Beispiel der zwei aufeinanderfolgenden VET im Gleichgewicht (2.47) mit den zu (2.54) gehörenden dimensionslosen Randbedingungen an der Elektrode

$$\begin{aligned} -\beta_0\partial_x u_0 &= \beta_1\partial_x u_1 + \beta_2\partial_x u_2 \\ u_1 &= \exp(p - p_0^0) \cdot u_0 \\ u_2 &= \exp(p - p_1^0) \cdot u_1 \end{aligned} \quad (4.18)$$

Die Massenflussbilanz-Gleichung ist eine Robin-Randbedingung. Die beiden Nernst-Gleichgewichte entsprechen impliziten Dirichlet-Randbedingungen. Explizite Dirichlet-Randbedingungen existieren an der Elektrode nicht. Wir betrachten hier exemplarisch den Aufbau der Randbedingungen an der Elektrode. Es sei bemerkt, dass die folgenden Gleichungen sowohl für die Stromberechnung nach (V1) als auch nach (V2) gelten.

Für den Vektor g_u erhalten wir gemäß (4.5)

$$g_u = \begin{pmatrix} \beta_1 \lambda_0 + \beta_2 \lambda_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ \exp(p - p_0^0) \cdot u_0 \\ \exp(p - p_1^0) \cdot u_1 \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

Die Matrix B_u setzt sich entsprechend (4.6) zusammen.

$$B_u = \begin{pmatrix} -\beta_0 \partial_x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

Für die Transformationsmatrix \mathcal{T} erhalten wir

$$\mathcal{T} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.21)$$

und damit folgt

$$g_\lambda = \begin{pmatrix} \partial_x u_1 \\ \partial_x u_2 \end{pmatrix} \quad (4.22)$$

Insgesamt ergibt sich für die Randbedingungen in (V2) mit $v = (\lambda_0, \lambda_1, u_0, u_1, u_2)^\top$

$$g(v) = \begin{pmatrix} \partial_x u_1 \\ \partial_x u_2 \\ \beta_1 \lambda_0 + \beta_2 \lambda_1 \\ \exp(p - p_0^0) \cdot u_0 \\ \exp(p - p_1^0) \cdot u_1 \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\beta_0 \partial_x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.23)$$

Die zusätzliche Zeile für den Strom in (V1) folgt direkt aus dem Strom-Potential-Residuum. Wir erhalten somit für die Randbedingungen

$$g(v) = \begin{pmatrix} \partial_x u_1 \\ \partial_x u_2 \\ \chi - r_{N,0} - r_{N,1} \\ \beta_1 \lambda_0 + \beta_2 \lambda_1 \\ \exp(p - p_0^0) \cdot u_0 \\ \exp(p - p_1^0) \cdot u_1 \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\beta_0 \partial_x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

mit Lösungsvektor $v = (\lambda_0, \lambda_1, \chi, u_0, u_1, u_2)^\top$.

4.2 Rosenbrock-Methoden

Bei der Rothe-Methode erfolgt die Diskretisierung der PDE zuerst nach der Zeit. Die Gleichungen (4.1) werden zunächst als zeitabhängiges ODE-System behandelt. Für die Diskretisierung können somit gut untersuchte Verfahren für die numerische Lösung von ODEs angewandt werden. Die Verwendung impliziter Verfahren bringt expliziten Verfahren gegenüber den Vorteil höherer Stabilität, führt aber im Allgemeinen auf ein nicht-lineares Gleichungssystem. Dessen Lösung erfolgt mit den Newton-Verfahren unter Verwendung der Jacobi-Matrix. Beispiele der hier beschriebenen Methode sind das implizite Euler-Verfahren und implizite Runge-Kutta-Verfahren[72].

Rosenbrock-Methoden nähern die nichtlinearen Gleichungen durch lineare an, indem die Jacobi-Matrix in die Diskretisierungsvorschrift integriert wird[183,184]. Daher werden sie auch als linear implizite Verfahren bezeichnet. Rosenbrock-Methoden erlauben eine schnelle Veränderung der Schrittweite τ und sind einfach zu implementieren[60,184]. Die verschiedenen Rosenbrock-Methoden sind eng miteinander verwandt, so dass eine Implementierung mit dem Strategie-Muster elegant möglich ist (siehe Abschnitt 4.6.1).

4.2.1 Der ε -eingebettete Ansatz

Die Diskretisierung des PDAE-Systems (4.1) in der Zeit mit Rosenbrock-Methoden erfolgt mit dem von Lang[60] beschriebenen ε -eingebetteten Ansatz[23]. Dieser Ansatz basiert auf den Ideen von Roche und Lubich[185,186]. Es wird eine neue Variable $z = \partial_t v$ eingeführt und das Störungsproblem

$$\begin{aligned} \partial_t v &= z \\ \varepsilon \partial_t z &= F(v) - H \cdot z \end{aligned} \quad (4.25)$$

betrachtet. Das System (4.1) ist der Grenzfall von (4.25) für $\varepsilon \rightarrow 0$. Man erhält das Rosenbrock-Schema (vgl. Gleichungen (V.10) – (V.14) in[60])

$$\begin{aligned} v_{n+1} &= v_n + \sum_{i=1}^s m_i V_{ni} \\ \hat{v}_{n+1} &= v_n + \sum_{i=1}^s \hat{m}_i V_{ni} \\ z_{n+1} &= z_n + \sum_{i=1}^s m_i \left(\frac{1}{\tau} \sum_{j=1}^i (c_{ij} - s_{ij}) V_{nj} + (\sigma_i - 1) z_n \right) \\ \hat{z}_{n+1} &= z_n + \sum_{i=1}^s \hat{m}_i \left(\frac{1}{\tau} \sum_{j=1}^i (c_{ij} - s_{ij}) V_{nj} + (\sigma_i - 1) z_n \right) \end{aligned} \quad (4.26)$$

mit dem linearen Gleichungssystem für die Stufenwerte V_{ni}

$$\left(\frac{1}{\tau\gamma}H - A_n\right)V_{ni} = F(V_i) - H \cdot \sum_{j=1}^{i-1} \frac{c_{ij}}{\tau} V_{nj} \quad (4.27)$$

und den internen Größen

$$t_i = t_n + \alpha_i\tau \quad V_i = v_n + \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij}V_{nj} \quad (4.28)$$

Die Randbedingungen in (4.1) werden analog zu (4.27) linearisiert, wobei zusätzlich die Zeitableitungen der rechten Seite beachtet werden müssen. Man erhält

$$\left(\frac{1}{\tau\gamma}G - D_n\right)V_{ni} = g(V_i) - B \cdot V_i - G \cdot \sum_{j=1}^{i-1} \frac{c_{ij}}{\tau} V_{nj} + \tau\gamma_i E_n \quad (4.29)$$

Mit A_n und D_n werden in den Gleichungen (4.27) und (4.29) die Jacobi-Matrizen der rechten Seiten

$$\begin{aligned} A_n &= \partial_v F(v)|_{v=v_n} \\ D_n &= \partial_v (g(v) - B \cdot v)|_{v=v_n} \end{aligned} \quad (4.30)$$

bezeichnet. Der Vektor E_n steht für die Zeitableitungen der rechten Seite der Randbedingungen

$$E_n = \partial_t (g(v) - B \cdot (v))|_{v=v_n, t=t_n} \quad (4.31)$$

In (4.27) entfallen die Zeitableitungen, da die Diffusions- und Reaktionsterme $F(v)$ nicht direkt von der Zeit abhängen. Im Falle zeitabhängiger Dirichlet-Randbedingungen $u = f(t)$, wie sie zum Beispiel bei Bulk-Elektrolysen im „exhaustive concentration mode“ [107] möglich sind, ist allerdings die Zeit ein explizites Argument des Vektors g . Daher kann hier im Unterschied zu (6.16) in Lit.[23] nicht auf die Zeitableitungen verzichtet werden kann.

Die Koeffizienten m_i , \hat{m}_i , c_{ij} , s_{ij} , σ_i , γ , γ_i , α_i und a_{ij} hängen ebenso wie die Anzahl der Integrationsstufen s vom gewählten Rosenbrock-Verfahren ab und sind in der Literatur tabellarisch aufgeführt [60, 187–189]. Sie bestimmen die Konvergenzordnung, Stabilität und Effizienz der jeweiligen Methode.

Die Lösungswerte v_{n+1} und z_{n+1} eines diskreten Zeitpunkts t_{n+1} werden gemäß (4.26) aus den Lösungswerten des vorherigen Zeitschritts v_n und z_n sowie den Stufenwerten V_{ni} berechnet. Letztere sind Lösung der linearen Gleichungssysteme (4.27) und (4.29). Mit $\tau = t_{n+1} - t_n$ wird die aktuelle Zeitschrittweite des Rosenbrock-Schrittes beschrieben. Sie wird mit Hilfe der Lösungen \hat{v} und \hat{z} des eingebetteten Verfahrens vorhergesagt (siehe

Abschnitt 4.2.2) und wird in speziellen Fällen an Vorgaben des Anwenders angepasst (siehe Abschnitt 4.2.3). Für den Aufbau der rechten Seiten der linearen Gleichungssysteme (4.27) und (4.29) werden interne Stufenwerte V_i und für (4.29) zusätzlich interne Zeitstufen t_i verwendet.

Die Lösungen z des ε -eingebetteten Ansatzes (4.25) liefern sehr effizient die Zeitableitungen der Unbekannten. Die Werte $\partial_t w$ werden für die Berechnung des Stroms mit der Strom-Massenfluss-Beziehung benötigt.

Es sei angemerkt, dass sich das hier vorgestellte Rosenbrock-Schema nur durch den Term für die Zeitableitungen in (4.29) von Ludwigs Darstellung[23] unterscheidet. Das Hinzufügen der Zeitableitungen ermöglicht die Betrachtung zeitabhängiger Dirichlet-Randbedingungen. Für die Bearbeitung impliziter Dirichlet-Randbedingungen, wie der Nernst-Gleichung, muss lediglich der Lösungsvektor V um Komponenten für die Lagrange-Multiplikatoren erweitert werden. Das Rosenbrock-Schema kann auf sie unverändert übertragen werden.

Im Falle der Stromberechnung mit dem CPR wird die Zeitdiskretisierung (4.26) – (4.28) auf die Modellgleichungen (4.1) – (4.12) angewendet, wobei sich der Lösungsvektor $V = (\Lambda, O, W, U)^\top$ aus den Blöcken für die Lagrange-Multiplikatoren, die Observable sowie die Konzentrationen der adsorbierten und gelösten Spezies zusammensetzt. Mit (4.27) erhalten wir mit

$$\left(\frac{1}{\tau\gamma} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & I \end{pmatrix} - \left[\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \rho\beta\partial_{xx} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \partial_u R(u_n) \end{pmatrix} \right] \right) V_{ni} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \rho\beta\partial_{xx} U_i \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ R(U_i) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & I \end{pmatrix} \cdot \sum_{j=1}^{i-1} \frac{c_{ij}}{\tau} V_{nj} \quad (4.32)$$

ein System aus elliptischen PDEs. Dieses wird in Abschnitt 4.3 mit der finiten Elemente Methode räumlich diskretisiert.

Die zeitlich diskretisierten Randbedingungen lauten

$$\left(\frac{1}{\tau\gamma} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} - \left[\begin{pmatrix} \partial_\lambda g_\lambda & \partial_o g_\lambda & \partial_w g_\lambda & \partial_u g_\lambda \\ \partial_\lambda g_o & \partial_o g_o & \partial_w g_o & \partial_u g_o \\ \partial_\lambda g_w & \partial_o g_w & \partial_w g_w & \partial_u g_w \\ \partial_\lambda g_u & \partial_o g_u & \partial_w g_u & \partial_u g_u \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} I & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_u \end{pmatrix} \right] \right) V_{ni} = \begin{pmatrix} g_\lambda(V_i) \\ g_o(V_i) \\ g_w(V_i) \\ g_u(V_i) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \Lambda_i \\ 0 \\ 0 \\ B_u \cdot U_i \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \sum_{j=1}^{i-1} \frac{c_{ij}}{\tau} V_{nj} + \tau\gamma_i \begin{pmatrix} \partial_t g_\lambda \\ \partial_t g_o \\ \partial_t g_w \\ \partial_t g_u \end{pmatrix} \quad (4.33)$$

Die partiellen Ableitungen der g -Terme auf der linken Seite werden mit den Lösungen v_n des vorherigen Zeitschritts t_n ausgewertet.

Die Diskretisierung der Randbedingungen für die gelösten Spezies wollen wir hier explizit angeben. Für Robin- und homogene Neumann-Randbedingung lauten sie

$$- \left[(\partial_\lambda g_u^R \quad \partial_o g_u^R \quad \partial_w g_u^R \quad \partial_u g_u^R) - (0 \quad 0 \quad 0 \quad -\beta \partial_x) \right] \cdot V_{ni} = g_u^R(V_i) - (-\beta \partial_x U_i) \quad (4.34)$$

Die Zeitableitungen $\partial_t g_u$ entfallen für die Robin-Randbedingungen unseres Modells, da diese nicht explizit von der Zeit abhängen. Die zeitdiskretisierte Nernst-Gleichung hat die Form

$$- \left(\exp(p - p^0) \quad 0 \right) \cdot \begin{pmatrix} u_{R,ni} \\ u_{O,ni} \end{pmatrix} = u_{R,i} \cdot \exp(p - p^0) - u_{O,i} \quad (4.35)$$

wobei auch hier die Zeitableitungen entfallen. Für explizite Dirichlet-Randbedingungen $u = f(t)$ gilt

$$U_{ni} = \underbrace{f(t_i) - U_i + \tau \gamma_i \partial_t f(t)}_{\psi_i} \Big|_{t=t_n} \quad (4.36)$$

Die Zeitableitung wird am vorherigen Zeitschritt t_n ausgewertet. Die rechte Seite der diskretisierten Dirichlet-Randbedingung ist eine Konstante und wird abkürzend mit ψ_i bezeichnet. Anstatt der zeitabhängigen Dirichlet-Randbedingungen der parabolischen PDEs werden in die elliptischen PDEs der zeitlichen Semidiskretisierung konstante, inhomogene Dirichlet-Randbedingungen eingebracht. Analog zu (4.9) ergibt sich der Vektor der zeitlich diskretisierten Dirichlet-Randbedingungen

$$(g_{u,ni}^D)_{j=0}^{N_{\text{diss}}-1} = \begin{cases} \psi_i & \text{falls } B_{u,jj}^D = 1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.37)$$

Wir wollen den Spezialfall konstanter Dirichlet-Randbedingungen gesondert betrachten. Für eine konsistente Beschreibung der Anfangs- und Randwerte gilt hierbei

$$u = f(t) = u^0 \quad \forall t \in (0, 1] \quad (4.38)$$

(vergleiche Gleichung (2.89)). Durch einfaches Nachrechnen sieht man, dass für die internen Stufenwerte $U_i = u^0$ gilt. Da für die Zeitableitung der konstanten Funktion $\partial_t f(t) = 0$ gilt, folgt als diskretisierte Form konstanter Dirichlet-Randbedingungen

$$U_{ni} = 0 \quad (4.39)$$

Aus den inhomogenen Dirichlet-Randbedingungen der parabolischen PDEs werden also homogene Dirichlet-Randbedingungen der elliptischen PDEs.

Für die Lagrange-Multiplikatoren erhalten wir nach einem Rosenbrock-Schritt

$$\Lambda_{ni} - \mathcal{T} \partial_x U_{ni} = \mathcal{T} \partial_x U_i - \Lambda_i \quad (4.40)$$

Für die Simulation ohne Einbeziehung der Observable ergeben sich mit $V = (\Lambda, W, U)^\top$ ebenfalls die Gleichungen (4.32) und (4.33) nur jeweils ohne die zweite Zeile und Spalte.

4.2.2 Adaptive Schrittweitensteuerung

Für die Steuerung der Zeitschrittweite ist eine Abschätzung des Fehlers notwendig, der durch die Zeitdiskretisierung entsteht. Wir folgen für die Fehlerabschätzung und der darauf aufbauenden Vorhersage der Zeitschrittweite den Ausführungen in Lit.[23]. Anschließend zeigen wir in Abschnitt 4.2.3 Situationen auf, in denen Abweichungen von der vorhergesagten Schrittweite vorteilhaft sind. Rosenbrock-Methoden ermöglichen eine effiziente Abschätzung des Fehlers, da über die \hat{m}_i -Koeffizienten in (4.26) eine Formel mit geringerer Konvergenzordnung eingebettet ist. Der lokale Diskretisierungsfehler der Lösungskomponenten lässt sich somit als Differenz $r = v - \hat{v}$ bestimmen. Die Residuen können innerhalb eines Rosenbrock-Schrittes ohne zusätzlichen Aufwand mit

$$r_{n+1} = \sum_{i=1}^s (m_i - \hat{m}_i) V_{ni} \quad (4.41)$$

berechnet werden. Die Stufenwerte V_{ni} wurden in dieser Arbeit um Komponenten für die Lagrange-Multiplikatoren ergänzt. Die Differenz $m_i - \hat{m}_i$ ist konstant und muss daher nur einmal berechnet werden.

Durch Skalierung mit einer geeigneten Norm $\|\cdot\|$ (siehe Abschnitt 4.4) erhält man den Zeitfehler eines Rosenbrock-Schrittes¹

$$\varepsilon_{n+1} = \|r_{n+1}\| \quad (4.42)$$

Ist der Zeitfehler größer als eine zuvor festgelegte Fehlertoleranz, wird die Lösung verworfen, die Zeitschrittweite τ verkleinert und der Rosenbrock-Schritt wiederholt. Bei einem Zeitfehler unterhalb der Fehlertoleranz wird die Lösung des Zeitschrittes akzeptiert. Weiterhin wird geprüft, ob die Zeitschrittweite für den nächsten Rosenbrock-Schritt vergrößert werden kann.

Für die Vorhersage der Schrittweite wird ein von Lang[60, 190] adaptierter Ansatz von Gustafsson[191] verwendet. Die mit dem sogenannten PI-Controller vorhergesagte Schrittweite berechnet sich gemäß

$$\tau_{\text{pred}} = \min \left(\frac{\tau_n}{\tau_{n-1}} \left(\frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_{n+1} \varepsilon_{n+1}} \right)^{\frac{1}{p}}, \left(\frac{1}{\varepsilon_n} \right)^{\frac{1}{p}} \right) \cdot \tau_n \quad (4.43)$$

Eine gleichmäßige Veränderung in τ wird durch zusätzliche heuristische Faktoren gewährleistet. Die Strategie

$$\begin{aligned} \tau_{n+1} &= \min(\text{grow} \cdot \tau_n, \text{safety} \cdot \tau_{\text{pred}}), & \text{falls } \tau_n \text{ akzeptiert} \\ \tau_n &= \max(\text{shrink} \cdot \tau_n, \text{safety} \cdot \tau_{\text{pred}}), & \text{falls } \tau_n \text{ verworfen} \end{aligned} \quad (4.44)$$

mit $\text{grow} = 1,5$, $\text{shrink} = 0,5$ und $\text{safety} = 0,9$ hat sich bei der Simulation elektrochemischer Modelle bewährt[23, 27].

¹In der weiteren Arbeit bezeichnet ε stets eine Fehlergröße. Es besteht kein Zusammenhang zur Bezeichnung im ε -eingebetteten Ansatz (vgl. Abschnitt 4.2.1, Gleichung (4.25)).

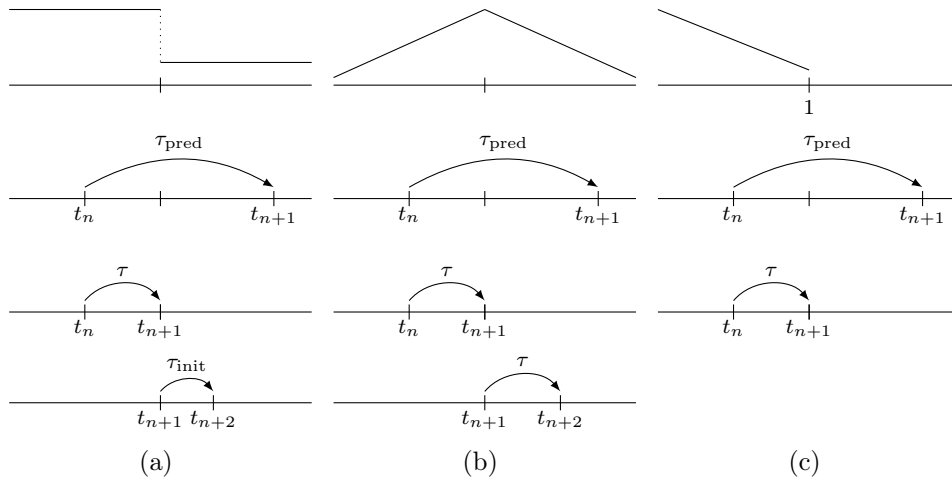


Abbildung 4.1: Situationen, in denen in die adaptive Schrittweitensteuerung eingegriffen wird: (a) Unstetigkeitsstelle in der Anregungsfunktion, (b) stetiger Segmentübergang in der Anregungsfunktion und (c) Ende des Experiments. τ_{pred} bezeichnet die berechnete, τ die durch die angepasste Schrittweitensteuerung reduzierte und τ_{init} die initiale Schrittweite.

4.2.3 Eingriffe in die Schrittweitensteuerung

Die adaptive Schrittweitensteuerung berechnet eine geeignete Schrittweite, um den Fehler in der Lösung unter der vorgegebenen Toleranz zu halten und gleichzeitig die Anzahl der Berechnungsschritte zu minimieren. Dieser Ansatz liefert im Allgemeinen sehr gute Resultate. In manchen Situationen sind aber Anpassungen der adaptiv ermittelten Schrittweite notwendig (siehe Abb. 4.1). Während die Problematik unstetiger Anregungsfunktionen schon von Ludwig diskutiert wurde (Abschnitt 7.1.2 in Lit.[23]), zeigte sich erst in dieser Arbeit, dass auch auf stetige Segmentübergänge Rücksicht bei der Zeitschrittweitenberechnung genommen werden sollte. Wir geben hier eine Zusammenfassung, wie in den entsprechenden Situationen vorgegangen werden kann.

Enthalten die Anregungsfunktionen Sprungstellen (z.B. in der Doppel-Puls-Chronoamperometrie (DPCA)), ergeben sich auch Unstetigkeitsstellen an den entsprechenden Stellen in den Konzentrationsprofilen. Auf diese muss der Algorithmus vorbereitet werden. Dafür wird in der Nähe eines Segmentübergangs, an dem eine Unstetigkeit in der Anregungsfunktion vorliegt, unabhängig von der Fehlerschätzung eine Schrittweitenreduktion erzwungen. Sobald das Ende des Segments erreicht ist, wird die Simulation mit der zuvor festgelegten Anfangsschrittweite τ_{init} fortgeführt (siehe Abbildung 4.1a).

Neben unstetigen Segmentübergängen in der Anregungsfunktionen, verdienen auch die stetigen Übergänge, z.B. der Umschaltzeitpunkt in der Anregungsfunktion bei der Cyclo-

voltammetrie, eine besondere Beachtung, da die Lösungswerte an diesem Zeitpunkt von Interesse sind. Analog zur den unstetigen Übergängen wird auch hier die Schrittweitensteuerung gezwungen die Schrittweite auch bei geringer Fehlerschätzung zu reduzieren und so die Lösung am Übergang zu berechnen. Da keine Unstetigkeit vorliegt, wird die Schrittweite anschließend nicht auf den Startwert gesetzt. Die Simulation wird mit der zuletzt berechneten Schrittweite fortgesetzt (siehe Abbildung 4.1b).

Für den Anwender können auch die Lösungswerte weiterer Zeitpunkte von Interesse sein. Eine Behandlung der Berechnung an diesen fixierten Zeitpunkten erfolgt wie bei den stetigen Segmentübergängen. Schließlich wird in allen Fällen der letzte Zeitschritt soweit reduziert, dass Lösungswerte am letzten Zeitpunkt $t = 1$ berechnet werden (siehe Abbildung 4.1c).

4.3 Adaptive finite Elemente

Die aus der Zeitdiskretisierung erhaltenen elliptischen PDEs werden mit der finiten Elemente Methode räumlich diskretisiert. Wir nutzen hierfür das von Ludwig[23] diskutierte Multilevel-FE-Verfahren. Die Grundidee für dieses Verfahren geht auf Yserentant, Deuffhard und Leinen[192, 193] zurück. Von Lang[60] wurde es im Zusammenhang mit der zeitlichen Diskretisierung durch Rosenbrock-Methoden verwendet. Wir geben hier zunächst das Verfahren gemäß Lit.[23] wieder und stellen dann dar, wie verschiedene Randbedingungen behandelt werden.

4.3.1 Variationelle Formulierung

Die Grundidee der Lösung elliptischer Randwertaufgaben mit der finiten Elemente Methode besteht darin, die zugehörige Variationsaufgabe näherungsweise zu lösen[103]. Dafür folgen wir dem Vorgehen in Lit.[23] und überführen zunächst das System

$$\left(\frac{1}{\tau\gamma} I - [\rho\beta\partial_{xx} + \partial_u R(u_n)] \right) U_{ni} = \rho\beta\partial_{xx}U_i + R(U_i) - I \cdot \sum_{j=1}^{i-1} \frac{c_{ij}}{\tau} U_{nj} \quad (4.45)$$

in die sogenannte variationelle Formulierung (siehe z.B.[194]). Die PDEs (4.45) sind äquivalent zum System (4.32). Die Gleichung wird mit einer Testfunktion δ multipliziert und anschließend über dem Intervall $\tilde{\mathcal{I}} = [0, 1]$ integriert, so dass sich der Ausdruck

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau\gamma} \int_0^1 U_{ni} \cdot \delta \, dx - \rho\beta \int_0^1 \partial_{xx}U_{ni} \cdot \delta \, dx - \int_0^1 \partial_u R(u_n)U_{ni} \cdot \delta \, dx \\ = \rho\beta \int_0^1 \partial_{xx}U_i \cdot \delta \, dx + \int_0^1 R(U_i) \cdot \delta \, dx - \sum_{j=1}^{i-1} \frac{c_{ij}}{\tau} \int_0^1 U_{nj} \cdot \delta \, dx \end{aligned} \quad (4.46)$$

ergibt. Durch partielle Integration erhält man die variationelle Formulierung

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{\tau\gamma} \int_0^1 U_{ni} \cdot \delta \, dx + \rho\beta \int_0^1 \partial_x U_{ni} \cdot \partial_x \delta \, dx - \int_0^1 \partial_u R(u_n) U_{ni} \cdot \delta \, dx \\
 & \quad \underbrace{-\rho\beta(\partial_x U_{ni} \cdot \delta|_{x=1} - \partial_x U_{ni} \cdot \delta|_{x=0})}_{(*)} \\
 & = -\rho\beta \int_0^1 \partial_x U_i \cdot \partial_x \delta \, dx + \int_0^1 R(U_i) \cdot \delta \, dx - \sum_{j=1}^{i-1} \frac{c_{ij}}{\tau} \int_0^1 U_{nj} \cdot \delta \, dx \\
 & \quad \underbrace{+\rho\beta(\partial_x U_i \cdot \delta|_{x=1} - \partial_x U_i \cdot \delta|_{x=0})}_{(\star)}
 \end{aligned} \tag{4.47}$$

Die Ausdrücke (*) und (\star) beschreiben die Randbedingungen des Systems. An ihrer Stelle müssen die Gleichungen (4.33) in die variationelle Formulierung eingebracht werden. Die Methoden hierfür unterscheiden sich je nach Art der Randbedingungen. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit demonstrieren wir hier das Einbringen der Randbedingungen am Rand $x = 0$.

Robin-Randbedingungen (4.34) werden nach $\beta\partial_x U_{ni}$ aufgelöst

$$\beta\partial_x U_{ni} = -(\partial_\lambda g_u^R \quad \partial_o g_u^R \quad \partial_w g_u^R \quad \partial_u g_u^R) \cdot V_{ni} - g_u^R(V_i) - \beta\partial_x U_i \tag{4.48}$$

und in (4.47) eingesetzt. Wir erhalten somit für den Rand $x = 0$ die Terme

$$\dots - \rho[(\partial_\lambda g_u^R \quad \partial_o g_u^R \quad \partial_w g_u^R \quad \partial_u g_u^R) \cdot V_{ni} + g_u^R(V_i) + \beta\partial_x U_i]|_{x=0} = \dots - \beta\partial_x U_i|_{x=0} \tag{4.49}$$

und nach weiteren Umformungen

$$\dots - \rho(\partial_\lambda g_u^R \quad \partial_o g_u^R \quad \partial_w g_u^R \quad \partial_u g_u^R) \cdot V_{ni}|_{x=0} = \dots + \rho g_u^R(V_i)|_{x=0} \tag{4.50}$$

Die Behandlung homogener Neumann-Randbedingungen erfolgt auf die gleiche Art. Da in diesem Fall $g_u^R = 0$ gilt, entfallen die Randterme in (4.50) auf beiden Seiten.

Das Einbringen impliziter Dirichlet-Randbedingungen wie der Nernst-Gleichung erfolgt mit Hilfe der Lagrange-Multiplikatoren[94]. Diese wurden als zusätzliche Variablen in das PDAE-System integriert und beschreiben den Konzentrationsgradienten der oxidierten Spezies eines Elektronentransfers im Gleichgewicht. Um eine implizite Dirichlet-Randbedingung in die entsprechende Gleichung des Systems (4.47) einzubringen, wird zunächst die zugehörige Zeile der zeitlich diskretisierten Lagrange-Multiplikatoren (4.40) nach $\partial_x u_{O_{ni}}$ aufgelöst.

$$\partial_x u_{O_{ni}} = \lambda_{ni} - \partial_x u_{O_i} + \lambda_i \tag{4.51}$$

Das Einsetzen dieser Gleichung in die Zeile aus (4.47), die der oxidierten Spezies des VET im Gleichgewicht entspricht, und Umformen wie bei den Robin-Randbedingungen ergibt für den Rand $x = 0$ die Terme

$$\dots + \rho\beta_{\text{O}}\lambda_{ni}\delta|_{x=0} = \dots - \rho\beta_{\text{O}}\lambda_i\delta|_{x=0} \quad (4.52)$$

Weiterhin existiert zu jeder impliziten Dirichlet-Randbedingung eine Massenflussbilanz-Gleichung, in der die Konzentrationsgradienten der an der Reaktion beteiligten Spezies auftreten. Diese Zuordnung ist nicht injektiv (eindeutig), da mehrere VET im Gleichgewicht zu einer Massenflussbilanz-Gleichung beitragen können (vgl. die Randbedingungen (2.54)). Die Massenflussbilanz-Gleichungen entsprechen Robin-Randbedingungen und werden analog zum Vorgehen in den Gleichungen (4.48) – (4.50) in das PDE-System eingebracht. Die Randterme für die reduzierte Spezies eines VET im Gleichgewicht lauten

$$\dots - \rho\beta_{\text{O}}\lambda_{ni}\delta|_{x=0} = \dots + \rho\beta_{\text{O}}\lambda_i\delta|_{x=0} \quad (4.53)$$

Sie unterscheiden sich von denen der oxidierten Spezies (4.52) nur durch das Vorzeichen. Es sei bemerkt, dass in (4.53) noch weitere Terme für Reaktionen, die an den Elektronentransfer gekoppelt sind, vorkommen können.

Die implizite Dirichlet-Randbedingung (4.35) selbst wird als zusätzliche algebraische Gleichung in die variationelle Formulierung aufgenommen. Sie ist über den Lagrange-Multiplikator an das System gekoppelt.

Explizite Dirichlet-Randbedingungen können ebenfalls mit der Hilfe von Lagrange-Multiplikatoren in die variationelle Formulierung integriert werden[14, 102]. Wir nutzen hier aber eine direkte Methode[102, 104, 194, 195]. Bei dieser wird der Raum der Testfunktionen so gewählt, dass diese die Dirichlet-Randbedingungen erfüllen[195]. Das eigentliche Einbringen der Dirichlet-Randbedingungen erfolgt dann erst nach der FE-Interpolation.

4.3.2 FE-Interpolation

Auf die variationelle Formulierung wird nun gemäß Lit.[23] ein adaptiver FE-Interpolations-Algorithmus angewandt. Die Lösungen der Stufenwerte $V_{ni,k}$, die in den Rosenbrock-Schritten zur Berechnung der Lösungswerte $v_{n+1,k}$ und $z_{n+1,k}$ verwendet werden, werden in einer Folge von FE-Unterräumen

$$\mathcal{V}_{n+1,1} \subset \mathcal{V}_{n+1,2} \subset \dots \subset \mathcal{V}_{n+1,k} \quad (4.54)$$

gesucht. Jeder Unterraum ergibt sich dabei aus dem zugrundeliegenden Gitter

$$\mathcal{I}_{n+1,1} \subset \mathcal{I}_{n+1,2} \subset \dots \subset \mathcal{I}_{n+1,k} \quad (4.55)$$

wobei $\mathcal{I}_{n+1,1}$ das grösste Gitter für den Zeitschritt $t_n \rightarrow t_{n+1}$ ist. Die Gitter werden lokal verfeinert, wenn der Fehler der diskretisierten Lösung zu groß ist (vgl. Abschnitte 4.3.3

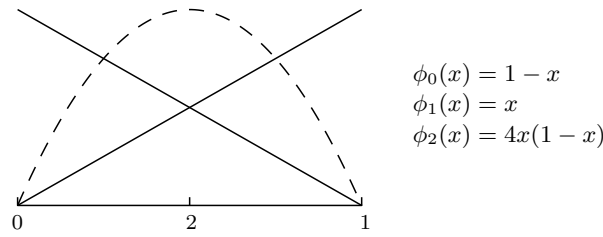


Abbildung 4.2: Hierarchisches 1D-Element mit Knotennummerierung für die FE-Interpolation. Die Interpolation erfolgt linear, für die Fehlerberechnung wird sie um eine quadratische Bubble-Funktion ϕ_2 ergänzt (in Anlehnung an Abbildung 6.1 (c) in Lit.[23]).

und 4.5), dabei zählt der Index k die Verfeinerungslevel. Die FE-Interpolation erfolgt mit hierarchischen Elementen (Abbildung 4.2).

Auf einem Verfeinerungslevel k mit N_k Gitterknoten wenden wir auf U_{ni} , U_i und δ der variationellen Formulierung den Interpolationsansatz

$$\begin{aligned}
 U_{ni} &\approx \sum_{l=1}^{N_k} \mu_{ni,l} \phi_l \\
 U_i &\approx \sum_{l=1}^{N_k} \mu_{ni,l} \phi_l \\
 \delta &\approx \sum_{m=1}^{N_k} \mu_{ni,m} \phi_m
 \end{aligned} \tag{4.56}$$

an. Die Interpolation erfolgt linear, das heißt es werden nur die Interpolationspolynome ϕ_0 und ϕ_1 aus Abbildung 4.2 verwendet.

Die variationelle Formulierung (4.47) wird somit in ein lineares Gleichungssystem (LGS)

$$\underbrace{\left(\frac{1}{\tau\gamma} M + \rho\beta \cdot S - J_n \right)}_{=L_n} U_{ni,k} = \underbrace{-\rho\beta \cdot S \cdot U_{i,k} + R_i - \sum_{j=1}^{i-1} \frac{c_{ij}}{\tau} M \cdot U_{nj,k}}_{=b_i} \tag{4.57}$$

überführt, wobei zunächst die Randbedingungen vernachlässigt werden (vgl. Gleichungen (6.33) – (6.37) in Lit.[23]). Die Matrix L_n setzt sich aus Massen- (M), Steifigkeits-

(S) und Jacobi-Matrix (J_n) zusammen

$$M = I \otimes \left(\int_0^1 \phi_l \phi_m \, dx \right)_{l,m=1}^{N_k} \quad S = I \otimes \left(\int_0^1 \partial_x \phi_l \partial_x \phi_m \, dx \right)_{l,m=1}^{N_k} \quad (4.58)$$

$$J_n = (J_n^{p,q})_{p,q=0}^{N_k} \quad J_n^{p,q} = \left(\int_0^1 \frac{\partial R_n^{(p)}}{\partial u^{(q)}} \phi_l \phi_m \, dx \right)_{l,m=1}^{N_k} \quad (4.59)$$

wobei \otimes das Kronecker-Produkt[196] und I die $N_{\text{diss}} \times N_{\text{diss}}$ -Einheitsmatrix symbolisiert. Auf der rechten Seite des LGS (4.57) beschreiben

$$R_i = \left(R_i^{(p)} \right)_{p=0}^{N_{\text{diss}}-1} \quad R_i^{(p)} = \left(\int_0^1 R^{(p)}(U_i) \phi_l \, dx \right)_{l=1}^{N_k} \quad (4.60)$$

die diskretisierten Reaktionsterme. Die Integrale der Jacobi-Matrix und der Reaktionsterme werden numerisch mit Newton-Cotes-Formeln[72] berechnet.

Der Lösungsvektor $U_{ni,k}$ enthält die Knotenkoeffizienten der diskreten Stufenlösung

$$U_{ni,k} = \left(\mu_{ni,1}^{(0)}, \mu_{ni,2}^{(0)}, \dots, \mu_{ni,N_k}^{(0)}, \mu_{ni,1}^{(1)}, \dots, \mu_{ni,N_k}^{(1)}, \dots, \mu_{ni,1}^{(N_{\text{diss}}-1)}, \dots, \mu_{ni,N_k}^{(N_{\text{diss}}-1)} \right)^T \quad (4.61)$$

Für die Integration der Randbedingungen ist eine Umordnung der Lösungskomponenten geeigneter, bei der gemäß

$$U_{ni,k} = \left(\mu_{ni,1}^{(0)}, \mu_{ni,1}^{(1)}, \dots, \mu_{ni,1}^{(N_{\text{diss}}-1)}, \mu_{ni,2}^{(0)}, \dots, \mu_{ni,2}^{(N_{\text{diss}}-1)}, \dots, \mu_{ni,N_k}^{(0)}, \dots, \mu_{ni,N_k}^{(N_{\text{diss}}-1)} \right)^T \quad (4.62)$$

zunächst nach Knotenindex und dann nach Speziesindex sortiert wird[23]. Eine entsprechende Umsortierung muss dann auch für die Zeilen und Spalten in (4.57) erfolgen.

Das Einbringen der Randbedingungen in das System (4.57) unterscheidet sich je nach Art der Randbedingungen. Dabei wird das LGS zum einen erweitert, um Observable, Oberflächenkonzentrationen der adsorbierten Spezies und Lagrange-Multiplikatoren als zusätzlichen Komponenten in den Lösungsvektor (4.62) aufzunehmen. Andererseits müssen auch Elemente von L_n und b_i geändert werden, die der Beschreibung der Volumenkonzentrationen gelöster Teilchen zugeordnet sind. Wir betrachten wieder ohne Beschränkung der Allgemeinheit den Rand $x = 0$ mit dem zugehörigen Knotenindex 1. Der erweiterte Lösungsvektor lautet

$$V_{ni,k} = \left(\underbrace{\lambda_{ni,1}^{(0)}, \dots, \lambda_{ni,1}^{(N_{\text{eq}}^{x=0}-1)}, \chi_{ni,1}, w_{ni,1}^{(0)}, \dots, w_{ni,1}^{(N_{\text{ads}}^{x=0}-1)}}_{Q=N_{\text{eq}}^{x=0}+N_{\text{ads}}^{x=0}+N_{\text{diss}}+1}, \mu_{ni,1}^{(0)}, \dots, \mu_{ni,1}^{(N_{\text{diss}}-1)}, \dots \right)^T \quad (4.63)$$

wobei $N_{\text{ads}}^{x=0}$ die Anzahl der an $x = 0$ adsorbierten Spezies und $N_{\text{eq}}^{x=0}$ die Anzahl der Gleichgewichtsreaktionen an $x = 0$ ist. Die Summe der Lösungskomponenten, die dem Rand $x = 0$ zugeordnet ist, bezeichnen wir mit Q .

Die Matrix L_n und der Vektor b_i müssen dann am Rand $x = 0$ ebenfalls um $N_{\text{eq}}^{x=0} + N_{\text{ads}}^{x=0} + 1$ Zeilen und Spalten erweitert werden. Es ergeben sich für den obersten $Q \times Q$ -Block der Matrix und die ersten Q Zeilen des Vektors der rechten Seite die allgemeinen Formen

$$\begin{pmatrix} * & * & * & * \\ \# & \# & \# & \# \\ * & * & * & * \\ * & * & * & \tilde{L}_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} * \\ \# \\ * \\ \tilde{b}_i \end{pmatrix} \quad (4.64)$$

wobei die mit $*$, $*$ und $\#$ bezeichneten Bereiche durch die Randbedingungen für gelöste und adsorbierte Spezies bzw. für die Observable beeinflusst werden.

Wir stellen hier den Einbau der Randbedingungen schrittweise nach Komponenten getrennt vor. Die Dimensionen der in (4.64) dargestellten Blöcke ergeben sich jeweils aus der Anzahl der gelösten und adsorbierten Spezies, sowie der Anzahl der Gleichgewichtselektronentransfers (und damit auch der Lagrange-Multiplikatoren).

Für die adsorbierten Spezies ergeben sich in der dritten Zeile der Matrix (4.64) die Einträge

$$(-\partial_\lambda g_w \quad -\partial_o g_w \quad \delta_{ij} \frac{1}{\tau\gamma} - \partial_w g_w \quad -\partial_u g_w) \quad (4.65)$$

Die Blöcke für die Observable, die adsorbierten und gelösten Spezies (Spalten zwei bis vier) sind im Vergleich zur System-Matrix (6.41) in Lit.[23] unverändert. Sie entsprechen der Rosenbrock-Diskretisierung (4.33) für die adsorbierten Spezies. Der Term in der ersten Spalte folgt ebenfalls aus (4.33) und ist den Lagrange-Multiplikatoren zugeordnet. Die Randgleichungen für die adsorbierten Spezies können den Grundbaustein r_N (3.13) nicht enthalten, da wir Gleichgewichtselektronentransfers nur für VETs beschrieben haben. Da nur innerhalb des Terms r_N Lagrange-Multiplikatoren in eine Randgleichung eingefügt werden, gilt $-\partial_\lambda g_w = 0$.

Für die Einträge der rechten Seite erhalten wir, wie in (6.43) aus Lit.[23]

$$g_w(V_{i,k}) - \sum_{j=1}^{i-1} \frac{c_{ij}}{\tau} W_{nj,k} \quad (4.66)$$

Wie schon diskutiert, hängt g_w nicht von den Lagrange-Multiplikatoren ab, so dass der Ausdruck auf der rechten Seite unverändert ist, wenn die interne Stufenlösung $V_{i,k}$ um die Lagrange-Multiplikatoren ergänzt wird.

Die zweite Zeile der Matrix (4.64) entspricht dem Strom. Wir erhalten hier analog zu den adsorbierten Spezies Ausdrücke, die direkt aus der Rosenbrock-Diskretisierung (4.33) folgen

$$(-\partial_\lambda g_o \quad -\partial_o g_o \quad -\partial_w g_o \quad -\partial_u g_o) \quad (4.67)$$

Die Einträge in den Spalten für den Strom, die adsorbierten und gelösten Spezies entsprechen, sind identisch zu denen in (6.41) in Lit.[23]. Für die Ausdrücke in den Spalten der Lagrange-Multiplikatoren gilt für die oxidierte Spezies des zum Lagrange-Multiplikator gehörenden Nernst-Gleichgewichts $-\partial_\lambda g_o = -\beta_o$.

Für die rechte Seite erhalten wir gemäß (6.43) in Lit.[23]

$$g_o(V_{i,k}) \quad (4.68)$$

Im Unterschied zu den adsorbierten Spezies hängt g_o von den Lagrange-Multiplikatoren ab und liefert daher für ein erweitertes $V_{i,k}$ einen anderen Wert.

Für die gelösten Spezies unterscheiden wir verschiedene Randbedingungsarten (vergleiche Abschnitt 2.8). Wir stellen das Einbringen der Randbedingungen hier zunächst getrennt vor und geben die einzelnen Blöcke dann zusammengefasst an. Robin-Randbedingungen werden, wie schon bei Ludwig[23] beschrieben, integriert. Für die entsprechenden Blöcke in der Matrix erhalten wir analog zu (6.41) und (6.42) in Lit.[23]

$$\left(-\rho\partial_\lambda g_u^R \quad -\rho\partial_o g_u^R \quad -\rho\partial_w g_u^R \quad (L_{pq})_{p,q=1}^N - \rho\partial_u g_u^R \right) \quad (4.69)$$

Die Einträge in den Spalten, die dem Strom sowie den adsorbierten und gelösten Spezies entsprechen, ergeben sich direkt aus der variationellen Formulierung mit Robin-Randbedingungen (4.50). Der Eintrag $-\rho\partial_\lambda g_u^R$ ist nur für die Robin-Randbedingungen von Null verschieden, bei denen $g_{u(i)}^R$ ein NernstKinetics-Law enthält, die gelöste Spezies i also an mindestens einem Elektronentransfer im Gleichgewicht als reduzierte Spezies beteiligt ist. Der entsprechende Eintrag $-\rho\beta_o$ (vergleiche Gleichung (4.53)) ergibt sich dann formal als partielle Ableitung der rechten Seite der Massenflussbilanz bezüglich des Lagrange-Multiplikators, der dem Nernst-Gleichgewicht zugeordnet ist.

Für die rechte Seite ergibt sich analog zu (6.44) in Lit.[23]

$$\tilde{b}_i = b_i + \rho g_u^R(V_{i,k}) \quad (4.70)$$

Implizite Dirichlet-Randbedingungen zur Beschreibung von Gleichgewichten werden über die zusätzliche Variable λ in das System integriert. Die Zeilen der ursprünglichen Systemmatrix, die den oxidierten Spezies der Nernst-Gleichgewichte entsprechen, bleiben unverändert. Die Kopplung der impliziten Dirichlet-Randbedingung erfolgt über den Lagrange-Multiplikator (vergleiche Gleichung (4.52)). Es ergibt sich allgemein

$$\left(\rho \cdot \beta \cdot \mathcal{T}^T \quad -\rho\partial_o g_u^N \quad -\rho\partial_w g_u^N \quad (L_{pq})_{p,q=1}^N \right) \quad (4.71)$$

wobei $\beta = \text{diag}(\beta_0, \dots, \beta_N)$ die Diagonalmatrix der dimensionslosen Diffusionskoeffizienten ist. Die rechte Seite der impliziten Dirichlet-Randbedingungen enthalten weder den Strom noch adsorbierte Spezies, so dass $\partial_o g_u^N = 0$ und $\partial_w g_u^N = 0$ gilt.

Die diskretisierten Nernst-Randbedingungen werden in den zusätzlichen Zeilen, die den Lagrange-Multiplikatoren entsprechen, eingebracht. Für die erste Zeile in (4.64) erhalten wir

$$\left(\begin{array}{cccc} 0 & 0 & 0 & \partial_u(\mathcal{T} \cdot (B_u^N \cdot u + g_u^N)) \end{array} \right) \quad (4.72)$$

Von Null verschiedene Einträge treten hierbei nur in dem Block der gelösten Spezies auf, da Nernst-Randbedingungen in dieser Arbeit die Kopplung zwischen zwei gelösten Spezies beschreiben.

Für die rechte Seite erhalten wir für die gelösten Spezies

$$\tilde{b}_i = b_i - \rho \cdot \beta \cdot \mathcal{T}^\top \cdot \Lambda_{i,k} \quad (4.73)$$

und für die Lagrange-Multiplikatoren

$$\mathcal{T} \cdot g_u^N(V_{i,k}) \quad (4.74)$$

Explizite Dirichlet-Randbedingungen legen den Wert der Unbekannten am Rand fest. Sie werden durch direkte Eliminierung[102] in das LGS eingebracht. Dabei werden die Matrix-Elemente in der zugehörigen Zeile und Spalte auf Null gesetzt und das entsprechende Diagonal-Element erhält den Wert 1. Formal lässt sich die Matrix nach Einfügen der expliziten Dirichlet-Randbedingung mit

$$\tilde{L}_{n,pq} = \begin{cases} L_{n,pq} & , \text{ falls } B_{u,pp}^D = 0 \text{ und } B_{u,qq}^D = 0 \\ B_{u,pq}^D & , \text{ falls } B_{u,pp}^D = 1 \text{ oder } B_{u,qq}^D = 1 \end{cases} \quad (4.75)$$

beschreiben. Es sei angemerkt, dass keine Matrix-Elemente, die zuvor durch andere Randbedingungen verändert wurden, gelöscht werden, da explizite Dirichlet-Randbedingungen nur für Spezies angegeben werden können, die zu keiner vom Mechanismus vorgegebenen Randbedingung beitragen.

Der Vektor der rechten Seite wird gemäß

$$\tilde{b}_i = \begin{cases} g_{u^{(p)},ni}^D & , \text{ falls } B_{u,pp}^D = 1 \\ b_i - \sum_{q=0}^{N_{\text{diss}}-1} L_{pq} \cdot g_{u^{(p)},ni}^D & , \text{ sonst} \end{cases} \quad (4.76)$$

geändert. Mit $g_{u^{(p)},ni}^D$ wird abkürzend die zeitlich diskretisierte explizite Dirichlet-Randbedingung für Spezies q bezeichnet (vergleiche Gleichungen (4.36) und (4.37)). Es sei angemerkt, dass bei homogenen Dirichlet-Randbedingungen $g_{u^{(p)},ni}^D = 0$ gilt und sich das Einbringen in den Vektor der rechten Seite stark vereinfacht, da der entsprechende Term in der Summe in (4.76) verschwindet.

Fasst man alle Randbedingungen für die gelösten Spezies zusammen, so erhält man für die entsprechenden Zeilen der Matrix (vierte Zeile in (4.64))

$$\left(\begin{array}{c} -\rho \cdot \partial_\lambda g_u^R + \rho \cdot \beta \cdot \mathcal{T}^\top \\ -\rho \cdot \partial_o g_u^R \\ -\rho \cdot \partial_w g_u^R \\ \left\{ \begin{array}{ll} (L_{pq}) - \rho \partial_u g_u^R & \text{falls } B_{u_{pp}}^D = 0 \text{ und } B_{u_{qq}}^D = 0 \\ (B_{u_{pq}}^D) & \text{falls } B_{u_{pp}}^D = 1 \text{ oder } B_{u_{qq}}^D = 1 \end{array} \right. \end{array} \right)^\top \quad (4.77)$$

Die rechte Seite für die gelösten Spezies ergibt sich zusammengefasst als

$$\tilde{b}_i = \begin{cases} g_{u^{(p)},ni}^D & , \text{ falls } B_{u_{pp}}^D = 1 \\ b_i + \rho g_u^R(V_{i,k}) - \rho \beta \cdot \mathcal{T} \cdot \Lambda_{i,k} - \sum_{q=1}^{N_{\text{diss}}-1} L_{pq} g_{u^{(p)},ni}^D \end{cases} \quad (4.78)$$

Am Rand $x = 1$ erfolgt das Einbringen der Randbedingungen analog. Für die Simulationsvariante mit nachträglicher Berechnung der Observablen werden die zur Observablen gehörende Zeile und Spalte (zweite Zeile und Spalte in (4.64)) entfernt. Die Gleichungssysteme (4.57) werden auf jeder Stufe eines Rosenbrock-Schritts mit Hilfe der LU-Zerlegung numerisch gelöst. In der Implementierung wird hierfür der Algorithmus der GMM++-Bibliothek[197] verwendet. Das Einbringen der Randbedingungen und die LU-Zerlegung braucht für die System-Matrix L_n nur einmal pro Zeitschritt durchgeführt werden. Der Aufbau der rechte Seite muss dagegen auf jeder Stufe des Rosenbrock-Schritts neu erfolgen. Die variationelle Formulierung (4.47) bzw. die zugehörigen linearen Gleichungssysteme (4.57) mit Randbedingungen können mit der kompakten Schreibweise

$$(L_{n,k} V_{ni,k}, \delta) = (b_{i,k}, \delta) \quad \forall \delta \in \mathcal{V}_{n+1,k}, \quad i = 1, \dots, s \quad (4.79)$$

dargestellt werden, wobei $V_{ni,k} \in \mathcal{V}_{n+1,k}$ die diskreten Stufenlösungen sind[23].

Die volldiskretisierten Lösungen eines Rosenbrock-Schrittes werden gemäß (4.26) mit

$$v_{n+1,k} = v_{n,k} + \sum_{i=1}^s m_i V_{ni,k} \quad (4.80)$$

$$z_{n+1,k} = z_{n,k} + \sum_{i=1}^s m_i \left(\frac{1}{\tau} \sum_{j=1}^i (c_{ij} - s_{ij}) V_{nj,k} + (\sigma_i - 1) z_{n,k} \right) \quad (4.81)$$

berechnet. Die lokalen Fehler der Zeitdiskretisierung auf einem Gitter der Verfeinerungsstufe k folgen aus (4.41) gemäß

$$r_{n+1,k} = \sum_{i=1}^s (m_i - \hat{m}_i) V_{ni,k} \quad (4.82)$$

Der Fehlerschätzer für den räumlichen Fehler wird im nächsten Abschnitt vorgestellt.

4.3.3 Der hierarchische Fehlerschätzer

Wie bei der adaptiven Schrittweitensteuerung wird auch für die Steuerung des räumlichen Gitters eine Abschätzung des Fehlers, der durch die FE-Diskretisierung entsteht, benötigt. Dieser Fehler muss a posteriori geschätzt werden, da eine exakte Lösung a priori nicht bekannt ist. In EChem++ wird hierfür ein Fehlerschätzer verwendet, der auf einer hierarchischen Basis und auf lokalen Residuumpromble aufbaut[23]. Dieser Fehlerschätzer wurde unverändert übernommen und soll hier kurz vorgestellt werden.

Für jedes Element wird ein lokales Residuumpromble aufgestellt, das den Fehler des linearen Interpolationsansatzes im Vergleich zu einem Ansatz in einem anderen FE-Raum $\bar{\mathcal{V}}_{n+1,k}$ berechnet. Dieser Raum ergibt sich, indem die ursprünglichen linearen Interpolationspolynome um eine quadratische Bubble-Funktion ergänzt werden (siehe Abbildung 4.2). Er ist äquivalent zum quadratischen FE-Raum. Der Raum $\bar{\mathcal{V}}_{n+1,k}$ wird als direkte Summe (Symbol \oplus [198])

$$\bar{\mathcal{V}}_{n+1,k} = \mathcal{V}_{n+1,k} \oplus \mathcal{Z}_{n+1,k} \quad (4.83)$$

des linearen Ansatzraums $\mathcal{V}_{n+1,k}$ und des aus quadratischen Bubble-Funktionen gebildeten Raums $\mathcal{Z}_{n+1,k}$ dargestellt.

Für ein Element S^e des Gitters $\mathcal{I}_{n+1,k}$ ergibt sich dann der lokale Fehler $E_{ni,k}^e$ als Lösung des lokalen Residuumprombles

$$\begin{aligned} (L_{n,k}^e E_{ni,k}^e, z) &= (\hat{r}_{i,k}, z) && \text{in } S^e \quad \forall z \in \mathcal{Z}_{n+1,k} \\ E_{ni,k}^e &= 0 && \text{auf } \Gamma^e, \quad i = 1, \dots, s \end{aligned} \quad (4.84)$$

mit Matrix $L_{n,k}^e$ und rechter Seite $\hat{r}_{i,k}$ des linearen Gleichungssystems. Als Randbedingungen für den Fehler werden homogene Dirichlet-Randbedingungen gewählt, da die Bubble-Funktion an den Rändern des Elements verschwindet und so der Fehler zwischen linearem und hierarchischem Ansatz sehr klein ist. Insgesamt sind für jede Stufe des Rosenbrock-Verfahrens $|\mathcal{I}_{n+1,k}| = N_{n+1,k}$ lokale Residuumpromble zu lösen. Als lokale Fehlergrößen erhält man somit nach einem Rosenbrock-Schritt

$$\eta_{n+1,k}^e = \|\tilde{e}_{n+1,k}^e + \sum_{i=1}^s m_i E_{ni,k}^e\|_{L^2(S^e)} \quad (4.85)$$

wobei $\tilde{e}_{n+1,k}^e$ den Fehler der durch die Vergrößerung des optimalen Gitters $\mathcal{I}_{n,k}$ des vorherigen Zeitschrittes zum Anfangsgitter $\mathcal{I}_{n+1,1}$ des Zeitschrittes $t_n \rightarrow t_{n+1}$ beschreibt (siehe Abbildung 4.3). Die Definition der L^2 -Norm erfolgt gemäß (4.89).

Der Gesamtfehler der FE-Ortsdiskretisierung ϵ ergibt sich schließlich aus lokalen Fehlern aller Elemente und Konzentrationen als

$$\epsilon_{n+1,k} = \|\|\eta_{n+1,k}\|\| \quad (4.86)$$

wobei die $N_{\text{diss}} \times N_{n+1,k}$ -Matrix alle lokalen Fehler enthält und $\|\|\cdot\|\|$ eine zu (4.42) kompatible Norm ist (siehe Abschnitt 4.4).

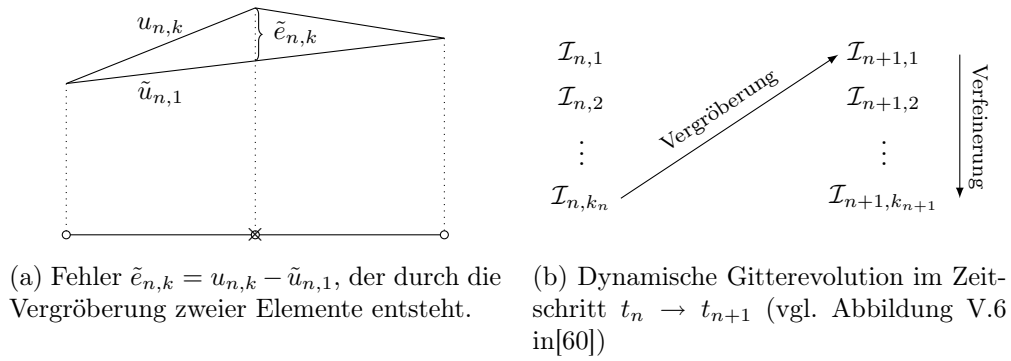


Abbildung 4.3: Fehler $\tilde{e}_{n,k}$, der durch die Vergrößerung des Gitters nach einem Zeitschritt entsteht (Abbildung 6.2 aus Lit.[23])

4.4 Fehlerskalierung

Der volladaptive Algorithmus (vgl. die Abschnitte 4.2 und 4.3) liefert Abschätzungen der absoluten Fehlerwerte. Die Fehler entstehen durch die Zeitdiskretisierung mit der Rosenbrock-Methode und die Ortsdiskretisierung mit finiten Elementen. Für die Skalierung benutzen wir die von Ludwig[23] beschriebene Methode, eine Kombination aus absoluter und relativer Fehlerskalierung, unverändert. Im Folgenden werden die relevanten Gleichungen zusammengefasst dargestellt.

Der absolute Zeitfehler $r_j^{(i)}$ einer Lösungsvariable (Index i) an einem Knotenpunkt (Index j) des FE-Gitters wird mit Gleichung (4.82) beschrieben². Der Fehler wird mit einer gemischten Form

$$\frac{|r_j^{(i)}|}{\text{ATOL}^{(i)} + \text{RTOL}^{(i)} \cdot |v_j^{(i)}|} \tag{4.87}$$

aus absoluter und relativer Fehlerskalierung[60, 189] kontrolliert, wobei die Wahl der Toleranzen für jede Lösungskomponente v separat erfolgt. Die gemischte Form (4.87) ist einer rein absoluten oder rein relativen Fehlerskalierung überlegen, da sie deren jeweilige Schwächen ausgleicht. Während die relative Fehlermessung bei möglichen Größenunterschieden in einzelnen Lösungskomponenten geeigneter ist, kann die absolute Fehlermessung auch bei Lösungskomponenten mit sehr kleinem Betrag eingesetzt werden. Eine Kontrolle des maximalen Zeitfehlers (4.87) an jedem Knotenpunkt des FE-Gitters erfolgt daher durch die Bedingung[23, 28]

$$\varepsilon = ||r|| = \max_i \max_j \left(\frac{|r_j^{(i)}|}{\text{ATOL}^{(i)} + \text{RTOL}^{(i)} \cdot |v_j^{(i)}|} \right) \leq 1 \tag{4.88}$$

²Für eine bessere Übersicht lassen wir im Folgenden die Indizes n und k aus (4.82) weg.

Die Skalierung des Ortsfehlers erfolgt analog. Der absolute Fehler $\eta_e^{(i)}$ einer Volumenkonzentration (Index i) in einem Element des FE-Gitter (Index e) ergibt sich gemäß Gleichung (4.85) aus den Lösungen der Residuump Probleme (4.84). Dabei symbolisiert $\|\cdot\|_{L^2(S^e)}$ in Gleichung (4.85) die L^2 -Norm³ auf dem Element S^e

$$\|f\|_{L^2(S^e)} = \left(\int_{S^e} f^2 \, dx \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.89)$$

Die Definition der Toleranzfunktion erfolgt als zeit- und ortsabhängige Funktion

$$\text{RTOL}^{(i)} = \text{RTOL}^{(i)}(t, x) \quad (4.90)$$

mit dem Funktionswert $\text{RTOL}^{(i)}$. Der skalierte Ortsfehler $\tilde{\eta}_e^{(i)}$ berechnet sich gemäß

$$\tilde{\eta}_e^{(i)} = \frac{|\eta_e^{(i)}|}{\text{ATOL}^{(i)} + \text{RTOL}_e^{(i)} \cdot \|u_j^{(i)}\|_{L^2(S^e)}} \quad (4.91)$$

wobei $\text{RTOL}_e^{(i)}$ die relative Fehlertoleranz eines Elementes der Länge h ist. Sie ergibt sich als L^2 -Norm

$$\text{RTOL}_e^{(i)} = \|\text{RTOL}^{(i)}\|_{L^2(S^e)} = \left(h^e \cdot \left(\text{RTOL}^{(i)} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.92)$$

der Toleranzfunktion (4.90). Der maximale Ortsfehler wird mit

$$\epsilon = \|\eta\| = \max_i \max_e \left(\tilde{\eta}_e^{(i)} \right) \leq 1 \quad (4.93)$$

beschränkt.

Insgesamt wird also der volladaptive Algorithmus allein durch die Vorgabe der Toleranzen $\text{ATOL}^{(i)}$ und $\text{RTOL}^{(i)}$ gesteuert. Zusätzliche heuristische Annahmen, die in der Literatur in Bezug auf die Lösung zeitabhängiger PDEs mit volladaptiven Algorithmen diskutiert werden[27, 140], müssen mit dem hier beschriebenen Verfahren nicht beachtet werden.

³Die Integrale in der L^2 -Norm werden mit den Newton-Cotes-Quadraturformeln[72] für hierarchische Elemente

$$\int_{S^e} f^2 \, dx \approx \frac{h^e}{3} (f_0^2 + 4f_2^2 + f_1^2)$$

und für lineare Elemente

$$\int_{S^e} f^2 \, dx \approx \frac{h^e}{2} (f_0^2 + f_1^2)$$

berechnet. Die Knotennummerierung erfolgt wie in Abbildung 4.2.

```
1   $n = 0, t_n = 0, \tau_{n+1} = \tau_{\text{init}}$ 
2   $\mathcal{I}_{n+1,1} = \mathcal{I}_{\text{init}}$ 
3  solange  $t_n < 1$ 
4     $k = 1$ 
5    berechne  $v_{n+1,k}, r_{n+1,k}, \tilde{\eta}_{n+1,k}^e, \epsilon_{n+1,k}$ 
6      solange  $\epsilon_{n+1,k} > 1$  und  $k < k_{\text{max}}$ 
7        verfeinere alle Elemente mit  $\tilde{\eta}_{n+1,k}^e > \tilde{\eta}_{n+1,k}^{\text{barr}}$ 
8         $k = k + 1$ 
9        berechne  $v_{n+1,k}, r_{n+1,k}, \tilde{\eta}_{n+1,k}^e, \epsilon_{n+1,k}$ 
10   berechne  $\epsilon_{n+1}$ 
11   falls  $\epsilon_{n+1} \leq 1$ 
12     akzeptiere Lösung
13     falls  $\vartheta \cdot \epsilon_{n+1,k} < 1$ 
14       vergrößere alle Elemente mit  $\alpha^p \cdot \tilde{\eta}_{n+1,k}^e < \tilde{\eta}_{n+1,k}^{\text{barr}}$ 
15      $t_{n+1} = t_n + \tau_{n+1}, n = n + 1$ 
16      $\mathcal{I}_{n+1,1} = \mathcal{I}_{n,k_n}^{\text{coarsed}}$ 
17     bestimme  $\tau_n + 1$ 
18   sonst
19     verwerfe Lösung
20     rekonstruiere  $\mathcal{I}_{n+1,1}$ 
21     reduziere  $\tau_{n+1}$ 
```

Abbildung 4.4: Der Multilevel-FE-Algorithmus im Überblick (übernommen mit Korrektur der Zeile 14 aus Abbildung 6.3 in Lit.[23]).

4.5 Gitterevolution

Die Verfeinerung und Vergrößerung des FE-Gitters wird über die skalierten lokalen Fehler $\tilde{\eta}$ (vergleiche Gleichung (4.91)) gesteuert. Das Zusammenspiel aus Gitterevolution und Zeitschrittweitensteuerung wird in Abb. 4.4 gezeigt. Der Grundaufbau des Algorithmus wurde bis auf eine Fehlerkorrektur (vergleiche Fußnote 4) von Ludwig[23] übernommen.

Das Startgitter $\mathcal{I}_{n+1,1}$ wird solange verfeinert, bis die Fehlertoleranz unterschritten wird oder eine maximale Anzahl an Verfeinerungsleveln k_{max} erreicht ist (Zeile 5 – 9). Es werden jeweils nur die Elemente verfeinert, deren Fehler oberhalb einer Fehlerschranke

$$\tilde{\eta}_{n+1,k}^{\text{barr}} = \gamma \cdot \epsilon_{n+1,k} \quad (4.94)$$

liegt. Durch den Parameter $0 < \gamma < 1$ kann die Fehlerschranke angepasst werden. Für eine ausreichend genaue Lösung $v_{n+1,k}$ auf dem Gitter \mathcal{I}_{n+1,k_n} wird der Zeitfehler gemäß Gleichung (4.42) berechnet. Falls die Bedingung (4.88) erfüllt ist, wird die Lösung

akzeptiert. Für den nächsten Zeitschritt wird eine Vergrößerung des Gitters angestrebt. Dabei werden alle die Element vergrößert, die die Bedingungen

$$\alpha^p \cdot \tilde{\eta}_{n+1,k}^e < \tilde{\eta}_{n+1,k}^{\text{barr}} \quad (4.95)$$

$$\vartheta \cdot \epsilon_{n+1,k} < 1 \quad (4.96)$$

erfüllen⁴ (Zeilen 13 und 14). In Bedingung (4.95) wird $\alpha = 2$ verwendet. Diese Wahl ist durch die Konvergenzeigenschaften einer linearen FE-Interpolation motiviert[60,190]. Mit p wird die Ordnung der gewählten Rosenbrock-Methode bezeichnet. Diese Bedingung soll sicherstellen, dass nur Elemente vergrößert werden, die nicht im nächsten Schritt wieder verfeinert werden müssen. Durch (4.96) wird dieses Verhalten unterstützt. Der Parameter $\vartheta \geq 1$ bestimmt die Empfindlichkeit der Vergrößerungsschritte. Für $\vartheta = 1$ erfolgt die Vergrößerung nach einem akzeptierten Zeitschritt nur in Abhängigkeit von (4.95). Für größere ϑ -Werte wird nur bei einem entsprechend kleinem Ortsfehler vergrößert.

Wenn der Zeitfehler die Toleranz nicht erfüllt, wird das grobe Anfangsgitter des Zeitschrittes $\mathcal{I}_{n+1,1}$ wiederhergestellt, die Schrittweite reduziert und der Verfeinerungsprozess neu gestartet (Zeilen 18 – 21).

Durch die sukzessiven Vergrößerungen und Verfeinerungen kann es zu großen Unterschieden in den Längen benachbarter Elemente kommen. Die dadurch mögliche Verschlechterung der Lösungseigenschaften der Gleichungen wird durch die Anwendung einer Massenbilanzierung[199] verhindert. Dabei erfolgen zusätzliche Verfeinerungen, um jederzeit die Bedingung

$$\frac{1}{\mu} \leq \frac{h_{e-1}}{h_e} \leq \mu \quad (4.97)$$

mit festem $\mu \geq 1$ zu gewährleisten.

Für die Simulationsparameter gelten im Folgenden die Standardeinstellungen $k_{\text{max}} = 10$, $\gamma = 0,7$, $\alpha = 2$, $\vartheta = 1,3$ und $\mu = 2$.

4.6 Objektorientiertes Design und Implementierung

Die in 4.2 – 4.5 beschriebenen numerischen Verfahren sind im sogenannten Solver-Modul implementiert. Wie beim Kinetik-Compiler Ecco (siehe Kapitel 3) wird ein objektorientiertes Design unter der Ausnutzung von Entwurfsmustern[127] verwendet. Aufbauend auf der grundlegenden Struktur des Solver-Moduls, die von Ludwig[23] entwickelt wurde (Abschnitt 4.6.1), werden die Anpassung der Implementierung dargestellt, die für die Integration verschiedener Randbedingungen (Abschnitt 4.6.2) und der erweiterten

⁴Man beachte, dass gemäß[60,190] (4.95) gefordert wird, anstelle der Bedingung $\alpha \cdot \tilde{\eta}_{m+1,k}^e < \tilde{\eta}_{m+1,k}^{\text{barr}}$ in[23,27].

Schrittweitensteuerung (Abschnitt 4.6.4) notwendig sind. Indem die Algorithmen an Eccos Geschwindigkeitsgesetze gekoppelt sind (Abschnitt 4.6.3), wird die Unterstützung aller derzeit von Ecco darstellbaren elektrochemischen Modelle (Kapitel 2) gewährleistet.

4.6.1 Grundaufbau des Solver-Moduls

Der Algorithmus aus Abbildung 4.4 wird in der `solve()`-Methode des `MFEMSolver`-Klassen-Templates implementiert. Als Template-Parameter erwartet `MFEMSolver` eine Rosenbrock-Methode, eine Klasse zur adaptiven Schrittweitensteuerung, Processor-Klassen zur Datenaufnahme sowie Observer-Klassen zur dynamischen Visualisierung der Ergebnisse. Innerhalb der `solve()`-Methode wird ein Rosenbrock-Schritt durch Aufruf der Methode `step()` der gewählten Rosenbrock-Klasse ausgeführt.

Die verschiedenen Rosenbrock-Verfahren unterscheiden sich nur in der Anzahl der Integrationsstufen und ihren Koeffizienten in den Formeln (4.26) – (4.31). Für die Implementierung wurde daher das Strategie-Muster[127] gewählt[23]. Die einzelnen Rosenbrock-Methoden sind konkrete Strategien zur Strategie `RotheRosenbrock`, die als abstrakte Oberklasse definiert wurde. Weitere Rosenbrock-Methoden[200] lassen sich leicht in das Strategie-Muster integrieren.

In der Methode `step()` werden das Gleichungssystem (4.57) sowie die lokalen Residuumpunkte (4.84) für die einzelnen Stufen des Rosenbrock-Schrittes aufgebaut. Das Einbringen der unterschiedlichen Randbedingungen wird in eine eigene Klassenhierarchie verlagert (siehe Abschnitt 4.6.2). Für die Berechnung der Dimension des LGS werden zum einen Informationen über die Anzahl der Elemente und zum anderen auf dem Mechanismus basierende Angaben wie die Anzahl der Spezies und Lagrange-Multiplikatoren benötigt. Letztere ändern sich während der Simulation nicht, die Elementanzahl variiert dagegen durch die adaptive Gitterrevolution ständig. Weiterhin werden die Angaben an verschiedenen Stellen erzeugt. Aus den eben beschriebenen Informationen werden weitere Daten abgeleitet, mit denen der Zugriff auf bestimmte Bereiche des LGS erleichtert wird. So sind zum Beispiel für das Einbringen der Randbedingungen nur die Zeilen und Spalten, die dem ersten und letzten Gitterpunkt zugeordnet sind, relevant.

Damit die Berechnung nicht in jeder der Klassen `MFEMSolver`, konkrete Rosenbrock-Strategie und Randbedingungen erfolgen muss, speichern wir die LGS-spezifischen Daten in einem `SystemData`-Objekt. Bei der Initialisierung und Veränderungen des Gitters werden die abgeleiteten Werte einmal berechnet und über `setter`-Methoden an das `SystemData`-Objekt übergeben. Mit `getter`-Methoden können sie dann von den jeweiligen Klassen wieder aus dem `SystemData`-Objekt erhalten werden.

Das `MFEMSolver`-Objekt steuert die Evolution des räumlichen Gitters. Ist der Ortsfehler nach einem Rosenbrock-Schritt zu groß, wird das Gitter verfeinert und der Schritt erneut durchgeführt. Andernfalls wird der Zeitfehler überprüft und falls dieser klein genug ist, wird der Zeitschritt akzeptiert und ein neuer Rosenbrock-Schritt auf einem

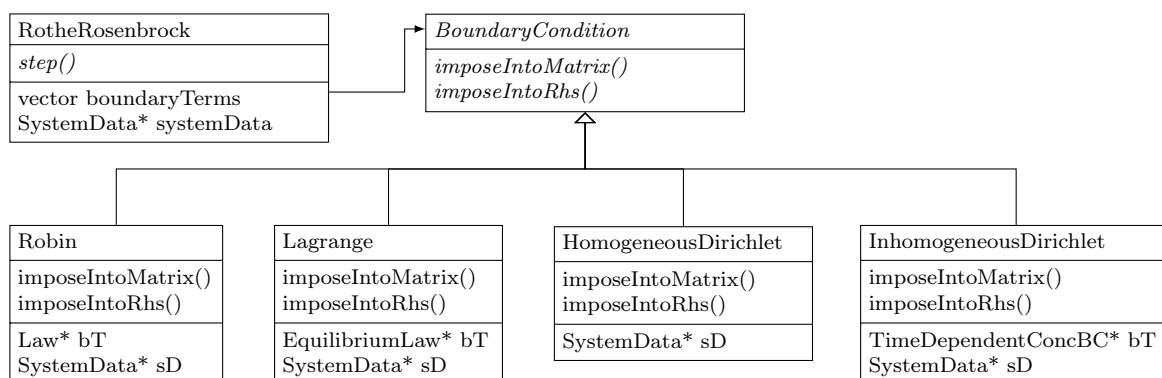


Abbildung 4.5: Randbedingungs-Klassen (Strategie-Muster); jede Unterklasse repräsentiert eine spezifische (mathematische) Randbedingung. Implizite Dirichlet-Randbedingungen werden mit der Klasse Lagrange beschrieben. Aus Gründen der Übersicht wurden die Attribute boundaryTerm und systemData mit bT bzw. sD abgekürzt.

vergrößerten Gitter durchgeführt. Das Berechnen der nächsten Schrittweite wird an ein Objekt delegiert, das Gleichung (4.43) implementiert. So ist es auch möglich andere Schätzer für die Zeitschrittweite zu integrieren. Wird der Zeitschritt nicht akzeptiert, wird der Rosenbrock-Schritt mit kleinerer Schrittweite und wiederhergestelltem Anfangsgitter wiederholt.

Um die Vergrößerungen und Verfeinerungen des Gitters effizient durchzuführen, wurde eine Datenstruktur gewählt, die einen Wald[123] von Binärbäumen darstellt[23]. Für das Anfangsgitter wird für jedes Element ein Knoten angelegt. Soll ein Element verfeinert werden, so werden zwei Blätter an den Knoten, der das Element repräsentiert angefügt. Bei Vergrößerungen werden zwei Blätter durch ihren Vaterknoten ersetzt. Als Konsequenz dieser Datenstruktur kann kein Gitter erzeugt werden, das gröber als das initiale Gitter ist. Die Wahl des Anfangsgitters ist daher sorgfältig zu treffen, da bei einem zu feinen Anfangsgitter die Simulationszeit unnötig erhöht wird, weil selbst bei kleinen Ortsfehlern keine Vergrößerungen möglich sind. Die Implementierung erfolgte mit Hilfe einer STL-ähnlichen Baum-Klasse[23, 201].

4.6.2 Implementierung der Randbedingungen

Innerhalb eines Rosenbrock-Schritts wird das Gleichungssystem (4.57) zunächst ohne die Randbedingungen aufgebaut. Anschließend müssen die Randbedingungen in die Matrix und die rechte Seite eingebracht werden. Das genaue Vorgehen hängt dabei von der Art der Randbedingung ab. Wir verwenden daher für die Implementierung der Randbedingungen das Strategiemuster[127].

Abbildung 4.5 zeigt das Klassendiagramm für die Randbedingungen im Solver-Modul.

Die abstrakte Klasse `BoundaryCondition` ist die Strategie-Klasse. Sie enthält die virtuellen Methoden `imposeIntoMatrix` und `imposeIntoRhs` für das Einbringen der Randbedingungen in die Matrix und die rechte Seite. Jede Randbedingungsart wird durch eine konkrete Strategie dargestellt. Kontext und Klient des Strategiemusters ist die Klasse `RotheRosenbrock`. Sie hält in einem STL-vector Referenzen auf die Randbedingungen. Aufgerufen werden die Randbedingungen dann in den konkreten Rosenbrock-Klassen in der Methode `step()`.

Die Implementierung der Robin-Randbedingungen erfolgt in der Klasse `Robin`. Implizite Dirichlet-Randbedingungen wie die Nernst-Gleichung werden durch die Klasse `Lagrange` repräsentiert. Bei den expliziten Dirichlet-Randbedingungen unterscheiden wir zwischen homogenen und inhomogenen Dirichlet-Randbedingungen, denn das Einbringen homogener Dirichlet-Randbedingungen in die rechte Seite ist leichter zu realisieren, als bei inhomogenen Dirichlet-Randbedingungen, da in (4.78) $g_{u,ni}^D = 0$ gilt.

Die Signatur für die Methode `imposeIntoMatrix()` der Klasse `BoundaryCondition` lautet

```
virtual void imposeIntoMatrix( gmm::dense_matrix< double >& Ln,
                               double tn,
                               const std::vector< double >& un ) = 0;
```

Mit Hilfe des Lösungsvektors `un` zum aktuellen Zeitpunkt `tn` wird in die Matrix `Ln` des LGS die Randbedingung eingebracht. Die Zeilen und Spalten der Matrix, die dafür verändert werden müssen, hängen vom Rand und der Spezies ab, für die die Randbedingung gilt. Diese Informationen müssen beim Erzeugen des konkreten Randbedingungs-Objekts angegeben werden.

Die Methode `imposeIntoRhs()` hat die Signatur

```
virtual void imposeIntoRhs( std::vector< double >& rhs,
                            double ti,
                            std::vector< double > ui,
                            double tauGammaI,
                            const gmm::dense_matrix< double >& Ln,
                            double tn ) = 0;
```

Anhand der internen Stufenlösung `ui` zur internen Zeitstufe `ti` erfolgt das Einbringen der Randbedingung in die rechte Seite `rhs`. Die letzten drei Parameter werden nur in der Klasse `InhomogeneousDirichlet` benötigt, die für zeitabhängige explizite Dirichlet-Randbedingungen erzeugt wird. Nur bei dieser Art Randbedingung enthält E_n in (4.29) einen Wert ungleich Null, so dass die Zeitableitung zum Zeitpunkt `tn` multipliziert mit dem Faktor $\tau\gamma_i$ (`tauGammaI`) einen Beitrag zur rechten Seite liefert. Weiterhin werden für das Einbringen inhomogener Dirichlet-Randbedingungen in der FEM Werte aus der System-Matrix `Ln` benötigt (vergleiche Gleichung (4.76)). Die Zeilen des Vektors der

Tabelle 4.1: Zuordnung der Randbedingungs-Klassen der Ecco-Bibliothek zu ihrer mathematischen Repräsentation in der Solver-Bibliothek

Randbedingung des elektrochemischen Modells (Ecco)	mathematische Repräsentation (Solver)	Beispiel
CompositeLaw	Robin	$-\beta \partial_x u = r_{\text{BV}} - r_{\text{L}}$
ZeroLaw	–	$\partial_x c = 0$
EquilibriumLaw	Lagrange	$u_{\text{O}} = u_{\text{R}} \cdot \exp(p - p^0)$
ConstantConcentrationBC	HomogeneousDirichlet	$u = u^0$
TimeDependentConcBC	InhomogeneousDirichlet	$u = \exp(-t \cdot u^0)$

rechten Seite, die Änderungen durch das Einbringen der Randbedingungen erfahren, hängen wieder von der Spezies und dem Rand ab, für die die Randbedingung gilt.

4.6.3 Kopplung an Ecco

Der elektrochemische Compiler (Ecco) erzeugt aus einem Reaktionsmechanismus C++-Objekte, die die Reaktionsgleichungen und Randbedingungen des zugehörigen physikochemischen Modells repräsentieren. Mit Hilfe der Reaktionsgleichungen werden Jacobi-Matrix (4.59) und Reaktionsterme (4.60) der volldiskretisierten Gleichungen (4.57) beschrieben[23]. Die Randbedingungen modifizieren die Systemmatrix und die rechte Seite dieses Gleichungssystems.

Die Reaktionsterme werden durch die Law-Hierarchie beschrieben (siehe Abb. 3.4), die Randbedingungen durch die allgemeinere Klassenhierarchie (siehe Abb. 3.5). Tabelle 4.1 zeigt die Zuordnung der Randbedingungen Eccos zur mathematischen Repräsentation der Solver-Bibliothek (siehe Abbildung 4.5).

Eccos CompositeLaw beschreibt Randbedingungen, die aus den Reaktionsraten für Elektronentransfers (r_{BV} bei Beschreibung des VET durch das Butler-Volmer Gesetz oder r_{N} für einen VET im Gleichgewicht) und Adsorptionsprozessen (r_{L} Reaktionsrate hergeleitet aus dem Langmuir-Gesetz) aufgebaut sind. Sie haben die allgemeine Form (2.74) und werden daher als Robin-Randbedingungen umgesetzt. Mit ZeroLaws werden homogene Neumann-Randbedingungen dargestellt. Da das Einbringen von homogenen Neumann-Randbedingungen in das System (4.57) keine Veränderungen bewirkt, existiert für sie keine mathematische Repräsentation in der Solver-Bibliothek. Das Einbringen der Robin-Randbedingungen erfordert die Auswertung des Werts (4.70) und der partiellen Ableitungen (4.69) der Randbedingungen. Die Methoden werden in der Law-Klassenschnittstelle bereitgestellt.

Implizite Dirichlet-Randbedingungen wie die Nernst-Gleichung werden in Ecco als Equi-

libriumLaws zusammengefasst. In der Solver-Bibliothek werden sie durch die Klasse Lagrange dargestellt, die das Einbringen in das System (4.57) mit Hilfe von Lagrange-Multiplikatoren ermöglicht. Hierfür werden ebenfalls der Wert (4.74) und die partiellen Ableitungen (siehe Gleichungen (4.71) und (4.72)) benötigt. Auch hier erfolgt die Bereitstellung der Methoden über die Law-Schnittstelle.

Explizite Dirichlet-Randbedingungen unterscheiden wir in konstante und zeitabhängige Randbedingungen, da das Einbringen letzterer mehr Aufwand verursacht und besser separat erfolgt. Um zeitabhängige explizite Dirichlet-Randbedingungen in das volldiskretisierte System einzubringen, ist sowohl der Wert der rechten Seite als auch dessen Zeitableitung relevant (siehe (4.78) sowie (4.36) und (4.37)). Der Wert wird von der DirichletLaw-Schnittstelle und die Zeitableitung von der Klasse TimeDependentConcBC zur Verfügung gestellt.

Konstante explizite Dirichlet-Randbedingungen werden durch die zeitliche Diskretisierung mit der Rosenbrock-Methode in homogene Dirichlet-Randbedingungen (4.39) transformiert. Daher ist für das Einbringen in die FEM kein Zugriff auf die Klasse ConstantConcentrationBC notwendig. Um eine Verwendung in anderen Lösungsverfahren zu ermöglichen, implementiert die Klasse dennoch die Methode value() der DirichletLaw-Schnittstelle.

Die hier beschriebene Zuordnung ermöglicht es, alle in Ecco erzeugten Randbedingungen in die Simulation zu integrieren. Werden zukünftig weitere Klassen für Randbedingungen in Ecco hinzugefügt, muss die Zuordnung zu den Klassen aus Solver überprüft und diese gegebenenfalls ergänzt werden.

4.6.4 Das Dekorierer-Muster für die angepasste Schrittweitensteuerung

Die besondere Behandlung der unstetigen Anregungsfunktion wurde in EChem++ schon durch die Verwendung der sogenannten Sweep und Step-Policies realisiert. Diese Klassen wurden als weitere Template-Parameter an die MFEMSolver-Templates übergeben. Sweep implementiert den Standardfall, dass die vorgeschlagene adaptive Zeitschrittweite immer akzeptiert wird. Step berücksichtigt dagegen Unstetigkeitsstellen in der Anregungsfunktion und ermittelt eine angepasste Zeitschrittweite, wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben wurde. In diese Klassenstruktur sollen die Berücksichtigung stetiger Segmentübergänge und zusätzlicher fixierter Zeitpunkte integriert werden. Dabei sollen die verschiedenen Funktionalitäten beliebig kombinierbar sein. Einen geeigneten Ansatz zur objektorientierten Modellierung stellt das Dekorierer-Muster[127] dar (siehe Abbildung 4.6).

Aus den vorhandenen Klassen Step und Sweep wurde die abstrakte Oberklasse StepGuard hergeleitet, die die Komponente des Dekorierer-Musters darstellt. StepGuard enthält als Schnittstelle u.a. die next()-Methode, die überprüft, ob eine vom adaptiven Schrittweiten-Controller vorhergesagte Schrittweite angepasst werden muss und gegebene

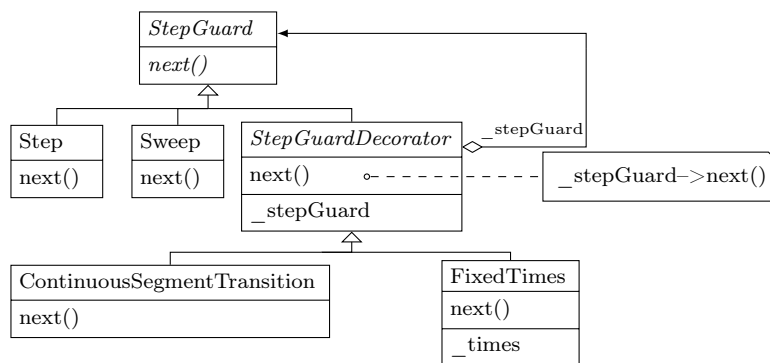


Abbildung 4.6: Dekorierer-Muster, um eine benutzerdefinierte Anpassung der Schrittweitensteuerung zu ermöglichen. Der StepGuard überprüft mit der next()-Methode den vorhergesagten Zeitschritt (4.43) und passt ihn ggf. an.

nenfalls die veränderte Schrittweite ausgibt. Step und Sweep sind konkrete Implementierungen der abstrakten Oberklasse StepGuard.

Die weiteren in 4.2.3 beschriebenen Verhaltensweisen werden als konkrete Dekorierer zur abstrakten Dekorierer-Klasse implementiert, welche ebenfalls eine Unterklasse von StepGuard ist. StepGuardDecorator hat als Attribut `_stepGuard` ein Objekt der Klasse StepGuard, welchem mit Hilfe des Dekorierers ein zusätzliches Verhalten hinzugefügt werden kann. In der Methode next() wird dafür zunächst die next()-Methode des zu dekorierenden Objekts aufgerufen. Die so ermittelte Schrittweite wird dann, falls notwendig, an die Vorgaben des entsprechenden Dekorierers angepasst.

Dekorierer-Klassen können in beliebiger Anzahl und Kombination ineinander geschachtelt werden. Sollen zum Beispiel das Umschaltpotential eines CVs sowie die weiteren Zeitschritte 0,25 und 0,75 berücksichtigt werden, es sind aber keine Unstetigkeitsstellen in der Anregungsfunktion vorhanden, so setzt sich der StepGuard gemäß

```
vector<double> additionalTimes;
additionalTimes.push_back(0.25);
additionalTimes.push_back(0.75);
```

```
StepGuard* stepGuard = new ContinuousSegmentTransition(
    new FixedTimes(
        new Sweep(),
        additionalTimes));
```

zusammen.

Soll die Schrittweitensteuerung in Zukunft durch weitere Einschränkungen angepasst werden, können die zusätzlichen Funktionalitäten einfach als neue Dekorierer implemen-

tiert werden. Die Verwendung des Dekorierer-Musters erleichtert somit die Erweiterbarkeit der Schrittweitensteuerung.

5 Anwendungen

5.1 Cyclische Voltammetrie eines reversiblen Eielektronentransfers

Die Anwendbarkeit des in Kapitel 4 beschriebenen Algorithmus wird zunächst anhand eines einfachen Testsystems (semi-infinite Diffusion, cyclische Voltammetrie (CV), einfacher Elektronentransfer)[27] überprüft. Die Anregungsfunktion beschreibt einen dreiecksförmigen Spannungsverlauf. Bei einem Startpotential E_{init} beginnend wird das Potential mit einer konstanten Spannungsvorschubgeschwindigkeit v variiert, bis das Umschaltpotential E_{λ} erreicht ist. Dann wird die Richtung von v umgekehrt und das Potential verändert, bis das Anfangspotential wieder erreicht ist. Der zeitliche Potentialverlauf der Anregungsfunktion ist in Abbildung 5.1a dargestellt.

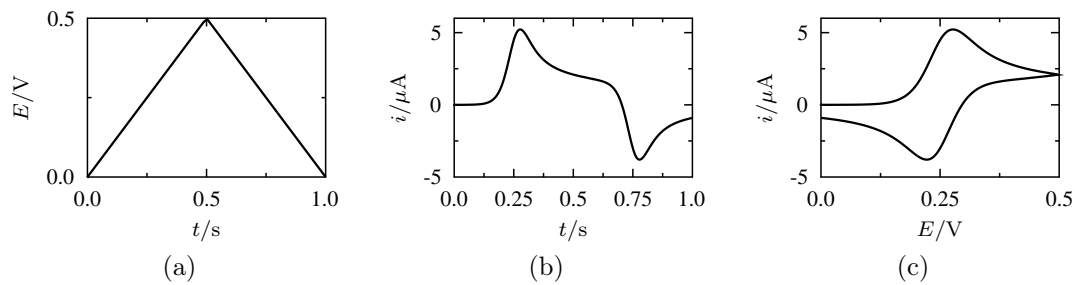


Abbildung 5.1: Anregungsfunktion (a) und daraus resultierende Ströme (aufgetragen gegen t (b) bzw. E (c)) bei der cyclischen Voltammetrie eines reversiblen Eielektronentransfers.

Untersucht man einen reversiblen Elektronentransfer



mit einem CV-Experiment, so erwartet man den in Abbildung 5.1b dargestellten Stromverlauf. Die charakteristische Form mit den zwei Peaks wird durch die Kombination aus Elektronentransfer und Diffusion erzeugt[57].

Zu Beginn des Experiments ($t = 0$) fließt kein Strom und die oxidierte Spezies B ist an der Elektrode praktisch nicht vorhanden. Mit Erhöhung des Potentials E erfolgt die

Oxidation der Spezies A zu Spezies B , so dass sich die Konzentrationen an der Elektrode entsprechend der Nernst-Gleichung

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{c_B}{c_A} \quad (5.2)$$

ändern. Es fließt ein Strom, der sich mit steigendem Potential erhöht. Gleichzeitig bildet sich an der Elektrode eine Diffusionsschicht aus, deren Dicke mit \sqrt{t} wächst. Durch deren Anwachsen wird pro Zeiteinheit weniger Substanz A zur Elektrode transportiert. Man spricht daher auch von einem diffusionskontrollierten ET. Der Anstieg des Stroms wird somit gebremst und erreicht einen maximalen Wert i_p^{ox} bei einem Peakpotential E_p^{ox} . Anschließend fällt die Stromstärke ab.

Nach Überschreiten des Umkehrpotentials sinkt die Stromstärke weiterhin mit \sqrt{t} , bis ein Potential erreicht ist, bei dem die Reduktion von Spezies B zu Spezies A merkbar wird. Die Vorgänge verlaufen jetzt verglichen mit der Oxidation in entgegengesetzter Richtung. Die Stromstärke fällt stark durch die voranschreitende Reduktion. Durch die sich ändernde Diffusionsschicht wird pro Zeiteinheit weniger Substanz B zur Elektrode transportiert. Dadurch wird die Reduktion gebremst und der Strom erreicht sein Minimum bei i_p^{red} am Peakpotential E_p^{red} .

Üblicherweise werden Cyclovoltammogramme als i/E -Auftragung dargestellt (siehe Abbildung 5.1c). Aus den simulierten Peakpotentialen wird die Peakpotentialdifferenz

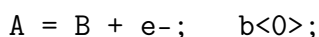
$$\Delta E_p = |E_p^{\text{ox}} - E_p^{\text{red}}| \quad (5.3)$$

berechnet. Der Oxidationspeakstrom des Einelektronentransfers kann mit dem theoretischen Wert [159]

$$i_p = nFAc^0 \cdot \sqrt{D \frac{nF}{RT} v} \cdot 0,4463 \quad (5.4)$$

verglichen werden.

In Eccos Eingabe-Sprache lautet der Reaktionsmechanismus (5.1)



Am Gleichheitszeichen erkennt Ecco, dass der Elektronentransfer durch die Nernst-Gleichung beschrieben werden soll. Nach Aufbau der Modellgleichungen und Diskretisierung erhalten wir für den Block des LGS (4.79), der den Verhältnissen an der Elektrode entspricht

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -e^{p-p^0} & 1 \\ -\beta_B & -1 & 0 & 0 \\ -\rho\beta_B & 0 & l_{11} & l_{12} \\ \rho\beta_B & 0 & l_{21} & l_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \lambda_{ni,1} \\ \chi_{ni,1} \\ U_{ni,k}^{(1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{A_i} e^{p-p^0} - u_{B_i} \\ \chi_i + \beta_B \lambda_i \\ b_1 + \rho\beta_B \lambda_i \\ b_2 - \rho\beta_B \lambda_i \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

Tabelle 5.1: Fehlertoleranzen für die Simulation eines Cyclovoltammetrie-Experiments eines reversiblen Elektronentransfers.

Variable	ATOL	RTOL
χ	1	0,02
λ	1	0,02
$u^{(0)}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,02
$u^{(1)}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,02

Die Anregungsfunktion des CV-Experiments wird durch das CVExcitationFunction-Objekt[24] mit den Werten $E_{\text{init}} = 0$ V, $E_{\lambda} = 0,5$ V und $v = 1$ V s⁻¹ beschrieben.

Als Anfangskonzentrationen verwenden wir $c_A = 1 \cdot 10^{-4}$, $c_B = 0$ mol l⁻¹, die Diffusionskoeffizienten werden mit $D_A = D_B = 1 \cdot 10^{-5}$ cm² s⁻¹ angenommen. Weitere Modellparameter sind die Temperatur $T = 293,15$ K, die Elektrodenoberfläche $A = 6$ mm² sowie das Formalpotential des Elektronentransfers $E^0 = 0,25$ V.

Die Zeitdiskretisierung in der Simulation wird hauptsächlich mit der Rosenbrock-Klasse Ros3P durchgeführt. Diese Methode hat sich bei der Simulation potentialkontrollierter Experimente bewährt[23,27]. Einen Vergleich mit den anderen Rosenbrock-Methoden führen wir in Abschnitt 5.1.2.

Die Fehlertoleranzen wählen wir wie in Lit.[23]. Sie sind für die einzelnen Lösungskomponenten in Tabelle 5.1 angegeben.

Die Angabe der Anfangswerte erfolgt zunächst auf konventionelle Art (vergleiche Abschnitt 2.9).

5.1.1 Simulation mit konventioneller Anfangswertberechnung

Das Ergebnis der Simulation ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Abbildung 5.2a zeigt die charakteristische Form eines Cyclovoltammogramms für einen reversiblen Elektronentransfer.

Am Beginn des Experiments zeigen sich starke Oszillationen, die aber innerhalb der ersten Zeitschritte gedämpft werden. Um den typischen Stromverlauf eines CVs mit den zwei Peaks darzustellen, wurde die Stromachse in Abbildung 5.2a auf den erwarteten Bereich beschnitten. Die Ausmaße der numerischen Artefakte am Beginn der Simulation zeigen sich in Abbildung 5.2b, bei der die Stromachse nicht beschnitten wurde, aber nur die ersten Simulationsschritte bis $t = 10^{-7}$ s dargestellt sind. Die Minima und Maxima zu Beginn nehmen Stromwerte an, die um den Faktor 10^4 größer sind als die Peakstromwerte. Auch hier zeigt sich, dass die Oszillationen sehr schnell gedämpft werden.

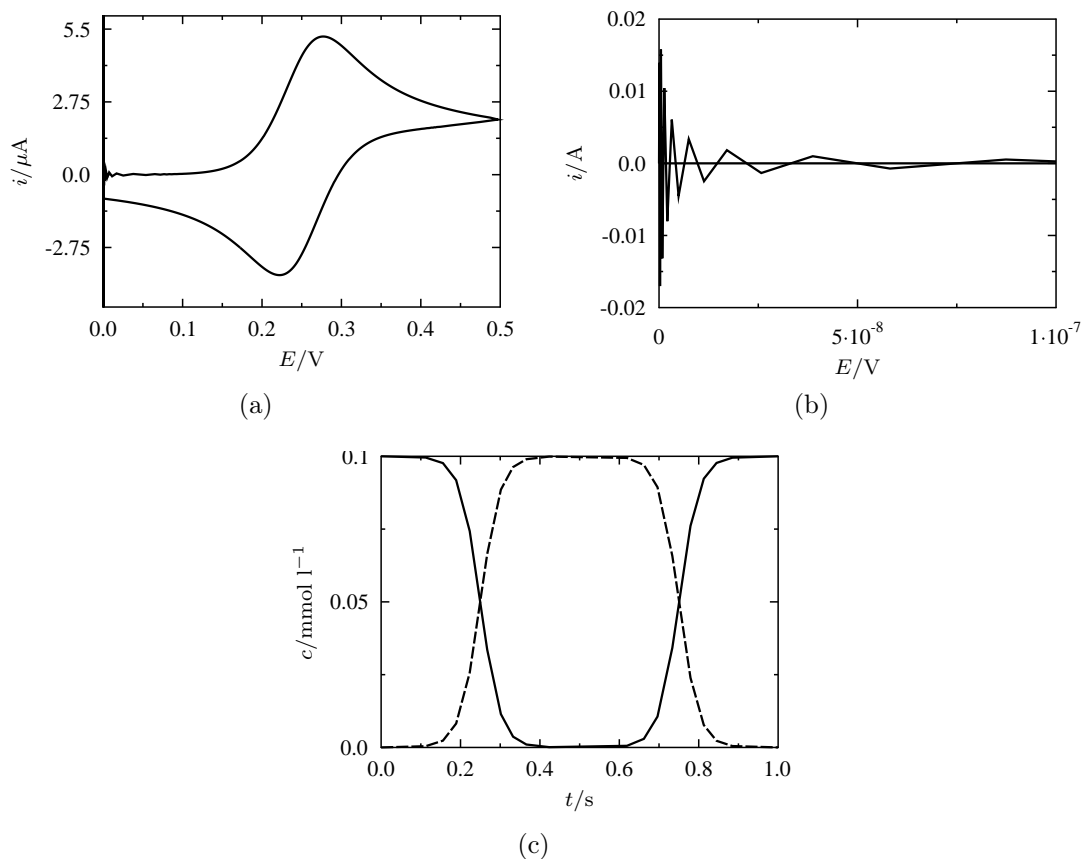


Abbildung 5.2: CV-Simulation mit konventioneller Anfangswertberechnung. i/E -Auftragung des CV mit Einschränkung der Stromachse auf das Intervall $[-5 \mu\text{A}, 6 \mu\text{A}]$ (a) bzw. der Potentialachse auf $[0 \text{ V}, 10^{-7} \text{ V}]$ (b). Konzentrationen der Spezies A (—) und B (- -) an der Elektrode (c). Modellparameter siehe 5.1.

Das hier beschriebene Problem wird auch im Handbuch der proprietären Software COMSOL Multiphysics[14] beschrieben. Mit COMSOL Multiphysics können PDE-Systeme für allgemeine Anwendungen gelöst werden. Lagrange-Multiplikatoren werden in diesem Programm benutzt, um jede Art von Dirichlet-Randbedingungen zu integrieren. Treten in den Randbedingungen Unstetigkeiten auf, entstehen theoretisch unendliche Ableitungen, die sich in der Praxis durch starke Oszillationen zeigen[14]. Bei konventioneller Anfangswertberechnung besteht für den Zeitpunkt $t = 0$ eine Unstetigkeit in der Randbedingung für elektroaktive Spezies an der Elektrode (s. Abschnitt 2.9). Diese wirkt sich in der Simulation über den Lagrange-Multiplikator auf die Stromberechnung mit Hilfe des Strom-Potential-Residuums aus.

Es ist zu bemerken, dass die Oszillationen nur im Strom auftreten und nicht in den Kon-

zentrationen an der Elektrode, die die erwartete Form annimmt. Wird die Stromberechnung nach $V2$ durchgeführt, das heißt der Strom wird aus den simulierten Konzentrationsprofilen in einem nachverarbeitenden Schritt ermittelt, sind daher keine Oszillationen zu beobachten.

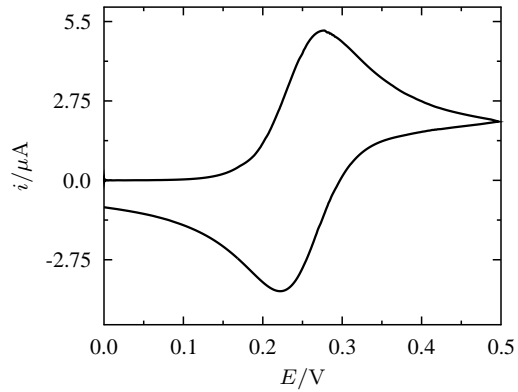
Bei der quantitativen Betrachtung des Simulationsergebnisses aus Abbildung 5.2a wurde $i_p^{\text{ox}} = 5,22 \mu\text{A}$ sowie $\Delta E_p = 55 \text{ mV}$ ermittelt. Im Vergleich zu den theoretischen Werten ($i_p^{\text{ox,Theorie}} = 5,141 \mu\text{A}$, $\Delta E_p = 57 \text{ mV}$) weichen die aus dem Simulationsergebnis bestimmten Werte um 1,56 bzw. 3,5 % ab.

Um die Oszillationen am Beginn des Experiments zu beseitigen, wurden zunächst alle Simulationsparameter, die den adaptiven Algorithmus steuern einzeln variiert. Einen sehr großen Einfluss zeigen dabei die Initialzustände des zeitlichen und räumlichen Gitters. Eine Vergrößerung der Anfangsschrittweite τ_{init} ermöglicht eine sehr gute Reduktion der initialen Oszillationen. Für sehr kleine Anfangsschrittweiten wird durch eine Vergrößerung der Anfangsschrittweite um eine Größenordnung der Strom $i(\tau_{\text{init}})$ um eine Größenordnung verkleinert. Ab $\tau_{\text{init}} = 10^{-5}$ werden die Auswirkungen einer weiteren Vergrößerung der Anfangsschrittweite schwächer. Bei $\tau_{\text{init}} = 0,016$ ist praktisch keine Oszillation mehr zu Beginn in den Daten sichtbar. Diese Schrittweite entspricht derjenigen, bis zu der bei feinerer Anfangsschrittweite eine Vergrößerung durch die adaptive Schrittweitensteuerung stattfindet. Abbildung 5.3a zeigt ein Cyclovoltammogramm für $\tau_{\text{init}} = 10^{-4}$ (der voreingestellt Standardwert ist $\tau_{\text{init}} = 10^{-10}$), bei dem die Oszillation um den Faktor 10^6 gedämpft ist, so dass sie in der Abbildung kaum noch ersichtlich ist (siehe auch Abb. 5.3b). Die Simulationsdauer wurde durch diese Anpassung nicht beeinflusst.

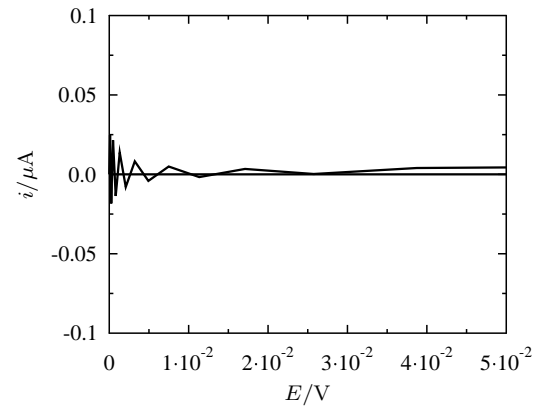
Eine weitere Möglichkeit die initialen Oszillationen zu reduzieren, ist die Verfeinerung des räumlichen Gitters. Als Standardeinstellung wird der eindimensionale Diffusionsraum in 5 gleich große Intervalle unterteilt. Das Intervall, dessen eine Grenze die Elektrode ist, wird sukzessive 5-mal halbiert, so dass die Intervalle zur Elektrode hin exponentiell kleiner werden. Dies ist eine vereinfachte Darstellung des in elektrochemischen Simulationen gebräuchlichen exponentiell ausdehnenden Gitters[46, 202, 203].

Abbildung 5.3c zeigt das Ergebnis einer Simulation mit einem Gitter, das aus 1000 gleich großen Intervallen und 5-maliger Unterteilung des Elektroden-nächsten Intervalls entsteht. Die Oszillationen zu Beginn sind deutlich schwächer, aber ihr maximaler Wert $i(\tau_{\text{init}}) = 7,26 \cdot 10^{-5} \text{ A}$ ist immer noch größer als die Peakströme (siehe auch Abb. 5.3d). Der Vergleich von Abbildungen 5.3d und 5.2b zeigt, dass die Oszillation bei feinerem Ortsgitter zu Beginn kleiner sind, aber gleich gut gedämpft werden. Insgesamt sind die Oszillationen daher bei feinerem Ortsgitter deutlich schneller in einem nicht mehr beobachtbaren Bereich (vergleiche Abbildungen 5.3c und 5.2a).

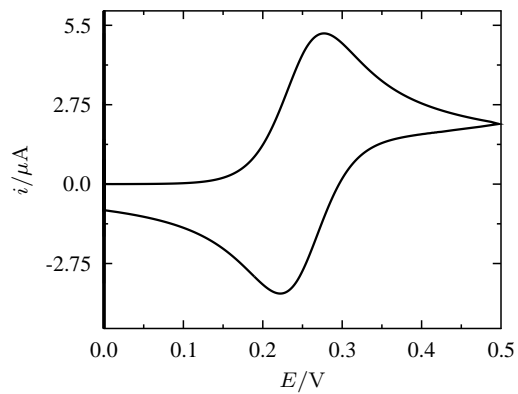
Im Gegensatz zur Anpassung der Anfangsschrittweite verlangsamt eine Verfeinerung des



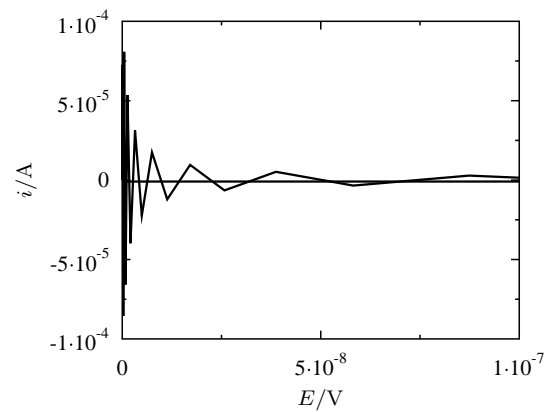
(a) CV bei Startschrittweite $\tau_{\text{init}} = 10^{-4}$.



(b) Einschränkung der Potentialachse von (a) auf $[0 \text{ V}, 0,05 \text{ V}]$.



(c) CV für ein Anfangsgitter aus 1000 Elementen, wobei das erste 5-mal unterteilt wird.



(d) Einschränkung der Potentialachse von (c) auf $[0 \text{ V}, 10^{-7} \text{ V}]$.

Abbildung 5.3: CV-Simulation mit konventioneller Anfangswertberechnung und variierten Simulationsparametern.

Tabelle 5.2: Durchschnittliche Simulationsdauer von je 10 Simulationen bei verschiedenen Simulationsparametern. Die erste Zeile gibt die Standardeinstellung an. Das Startgitter setzt sich aus $m - 5$ Elementen zusammen, wobei das erste Element fünfmal unterteilt wird, so dass das Startgitter insgesamt aus m Elementen besteht.

τ_{init}	Anzahl Elemente	ATOL _u	Simulationsdauer / s
10^{-10}	10	10^{-4}	0,44
10^{-8}	10	10^{-4}	0,44
10^{-6}	10	10^{-4}	0,49
10^{-4}	10	10^{-4}	0,43
10^{-10}	15	10^{-4}	0,47
10^{-10}	105	10^{-4}	3,94
10^{-10}	1005	10^{-4}	6675,81
10^{-10}	10	10^{-5}	2,47
10^{-10}	10	10^{-6}	11,11
10^{-10}	10	10^{-7}	27,97

Startgitters die Simulation massiv (siehe Tabelle 5.2), da die Dimension des LGS, das in jedem FE-Schritt gelöst wird, linear von der Anzahl der Elemente abhängt¹. Aufgrund der Datenstruktur ist es nicht möglich, dass ein feines Anfangsgitter im Verlauf der Simulation vergrößert wird. Dieser Ansatz ist daher für eine effiziente Simulation nicht geeignet.

Eine ähnlich schnelle Dämpfung der Oszillation bei noch gut sichtbaren Maxima bei $i(\tau_{\text{init}})$ kann durch eine verfeinerte absolute Fehlertoleranz für die Spezies erreicht werden. Ein kleiner ATOL_u-Wert bedingt eine Verfeinerung des Gitters zu Beginn, um Fehler in den Volumenkonzentrationen auszugleichen. Um eine ähnliche Verbesserung wie in Abbildung 5.3c zu erzielen, muss ATOL_u = 10^{-7} angenommen werden. Eine weitere Verfeinerung bringt keine Verbesserung, da die Fehler bezüglich der Oszillationen im Strom und nicht bei den Konzentrationen zu finden sind (vergleiche Abbildung 5.2c). Da durch eine feinere Toleranz zu Beginn der Simulation eine Verfeinerung des Gitters erfolgt, verlängert sich die Simulationsdauer (siehe Tabelle 5.2). Im Gegensatz zum feiner gewählten Anfangsgitter, kann ein während der Simulation verfeinertes Gitter bei hinreichend kleinem Fehler auch wieder vergrößert werden. Dadurch steigen die Simula-

¹Die Komplexität der Lösung eines LGS der Dimension n beträgt $O(n^3)$. Bei Ausnutzung der Bandstruktur der Matrix kann die Komplexität auf $O(m^2n)$ reduziert werden, wobei m die Anzahl der von 0 verschiedenen Nebendiagonalen ober- und unterhalb der Hauptdiagonalen ist[72]. In dieser Arbeit erfolgt keine Ausnutzung der Bandstruktur der Matrix, so dass die Komplexität $O(n^3)$ beträgt.

tionszeiten bei feinerer Wahl von $ATOL_u$ nicht so stark an, wie bei einem engmaschigeren Startgitter.

Eine Verfeinerung des absoluten Stromfehlers bringt keine Besserung, da hierdurch die Zeitschrittweite verringert wird, wodurch wiederum die Oszillation verstärkt wird. Die Simulation bricht ab, sobald die Zeitschrittweite die kleinste, positive darstellbare Gleitkommazahl unterschreitet.

Insgesamt zeigt sich, dass die numerischen Artefakte zu Beginn der Simulation am besten durch eine Vergrößerung der Anfangsschrittweite gedämmt werden. Da die Wirkung darauf beruht, über den kritischen Bereich „hinwegzurechnen“ und die optimale Anfangsschrittweite für andere Mechanismen neu bestimmt werden muss, ist dieser Lösungsansatz für ein allgemeines Simulationsprogramm nicht geeignet. Es wird daher nach einer Anpassung des Modells gesucht, die die numerischen Artefakte zu Beginn der Simulation vermeidet.

5.1.2 Simulation mit alternativer Anfangswertberechnung

Das Modell mit konventioneller Anfangswertberechnung erfüllt die Kompatibilitätsbedingung[133,204] für Anfangs- und Randwerte nicht. Zum Zeitpunkt $t = 0$ sind die Anfangswerte der Konzentrationen durch die Bulk-Konzentrationen gegeben, während sie bei einer Fortsetzung der Randbedingungen auf $t = 0$ der Nernst-Gleichung genügen. Im Allgemeinen stimmen die Bulk-Konzentrationen und die aus der Nernst-Gleichung folgenden Konzentrationen zum Potential $E(t = 0)$ nicht überein. Wir werden daher im Folgenden die Anfangswerte an der Elektrode so bestimmen, dass sie kompatibel mit den Randbedingungen sind.

Für einen einfachen reversiblen Elektronentransfer lassen sich die Anfangswerte analytisch als Lösung des linearen Gleichungssystem

$$c_B = \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E^0)\right) \cdot c_A \quad (5.6)$$

$$c_A + c_B = \tilde{c}_A + \tilde{c}_B \quad (5.7)$$

berechnen. Nach Einsetzen der Nernstgleichung (5.6) in die Massenbilanzgleichung (5.7) erhalten wir

$$c_A = \frac{\tilde{c}_A + \tilde{c}_B}{1 + \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E^0)\right)} \quad (5.8)$$

für die Konzentration der reduzierten Spezies A . Mit den gewählten Modellparametern ergibt sich die analytische Lösung $c_A = 9,9995 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ und $c_B = 5,03536 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ für die Konzentrationen an der Elektrode.

Für eine allgemeine Anfangswertberechnung verwenden wir den thermodynamischen Ansatz (siehe Abschnitt 2.9 und Lit.[110]). Für die Anwendung des Broydenverfah-

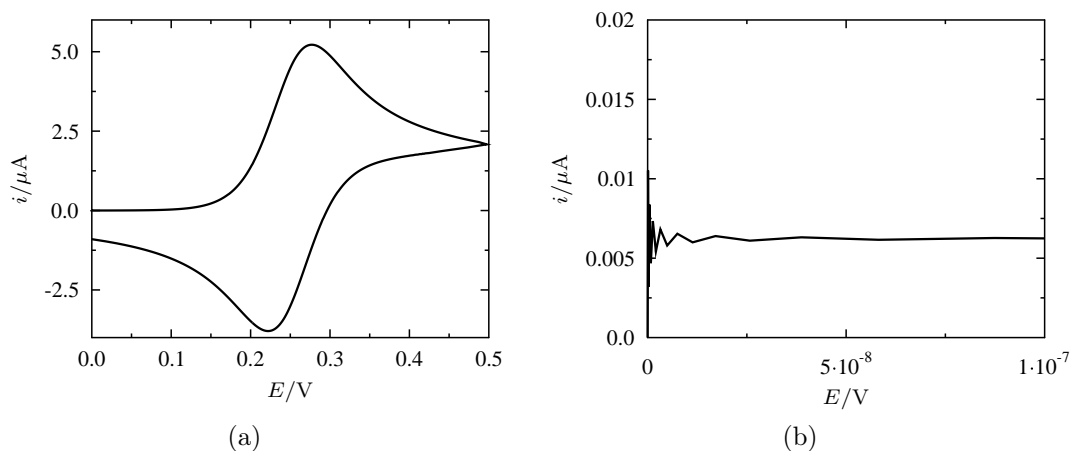


Abbildung 5.4: CV-Simulation mit alternativer Anfangswertberechnung über den gesamten Potentialbereich (a) bzw. eingeschränkt auf die ersten Zeitschritte analog zu Abb. 5.2b (b). Parameter siehe Text.

ren wird ein Startwert zufällig generiert. Die numerischen Lösungen für das Anfangswertproblem variieren daher leicht. Bei zehn Simulationen erhält man für Spezies B $c_B = 5,03567 \pm 0,00012 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$, für Spezies A wird die Anfangskonzentration an der Elektrode immer mit $c_A = 9,9995 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ berechnet.

Abbildung 5.4 zeigt das Cyclovoltammogramm unter Verwendung der Anfangswerte an der Elektrode $c_A^{\text{eq}} = 9,9995 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ und $c_B^{\text{eq}} = 5,03561 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$. Für die Simulationsparameter wurden die Standardeinstellungen beibehalten. Die Oszillationen zu Beginn der Simulation wurden um den Faktor 10^6 gedämpft. Der Oxidationspeakstrom und die Peakpotentialdifferenz nehmen dieselben Werte wie bei konservativer Anfangswertberechnung an (siehe Tabelle 5.3, Rosenbrock-Schema Ros3P).

Es zeigt sich also, dass die alternative Anfangswertberechnung gut geeignet ist, um Elektronentransfers im Gleichgewicht zu simulieren. Die Unstetigkeitsstelle, die durch die plötzliche Änderung der Konzentrationen bei Verwendung der konventionellen Anfangswertberechnung entsteht, entfällt mit der alternativen Modellierung. Die so entstandenen Sprungstelle in den Anfangswerten an der Elektrode scheint das Simulationsergebnis dagegen nicht zu beeinflussen[205].

Die Idee den Elektronentransfer in die Bestimmung der Anfangswerte zu integrieren hatte schon Feldberg[108] beschrieben. Er beobachtete Oszillationen am Beginn von CV-Simulationen mit Anfangsbedingungen, die nicht zum initialen Elektrodenpotential konsistent waren. Im Gegensatz zu unserer alternativen Anfangswertformulierung verwendete er die Gleichgewichtskonzentrationen c^{eq} für den gesamten Diffusionsraum und nicht nur für die Elektrode. Physikalisch entspricht diese Annahme einer Elektrolyse am

Tabelle 5.3: Quantitativer Vergleich des Oxidationspeakstroms und der Potentialdifferenz mit Literaturwerten bei alternativer Anfangswertberechnung für $x = 0$ für ausgewählte Rosenbrock-Methoden.

Rosenbrock-Methode	$i_p^{\text{ox}}/\mu\text{A}$	Fehler / %	$\Delta E_p/\text{mV}$
Ros3P	5,22	1,55	55
RodasP	5,38	4,61	52
Ros2	4,98	3,13	60
Theorie	5,14		57

Anfangspotential, die so lange durchgeführt wurde, bis die Gleichgewichtskonzentrationen durch Transportprozesse in der gesamten Lösung hergestellt wurden. Einen ähnlichen Ansatz verfolgen Amatore et al.[206], wobei sie die Elektrolyse für eine kürzere Zeit anwenden und so einen Konzentrationsgradienten in der Diffusionsschicht erzeugen. Im Gegensatz dazu modellieren wir die sofortige Änderung der Konzentrationen nur an der Elektrode bei Anlegen des Potentials am Beginn des Experiments.

Neben Ros3P wurden auch die weiteren in EChem++ implementierten Rosenbrock-Methoden Ros2, Rowda3 sowie RodasP auf ihre Anwendbarkeit untersucht. Rowda3 ist, wie auch Ros3P, ein dreistufiges Verfahren der Konvergenzordnung 3. Es wurde speziell für DAE-Systeme entwickelt[60,187]. Ros2 ist ein zweistufiges Verfahren der Ordnung 2 und RodasP hat die Ordnung 4, wofür sechs Stufen benötigt werden. Die Konvergenzordnung der eingebetteten Verfahren ist jeweils um eins niedriger als die Ordnung der Rosenbrock-Methode.

Die Simulationen wurden jeweils mit den in Abschnitt 5.1 beschriebenen Modellparametern durchgeführt. Zunächst wurde auch hier die konventionelle Art der Anfangswertberechnung verwendet. Bei der Verwendung von RodasP wurden anfangs Oszillationen, wie schon für Ros3P beschrieben, beobachtet. Mit dem Schema Ros2 traten diese initialen Oszillationen nicht auf. Simulationen mit Rowda3 konvergierten nicht.

Bei der Verwendung der alternativen Anfangswertberechnung werden sowohl für Ros2 als auch für RodasP glatte CV-Kurven erhalten. Auch in diesem Fall konvergiert der Algorithmus mit dem Rosenbrock-Schema Rowda3 nicht. In Tabelle 5.3 sind die Oxidationspeakströme, die prozentualen Fehler vom theoretischen Wert sowie die Peakpotentialdifferenzen für Ros2, Ros3P und RodasP bei alternativer Anfangswertbeschreibung angegeben.

Die besten Ergebnisse liefert, wie schon für Simulationen mit kinetisch beschriebenem Elektronentransfer das Rosenbrock-Schema Ros3P. Daher werden die Simulationen in der weiteren Arbeit nur noch mit diesem Schema durchgeführt. Mit Ros2 wird ein zu

kleiner Oxidationspeakstrom und eine zu große Peakpotentialdifferenz ermittelt. Bei RodasP kehren sich diese Verhältnisse um.

5.1.3 Methodencharakteristik

Das Verhalten des Algorithmus kann mit Hilfe sogenannter Methodencharakteristiken genauer betrachtet werden. Abbildung 5.5 vergleicht die skalierten zeitlichen und räumlichen Fehler sowie die daraus resultierenden Anpassungen der Zeitschrittweite und der Dimension des LGS für eine Simulation eines Einelektronentransfers im Nernst-Gleichgewicht und einer schnellen Butler-Volmer-Kinetik ($k_h = 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$).

Die Entwicklung des Zeitfehlers und der Schrittweite erfolgt für beide Simulationen ähnlich. Zu Beginn der Simulation bis $t \approx 0,1 \text{ s}$ ($E \approx 0,1 \text{ V}$) wächst die Schrittweite ausgehend von einer kleinen Anfangsschrittweite an. In diesem Bereich ist das Potential noch so weit von E^0 entfernt, dass kaum Oxidation stattfindet und sich die Konzentrationen und Ströme nur wenig ändern. Sobald die elektrochemische Umsetzung beginnt (bei $t \approx 0,1 \text{ s}$) erfolgt eine Verkleinerung der Schrittweite, um dem steigenden Zeitfehler entgegenzuwirken. Die leichte Schrittweiterehöhung bei $0,2 \text{ s} < t < 0,3 \text{ s}$ ($0,2 \text{ V} < E < 0,3 \text{ V}$) entspricht dem Bereich des Oxidationspeaks.

Zum Umschaltpotential $E_\lambda = 0,5 \text{ V}$ bei $t = 0,5 \text{ s}$ hin, wächst die Schrittweite wieder an. Die Spezies A wurde an der Elektrode annähernd komplett oxidiert. Bedingt durch die Diffusion flachen die Konzentrationsprofile im weiteren Verlauf ab und die Änderungen im Cyclovoltammogramm sind deutlich geringer als im Bereich $0,1 \text{ s} < t < 0,4 \text{ s}$. Die Berechnung mit Lagrange-Multiplikatoren erlaubt eine größere Schrittweite, da der Zeitfehler nicht direkt nach dem Umschaltpotential ansteigt, sondern erst bei $t \approx 0,6 \text{ s}$. Dies entspricht wieder dem Bereich, in dem sich das Potential soweit an E^0 genähert hat, dass die Reduktion stärker wird. Die weitere Entwicklung ist analog zum Verlauf im ersten Segment. Es erfolgt ein leichter Schrittweitenanstieg am Reduktionspeak zwischen $0,7 \text{ s} < t < 0,8 \text{ s}$ ($0,7 \text{ V} < E < 0,8 \text{ V}$) und eine starke Vergrößerung der Schrittweite am Ende der Simulation.

Auch der Verlauf des räumlichen Fehlers und der zugehörigen Anpassung des Gitters, welches die Dimension des LGS beeinflusst, ähneln sich bei beiden Simulationen sehr. Der skalierte räumliche Fehler unterschreitet immer die Grenze 1, bevor die maximale Anzahl an Verfeinerungen angewandt wurde. Im Bereich $t < 0,2 \text{ s}$, in dem noch keine Gitterverfeinerung stattgefunden hat, ist die Dimension des LGS bei der Berechnung eines Elektronentransfers im Nernst-Gleichgewicht um eins größer als bei der schnellen Butler-Volmer-Kinetik. Dieser Unterschied entspricht dem Lagrange-Multiplikator, der als zusätzliche Lösungskomponente eingeführt wurde. Bei fortschreitender Gitterverfeinerung beeinflusst der Lagrange-Multiplikator die Dimension des LGS immer weniger. Es gibt zum Teil Bereiche, in denen die Dimension des LGS bei der Simulation mit der Butler-Volmer-Kinetik größer als bei der mit dem Nernst-Gleichgewicht ist. Die Laufzeit

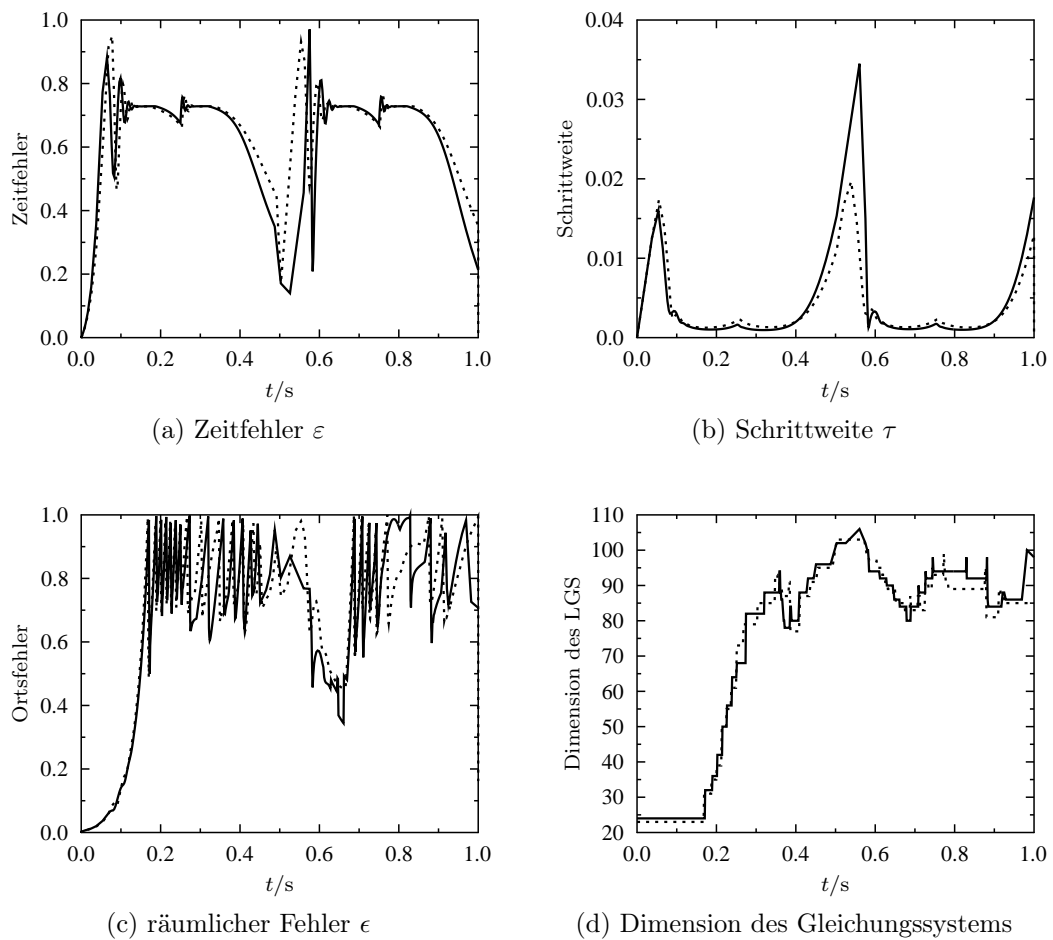


Abbildung 5.5: Vergleich der Charakteristiken der Ros3P-Methode für einen Elektronentransfer im Nernst-Gleichgewicht (—) und für eine schnelle Butler-Volmer-Kinetik (\cdots , $k_h = 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$).

der Simulation, die im Wesentlichen von der Dimension des LGS abhängt, erhöht sich entsprechend nur von 0,41 s auf 0,48 s, wenn statt der kinetischen die Gleichgewichtsformulierung benutzt wird. Die Simulationslaufzeiten wurden hierbei als Mittelwert von je 10 Simulationen bestimmt.

5.1.4 Fehler in der Peakpotentialdifferenz

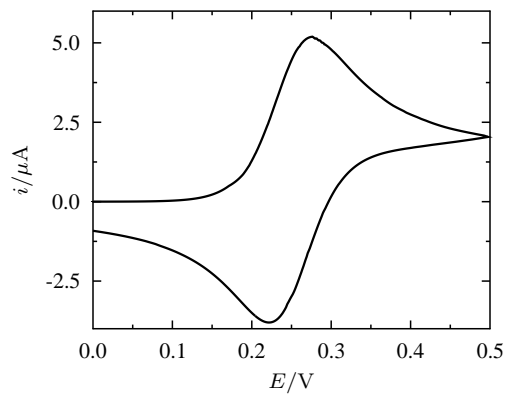
Volladaptive Algorithmen haben den Vorteil, dass in kritischen Bereichen mit einer feinen Auflösung des räumlichen Gitters und der Zeitschrittweite gerechnet wird, während gröbere Auflösungen verwendet werden, wenn die Lösung nur kleine Abweichungen enthält. Kleine Fehler im Algorithmus können dagegen nur schwer zu lokalisieren sein, insbesondere wenn sie sich nicht in allen Simulationen auswirken. Ein Beispiel, dass diese Probleme verdeutlicht, soll im Folgenden diskutiert werden.

Abbildung 5.6a zeigt ein simuliertes Cyclovoltammogramm eines Einelektronentransfers im Gleichgewicht unter Anwendung des volladaptiven Algorithmus aus Abbildung 6.3 in Lit.[23]. Die Toleranzen wurden wie in Tabelle 5.1 gewählt. Der Oxidationspeakstrom $i_p^{\text{ox}} = 5,19 \mu\text{A}$ entspricht mit einer Abweichung von 1.0 % den Erwartungen. Die Abweichung der Peakpotentialdifferenz ($\Delta E_p = 54 \text{ mV}$, Fehler 5,6 %) ist dagegen relativ hoch. Da ΔE_p temperaturabhängig ist, wurde eine Simulationsreihe durchgeführt, bei der die Temperatur von 293,15 K bis 303,15 K in 1 K-Schritten variiert wurde. Abbildung 5.6c zeigt die Auftragung der Peakpotentialdifferenzen gegen die Temperatur. Theoretisch wird hierbei der linearer Zusammenhang

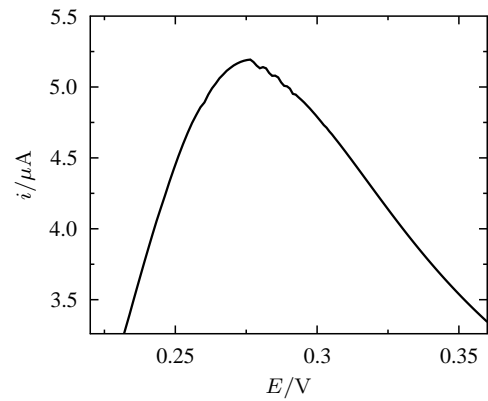
$$\Delta E_p = 57,5 \text{ mV} \cdot \frac{T}{298,15 \text{ K}} \quad (5.9)$$

erwartet[159]. Der Wert 57,5 mV entspricht der Peakpotentialdifferenz bei 25 °C (siehe Tab. 6.5.1 in Lit.[11]). Die simulierten ΔE_p -Werte stellen dagegen eher ein Rauschen dar (siehe Abb. 5.6c). Die Werte der Oxidationspeakströme derselben Simulationen geben den ebenfalls temperaturabhängigen linearen Zusammenhang besser wieder. Eine ähnliche Beobachtung konnte für CV-Simulationen mit sehr schneller Butler-Volmer-Kinetik ($k_h = 1,76 \text{ cm s}^{-1}$) gemacht werden. Auch hier ist die lineare Abhängigkeit der Peakpotentialdifferenz von der Temperatur nicht gegeben, während die Ströme i_p^{ox} gut mit der Theorie übereinstimmen. Das hier beschriebene Phänomen der fehlerhaften Peakpotentialdifferenz bei gleichzeitig korrekter Berechnung des Oxidationspeakstromes ist folglich unabhängig von den unterschiedlichen Randbedingungen des Modells.

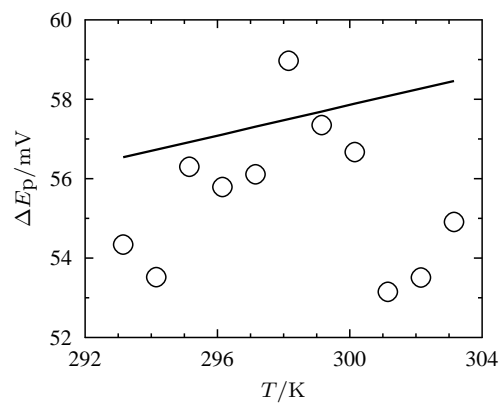
Für die Abweichungen in den Peakpotentials konnten zwei Fehlerquellen ermittelt werden. Zum einen bestimmt die Zeitschrittweite an den Peaks die Genauigkeit der Peakpotentials. Diese nimmt aber gerade an den Peaks zu, wie in Abschnitt 5.1.3 diskutiert wurde (vergleiche Abbildung 5.5b). Andererseits zeigen sich an den Peaks Deformationen



(a) $T = 293,15 \text{ K}$



(b) $T = 293,15 \text{ K}$, Vergrößerung des Oxidationspeaks



(c) Peakpotentialdifferenzen bei Temperaturen von 293,15 K bis 303,15 K

Abbildung 5.6: CV-Simulationen eines Einelektronentransfers gemäß des Algorithmus aus Abbildung 6.3 in Lit.[23]. Für weitere Modellparameter siehe Abschnitt 5.1.

(siehe Abbildung 5.6b), die das Ablesen der Potentiale zusätzlich erschweren. Die Ströme werden dabei noch hinreichend gut abgebildet, da ihre Änderung an den Peaks klein sind. Für die abgelesenen Potentiale ergeben sich größere Fehler, die durch die Differenzbildung (5.3) noch verstärkt werden können. Neben den quantitativen Abweichungen in ΔE_p entsprechen die Peakdeformationen auch nicht den qualitativen Ansprüchen an das Simulationsergebnis. Weiterhin sei bemerkt, dass je nach Wahl der Temperatur die Deformation an keinem, einem oder beiden Peaks auftraten. Eine Besserung kann durch eine feinere Wahl der absoluten Fehlertoleranz für die Spezies erreicht werden. Dies verlängert jedoch die Simulationsdauer. Weiterhin ist der $ATOL_u$ -Wert, für den an den Peaks eine glatte Kurve erreicht wird, je nach gewählten Modellparametern unterschiedlich.

Um die Ursache für die Deformationen an den Peaks zu ermitteln, wurde der gesamte Algorithmus genauer untersucht. Die adaptive Steuerung des räumlichen Gitters und der Zeitschrittweite mit Hilfe der skalierten Fehler und heuristischer Faktoren vermuteten wir als wahrscheinlichsten Grund. Eine Einschränkung der Adaptivität auf eine Dimension (Zeit oder Ort) liefert einen ersten Ansatzpunkt für die weitere Fehlersuche. Semiadaptive Simulationen für die Zeit steuern die Zeitschrittweite, wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben. Das räumliche Gitter wird dagegen während der gesamten Simulation nicht verändert. Es wurden Simulationsreihen mit 50, 100 und 200 gleichgroßen Elementen durchgeführt. Da besonders die Länge des an die Elektrode angrenzenden Elements für die Simulation wichtig ist, wurden weiterhin Simulationen mit 5, 10, 50 und 100 Elementen durchgeführt, bei denen das der Elektrode nächste Element sukzessive fünfmal halbiert wurde.

Es sollen hier exemplarisch die Ergebnisse für die Simulation mit 200 Elementen dargestellt werden. Abbildung 5.7a zeigt ein Cyclovoltammogramm für $T = 293,15$ K. Die Kurve hat, auch an den Peaks, einen glatten Verlauf und gibt das Cyclovoltammogramm den Erwartungen entsprechend wieder. Die Auftragungen der Peakpotentialdifferenzen gegen die Temperatur stellen den linearen Verlauf gut dar (siehe Abbildung 5.7b, $R^2 = 0,92$ bei linearer Regression), wobei die Peakpotentialdifferenz circa 1,5 mV niedriger als der theoretische Wert ist. Die Oxidationspeakströme geben den temperaturabhängigen linearen Verlauf sehr gut wieder, sind aber gegenüber der Theorie erhöht. Ähnliche Ergebnisse werden auch für die anderen nur in der Zeit adaptiven Simulationsreihen beobachtet. Diese deutliche Verbesserung der Resultate gegenüber den volladaptiven Simulationen deutet auf einen großen Einfluss der Gitterrevolution auf die Peakpotentialdifferenz hin.

Beim semiadaptiven Algorithmus im Ort, wurde als Zeitschrittweite für die gesamte Simulation die Anfangsschrittweite beibehalten, während das räumliche Gitter gemäß Abschnitt 4.5 adaptiert wurde. Als Zeitschrittweiten wurden Werte bis $\tau = 10^{-4}$ verwendet. Bei diesem Wert war die zeitliche Auflösung so fein, dass auch der Ortsfehler

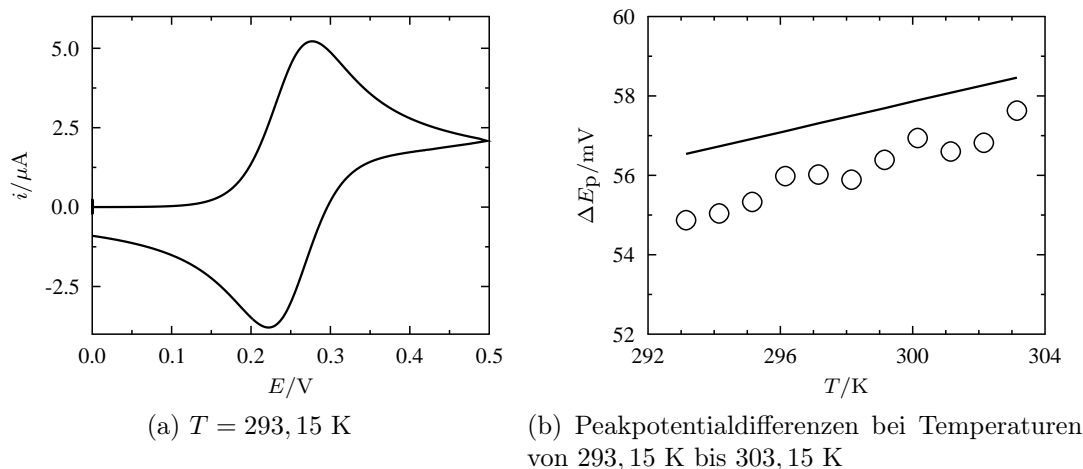


Abbildung 5.7: CV-Simulation eines 1-ET mit fixem Gitter bestehend aus 200 Elementen.

sehr klein blieb. Dadurch fand keine Gitteradaption statt, so dass keine Aussage darüber getroffen werden konnte, ob die Adaptivität in der Zeit oder im Ort der entscheidende Faktor war. Es sei aber bemerkt, dass der temperaturabhängige lineare Verlauf der Peakpotentialdifferenzen sehr gut dargestellt wurde. Das unterstützt die Annahme, dass die Problemursache in der Adaptivität des Algorithmus liegt.

Bei $\tau = 10^{-3}$ ist die zeitliche Auflösung so grob, dass die Auftragung ΔE_p gegen T Stufen zeigt, da zu mehreren Temperaturen dieselbe Peakpotentialdifferenz bestimmt wird. Die einzelnen CVs zeigen vor allem an den Oxidationspeaks die zuvor beobachteten Deformationserscheinungen.

Simulationen mit $\tau = 0,0005$ und $\tau = 0,00025$ bestätigen, dass in der räumlichen Adaptivität die Ursache für die Deformation zu suchen ist. Die Peaks weisen zum Teil so starke Verformungen auf, dass kein verlässliches Ablesen der Peakpotentiale und -ströme möglich ist. Abbildung 5.8 zeigt ein Extrembeispiel, für $\tau = 0,00025$ und $T = 294, 15 \text{ K}$. Hier treten zum einen Oszillationen am Oxidationspeak und zum anderen Einschnürungen am Reduktionspeak auf, so dass die Werte am Reduktionspeak verfälscht sind. In der Methodencharakteristik sind in den kritischen Bereichen große räumliche Fehler zu beobachten, die zu einer Verfeinerung des räumlichen Gitters führen.

Die Ergebnisse der semiadaptiven Simulationen zeigen deutlich, dass die Fehler in der adaptiven Gitterevolution begründet liegen. Im Weiteren wurde daher die Entwicklung des Gitters an den Peaks genauer untersucht und insbesondere die internen Zwischenschritte, bis eine Lösung für einen Zeitschritt akzeptiert wird, beobachtet. Dabei zeigte

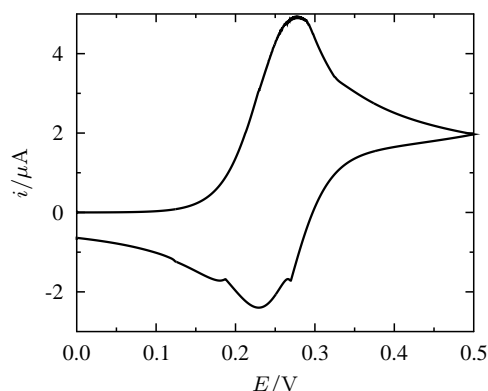


Abbildung 5.8: CV-Simulation eines 1-ET mit fixierter Zeitschrittweite $\tau = 0,00025$. Modellparameter – bis auf $T = 294,15$ K siehe Abschnitt 5.1.

sich, dass die Ursache in einer zu häufigen Vergrößerung der Elemente liegt. Nach einer Vergrößerung waren die Fehler im nächsten Zeitschritt so groß, dass das Element sofort wieder verfeinert werden musste, bevor der Zeitschritt akzeptiert werden konnte. Bei jeder Verfeinerung eines Elements werden die Konzentrationen am neu hinzukommenden Knoten aus den benachbarten Knotenwerten linear interpoliert. Da sich dieser Ablauf an den Peaks in allen Zeitschritten wiederholt, wird jeweils mit Näherungswerten gerechnet, obwohl mit dem feinen Gitter vor der Vergrößerung genauere Werte zur Verfügung stehen. Eine Lösung des Problems besteht folglich darin, die Vergrößerung des Gitters stärker zu kontrollieren, so dass es nicht sofort wieder zu einer Verfeinerung kommt.

Eine Möglichkeit hierfür ist, den von Ludwig[23] eingeführten heuristischen Faktor ϑ zu erhöhen. Je größer ϑ , desto kleiner muss der räumliche Fehler sein, bevor ein Element vergrößert wird. Für die Rosenbrock-Methode Ros3P hat sich ein Wert von $\vartheta = 3$ bewährt (statt des von Ludwig vorgeschlagenen Wertes $\vartheta = 1,3$). Als entscheidender erwies sich aber, dass die Ordnung der Rosenbrock-Methode Einfluss auf die räumlichen Fehler hat. Dies wird mit der Bedingung (4.95) berücksichtigt[60,190]. Für die Unterschiede zum Algorithmus in Abbildung 6.3 in Lit.[23] vergleiche Fußnote 4 auf Seite 97.

Mit dieser Anpassung des Algorithmus erhält man ein qualitativ gutes Aussehen der CV-Kurven (vergleiche Abbildung 5.4a für $T = 293,15$ K). Abbildung 5.9 zeigt die temperaturabhängigen Ergebnisse für voll-adaptive Simulationen. Die Peakpotentialdifferenzen folgen einem linearen Verlauf ($R^2 = 0,92$ bei linearer Regression), wobei die Werte im Vergleich zur Theorie um $1,5$ mV kleiner sind. Die Oxidationspeakströme geben den linearen Verlauf sehr gut wieder, sind im Vergleich zur Theorie aber leicht erhöht.

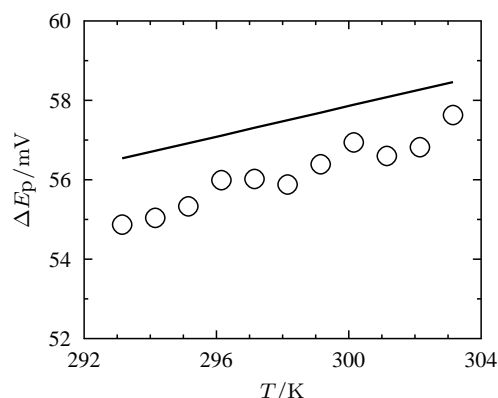


Abbildung 5.9: Temperaturabhängige ΔE_p bei korrigiertem Algorithmus. Die Peakpotentialdifferenzen wurden aus CV-Simulationen mit Modellparametern wie in Abschnitt 5.1, T variiert zwischen 293,15 K und 303,15 K.

Die größeren Abweichungen bei den Peakpotentialdifferenzen von der Theorie im Vergleich zu den Oxidationspeakströmen erklären sich dadurch, dass während der Simulation nur die Ströme kontrolliert werden. Im Bereich der Peaks resultiert aus einer kleinen kontrollierten Änderung der Ströme eine größere Änderung der Potentiale, wodurch die Peakpotentiale einen größeren Fehler enthalten können. Durch die Differenzbildung in der Berechnung von ΔE_p verstärkt sich der Fehler noch.

Die Auflösung des Potentials in potentialkontrollierten Experimenten wird nicht durch den Fehler in der Lösungskomponenten kontrolliert. Eine feinere Potentialauflösung kann somit nur dadurch erreicht werden, dass feinere Zeitschrittweiten durchgeführt werden. Dies wird zum einen durch eine Beschränkung der maximalen Zeitschrittweite, zum anderen durch die Festlegung von Zeitpunkten, an denen eine Stromberechnung erfolgen soll, erreicht. Es sei hier angemerkt, dass die Beschränkung der maximalen Zeitschrittweite (Standard-Wert ist 0,1) auch dann angewendet wird, wenn Oszillationen im Inneren der Segmente beobachtet werden. Diese treten dann auf, wenn eine große Zeitschrittweite aufgrund eines großen zeitlichen Fehlers stark reduziert werden muss.

5.1.5 Simulation des Nernst-Gleichgewicht und der Butler-Volmer-Kinetik im Vergleich

Ein Elektronentransfer im Gleichgewicht ist ein Grenzfall mit einer sehr schnell ablaufenden Kinetik. Daher sollte die Strom/Potential-Kurve für einen Elektronentransfer im Gleichgewicht die Grenzkurve für Cyclovoltammogramme von quasi-reversiblen Elektronentransfers mit wachsender heterogener Geschwindigkeitskonstante sein. Für die kinetische Beschreibung der Elektronentransfers benutzen wir das Butler-Volmer-Gesetz

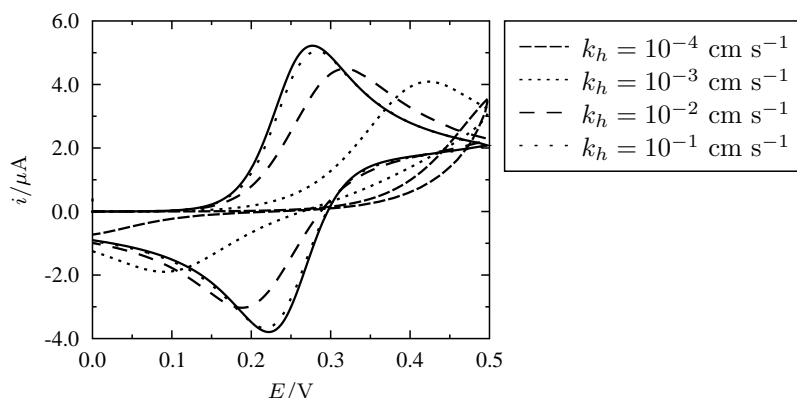


Abbildung 5.10: CV-Simulation für das Nernst-Gleichgewicht (—) und Butler-Volmer-Kinetiken (unterbrochene Linien) mit $\alpha = 0.5$ und heterogenen Geschwindigkeitskonstanten $k_h = 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$. Die übrigen Modellparameter wurden wie in Abschnitt 5.1 gewählt.

mit dem Formalpotential $E^0 = 0,25 \text{ V}$, einem Transferkoeffizienten $\alpha = 0,5$ und heterogenen Geschwindigkeitskonstanten $k_h = 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$. Die übrigen Modellparameter und die Toleranzen wurden wie in der Simulation des Elektronentransfers im Nernst-Gleichgewicht gewählt.

Abbildung 5.10 zeigt die Cyclovoltammogramme des kinetischen Modells (unterbrochene Linien) im Vergleich zum CV eines Elektronentransfers im Nernst-Gleichgewicht (durchgezogene Linie). Wie erwartet, nähern sich die Kurven mit wachsendem k_h dem Nernst-Gleichgewicht an.

Für eine quantitative Betrachtung der Simulationsergebnisse sind in Tabelle 5.4 die Oxidationspeakströme bei Simulationen mit heterogenen Geschwindigkeitskonstanten von 10^{-3} bis 10 cm s^{-1} im Vergleich zum Elektronentransfer im Nernst-Gleichgewicht angegeben. Für $k_h = 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ ist im simulierten Potentialbereich kein Oxidationspeak zu beobachten, so dass hierfür kein Wert angegeben werden kann. Mit steigendem k_h nähert sich der Oxidationspeakstrom demjenigen im Nernst-Gleichgewicht an. Bei $k_h = 10 \text{ cm s}^{-1}$ stimmt der Oxidationspeakstrom mit dem aus der Simulation des VET im Nernst-Gleichgewicht überein. Bei den hier gewählten Modellparametern $v = 1 \text{ V s}^{-1}$ und $D_O = D_R = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ wird folglich mit $k_h = 10 \text{ cm s}^{-1}$ ein reversibler Elektronentransfer beschrieben.

Die Simulationen zeigen, dass die Anwendung der Lagrange-Multiplikatoren für die Simulation eines Elektronentransfers im Gleichgewicht geeignet ist. Damit erhält man die Möglichkeit einen Elektronentransfer unabhängig von den übrigen Modellparametern als im Gleichgewicht befindlich anzunehmen. Für die Darstellung eines Elektronentransfers

Tabelle 5.4: Quantitativer Vergleich des Oxidationspeakstroms für kinetisch beschriebene Elektronentransfers mit verschiedenen heterogenen Geschwindigkeitskonstanten und dem Elektronentransfer im Gleichgewicht.

$k_h/\text{cm s}^{-1}$	$i_p^{\text{ox}}/\mu\text{A}$
10^{-3}	4,09
10^{-2}	4,49
10^{-1}	5,05
1	5,16
10	5,22
Nernst	5,22

im Gleichgewicht mit Hilfe einer sehr schnellen Kinetik ist die Wahl der Geschwindigkeitskonstanten entscheidend. Ein Maß für die Reversibilität eines mit einer Kinetik beschriebenen Elektronentransfers ist

$$\psi = \frac{\left(\frac{D_{\text{O}}}{D_{\text{R}}}\right)^{\alpha/2} \cdot k_h}{\sqrt{D_{\text{O}}\pi v(nF/RT)}} \quad (5.10)$$

Dieses hängt stark von der Vorschubgeschwindigkeit v ab, deren Wert in CV-Experimenten über mehrere Zehnerpotenzen variiert werden kann[207].

Ab $\psi > 50$, das entspricht in unserem Modell einer heterogenen Geschwindigkeitskonstanten $k_h = 1,76 \text{ cm s}^{-1}$, wird ein Elektronentransfer als reversibel, das heißt im Gleichgewicht ablaufend, angenommen². Dies stimmt mit unseren Simulationsergebnissen überein, bei denen erst bei $k_h = 10 \text{ cm s}^{-1}$ Oxidationspeakströme wie bei der Simulation eines VET im Nernst-Gleichgewicht ermittelt wurden.

5.2 Chronoamperometrie eines Einelektronentransfers

Ein weiteres typisches Experiment in der Elektroanalytik ist die Chronoamperometrie (CA). Dabei ist das Potential E_{appl} über den gesamten Zeitraum des Experiments konstant. Das Chronoamperogramm gibt dann die Entwicklung des Stroms mit der Zeit wieder.

²Persönliche Mitteilung von Prof. Dr. B. Speiser. In der Literatur finden sich als Grenzen auch die Werte $\psi > 7$ ($k_h = 0,25 \text{ cm s}^{-1}$)[158] und $\psi > 10$ ($k_h = 0,35 \text{ cm s}^{-1}$)[155]. Die Werte für die heterogenen Geschwindigkeitskonstanten wurden mit den Modellparametern $v = 1 \text{ V s}^{-1}$, $c_{\text{A}} = 1 \cdot 10^{-4}$, $c_{\text{B}} = 0 \text{ mol l}^{-1}$ und $D_{\text{A}} = D_{\text{B}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ berechnet.

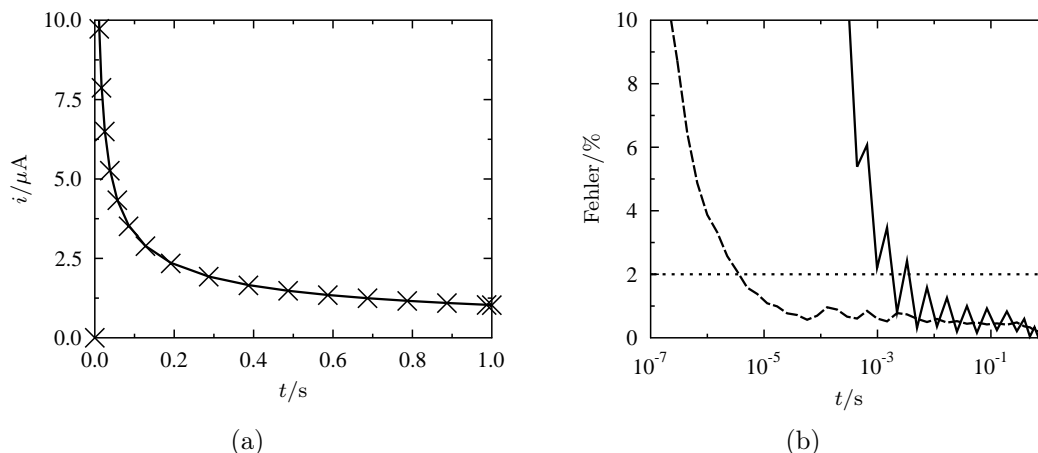


Abbildung 5.11: Chronoamperometrie-Simulation eines Einelektronentransfers: (a) Vergleich der simulierten (\times , Nernst-Gleichgewicht, $E_{\text{appl}} = 0.5 \text{ V}$) und analytischen ($—$, Cottrell) Ströme; (b) relativer Fehler der numerischen Lösung im Vergleich zur analytischen Lösung für den Elektronentransfer im Gleichgewicht ($—$) und schnelle Butler-Volmer-Kinetik ($k_h = 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$, $--$).

Zu Beginn des Experiments wird abrupt ein Potential angelegt, welches sich im Grenzstrombereich befindet. Das ist der Bereich, in dem eine vollständige Umsetzung des Edukts stattfindet. Durch den schnellen Wechsel des Potentials und die sofortige Umsetzung der Spezies an der Elektrode entsteht an der Elektrode ein Konzentrationsgradient und damit ein intensiver Strom. Durch den Gradienten wird die Diffusion induziert, so dass der Gradient mit der Zeit abflacht und der Strom sinkt. Für die Chronoamperometrie gibt es mit der Cottrell-Gleichung[11]

$$i = \frac{nFAc^0 \cdot \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (5.11)$$

eine analytische Lösung, die als Referenzwert für die Simulationsergebnisse dient.

Analog zum CV-Beispiel simulieren wir einen einfachen Elektronentransfer im Gleichgewicht (5.1). Als Anregungsfunktion nutzen wir ein konstantes E - t -Segment mit $E_{\text{appl}} = 0,5 \text{ V}$ und einer Experimentdauer von $t = 1 \text{ s}$. Alle anderen Modellparameter werden wie in Abschnitt 5.1 angegeben verwendet. Die Fehlertoleranzen sind wie in Tabelle 5.1 gegeben. Die Simulationen werden mit dem Rosenbrock-Solver Ros3P durchgeführt. Als Anfangswerte an der Elektrode erhalten wir für die alternative Formulierung $c_A = 5,03561 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ und $c_B = 9,9995 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Die Simulationsparameter werden auf den Standardeinstellungen gelassen.

Abbildung 5.11a zeigt die numerische Lösung (\times) im Vergleich zur analytischen Cottrell-Lösung (durchgezogene Linie). Bis auf den ersten Stromwert stimmt die numerische Lösung sehr gut mit der Theorie überein. Die Abweichung bei $t = 0$ beruht auf der Anfangsbedingung $\chi(0) = 0$ für den Strom, im Gegensatz zum unendlichen Strom der Cottrell-Gleichung für $t \rightarrow 0$. Abbildung 5.11b zeigt den relativen Fehler

$$\frac{|i_{\text{Cottrell}}(t) - i_{\text{Ros3P}}(t)|}{|i_{\text{Cottrell}}(t)|} \cdot 100 \quad (5.12)$$

der numerischen Lösung im Vergleich zur Cottrell-Lösung. Dieser fällt sehr schnell unter den Wert der Fehlertoleranz des Fehlerschätzers von 2 %. Die Eigenschaft eines Solvers, die großen Fehler zu Beginn einer Cottrell-Simulation zu dämpfen, wird oft als Maßstab herangezogen, wie geeignet ein Algorithmus für die Simulation elektroanalytischer Experimente ist[208].

Vergleicht man die Entwicklung des prozentualen Fehlers bei einem Elektronentransfer im Nernst-Gleichgewicht mit dem einer schnellen Butler-Volmer-Kinetik (Abbildung 5.11b, gestrichelte Linie, $k_h = 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$), so wird der Fehler bei kinetischer Beschreibung schneller gedämpft. Außerdem zeigt der Fehler beim Elektronentransfer im Gleichgewicht stärkere Oszillationen. Bei noch schnelleren Kinetiken übersteigt der prozentuale Fehler zur Cottrell-Gleichung dagegen den bei der Berechnung mit Lagrange-Multiplikatoren erhaltenen deutlich. Da der prozentuale Fehler bei der Simulation der Gleichgewichtsrandbedingungen mit Lagrange-Multiplikatoren sehr schnell unter eine Fehlerschranke von 2 % (innerhalb der ersten 10^{-3} s) fällt, ist diese Methode sehr gut geeignet.

Die Abweichungen von der Cottrell-Lösung resultieren aus der Wahl unterschiedlicher Randbedingungen. Für die Herleitung der analytischen Lösung wird angenommen, dass die Konzentration der Spezies A an der Elektrode verschwindet. Es ergeben sich folglich an $x = 0$ die expliziten Dirichlet-Randbedingungen $u_A = 0$ und $u_B = 1$. Bei der Beschreibung des Elektronentransfer mit der Nernst-Gleichung ergibt sich für die Konzentration der Spezies A ein sehr kleiner Wert $u_A = 5,03561 \cdot 10^{-5}$, der aber von 0 verschieden ist. Es sei bemerkt, dass sich auch die Randbedingungen der Simulation und der analytischen Lösung am Ende der Diffusionsschicht unterscheiden. Während in der analytischen Lösung an $x = 1$ ebenfalls explizite Dirichlet-Randbedingungen angenommen werden, erfolgt die Modellierung in der Simulation mit homogenen Neumann-Randbedingungen. Dies wird durch Abweichungen im Konzentrationsprofil deutlich (vergleiche Abbildung 7.4 in[23]). Eine Auswirkung auf die prozentualen Fehler im Strom zu Beginn der Simulation ist durch die unterschiedlichen Randbedingungen an $x = 1$ nicht zu erwarten, da die Unterschiede im Konzentrationsprofil erst für $t \approx 1$ zu beobachten sind.

Die Methoden-Charakteristiken für die Simulation eines VET im Nernst-Gleichgewicht sind sehr ähnlich zu denen mit schneller Butler-Volmer-Kinetik (vergleiche Abbildung

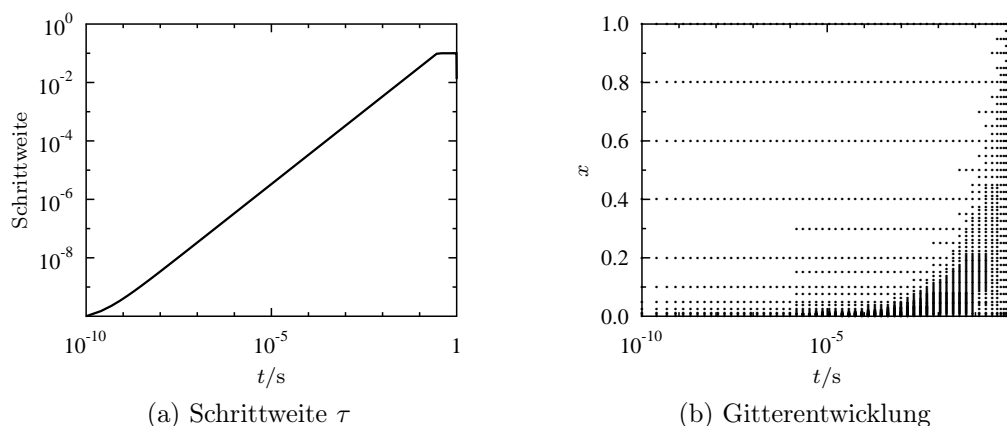


Abbildung 5.12: Methodencharakteristik für die Chronoamperometrie eines Einelektro- nentransfers.

2 in[27]). Da die Zeitfehler während der gesamten Simulation unterhalb der vorgege- benen Schranke liegen, nimmt die Zeitschrittweite während der Simulation zu, bis das vorgegebene Maximum von 0,1 s erreicht ist (Abbildung 5.12a). Bei der Entwicklung des räumlichen Gitters (Abbildung 5.12b) ist eine Verfeinerung im Bereich der Diffusi- onsschicht zu sehen. Diese entsteht durch den Konzentrationsgradienten, der zu Beginn der Simulation sehr steil und nahe an der Elektrode ist. Mit der Zeit flacht der Konzentra- tionsgradient ab, die Diffusionsschicht breitet sich in die Lösung aus und das Gitter vergrößert sich wieder, so dass im gesamten Diffusionsraum die Abstände der Gitter- punkte gleich sind.

5.3 Cyclische Voltammetrie des EE-Mechanismus

Die Übertragung zweier (oder mehrerer) Elektronen ist eine erste Erweiterung des bis- her betrachteten Modells. Die gleichzeitige Übertragung von zwei Elektronen wird als Zweielektronentransfer bezeichnet. Erfolgen die Elektronentransfers in zwei aufeinander folgenden Schritten, spricht man vom EE-Mechanismus[11]



Beispiele für EE-Mechanismen werden in Lit.[209,210] beschrieben. Enthält der Mecha- nismus zusätzlich eine Disproportionierungsreaktion $A + B \rightleftharpoons 2 C$, spricht man vom

Tabelle 5.5: Wahl der Formalpotentiale und Toleranzen für die Simulation eines EE-Mechanismus. Für die weiteren Modell- und Simulationsparameter siehe Text.

(a) Formalpotentiale			(b) Fehlertoleranzen		
E_0^0/mV	E_1^0/mV	$\Delta E^0 = E_1^0 - E_0^0/\text{mV}$	Variable	ATOL	RTOL
600	500	-100	χ	1	0,02
500	500	0	λ	1	0,02
464,4	500	35,6	$u^{(0)}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,02
300	500	200	$u^{(1)}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,02
			$u^{(2)}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,02

EE-Disp-Mechanismus[211]. Bei schnellen Elektronentransfers kann diese chemische Reaktion im Elektrolyten vernachlässigt werden[23].

Die physiko-chemischen Modellgleichungen für den EE-Mechanismus wurden in Abschnitt 2.5.3 hergeleitet. Ein Elektronentransfer im Gleichgewicht wird auch als reversibler Elektronentransfer (abkürzend E_r) bezeichnet. Elektronentransfers, die durch eine Kinetik beschrieben werden, heißen auch quasi-reversible Elektronentransfers (abkürzend E_q). Bei zwei aufeinanderfolgenden Elektronentransfers sind somit die Kombinationen E_rE_r -, E_qE_q -, E_rE_q - und E_qE_r -Mechanismus möglich. Die Art des EE-Mechanismus kann z.B. vom Elektrodenmaterial abhängen[212].

Für die Simulationen der vier EE-Mechanismen wurden die Modellparameter $T = 298,15$ K, $A = 6$ mm², $c_A = 1 \cdot 10^{-4}$ mol l⁻¹, $c_B = c_C = 0$ mol l⁻¹ und $D_A = D_B = D_C = 1 \cdot 10^{-5}$ cm² s⁻¹ verwendet. Das Aussehen der Cyclovoltammogramme hängt von der Potentiallage der Formalpotentiale der beiden Elektronentransfers ab. Es wird hierbei zwischen weit getrennten Potentialen bei „normaler“ Potentiallage ($E_0^0 < E_1^0$), gleichen Potentialen und invertierten Potentialen ($E_0^0 > E_1^0$) unterschieden. Ein weiterer Fall ergibt sich aus einem Entropiefaktor zu[213]

$$\Delta E^0 = \frac{2RT}{F} \ln 2 \quad (5.14)$$

Bei $T = 298,15$ K ist in diesem Fall $\Delta E^0 = 35,6$ mV. Die untersuchten Potentiallagen sind in Tabelle 5.5a angegeben. Die Kinetik quasi-reversibler Elektronentransfers wurde durch die Reaktionsparameter $\alpha = 0,5$ und $k_h = 0,01$ cm s⁻¹ beschrieben. Die Anregungsfunktion variierte zwischen $E_{\text{init}} = 0$ V und $E_\lambda = 1$ V mit Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 10^{-1} und 10^3 V s⁻¹.

Abweichend von den Standard-Simulationsparametern wurde die maximale Zeitschrittweite auf 0,01 reduziert und das Anfangsgitter zur Elektrode hin sechsmal verfeinert.

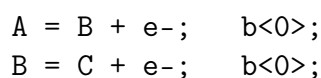
Weiterhin wurde die Berechnung am Umkehrpotential aktiviert. Die verwendeten Fehlertoleranzen sind in Tabelle 5.5b angegeben. Durch die hier beschriebenen Anpassungen der Simulationsparameter ist gewährleistet, dass die Cyclovoltammogramme keine Oszillationen durch numerische Artefakte enthalten. Bei einer größeren maximalen Zeitschrittweite ergibt sich die Problematik, dass die Zeitschritte zum Umkehrpotential hin anwachsen und mit beginnendem Reduktionspeak stark abfallen. Als Folge entstehen Oszillationen im Anstieg des Reduktionspeaks. Durch eine etwas feinere Anfangsgitterweite an der Elektrode und eine geringere Fehlertoleranz werden Ungenauigkeiten im Bereich der Peaks ausgeglichen.

Mit den hier beschriebenen Einstellungen wurden die Simulationen für alle vier EE-Mechanismen durchgeführt. Abweichende oder ergänzende Einstellungen werden in den jeweiligen Unterabschnitten angegeben.

5.3.1 Der E_rE_r-Mechanismus

Der E_rE_r-Mechanismus, bei dem beide Elektronentransfers im Gleichgewicht ablaufen, ist der einfachste Fall eines EE-Mechanismus. Die unterschiedlichen Ausprägungen der Cyclovoltammogramme für verschiedene Peakpotentialdifferenzen sind gut untersucht[11].

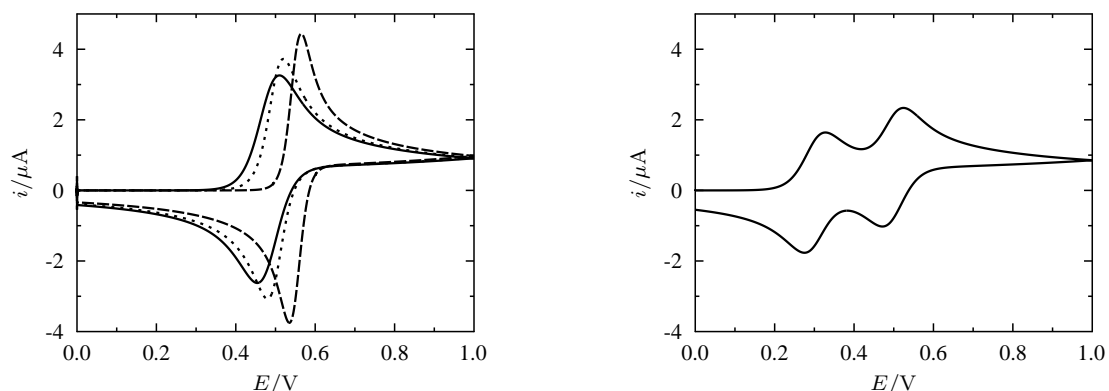
In Eccos Eingabesprache lautet der Mechanismus



Für die numerische Simulation werden die beiden Elektronentransfers durch implizite Dirichlet-Randbedingungen dargestellt. Jede dieser Randbedingungen wird mit einem Lagrange-Multiplikator an das PDE-System der Reaktions-Diffusions-Gleichungen gekoppelt. Nach der FE-Interpolation erhält man somit für den Bereich des LGS, der der Elektrode zugeordnet werden kann

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -e^{p-p_0^0} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -e^{p-p_1^0} & 1 \\ -\beta_B & -2\beta_C & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -\rho\beta_B & -\rho\beta_C & 0 & l_{11} & l_{12} & l_{13} \\ \rho\beta_B & 0 & 0 & l_{21} & l_{22} & l_{23} \\ 0 & \rho\beta_C & 0 & l_{31} & l_{32} & l_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \lambda_{ni,1}^{(0)} \\ \lambda_{ni,1}^{(1)} \\ \chi_{ni,1} \\ U_{ni,k}^{(1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{A_i} e^{p-p_0^0} - u_{B_i} \\ u_{B_i} e^{p-p_1^0} - u_{C_i} \\ \chi_i + \beta_B \lambda_i^{(0)} + 2\beta_C \lambda_i^{(1)} \\ b_1 + \rho\beta_B \lambda_i^{(0)} + \rho\beta_C \lambda_i^{(1)} \\ b_2 - \rho\beta_B \lambda_i^{(0)} \\ b_3 - \rho\beta_C \lambda_i^{(1)} \end{pmatrix} \quad (5.15)$$

wobei $\lambda_{ni,1}^{(0)} = \partial_x u_{B_{ni,1}}$ und $\lambda_{ni,1}^{(1)} = \partial_x u_{C_{ni,1}}$.



(a) Formalpotentialdifferenzen $\Delta E^0 = -100$ mV (---), 0 mV (···) und 35,6 mV (—). (b) Formalpotentialdifferenz $\Delta E^0 = 200$ mV.

Abbildung 5.13: Cyclovoltammogramme eines E_rE_r -Mechanismus bei einer Vorschubgeschwindigkeit $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ (weitere Parameter siehe Text).

Abbildung 5.13 zeigt die simulierten Cyclovoltammogramme des E_rE_r -Mechanismus für $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ und Formalpotentialdifferenzen gemäß Tabelle 5.5a. Die Veränderungen der Form der CVs stimmt sehr gut mit den von Bard und Faulkner vorgestellten Beispielen überein (Abbildung 12.3.24 in Lit.[11]). Bei invertierter Potentiallage $\Delta E^0 = -100$ mV, der zweite Elektronentransferschritt erfolgt hierbei viel leichter als der erste, entspricht das CV dem eines Zweielektronentransfers, bei dem beide Elektronen simultan übertragen werden. Die Peaks sind steiler und höher als bei einem CV für den im Abschnitt 5.1 vorgestellten Einelektronentransfer. Mit steigender Formalpotentialdifferenz verbreitern sich die Peaks und die Form des CV nähert sich der für einen Einelektronentransfer (bei $\Delta E^0 = 35,6$ mV) an. Bei noch größerem ΔE^0 , spalten sich die Peaks auf, so dass für jeden der zwei Elektronentransfers ein Peakpaar mit der Charakteristik eines Einelektronentransfers sichtbar ist (siehe Abb. 5.13b)[11]. Die Cyclovoltammogramme bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten weisen – bei höheren Peakströmen – die gleichen Charakteristiken auf.

Für eine quantitative Untersuchung der simulierten CVs werden die Peakpotentiale und -ströme abgelesen und daraus die Peakpotentialdifferenz und der Wert der Peakstromfunktion $\sqrt{\pi n^3} \chi(at)$ berechnet. Der planare Strom i wird durch die Peakstromfunktion gemäß

$$i = nFA\sqrt{aD_{\text{ox}}} \cdot c_{\text{ox}}^0 \sqrt{\pi} \chi(at) \quad (5.16)$$

mit

$$a = \frac{nF}{RT} v \quad (5.17)$$

beschrieben[11,159]. Der Wert der Peakstromfunktion errechnet sich somit aus dem

Tabelle 5.6: CV-Simulation eines E_rE_r -Mechanismus: Peakströme, Peakstromfunktion und Abweichung der Peakstromfunktion vom Theoriewert

$\Delta E^0/\text{mV}$	v/Vs^{-1}	$i_p^{\text{ox}}/\mu\text{A}$	$\sqrt{\pi n^3}\chi(at)$	Fehler/%
¹	0,1	4,61	1,28	1,59 ²
-200	0,1	4,58	1,27	0,79 ²
-150	0,1	4,54	1,26	0 ²
-100	0,1	4,44	1,23	2,38 ²
-100	1	14,03	1,23	2,38 ²
-100	10	44,37	1,23	2,38 ²
-100	100	140,33	1,23	2,38 ²
-100	1000	443,74	1,23	2,38 ²
0	0,1	3,72	1,03	³
35,6	0,1	3,26	0,9	³
200 ⁴	0,1	1,64	0,45	0,9 ⁵
200 ⁶	0,1	1,63	0,45	0,9 ⁵

¹ simultaner Zweielektronentransfer ($A \rightleftharpoons B + 2e^-$), der dem E_rE_r -Mechanismus mit $\Delta E^0 = -100$ mV entspricht ($E^0 = (E_0^0 + E_1^0)/2 = 550$ mV[86, 212])

² Abweichung gegenüber dem Theoriewert des Zweielektronentransfers ($\sqrt{\pi n^3}\chi(at) = 1,26$ [11])

³ kein Theoriewert vorhanden

⁴ 1. Peakpaar

⁵ Abweichung gegenüber dem Theoriewert des Einelektronentransfers ($\sqrt{\pi n^3}\chi(at) = 0,446$ [11])

⁶ 2. Peakpaar, der unkorrigierte Oxidationspeakstrom ist $i_p^{\text{ox}} = 2,34$ μA (für Bemerkungen zur Korrektur s. Text)

ermittelten Oxidationspeakstrom durch

$$\sqrt{\pi n^3}\chi(at) = \frac{i_p^{\text{ox}}}{FA\sqrt{\frac{Fv}{RT}D_{\text{ox}} \cdot c_{\text{ox}}^0}} \quad (5.18)$$

Für einen simultanen Zweielektronentransfer gelten bei $T = 298,15$ K als theoretische Werte $\Delta E_p = 29$ mV und $\sqrt{\pi n^3}\chi(at) = 1,26$ [11], für eine Einelektronentransfer gelten $\Delta E_p = 58$ mV und $\sqrt{\pi n^3}\chi(at) = 0,446$ [11, 159].

Tabellen 5.6 und 5.7 zeigen die abgelesenen und berechneten Werte für ausgewählte Simulationen. Bei invertierter Potentiallage ($\Delta E^0 = -100$ mV) entsprechen in der Theorie Peakstromfunktion und Potentialdifferenz denen eines Zweielektronentransfers[11]. Mit $\sqrt{\pi n^3}\chi(at) = 1,23$ ist der Wert der Peakstromfunktion etwas zu niedrig im Vergleich zur Theorie (Abweichung 2,38 %). Bei einer stärkeren Inversion der Potentiallage

Tabelle 5.7: CV-Simulation eines E_rE_r -Mechanismus: Peakpotentiale, Peakpotentialdifferenz und Abweichung der Peakpotentialdifferenz vom Theoriewert

$\Delta E^0/\text{mV}$	v/Vs^{-1}	$E_p^{\text{ox}}/\text{mV}$	$E_p^{\text{red}}/\text{mV}$	$\Delta E_p/\text{mV}$	Fehler/%
¹	0,1	514	486	29	0 ²
-200	0,1	614	586	28	3,45 ²
-150	0,1	590	560	30	3,45 ²
-100	0,1	565	535	30	3,45 ²
-100	1	565	535	30	3,45 ²
-100	10	565	535	30	3,45 ²
-100	100	565	535	30	3,45 ²
-100	1000	565	535	30	3,45 ²
0	0,1	520	480	40	³
35,6	0,1	510	454	56	³
200 ⁴	0,1	327	275	52	10,34 ⁵
200 ⁶	0,1	524	471	53	8,62 ⁵
400 ⁴	0,1	228	173	55	5,17 ⁵
400 ⁶	0,1	626	571	55	5,17 ⁵

¹ simultaner Zweielektronentransfer ($A \rightleftharpoons B + 2e^-$), der dem E_rE_r -Mechanismus mit $\Delta E^0 = -100$ mV entspricht ($E^0 = (E_0^0 + E_1^0)/2 = 550$ mV[86, 212])

² Abweichung gegenüber dem Theoriewert des Zweielektronentransfers ($\Delta E_p = 29$ mV[11])

³ kein Theoriewert vorhanden

⁴ 1. Peakpaar

⁵ Abweichung gegenüber dem Theoriewert des Einelektronentransfers ($\Delta E_p = 58$ mV[11])

⁶ 2. Peakpaar

($\Delta E^0 = -150$ oder -200 mV, d.h. $E_0^0 = 650$ bzw. 700 mV und $E_1^0 = 500$ mV) entspricht der Wert der Peakstromfunktion der Theorie bzw. ist etwas höher.

Die theoretischen Werte aus der Literatur wurden ebenfalls mit numerischen Methoden bestimmt, da keine analytische Lösung für das PDE-System, das bei der Modellierung von CV-Experimenten entsteht, existiert. Wir simulieren daher auch den simultanen Zweielektronentransfer, um einen weiteren Vergleich neben den Theoriewerten zu erhalten. Das Formalpotential des simultanen Zweielektronentransfers, der einem E_rE_r -Mechanismus mit invertierter Potentiallage entspricht, ist das arithmetische Mittel der beiden Formalpotentiale[86, 212]. Für einen simulierten, simultanen Zweielektronentransfer mit $E_0 = 550$ mV, dieser entspricht dem E_rE_r -Mechanismus mit $\Delta E^0 = -100$ mV, ist der Wert der Peakstromfunktion etwas höher als die Theorie.

Die Peakstromfunktionen bei stärkerer Inversion der Potentiallage ($\Delta E^0 = -150$ oder -200 mV) nähern sich dem Wert des mit EChem++ simulierten, simultanen Zweielektronentransfers an. Die Peakpotentialdifferenz ist mit $\Delta E_p = 30$ mV eine gute Näherung an den theoretischen Wert. Der Fehler ist etwas größer als beim Strom, da dieser und nicht das Potential kontrolliert wird (s. Diskussion beim Einelektronentransfer). Für den simulierten, simultanen Zweielektronentransfer entspricht $\Delta E_p = 29$ mV der Theorie. Für alle fünf simulierten Vorschubgeschwindigkeiten sind Peakstromfunktion und Peakpotentialdifferenz identisch, wie es für einen E_rE_r -Mechanismus zu erwarten war. Das zeigt, dass das Einbringen der Nernst-Gleichung in das PDE-System mit Hilfe von Lagrange-Multiplikatoren eine geeignete Methode ist, um reversible Mehrelektronentransfers zu simulieren.

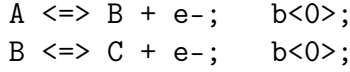
Bei gleichem Potential der beiden Elektronentransfers beträgt die Peakstromfunktion 1,03 und die Peakpotentialdifferenz 40 mV. Die Werte entsprechen denen, die aus Abbildung 12.3.25 in Lit.[11] ablesbar sind.

Bei einer Formalpotentialdifferenz von 35,6 mV gibt es keine Interaktionen zwischen den zwei Gruppen, aus denen jeweils ein Elektron übertragen wird. Daher beträgt die Peakpotentialdifferenz 58 mV wie bei einem Einelektronentransfer[11]. Der simulierte Wert von $\Delta E_p = 56$ mV zeigt eine ähnliche Abweichung von der Theorie wie beim CV eines Einelektronentransfers. Auch hier ist die Ursache wieder die ansteigende Schrittweite im Bereich des Peaks (bedingt dadurch, dass der Strom kontrolliert wird und dieser sich im Bereich des Peaks nur gering ändert). Das Peakpotential hat dadurch schon am Peak einen größeren Fehler, der durch die Differenzbildung noch verstärkt wird. Um den theoretischen Wert von $\Delta E_p = 58$ mV zu erreichen, muss die Formalpotentialdifferenz in der Simulation 40 mV betragen.

Ist das Formalpotential des zweiten ET deutlich positiver als das des ersten ($\Delta E^0 = 200$ mV), zeigen beide Peaks die Charakteristiken eines Einelektronentransfers[11]. Im zweiten Peakpaar setzt sich i_p^{ox} aus dem Peakstrom für den zweiten ET und dem abfallenden Strom des ersten ET zusammen. Der Peakstrom des zweiten ET wird korrigiert, indem nur der erste Elektronentransfer simuliert wird und der Stromwert zum Zeitpunkt des Oxidationspeaks des E_rE_r -Mechanismus vom unkorrigierten Peakstrom abgezogen wird. Tabelle 5.6 gibt den korrigierten Wert an. Die Peakstromfunktionen beider Peakströme geben mit 0,45 den theoretischen Wert sehr gut wieder. Die Peakpotentialdifferenzen sind mit 52 und 53 mV noch niedriger als beim Einelektronentransfer. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass der jeweils zweite Peak durch den ersten überlagert wird und so die Kontrolle der Potentiale, die nur anhand der Ströme erfolgen kann, noch schwieriger wird. Es wurde daher eine Simulation durchgeführt, bei der die Peaks noch stärker separiert sind ($\Delta E^0 = 400$, $E_0^0 = 200$, $E_1^0 = 600$ mV). Hierbei wurden für beide Peakpaare eine Peakpotentialdifferenz von 55 mV ermittelt. Dieser Wert wurde auch bei der Simulation des Einelektronentransfers bestimmt.

5.3.2 Der E_qE_q -Mechanismus

Im Gegensatz zum E_rE_r -Mechanismus verlaufen beim E_qE_q -Mechanismus beide Elektronentransfers quasi-reversibel. Um die Unterschiede zum schnellen, reversiblen Elektronentransfer zu zeigen, wurde die heterogene Geschwindigkeitskonstante $k_h = 0,01 \text{ cm s}^{-1}$ für beide ETs gewählt. In Eccos Eingabesprache lautet der E_qE_q -Mechanismus



Quasi-reversible Elektronentransfers werden durch die Butler-Volmer-Gleichung (2.24) beschrieben. Sie wird als Randbedingung in die variationelle Formulierung des Reaktions-Diffusions-Systems eingebracht. Nach der FE-Interpolation erhält man so für den Rand, der der Elektrode entspricht

$$\begin{aligned} &\begin{pmatrix} -1 & -\partial_{u_A} r_{BV,0} & -\partial_{u_B} (r_{BV,0} + r_{BV,1}) & -\partial_{u_C} r_{BV,1} \\ 0 & l_{11} + \rho \partial_{u_A} r_{BV,0} & l_{12} + \rho \partial_{u_B} r_{BV,0} & l_{13} \\ 0 & l_{21} - \rho \partial_{u_A} r_{BV,0} & l_{22} - \rho \partial_{u_B} (r_{BV,0} - r_{BV,1}) & l_{23} + \rho \partial_{u_C} r_{BV,1} \\ 0 & l_{31} & l_{32} - \rho \partial_{u_B} r_{BV,1} & l_{33} - \rho \partial_{u_C} r_{BV,1} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \chi_{ni,1} \\ U_{ni,k}^{(1)} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \chi_i - \rho r_{BV,0} - \rho r_{BV,1} \\ b_1 - \rho r_{BV,0} \\ b_2 + \rho r_{BV,0} - \rho r_{BV,1} \\ b_3 + \rho r_{BV,1} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.19)$$

Die Form der Cyclovoltammogramme hängt beim E_qE_q -Mechanismus nicht nur von der Formalpotentialdifferenz sondern auch von der Vorschubgeschwindigkeit ab. Abbildung 5.14 zeigt die simulierten CVs für $\Delta E^0 = -100 \text{ mV}$ und $\Delta E^0 = 200 \text{ mV}$ bei Vorschubgeschwindigkeiten von 10^{-1} , 1, und 10^3 V s^{-1} . Mit steigender Vorschubgeschwindigkeit nimmt der dimensionslose Peakstrom ab und die Peakpotentialdifferenz nimmt zu, da sich der Oxidationspeak zu höheren und der Reduktionspeak zu niedrigeren Potentialen verschiebt. Dieser Effekt ist sowohl für Cyclovoltammogramme mit einem Peak, als Beispiele sind hier die Simulationsergebnisse für $\Delta E^0 = -100 \text{ mV}$ angegeben (Abb. 5.14a), als auch für jeden der getrennten Peaks in Abbildung 5.14b sichtbar. Die CVs für $\Delta E^0 = 0$ und $35,6 \text{ mV}$ weisen ein ähnliches Verhalten wie die für $E^0 = -100 \text{ mV}$ in Abbildung 5.14a auf. Eine Aufspaltung des einzelnen Peaks für Formalpotentialdifferenzen kleiner als $35,6 \text{ mV}$ ist nicht zu beobachten, da die heterogenen Geschwindigkeitskonstanten für beide Elektronentransfers des E_qE_q -Mechanismus gleich gewählt wurden.

5.3.3 Der E_qE_r -Mechanismus und E_rE_q -Mechanismus

Beim EE-Mechanismus besteht auch die Möglichkeit, dass *ein* ET-Schritt reversibel, der andere quasi-reversibel abläuft. Ist der erste ET-Schritt reversibel, spricht man vom

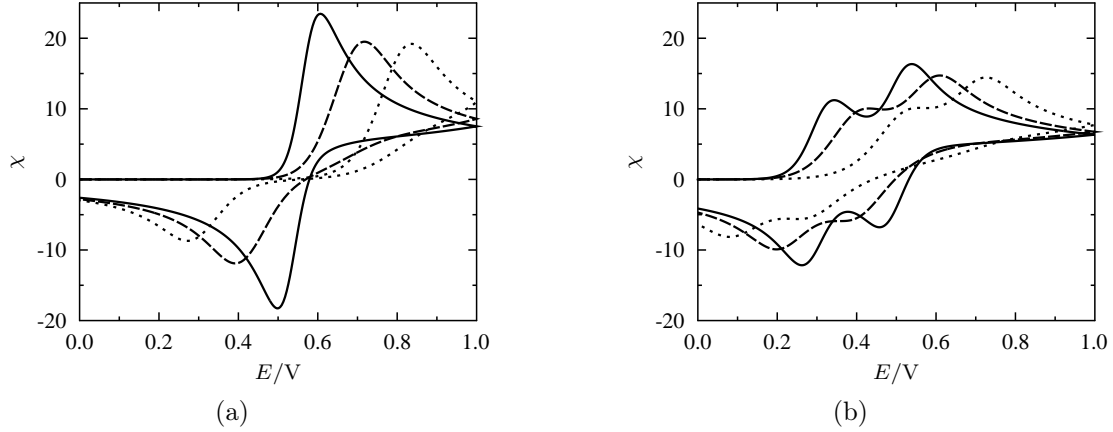


Abbildung 5.14: Cyclovoltammogramme eines E_qE_q -Mechanismus mit $\Delta E^0 = -100$ mV (a) und $\Delta E^0 = 200$ mV (b). Die Vorschubgeschwindigkeiten betragen 0, 1 (—), 10 (- -) und 1000 V s^{-1} (\cdots) (weitere Parameter siehe Text). Die Peakströme sind normiert und dimensionslos angegeben (zur Umrechnung siehe Tabelle 2.1).

E_rE_q -Mechanismus, im anderen Fall vom E_qE_r -Mechanismus. Der quasi-reversible Elektronentransfer wird mit der Butler-Volmer-Gleichung (2.24) mit heterogener Geschwindigkeitskonstante $k_h = 0,01 \text{ cm s}^{-1}$ beschrieben. Der reversible Elektronentransfer wird durch die Nernst-Gleichung beschrieben und somit über einen Lagrange-Multiplikator an das PDE-System gekoppelt. Nach der FE-Interpolation erhalten wir somit an der Elektrode für den E_rE_q -Mechanismus

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -e^{p-p_0^0} & 1 & 0 \\ -\beta_B & -1 & 0 & 2 \cdot \partial_{u_B} r_{BV,1} & 2 \cdot \partial_{u_C} r_{BV,1} \\ -\rho\beta_B & 0 & l_{11} & l_{12} + \rho\partial_{u_B} r_{BV,1} & l_{13} + \rho\partial_{u_C} r_{BV,1} \\ \rho\beta_B & 0 & l_{21} & l_{22} & l_{23} \\ 0 & 0 & l_{31} & l_{32} - \rho\partial_{u_B} r_{BV,1} & l_{33} - \rho\partial_{u_C} r_{BV,1} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \lambda_{ni,1} \\ \chi_{ni,1} \\ U_{ni,k}^{(1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{A_i} e^{p-p_0^0} - u_{B_i} \\ \chi_i + \beta_B \lambda_i - 2 \cdot r_{BV,1} \\ b_1 + \rho\beta_B \lambda_i - \rho r_{BV,1} \\ b_2 - \rho\beta_B \lambda_i \\ b_3 + \rho r_{BV,1} \end{pmatrix} \quad (5.20)$$

mit $\lambda_{ni,1} = \partial_x u_{B_{ni,1}}$ und für den E_qE_r -Mechanismus

$$\begin{aligned}
& \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -e^{p-p_1^0} & 1 \\ -\beta_C & -1 & -\partial_{u_A} r_{BV,0} & -\partial_{u_B} r_{BV,0} & 0 \\ 0 & 0 & l_{11} + \rho \partial_{u_A} r_{BV,0} & l_{12} + \rho \partial_{u_B} r_{BV,0} & l_{13} \\ -\rho \beta_C & 0 & l_{21} - \rho \partial_{u_A} r_{BV,0} & l_{22} - \rho \partial_{u_A} r_{BV,0} & l_{23} \\ \rho \beta_C & 0 & l_{31} & l_{32} & l_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \lambda_{ni,1} \\ \chi_{ni,1} \\ U_{ni,k}^{(1)} \end{pmatrix} \\
& = \begin{pmatrix} u_{B_i} e^{p-p_1^0} - u_{C_i} \\ \chi_i + \beta_C \lambda_i - r_{BV,0} \\ b_1 - \rho r_{BV,0} \\ b_2 + \rho \beta_C \lambda_i + \rho r_{BV,0} \\ b_3 - \rho \beta_C \lambda_i \end{pmatrix} \tag{5.21}
\end{aligned}$$

mit $\lambda_{ni,1} = \partial_x u_{C_{ni,1}}$.

Beide Mechanismen enthalten einen quasi-reversiblen Elektronentransfer, wodurch die Form der simulierten Cyclovoltammogramme von der Formalpotentialdifferenz und der Vorschubgeschwindigkeit abhängt. In Abbildung 5.15 sind die Simulationsergebnisse für Formalpotentialdifferenzen von -100, 0 und 200 mV jeweils bei den Vorschubgeschwindigkeiten 0,1, 10 und 1000 V s⁻¹ dargestellt.

Beim E_qE_r-Mechanismus mit inverser Formalpotentiallage (Abbildung 5.15a) ähnelt der Oxidationspeak dem im Fall des E_qE_q-Mechanismus (Abbildung 5.14a). Der erste Elektronentransfer ist, da er quasi-reversibel ist, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Mechanismus. Mit steigender Vorschubgeschwindigkeit ist die Reaktionsrate des ersten Elektronentransfer zu langsam, um Spezies *A* in dem Maße in Spezies *B* zu oxidieren, wie durch das angelegte Potential möglich wäre. Der Peak wird daher in positive Richtung verschoben. Ist Spezies *A* zu *B* oxidiert, erfolgt die Oxidation zu Spezies *C* aufgrund der inversen Formalpotentiallage sofort, da das Potential schon deutlich positiver als das Formalpotential des ET ist. Dadurch liegt beim reversiblen Elektronentransfer das Konzentrationsverhältnis auf der Seite der Spezies *C*, beim quasi-reversiblen Elektronentransfer ist die Reaktionsrate (2.24), trotz kleiner heterogener Geschwindigkeitskonstante, sehr groß (hohe Überspannung). Der Reduktionspeak ist hier steiler als im Fall des E_qE_q-Mechanismus, da der zweite ET-Schritt sehr schnell erfolgt. Für den quasi-reversiblen ET-Schritt ist das angelegte Potential so weit negativ vom Formalpotential, dass auch dieser Schritt relativ schnell erfolgt, so dass nur ein Peak sichtbar ist. Mit steigender Vorschubgeschwindigkeit verbreitert und verschiebt sich auch hier der Peak, da der quasi-reversible ET-Schritt zu langsam ist, um bei hohen *v* die Reduktion so durchzuführen, wie es das angelegte Potential ermöglichen würde.

Bei einem E_qE_r-Mechanismus mit $\Delta E^0 = 0$ V (Abbildung 5.15c) verhält sich der Oxidationspeak ähnlich dem Fall der inversen Potentiallage. Es ist nur ein Peak zu sehen, da der erste ET der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und der anschließende

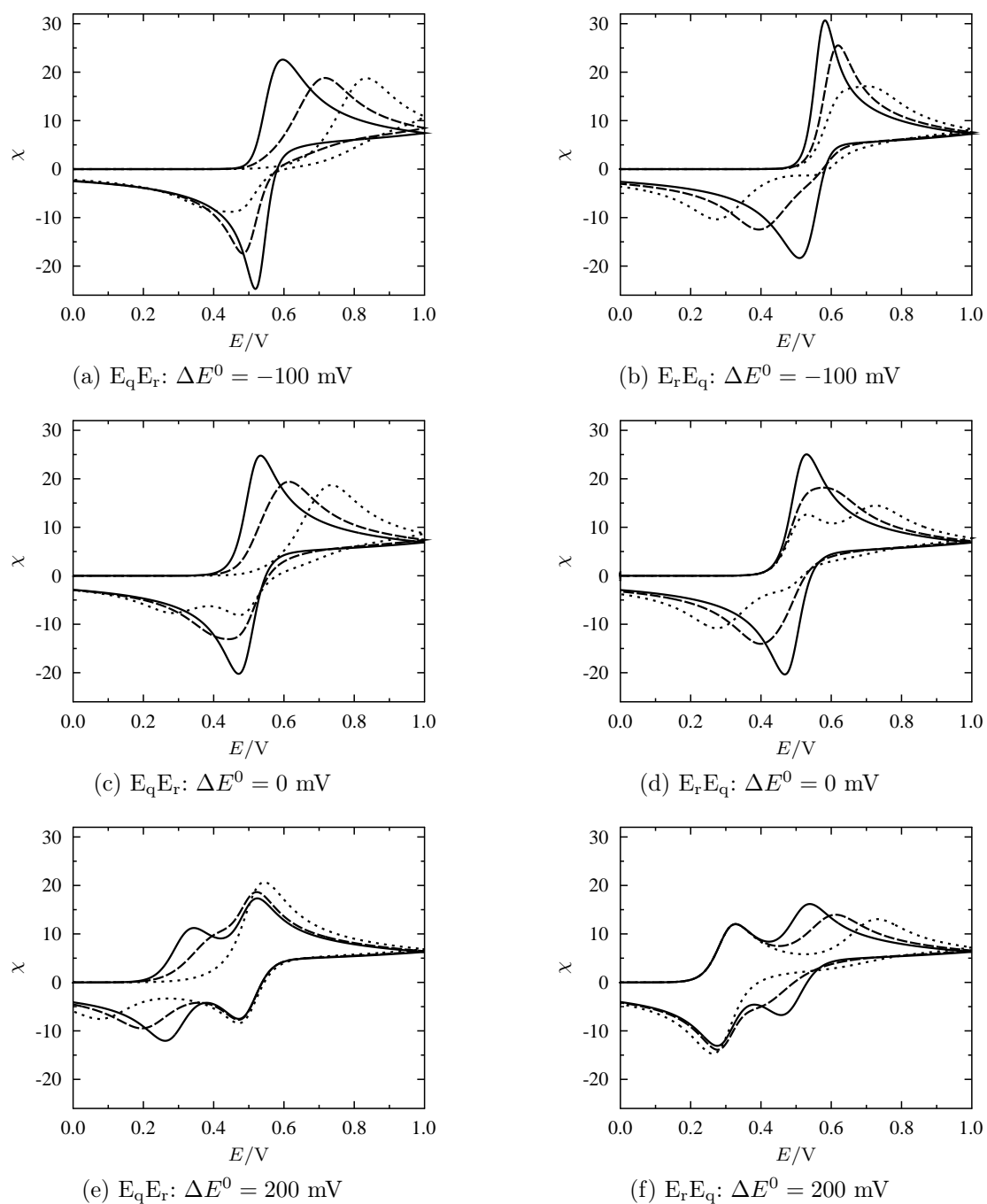


Abbildung 5.15: Cyclovoltammogramme eines E_qE_r -Mechanismus bzw. E_rE_q -Mechanismus. Die Vorschubgeschwindigkeiten betragen 0, 1 (—), 10 (- -) und 1000 $V s^{-1}$ (···) (weitere Parameter siehe Text). Die Peakströme sind normiert und dimensionslos angegeben (zur Umrechnung siehe Tabelle 2.1).

reversible ET die Spezies B sofort weiter in Spezies C oxidiert. Mit steigender Vorschubgeschwindigkeit verschiebt sich der Oxidationspeak aufgrund des langsamen ersten ET-Schrittes in positive Richtung. Beim Reduktionspeak erfolgt hier zunächst der schnelle zweite ET-Schritt und etwas langsamer als bei der inversen Formalpotentiallage der zweite quasi-reversible ET-Schritt, da das Potential hier noch nicht so weit negativ vom Formalpotential liegt, wie bei der inversen Potentiallage. Mit steigender Vorschubgeschwindigkeit erfolgt der zweite ET-Schritt immer später, so dass bei $v = 1000 \text{ V s}^{-1}$ eine Aufspaltung des Reduktionspeaks sichtbar ist.

Bei normaler Potentiallage ($\Delta E^0 = 200 \text{ mV}$) im $E_q E_r$ -Mechanismus sind bei langsamer Vorschubgeschwindigkeit ($v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$) je zwei Peaks zu sehen (Abbildung 5.15e). Mit steigender Vorschubgeschwindigkeit verschiebt sich der Oxidationspeak des quasi-reversiblen Elektronentransfers so weit in positive Richtung, dass er mit dem zweiten Oxidationspeak verschmilzt. Bei $v = 1000 \text{ V s}^{-1}$ ist nur noch ein Oxidationspeak zu erkennen. Der Reduktionspeak des reversiblen Elektronentransfers ist unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit, der Reduktionspeak des quasi-reversiblen ET verschiebt sich dagegen in negative Richtung. Diese Verschiebung entspricht der Überspannung, also der Potentialdifferenz zwischen dem thermodynamisch notwendigen und dem tatsächlichen Potential, bei dem der Elektronentransfer stattfindet[11].

Für den $E_r E_q$ -Mechanismus können die eben geführten Diskussionen analog angewandt werden. Hier ist der erste Reaktionsschritt der schnelle und der zweite erfolgt in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit unterschiedlich schnell. Bei inverser Potentiallage (Abbildung 5.15b) ist der Oxidationspeak bei langsamer Vorschubgeschwindigkeit sehr steil, da hier beide ET-Schritte nahezu gleichzeitig stattfinden. Mit steigender Vorschubgeschwindigkeit verbreitert sich der Oxidationspeak und verschiebt sich in positive Richtung. Bei $v = 1000 \text{ V s}^{-1}$ kann man anhand der abgeflachten Form des Oxidationspeaks erahnen, dass zwei Elektronentransfers am Mechanismus beteiligt sind. Bei noch höherer Vorschubgeschwindigkeit würde der Peak vermutlich auch bei inverser Potentiallage aufspalten. Beim Reduktionspeak erfolgt zuerst der langsamere Elektronentransfer und anschließend sofort der schnelle. Es ist zwar eine Verbreiterung und Verschiebung des Peaks in negative Richtung zu beobachten, ein mögliches Aufspalten des Peaks ist aber nicht zu erkennen.

Für $\Delta E^0 = 0 \text{ V}$ (Abbildung 5.15d) spaltet sich der Oxidationspeak bei sehr hohen Vorschubgeschwindigkeiten in zwei Peaks auf, da der zweite Elektronentransfer langsam ist und sich in positive Richtung verschiebt. Beim Reduktionspeak findet keine Aufspaltung statt, da hier der schnelle Elektronentransfer dem quasi-reversiblen folgt und somit die gerade durch Reduktion erhaltene Spezies B ohne Verzögerung weiter in Spezies C reduziert.

Bei normaler Potentiallage (Abbildung 5.15f) findet eine Verschiebung des zweiten Peakpaares statt. Der Oxidationspeak verlagert sich in positive Richtung, der Reduktionspeak

in negative Richtung, so dass er bei $v = 1000 \text{ V s}^{-1}$ mit dem Reduktionspeak des ersten Peakpaares verschmolzen ist. Die Verschiebung der Peaks des quasi-reversiblen (zweiten) Elektronentransfers ist um so größer, je höher die Vorschubgeschwindigkeit ist. Die Peakpotentiale des Peaks des reversiblen (ersten) Elektronentransfers sind unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit.

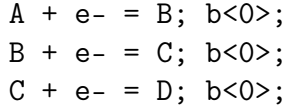
Zusammenfassend zeigt sich am Beispiel des EE-Mechanismus, dass die Simulation eines reversiblen Elektronentransfers mit Hilfe der Lagrange-Multiplikatoren erfolgreich ist. Besonders herauszustellen ist die Unabhängigkeit der Peakpotentialdifferenz und des Peakstromwertes von der Vorschubgeschwindigkeit beim E_rE_r -Mechanismus. Auch in Kombination mit einem quasi-reversiblen Elektronentransfer zeigt sich, dass die theoretischen Erwartungen[11] sehr gut reproduziert werden, wenn der reversible Elektronentransfer durch die Nernst-Gleichung dargestellt und über Lagrange-Multiplikatoren in das PDE-System eingebracht wird. Anstelle der Approximation durch einen quasi-reversiblen Elektronentransfers mit sehr hoher Geschwindigkeitskonstante, wobei das schon diskutierte Problem der Wahl der Geschwindigkeitskonstante besteht, ermöglicht das hier vorgestellte Verfahren die Simulation eines reversiblen ET unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit.

5.4 EEE-Mechanismus

In einer Elektrodenreaktion können auch mehr als zwei Elektronen übertragen werden. Allgemein spricht man dann vom $E(E)_mE$ -Mechanismus mit $m \geq 1$ [214]. Mehrfache Elektronentransfers werden oft von sogenannten Disproportionierungsreaktionen begleitet. Dabei reagiert das Produkt des ersten von zwei aufeinanderfolgenden Elektronentransfers zum Edukt des ersten und Produkt des zweiten Elektronentransfers. Für einen Mechanismus mit drei Elektronentransfers ergeben sich dann die Modellgleichungen (vgl. (7) - (11) in Lit.[215])



Im Folgenden nehmen wir an, dass alle VETs reversibel verlaufen. In diesem Fall besitzen die Disproportionierungsreaktionen keinen Einfluss auf die Stromkurven[216], so dass wir nur den reinen EEE-Mechanismus betrachten. In Eccos Eingabesprache lautet er



Dieses Beispiel zeigt, dass Ecco VETs verarbeiten kann, unabhängig davon, ob sie als Oxidation (siehe Abschnitte 5.1 und 5.3) oder – wie hier – als Reduktionen formuliert sind. Nach der Diskretisierung lautet der Block des LGS, der der Elektrode entspricht

$$\begin{pmatrix}
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -e^{p-p_0^0} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -e^{p-p_1^0} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -e^{p-p_2^0} \\
 3 \cdot \beta_A & 2 \cdot \beta_B & \beta_C & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \rho\beta_A & 0 & 0 & 0 & l_{11} & l_{12} & l_{13} & l_{14} \\
 0 & \rho\beta_B & 0 & 0 & l_{21} & l_{22} & l_{23} & l_{24} \\
 0 & 0 & \rho\beta_C & 0 & l_{31} & l_{32} & l_{33} & l_{34} \\
 -\rho\beta_A & -\rho\beta_B & -\rho\beta_C & 0 & l_{41} & l_{42} & l_{43} & l_{44}
 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \lambda_{ni,1}^{(0)} \\ \lambda_{ni,1}^{(1)} \\ \lambda_{ni,1}^{(2)} \\ \chi_{ni,1} \\ U_{ni,k}^{(1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{B_i} e^{p-p_0^0} - u_{A_i} \\ u_{C_i} e^{p-p_1^0} - u_{B_i} \\ u_{D_i} e^{p-p_2^0} - u_{C_i} \\ \chi_i - 3 \cdot \beta_A \lambda_i^{(0)} - 2 \cdot \beta_B \lambda_i^{(1)} - \beta_C \lambda_i^{(2)} \\ b_1 - \rho\beta_A \lambda_i^{(0)} \\ b_2 - \rho\beta_B \lambda_i^{(1)} \\ b_3 - \rho\beta_C \lambda_i^{(2)} \\ b_4 + \rho\beta_A \lambda_i^{(0)} + \rho\beta_B \lambda_i^{(1)} + \rho\beta_C \lambda_i^{(2)} \end{pmatrix} \quad (5.23)$$

Die Modellparameter wurden wie bei Amatore et al.[215] gewählt: Die Anregungsfunktion variiert zwischen 0,5 V und -1 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit $v = 1 \text{ V s}^{-1}$. Die Formalpotentiale der Elektronentransfers sind $E_0^0 = 0,2 \text{ V}$, $E_1^0 = -0,2 \text{ V}$ und $E_2^0 = -0,6 \text{ V}$. Für alle Spezies beträgt der Diffusionskoeffizient $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, die Konzentrationen sind $c_A = 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ und $c_B = c_C = c_D = 0 \text{ mol l}^{-1}$. Weiterhin gilt $T = 298,15 \text{ K}$ und $A = 6 \text{ mm}^2$. Als Vergleich wurden auch Simulationen durchgeführt, bei denen die Elektronentransfers durch eine sehr schnelle Butler-Volmer-Kinetik beschrieben werden. Für alle drei Elektronentransfers werden hierfür zusätzlich die Parameter $\alpha = 0,5$ und $k_h = 10^4 \text{ cm s}^{-1}$ verwendet.

Die relativen Fehlertoleranzen betragen für alle Variablen 0,02. Für die Spezies wurden absolute Fehlertoleranzen von 10^{-5} , für den Strom und die Lagrange-Multiplikatoren solche von 1 verwendet. Die maximale Zeitschrittweite wurde auf 0,01 reduziert. Weiterhin wurde die Simulation am Umschaltpotential erzwungen.

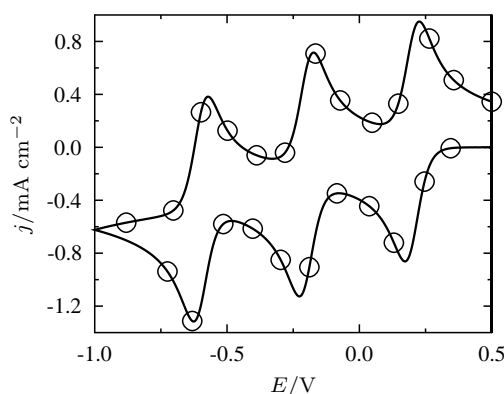


Abbildung 5.16: Cyclovoltammogramme eines EEE-Mechanismus für Elektronentransfers im Gleichgewicht (—) oder mit Butler-Volmer-Kinetik (o, $k_h = 10^4 \text{ cm s}^{-1}$, nur jede 100. Punkt abgebildet), weitere Parameter siehe Text.

Eine numerische Berechnung der Anfangswerte an der Elektrode, wie in Abschnitt 2.9 beschrieben, scheiterte für diesen Mechanismus. Die Werte können aber mit Hilfe des linearen Gleichungssystems

$$\begin{aligned}
 0 \text{ mol l}^{-1} &= c_A - \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_0^0)\right) \cdot c_B \\
 0 \text{ mol l}^{-1} &= c_B - \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_1^0)\right) \cdot c_C \\
 0 \text{ mol l}^{-1} &= c_C - \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_2^0)\right) \cdot c_D \\
 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} &= c_A + c_B + c_C + c_D
 \end{aligned} \tag{5.24}$$

analytisch berechnet werden. Sie betragen: $c_A = 10^{-3}$, $c_B = 9,25 \cdot 10^{-21}$, $c_C = 5,74 \cdot 10^{-38}$ und $c_D = 2,39 \cdot 10^{-55} \text{ mol l}^{-1}$. Die Exponentialterme in obigen Gleichungssystem sind z.T. sehr groß. Weiterhin wurde nur für die Konzentration c_A ein Startwert ungleich null eingegeben. Diese beiden Faktoren sind für den thermodynamischen Solver problematisch, da sie die Nullstellensuche für die Equilibrium-Funktion innerhalb des Broyden-Verfahrens erschweren[110]. Als Folge treten zu Beginn des CVs, wie schon beim Ein-elektronentransfer in 5.1.1 beschrieben, starke Oszillationen auf, die aber sehr schnell gedämpft werden. Aufgrund der sehr hohen heterogenen Geschwindigkeitskonstanten sind die initialen Oszillationen auch bei der quasi-reversiblen Formulierung der Elektronentransfers vorhanden.

Abbildung 5.16 zeigt die simulierten Cyclovoltammogramme des EEE-Mechanismus mit auf den erwarteten Bereich eingeschränkter Ordinatenachse. Zu beachten ist, dass hier die Stromdichte $j = i/A$ gegen das Potential aufgetragen wurde, um eine Vergleich-

Tabelle 5.8: Peakströme und Peakstromfunktion für CV-Simulation eines EEE-Mechanismus mit Elektronentransfers im Nernst-Gleichgewicht.

Peakpaar	$i_p^{\text{red}}/\mu\text{A}$	$i_p^{\text{ox}}/\mu\text{A}$	$i_{p,\text{korr}}^{\text{red}}/\mu\text{A}$	$\sqrt{\pi n^3} \chi(at)$	Fehler/%
I	-51,73	57,01		0,453	1,57
II	-67,59	42,93	-51,71	0,453	1,57
III	-78,97	22,94	-51,68	0,452	1,35

Tabelle 5.9: Peakpotentiale und Peakpotentialdifferenz für CV-Simulation eines EEE-Mechanismus mit Elektronentransfers im Nernst-Gleichgewicht.

Peakpaar	$E_p^{\text{red}}/\text{mV}$	$E_p^{\text{ox}}/\text{mV}$	$\Delta E_p/\text{mV}$	Fehler/%
I	173	227	54	6,90
II	-227	-173	54	6,90
III	-626	-572	54	6,90

barkeit mit Abbildung 3a in Lit.[144] zu gewährleisten. Die CVs für die Beschreibung der VETs mit Hilfe des Nernst-Gleichgewichts und durch eine schnelle Butler-Volmer-Kinetik stimmen sehr gut überein. Weiterhin stimmen sie mit den Erwartungen aus der Literatur überein.

In den Tabellen 5.8 und 5.9 sind die Peakpotentiale und Peakströme sowie die daraus berechneten Peakpotentialdifferenzen und Peakstromfunktionswerte für den EEE-Mechanismus mit Elektronentransfers im Nernst-Gleichgewicht zusammengefasst. Die Peakpaare sind in der Reihenfolge der Reduktionspeaks, d.h. von rechts beginnend, durchnummeriert. Die Formalpotentialdifferenzen sind so groß gewählt, dass in der Theorie Peakpotentialdifferenz und Peakstromfunktionswert eines jeden Peakpaares dem eines Einelektronentransfers entsprechen ($\Delta E_p = 58 \text{ mV}$, $\sqrt{\pi n^3} \chi(at) = 0,446$)[11, 159].

Die Ströme an den Reduktionspeaks des zweiten und dritten Peakpaares wurden korrigiert, indem der Stromwert, der aus dem ersten bzw. den ersten beiden Elektronentransfers resultiert, vom abgelesenen Stromwert abgezogen wurde. Die Peakstromfunktion gibt mit 0,453 für den ersten und zweiten Peak und 0,452 den theoretischen Wert sehr gut wieder, so dass die Fehler unter 2% liegen. Die Peakpotentialdifferenzen sind mit 54 mV kleiner als der erwartete Wert. Die Abweichungen liegen aber in dem für den EE-Mechanismus beobachteten Bereich und sind damit zu begründen, dass das Potential nicht direkt kontrolliert wird. Der Fehler kann dadurch verkleinert werden, dass das Potential feiner aufgelöst wird, indem eine kleinere maximale Zeitschrittweite verwendet wird.

5.5 Elektronentransfers und chemische Reaktionen

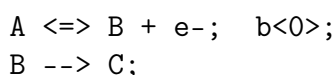
In den bisherigen Beispielen bestand der Mechanismus ausschließlich aus heterogenen Elektronentransfers. Betrachtet man Mechanismen, die neben Elektronentransfers auch chemische Reaktionen beinhalten, so ergibt sich eine Vielzahl an Kombinationen, auch dadurch bedingt, dass chemische Reaktionen mehr als zwei Reaktanden pro Seite enthalten können [145, 159, 167, 205, 215, 217–223].

Im Folgenden beschränken wir uns auf die einfachsten Kombinationen von heterogenem Elektronentransfer und chemischer Reaktion. Die chemische Reaktion setzt dabei *ein* Edukt zu *einem* Produkt um. Sie kann entweder reversibel oder irreversibel sein und dem Elektronentransfer vorangestellt oder auf ihn folgend sein. Damit ergeben sich als Mechanismen EC, CE und EC_i. Ein C_iE-Mechanismus wird nicht betrachtet. In EChem++ wird davon ausgegangen, dass bei Simulationsbeginn alle chemischen Reaktionen im Gleichgewicht sind. Für eine irreversible chemische Reaktion bedeutet das, dass sie vollständig abgelaufen ist und nur noch ihr Produkt vorhanden ist. Dieses entspricht dem Edukt des Elektronentransfers. Damit reduziert sich ein C_iE-Mechanismus, bei dem die chemische Reaktion im Gleichgewicht ist, auf einen einfachen Elektronentransfer.

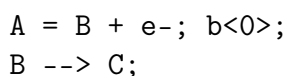
Chemische Reaktionen werden in die Reaktions-Diffusions-Gleichung (2.6) des Modells eingefügt und verändern somit die Randbedingungen nicht. Daher wird in diesem Abschnitt das diskretisierte Gleichungssystem nicht angegeben.

5.5.1 Der EC_i-Mechanismus

Beim EC_i-Mechanismus folgt auf einen Elektronentransfer eine irreversible chemische Reaktion, d.h. es erfolgt keine Rückreaktion. In Eccos Eingabesprache lautet der EC_i-Mechanismus



bzw.



Es wurden Cyclovoltammogramme mit Startpotential $E_{\text{init}} = 0$ V, Maximalpotential $E_{\text{max}} = 1$ V und Vorschubgeschwindigkeiten $v = 0, 1, 10$ und 1000 V s⁻¹ simuliert. Als Geschwindigkeitskonstanten für die chemische Reaktion wurden $0, 1, 1, 10$ und 100 s⁻¹ verwendet. Die weiteren Modellparameter waren: $T = 298,15$ K, $A = 6$ mm², $E^0 = 0,5$ V, $c_A = 10^{-4}$ mol l⁻¹, $c_B = c_C = 0$ mol l⁻¹, $D_A = D_B = D_C = 10^{-5}$ cm² s⁻¹. Für jede Parameterkombination wurde ein CV unter Verwendung der Nernst-Gleichung und

CVs, bei denen der Elektronentransfer durch das Butler-Volmer-Gesetz mit $\alpha = 0,5$ und heterogenen Geschwindigkeitskonstanten $k_h = 0,1$ bzw. 10^4 cm s^{-1} beschrieben wurde, simuliert.

Die Simulation wurde mit dem Rosenbrock-Schema Ros3P durchgeführt. Die absoluten Fehlertoleranzen betragen für die Spezies 10^{-4} und für Strom und Lagrange-Multiplikator 1. Die relativen Fehlertoleranzen waren für alle Lösungskomponenten 0,02. Die maximale Zeitschrittweite wurde auf 0,01 begrenzt. Am Umschaltpotential wurde eine Berechnung erzwungen. Es konnte die konventionelle Anfangswertberechnung verwendet werden, da keine großen Oszillationen zu Beginn der Simulation bei der Verwendung der Nernst-Gleichung zu beobachten waren.

Abbildung 5.17 zeigt beispielhaft die Simulationsergebnisse für $k_f = 10 \text{ s}^{-1}$ für die Vorschubgeschwindigkeiten 0,1 (5.17a), 10 (5.17b) und 1000 V s^{-1} (5.17c). Es werden jeweils der reversible ET (\circ) sowie die quasi-reversiblen ETs mit $k_h = 0,1$ (\dots) bzw. 10^4 cm s^{-1} ($—$) verglichen. Erwartungsgemäß nimmt der Einfluss der chemischen Folgereaktion ab, je kleiner der Wert k_f/a mit $a = \frac{nFv}{RT}$ ist[159]. Daher ähneln die CVs mit steigender Vorschubgeschwindigkeit immer mehr dem eines reversiblen ET ohne Folgereaktion.

Die Simulationsergebnisse für den reversiblen Elektronentransfer und den quasi-reversiblen Elektronentransfer mit großer heterogener Geschwindigkeitskonstante sind nahezu identisch. Eine Abweichung tritt hier nur zu Beginn der Simulation auf, da beim schnellen, quasi-reversiblen ET starke Oszillationen zu beobachten sind. Diese Störungen werden auch von Ludwig[23] beschrieben und verstärken sich, je größer die heterogene Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers wird. Für den reversiblen Elektronentransfer sind die Oszillationen, trotz konventioneller Anfangswertberechnung, deutlich geringer als die Peak-Ströme. Mit der alternativen Anfangswertberechnung konnte – insbesondere bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten – eine schnellere Dämpfung der anfänglichen Oszillationen beobachtet werden. Es ist aber zu bemerken, dass die Berechnung der Anfangswerte an der Elektrode nur für den Elektronentransfer erfolgt. Irreversible Reaktionen können beim thermodynamischen Ansatz der Anfangswertberechnung nicht berücksichtigt werden[110].

Die CVs eines langsameren, quasi-reversiblen ETs unterscheiden sich von denen eines reversiblen Elektronentransfers, da bei ihnen die Peaks breiter sind. Diese Unterschiede nehmen mit steigender Vorschubgeschwindigkeit zu. Das zeigt, dass bei der Approximation des Nernst-Gleichgewichtes mit schneller Butler-Volmer-Kinetik die geeignete Wahl der heterogenen Geschwindigkeitskonstante von den restlichen Modellparametern abhängt. Diese Problematik entfällt, wenn das Nernst-Gleichgewicht, wie in dieser Arbeit vorgestellt, direkt als Randbedingung verwendet wird.

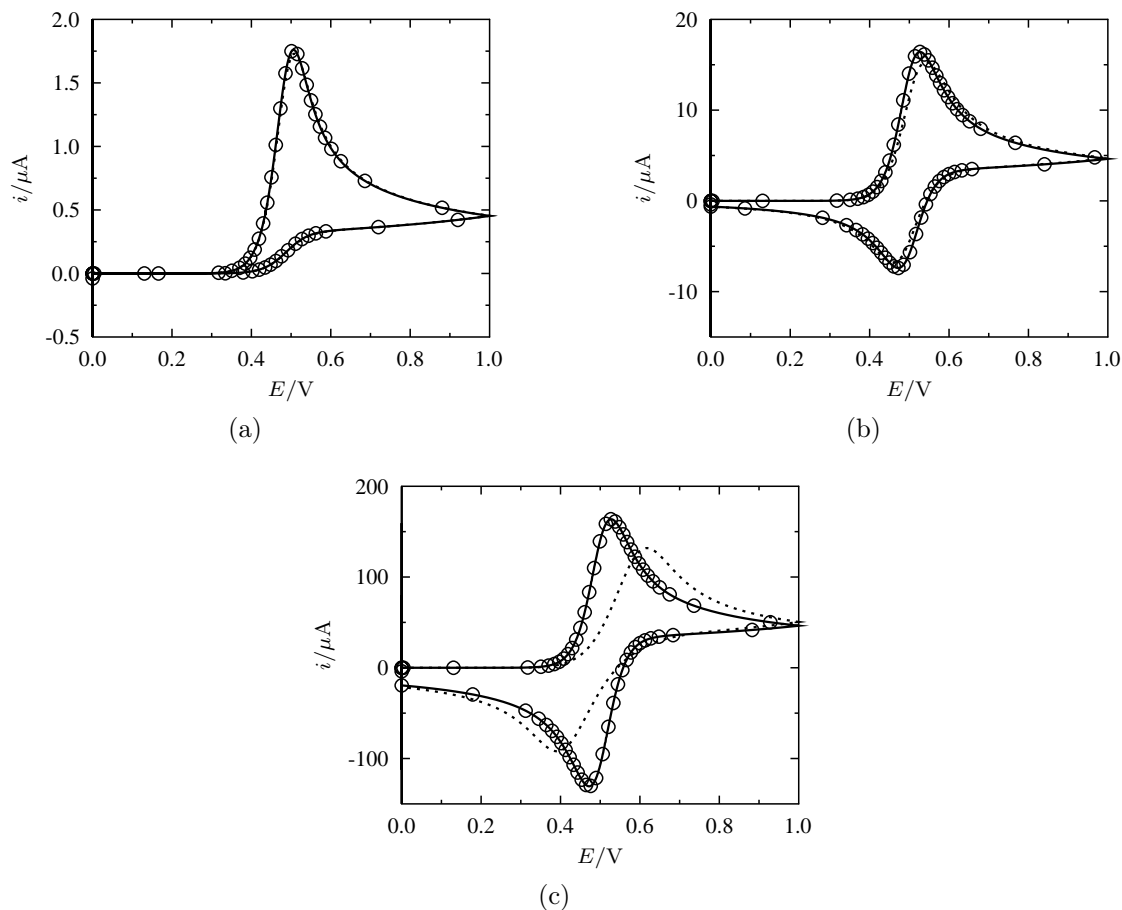
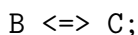
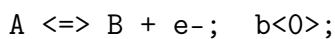


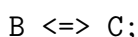
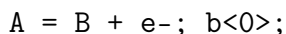
Abbildung 5.17: CVs eines EC_i -Mechanismus mit Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion 10 s^{-1} bei Vorschubgeschwindigkeiten 0,1 (5.17a), 10 (5.17b) und 1000 V s^{-1} (5.17c). Verglichen werden jeweils der reversible ET (\circ , nur jeder zehnte berechnete Stromwert ist abgebildet) mit den quasi-reversiblen ETs mit $k_h = 0,1$ (\cdots) bzw. 10^4 cm s^{-1} ($—$), weitere Parameter, siehe Text. Die Abbildungen mussten auf den relevanten Strombereich eingeschränkt werden, da bei den Simulationsergebnissen für den schnellen, quasi-reversiblen ET starke Oszillationen zu Beginn der Simulation zu beobachten waren.

5.5.2 Der EC-Mechanismus

Beim EC-Mechanismus folgt auf einen Elektronentransfer eine reversible chemische Reaktion. Im Unterschied zur irreversiblen Reaktion ist bei dieser auch die Rückreaktion vorhanden. In Eccos Eingabesprache lautet der EC-Mechanismus



bzw.



Modell- und Simulationsparameter werden so, wie in Abschnitt 5.5.1 angegeben, verwendet. Zur Beschreibung der chemischen Reaktion wird zusätzlich zur Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion ($k_f = 0, 1, 1, 10$ bzw. 100 s^{-1}) die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion angegeben. Hierfür wurden die Werte 0,01, 1 und 100 verwendet.

Abbildung 5.18 zeigt Simulationsergebnisse zu den von Nicholson und Shain[159] beschriebenen Grenzfällen. Im ersten Fall ist die chemische Reaktion schnell, so dass $(k_f + k_b)/a$ mit $a = \frac{nFv}{RT}$ groß ist. Dann entspricht das CV dem eines reversiblen ET ohne chemische Folgereaktion, wobei eine Verschiebung der Kurve um $(RT/nF) \ln(1 + K)$ stattfindet. In dem hier gezeigten Beispiel (Abb. 5.18a) ist $K = 0,01$ klein, so dass keine signifikante Verschiebung beobachtet werden kann.

Im zweiten Grenzfall ist die chemische Reaktion langsam, so dass $(k_f + k_b)/a$ klein ist. Abhängig von der Gleichgewichtskonstante K stellt sich das Ergebnis unterschiedlich dar. Bei kleinem K (Abb. 5.18c) entspricht das CV dem eines reversiblen ET ohne Folgereaktion. Bei großer Gleichgewichtskonstante (Abb. 5.18d) ist $k_f \gg k_b$, so dass die chemische Reaktion als irreversibel angesehen werden kann (siehe Abschnitt 5.5.1). Das hier gezeigte Beispiel hat eine kleine Vorschubgeschwindigkeit, so dass die Kurve der eines irreversiblen ET ähnelt[159].

Der dritte Grenzfall (Abb. 5.18e) tritt ein, wenn sowohl $K\sqrt{a/(k_f + k_b)}$ als auch $(k_f + k_b)/a$ groß sind. Das CV entspricht dann dem eines irreversiblen ET.

In allen hier vorgestellten Fällen stimmen die Simulationsergebnisse bei Verwendung des Nernst-Gleichgewichts (\circ) mit denen des quasi-reversiblen ET mit $k_h = 10^4 \text{ cm s}^{-1}$ ($—$) bis auf die anfänglichen Störungen beim quasi-reversiblen ET überein. Diese Störungen ergeben sich aus dem Startwert für den Strom, der mit Hilfe des Butler-Volmer-Gesetzes und den Anfangskonzentrationen bestimmt wurde[23]. Hier ist somit die Verwendung des Nernst-Gleichgewichts zur Beschreibung eines reversiblen Elektronentransfers der Darstellung mit der Butler-Volmer-Gleichung mit hoher heterogener Geschwindigkeitskonstante überlegen. Bei Verwendung eines quasi-reversiblen ET mit kleinerer heterogener Geschwindigkeitskonstante (\cdots) flachen die Peaks bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten ab (siehe Abbildungen 5.18a, 5.18c und 5.18e). Zur Verdeutlichung werden

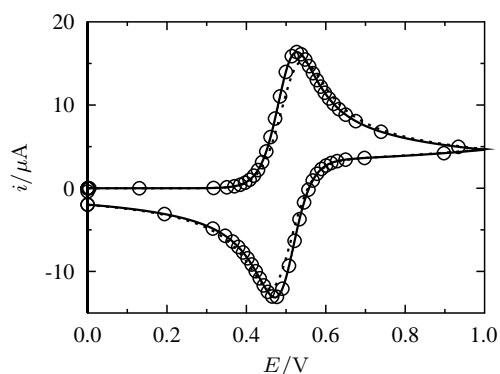
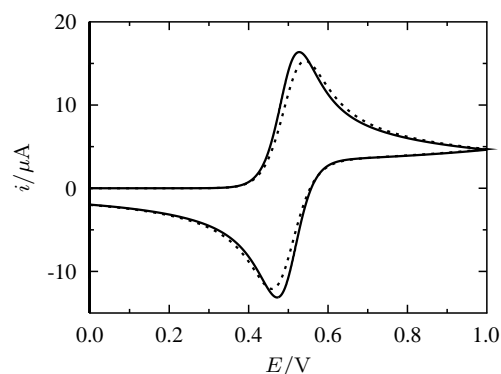
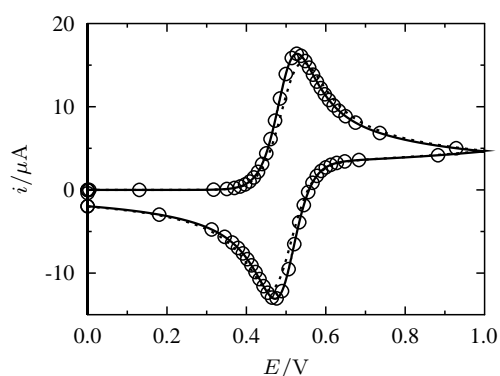
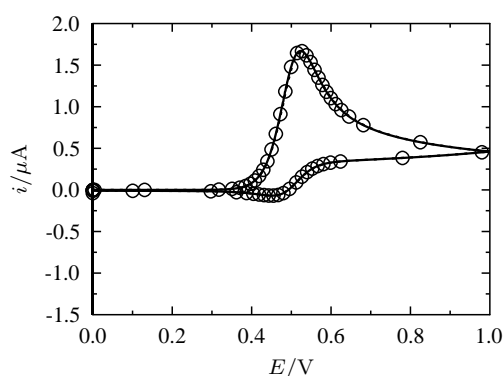
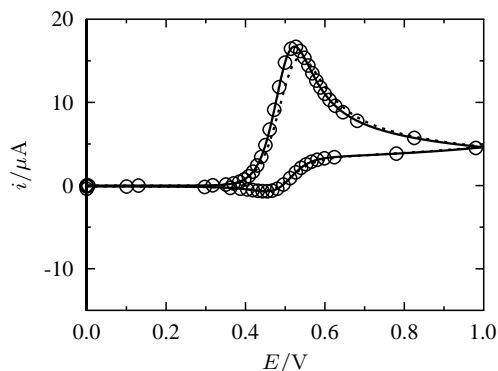
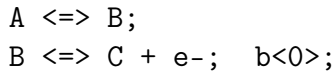
(a) $v = 10 \text{ V s}^{-1}$, $k_f = 100 \text{ s}^{-1}$, $K = 0,01$ (b) $v = 10 \text{ V s}^{-1}$, $k_f = 100 \text{ s}^{-1}$, $K = 0,01$ (c) $v = 10 \text{ V s}^{-1}$, $k_f = 0,1 \text{ s}^{-1}$, $K = 0,01$ (d) $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, $k_f = 1 \text{ s}^{-1}$, $K = 100$ (e) $v = 10 \text{ V s}^{-1}$, $k_f = 100 \text{ s}^{-1}$, $K = 100$

Abbildung 5.18: CVs eines EC-Mechanismus zu den von Nicholson und Shain[159] beschriebenen Grenzfällen. Verglichen werden jeweils der reversible ET (\circ , nur jeder zehnte berechnete Stromwert ist abgebildet) mit den quasi-reversiblen ETs mit $k_h = 0,1$ (\dots) bzw. 10^4 cm s^{-1} ($—$), weitere Parameter, siehe Text. Abb. (b) zeigt die Simulationsergebnisse aus (a) nur für die quasi-reversiblen ETs. Die Abbildungen mussten auf den relevanten Strombereich eingeschränkt werden, da bei den Simulationsergebnissen für den schnellen, quasi-reversiblen ET starke Oszillationen zu Beginn der Simulation zu beobachten waren.

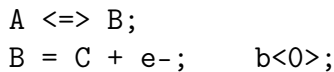
in Abbildung 5.18b nur die Simulationsergebnisse (mit Modellparametern wie in Abb. 5.18a) für den schnellen und langsamen quasi-reversiblen Elektronentransfer dargestellt.

5.5.3 Der CE-Mechanismus

Wird dem Elektronentransfer eine chemische Reaktion vorangestellt, so bezeichnet man dies als CE-Mechanismus. Ein einfacher CE-Mechanismus wird in der Eingabesprache von Ecco wie folgt notiert



bzw.



Für die Simulationen werden Modell- und Simulationsparameter wie in Abschnitt 5.5.2 angegeben, verwendet. Als Beispiele werden wieder die von Nicholson und Shain[159] beschriebenen Grenzfälle abgebildet (Abbildung 5.19).

Im ersten Fall (Abbildungen 5.19a und 5.19b) ist $(k_f + k_b)/a$ mit $a = \frac{nFv}{RT}$ sehr klein. Dann reagiert während der Experimentdauer wenig Spezies A zu Spezies B , so dass für den Elektronentransfer für das Edukt nur die im chemischen Gleichgewicht vorliegende Menge zur Verfügung steht. Dadurch ist der Strom geringer als bei einem reinen Elektronentransfer. Je kleiner die Gleichgewichtskonstante K der chemischen Reaktion, desto mehr liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Edukts dieser Reaktion, so dass der Strom geringer als bei großem K ist (vgl. Abbildungen 5.19a und 5.19b). Die Form und Potentiallage des Cyclovoltammogramms stimmen aber mit der eines einzelnen ET ohne vorgelagerte Reaktion überein.

Im zweiten Grenzfall (Abb. 5.19c) ist $(k_f + k_b)/a$ groß und $\sqrt{a}/K\sqrt{k_f + k_b}$ klein. Auch hier entspricht die Form des CV dem eines reversiblen ET. Die Kurve ist aber um $\frac{RT}{nF} \ln \frac{K}{1+K}$ verschoben. Da in dem angegebenen Beispiel die Gleichgewichtskonstante groß ist, ist der Wert der Verschiebung sehr klein.

Im dritte Grenzfall (Abb. 5.19d) sind $(k_f + k_b)/a$ und $\sqrt{a}/K\sqrt{k_f + k_b}$ groß. Dann stimmt die Form des CVs nicht mit dem eines einfachen ET überein.

In allen Fällen decken sich die für das Nernst-Gleichgewicht (o) erzeugten Simulationsergebnisse mit denen für den quasi-reversiblen ET mit hoher heterogener Geschwindigkeitskonstante (—). Die Störungen, die zu Beginn der Simulation beim Strom auftreten, sind im Fall des quasi-reversiblen ET größer, aber durch die Berechnung des initialen Stromwertes zu erklären[23]. Bei niedriger Vorschubgeschwindigkeit stimmt auch das CV, das mit dem Butler-Volmer-Gesetz mit $k_h = 0,1 \text{ cm s}^{-1}$ erzeugt wurde, gut mit

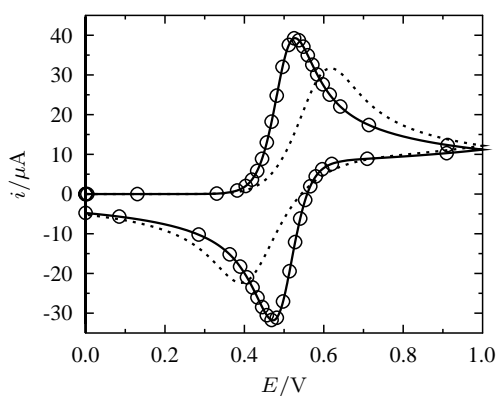
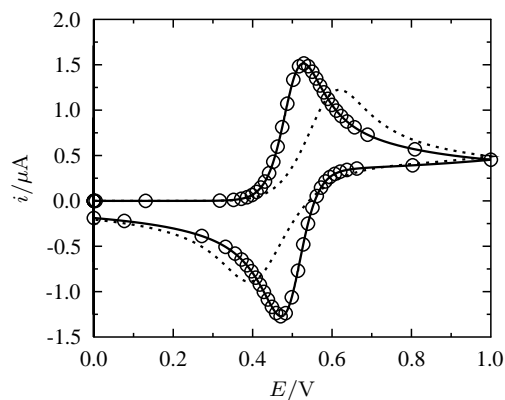
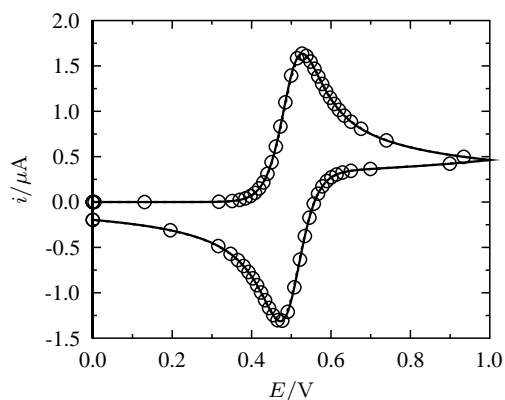
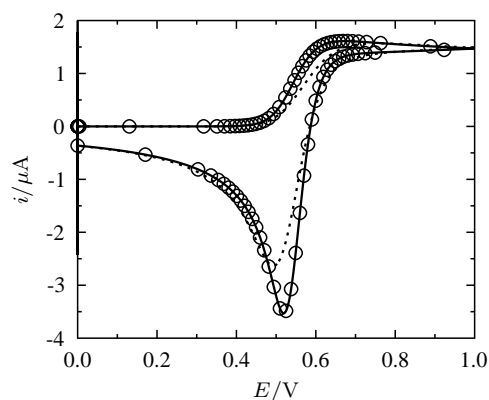
(a) $v = 1000 \text{ V s}^{-1}, k_f = 1 \text{ s}^{-1}, K = 100$ (b) $v = 1000 \text{ V s}^{-1}, k_f = 1 \text{ s}^{-1}, K = 0,01$ (c) $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}, k_f = 100 \text{ s}^{-1}, K = 100$ (d) $v = 10 \text{ V s}^{-1}, k_f = 100 \text{ s}^{-1}, K = 0,01$

Abbildung 5.19: CVs eines CE-Mechanismus zu den von Nicholson und Shain[159] beschriebenen Grenzfällen. Verglichen werden jeweils der reversible ET (○, nur jeder zehnte berechnete Stromwert ist abgebildet) mit den quasi-reversiblen ETs mit $k_h = 0,1$ (⋯) bzw. 10^4 cm s^{-1} (—), weitere Parameter, siehe Text. Die Abbildungen mussten auf den relevanten Strombereich eingeschränkt werden, da bei den Simulationsergebnissen für den schnellen, quasi-reversiblen ET starke Oszillationen zu Beginn der Simulation zu beobachten waren.

dem mit dem Nernst-Gleichgewicht erzeugten CV überein (Abb. 5.19c). Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten werden die Peaks beim Butler-Volmer-Gesetz mit niedrigerem k_h flacher. Dies zeigt, dass bei der Approximation des Nernst-Gleichgewichts mit einer schnellen Butler-Volmer-Kinetik die Wahl der heterogenen Geschwindigkeitskonstanten von anderen Modellparametern abhängt.

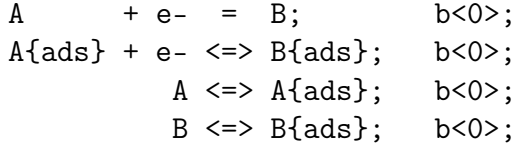
Zusammenfassend ist die Simulation des Nernst-Gleichgewichtes mit Hilfe von Lagrange-Multiplikatoren auch dann geeignet, wenn Mechanismen betrachtet werden, bei denen neben dem Elektronentransfer chemische Reaktionen eine Rolle spielen. Insbesondere muss bei der Verwendung der Nernst-Gleichung als Randbedingung nicht auf die anderen Modellparameter geachtet werden, um einen reversiblen Elektronentransfer zu beschreiben. Im Gegensatz dazu muss bei der Approximation des Nernst-Gleichgewichts mit einer schnellen Butler-Volmer-Kinetik die Wahl der heterogenen Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von anderen Modellparametern getroffen werden.

Die Modellierung und Simulation von chemischen Reaktionen im Gleichgewicht wurde in dieser Arbeit nicht geleistet. Verfolgt man hierbei einen ähnlichen Ansatz, wie beim Elektronentransfer im Gleichgewicht, sind zwei Punkte zu beachten. Zum einen können in einer chemischen Reaktion mehr als zwei Spezies auftreten. Entsprechend müssen dann bei der Modellierung mehrere Massenflussbilanzen beschrieben werden. Zum anderen finden chemische Reaktionen im Inneren der Modellgeometrie statt. Die Darstellung der Massenflussbilanzen durch Lagrange-Multiplikatoren muss daher an jedem inneren Punkt der diskretisierten Modellgeometrie erfolgen. Eine Anwendung des hier vorgestellten Verfahrens auf chemische Reaktionen ist also nur mit größeren Aufwänden möglich.

5.6 Elektronentransfers und Adsorptionen

Eine weitere Klasse von Reaktionen, die in einem elektrochemischen Reaktionsmechanismus enthalten sein können, sind Adsorptionen. Ludwig[23] hat die Möglichkeit geschaffen, Adsorptionsreaktionen allgemein zu modellieren und somit Adsorptionsprobleme zu simulieren. Wir zeigen in diesem Abschnitt, dass die Modellierung des Nernst-Gleichgewichts von Volumenelektronentransfers durch implizite Dirichlet-Randbedingungen und das Koppeln dieser an die Reaktions-Diffusions-Gleichungen durch Lagrange-Multiplikatoren auch dann ein geeignetes Vorgehen ist, wenn Adsorptionsreaktionen im Mechanismus enthalten sind. Dafür simulieren wir das von Ludwig[23] in Beispiel 8 verwendete Modellproblem und bringen für den VET das Nernst-Gleichgewicht direkt ein, anstatt es durch eine schnelle Butler-Volmer-Kinetik zu approximieren. Unter den Bedingungen, dass die elektrochemischen Reaktionen reversibel und die Adsorptionen im Gleichgewichtszustand sind, sind die Ergebnisse mit denen früherer Arbeiten[93, 224] qualitativ vergleichbar.

Der Mechanismus des Modellproblems lautet in der Eingabesprache Eccos



Die Anregungsfunktion variiert das Elektrodenpotential zwischen $E_{\text{init}} = 0,6$ V und $E_{\text{max}} = -0,3$ V mit $v = 0,05$ V s⁻¹ linear. Als Modellparameter verwenden wir: $c_A^0 = 10^{-4}$, $c_B^0 = 0$ mol l⁻¹, $D_A = D_B = 10^{-5}$ cm² s⁻¹, Sättigungskonzentration $c_s = 10^{-10}$ mol cm⁻², Anfangskonzentration von B_{ads} $c_{B_{\text{ads}}}^0 = 0$ mol cm⁻², Geschwindigkeitskonstanten der Adsorptionsschritte $k_{f,2} = k_{f,3} = 10^5$ cm³ mol⁻¹ s⁻¹, $E_0^0 = 0,0$ V, $\alpha_1 = 0,5$, Geschwindigkeitskonstante des Oberflächenelektronentransfers $k_{s,1} = 10^3$ s⁻¹, $T = 293,15$ K und $A = 6$ mm². Für die Gleichgewichtskonstanten K_2 und K_3 der Adsorptionsschritte sowie die Anfangskonzentration von A_{ads} werden unterschiedliche Werte angenommen (siehe Tabelle 5.10). Das Formalpotential des OETs E_1^0 berechnet sich gemäß[23, 93]

$$E_1^0 = E_0^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_2}{K_3} \quad (5.25)$$

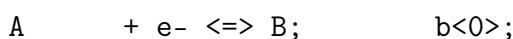
Die Werte (siehe Tabelle 5.10) stimmen mit denen von Ludwig[23] ermittelten überein. In der Konsistenzprüfung (siehe Abschnitt 3.3.5) ist es folglich unerheblich, ob ein Elektronentransfer durch die Nernst-Gleichung oder das Butler-Volmer-Gesetz dargestellt wird. Das Nernst-Law wurde somit erfolgreich in die Konsistenzprüfung eingebracht. Nach Aufstellung der Modellgleichungen und ihrer Diskretisierung, erhält man für den Rand $x = 0$ (Elektrode) folgenden Block im LGS

$$\begin{pmatrix}
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & e^{p-p_0^0} \\
 \beta_A & -1 & -\partial_{w_A}(r_{L,2} - r_{BV,1}) & 0 & -\partial_{u_A} r_{L,2} & 0 \\
 0 & 0 & \frac{1}{\tau\gamma} - \partial_{w_A} r_{L,2} & -\partial_{w_B} r_{L,2} & -\partial_{u_A} r_{L,2} & 0 \\
 0 & 0 & -\partial_{w_A} r_{L,3} & \frac{1}{\tau\gamma} - \partial_{w_B} r_{L,3} & 0 & -\partial_{u_B} r_{L,3} \\
 \rho\beta_A & 0 & 0 & 0 & l_{11} & l_{12} \\
 -\rho\beta_A & 0 & \rho\partial_{w_A} r_{L,2} & \rho\partial_{w_B} r_{L,3} & l_{21} + \rho\partial_{u_A} r_{L,2} & l_{22} + \rho\partial_{u_B} r_{L,3}
 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \lambda_{ni,1} \\ \chi_{ni,1} \\ w_A \\ w_B \\ U_{ni,k}^{(1)} \end{pmatrix} \\
 = \begin{pmatrix} u_{B_i} e^{p-p_0^0} - u_{A_i} \\ \chi_i - \beta_A \lambda_i + r_{L,2} - r_{BV,1} \\ r_{L,2} - \sum_{j=1}^{i-1} \frac{c_{ij}}{\tau} V_{nj} \\ r_{L,3} - \sum_{j=1}^{i-1} \frac{c_{ij}}{\tau} V_{nj} \\ b_1 - \rho\beta_A \lambda_i \\ b_2 + \rho\beta_A \lambda_i - \rho r_{L,2} - \rho r_{L,3} \end{pmatrix} \quad (5.26)$$

Tabelle 5.10: Abhängige Modellparameter des Adsorptionssystems (vgl. Tabelle 7.3 in Lit.[23])

K_2/K_3	$K_2/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$K_3/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$c_{\text{Aads}}^0/\text{mol cm}^{-2}$	E_1^0/V
10^3	10^4	10	$1,0 \cdot 10^{-10}$	-0,1745
10	10^2	10	$9,9 \cdot 10^{-11}$	-0,0582
10^{-1}	10	10^2	$5,0 \cdot 10^{-11}$	0,0582
10^{-3}	10	10^4	$5,0 \cdot 10^{-11}$	0,1745
10^{-5}	10	10^6	$5,0 \cdot 10^{-11}$	0,2908
10^{-7}	10	10^8	$5,0 \cdot 10^{-11}$	0,4071

Um Ludwigs[23] Ergebnisse für einen Vergleich zu reproduzieren, ersetzen wir die erste Zeile des Mechanismus durch



und verwenden als Parameter für das Butler-Volmer-Gesetz $E_0^0 = 0 \text{ V}$, $\alpha_0 = 0,5$, $k_{\text{h},0} = 1$ bzw. $0,001 \text{ cm s}^{-1}$. Der Wert $k_{\text{h},0} = 1 \text{ cm s}^{-1}$ genügt, um einen reversiblen Elektronentransfer zu approximieren[23].

Die Simulation wurde mit dem Rosenbrock-Schema Ros3P durchgeführt. Dabei wurde die maximal Zeitschrittweite auf 0,01 gesetzt und die Berechnung am Umschaltpotential erzwungen. Für die Toleranzen wurden die vorgegebenen Standardwerte verwendet: $\text{RTOL}=0,02$, $\text{ATOL}_{\text{Spezies}}=10^{-4}$ und $\text{ATOL}_{\lambda}=\text{ATOL}_{\lambda}=1$.

Abbildung 5.20 vergleicht die simulierten Cyclovoltammogramme bei Beschreibung des VETs durch das Nernst-Gleichgewicht (o) sowie durch schnelle (—) und langsame (···) Butler-Volmer-Kinetik. Für alle Kombinationen der Gleichgewichtskonstanten K_2 und K_3 stimmen die Ergebnisse bei Verwendung des Nernst-Gleichgewichts mit denen bei schneller Butler-Volmer-Kinetik sehr gut überein. Die Kombinationen der Gleichgewichtskonstanten geben die wesentlichen in der Literatur diskutierten Fälle wieder. So kann entweder das Edukt stark ($K_2 \gg K_3$, Abb. 5.20a) oder schwach ($K_2 \geq K_3$, Abb. 5.20b), oder das Produkt stark ($K_2 \ll K_3$, Abb. 5.20d bis 5.20f) oder schwach ($K_2 \leq K_3$, Abb. 5.20c) adsorbiert sein[23].

Der Vergleich mit einem durch eine langsamere Butler-Volmer-Kinetik beschriebenen Volumenelektronentransfer zeigt, dass bei schwacher Adsorption des Produktes oder Eduktes (Abb. 5.20b bzw. 5.20c) die Ergebnisse mit denen einer schnellen Butler-Volmer-Kinetik oder des Nernst-Gleichgewichts übereinstimmen. In diesen Fällen überlagern sich die Peaks der beiden Elektronentransfers. Bei starker Adsorption des Produktes oder Eduktes (Abb. 5.20a bzw. 5.20d bis 5.20f) verbreitert sich bei langsamerer Butler-Volmer-Kinetik der Peak des VETs, so dass nicht mehr von einem reversiblen Elektronentransfer ausgegangen werden kann. Die Verbreiterung des Peaks des VETs bei

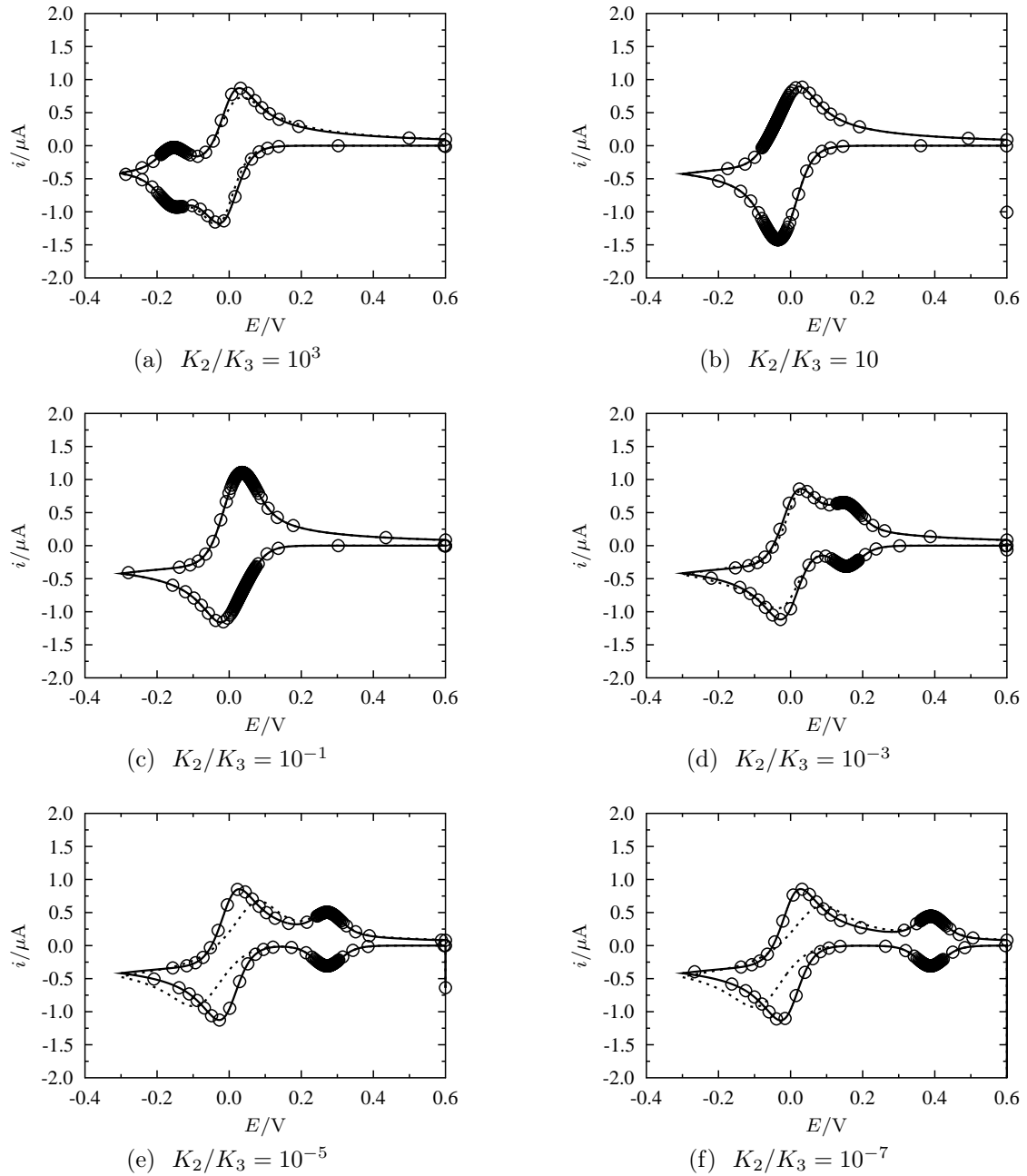


Abbildung 5.20: Simulierte CVs eines Adsorptionssystems. Für die in Lit.[23] diskutierten Kombinationen der Gleichgewichtskonstanten K_2 und K_3 werden jeweils der VET im Gleichgewicht (\circ , nur jede 20. berechnete Stromwert ist abgebildet) und quasi-reversible VETs mit $k_h = 0, 1$ (\cdots) bzw. 10^4 cm s^{-1} ($—$) verglichen, konkrete Modellparameter siehe Text und Tabelle 5.10. Die Abbildungen wurden auf den relevanten Strombereich eingeschränkt, da z.T. bei den Simulationsergebnissen für den schnellen, quasi-reversiblen ET starke Oszillationen zu Beginn der Simulation zu beobachten waren.

langsamer Butler-Volmer-Kinetik ist besonders in den Abbildungen 5.20e und 5.20f gut zu sehen. Der OET ist bei starker Adsorption des Eduktes bzw. Produktes als Post- bzw. Präpeak sichtbar.

Dieses Beispiel zeigt, dass das direkte Einbringen der Nernst-Gleichung auch dann erfolgreich ist, wenn Adsorptionen am Mechanismus beteiligt sind. Auch hier zeigt sich wieder der Vorteil der Verwendung der Nernst-Gleichung gegenüber der Approximation eines reversiblen Elektronentransfers mit einer schnellen Butler-Volmer-Kinetik, dass ein reversibler Elektronentransfer simuliert werden kann, ohne einen Modellparameter passend wählen zu müssen.

Die Modellierung eines Oberflächenelektronentransfers im Gleichgewicht sowie die Simulation mit entsprechenden Modellgleichungen wurde in dieser Arbeit nicht erreicht. Eine Diskussion, wie bei der Modellierung vorzugehen ist, wurde aber in Abschnitt 2.7 geführt.

5.7 Explizite Dirichlet-Randbedingungen

Die bisher betrachteten Randbedingungen – Robin- und implizite Dirichlet-Randbedingungen – werden durch den Mechanismus vorgegeben. Für elektrochemisch inaktive Spezies oder an einem Rand, der nicht durch eine Elektrode beschrieben wird, können jetzt ergänzend zu den von Ludwig[23] verwendeten homogenen Neumann-Randbedingungen auch explizite Dirichlet-Randbedingungen verwendet werden.

Es ist zu beachten, dass die Eingabe der Dirichlet-Randbedingungen nicht bei der Eingabe des Mechanismus, sondern in einer separaten Maske erfolgt. Durch diese Aufteilung der Eingabe ist sichergestellt, dass nur für diejenigen Spezies und Ränder Dirichlet-Randbedingungen verwendet werden können, für die durch den Mechanismus keine Randbedingungen vorgegeben sind.

Wir zeigen hier die Anwendung der expliziten Dirichlet-Randbedingung für Spezies am Ende der Diffusionsschicht am Beispiel eines CV eines einfachen Elektronentransfers. Modell- und Simulationsparameter wurden bis auf die Temperatur (hier: $T = 298,15$ K) wie in Abschnitt 5.1.2 gewählt. Am Rand $x = 1$ wurden für die beiden am Mechanismus beteiligten Spezies explizite Dirichlet-Randbedingungen verwendet.

5.7.1 Konstante Dirichlet-Randbedingungen am Rand $x = 1$

Bei semi-infiniten Diffusion beschreibt der Rand $x = 1$ das Ende der Diffusionsschicht. Die Dicke der Diffusionsschicht beträgt (vgl. (2.108))

$$L_{\max} = \zeta \cdot \sqrt{D_{\max} \tilde{t}_{\max}} \quad (5.27)$$

wobei ζ ein Sicherheitsfaktor ist. In dieser Arbeit wird ebenso wie bei Ludwig[23] $\zeta = 3$ verwendet. Gimre et al.[205] setzen den größeren Sicherheitsfaktor $\zeta = 5,502$ ein. Mit

Tabelle 5.11: Peakströme und Fehler im Oxidationspeakstrom für variierende Randbedingungen an $x = 1$

Randbedingung	ζ	$i_p^{\text{ox}}/\mu\text{A}$	$i_p^{\text{red}}/\mu\text{A}$	Fehler $i_p^{\text{ox}}/\%$
Neumann	3	5,22	-4,20	1,56
Neumann	5,502	5,21	-4,19	1,42
Dirichlet	3	5,22	-4,20	1,56
Dirichlet	5,502	5,21	-4,19	1,42

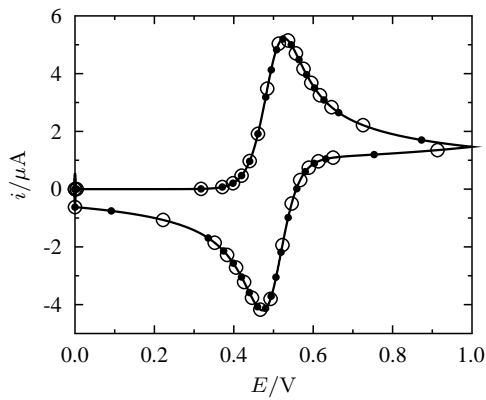
einem größeren ζ wird sichergestellt, dass die Konzentration am Ende der Diffusionsschicht während der gesamten Simulation konstant bleibt. Die Dicke der Diffusionsschicht wird durch die Wahl der Anregungsfunktion beeinflusst, da diese die Dauer des Experiments bestimmt. Wir haben hier eine CV-Simulation mit $E_{\text{init}} = 0 \text{ V}$, $E_{\lambda} = 1 \text{ V}$ und $v = 1 \text{ V s}^{-1}$ gewählt, so dass sich eine Experimentdauer $\tilde{t} = 2 \text{ s}$ ergibt.

Homogene Dirichlet-Randbedingungen ermöglichen eine konstante Konzentration, ohne dass ein Sicherheitsfaktor eingefügt werden muss. Für die Simulation eines CV des einfachen Elektronentransfers verwenden wir am Ende der Diffusionsschicht $x = 1$ die dimensionslosen Randbedingungen $u_0 = 1$ und $u_1 = 0$. Die Randbedingungen an der Elektrode $x = 0$, beschrieben durch die Nernst- oder Butler-Volmer-Gleichung, bleiben unverändert.

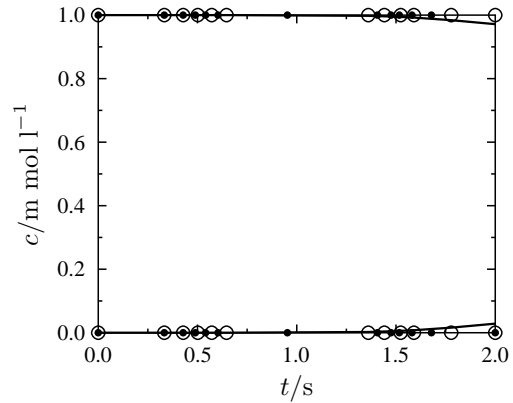
Die simulierten CVs bei unterschiedlicher Wahl des Sicherheitsfaktors und der Randbedingung am Rand $x = 1$ stimmen sehr gut überein (s. Abbildung 5.21a). Die Konzentrationen am Rand $x = 1$ zeigen, dass bei homogenen Neumann-Randbedingung der Faktor $\zeta = 3$ nicht ausreicht, um eine konstante Konzentration am Ende der Diffusionsschicht zu gewährleisten. Ab $t = 1,5 \text{ s}$ nimmt die Konzentration der Spezies A am Rand $x = 1$ ab und die der Spezies B zu. Das räumliche Gitter am Ende der Diffusionsschicht ist sehr grob, so dass sich der vorletzte Gitterpunkt in einem Bereich befindet, in dem durch die Diffusion Konzentrationsänderungen stattgefunden haben. Durch die Randbedingung $\partial_x c = 0$ wird jedoch modelliert, dass kein Konzentrationsfluss stattfindet. Dadurch wird auch am letzten Gitterpunkt eine Konzentration ermittelt, die von der Anfangskonzentration abweicht. Mit $\zeta = 3$ kann also nicht sicher gestellt werden, dass die Konzentration am Rand $x = 1$ konstant ist.

Bei größerem Sicherheitsfaktor $\zeta = 5,502$ verlängert sich die Referenzlänge, so dass auch der vorletzte Gitterpunkt des räumlichen Gitters außerhalb der Diffusionsschicht liegt (s. Abbildung 5.21c). So ist auch bei homogenen Neumann-Randbedingungen gewährleistet, dass die Konzentration am Rand $x = 1$ auf dem Wert der Anfangskonzentrationen bleibt. Bei konstanten Dirichlet-Randbedingungen ist die Konzentration am Rand $x = 1$ immer gleich der Anfangskonzentration unabhängig von der Wahl des Sicherheitsfaktors ζ .

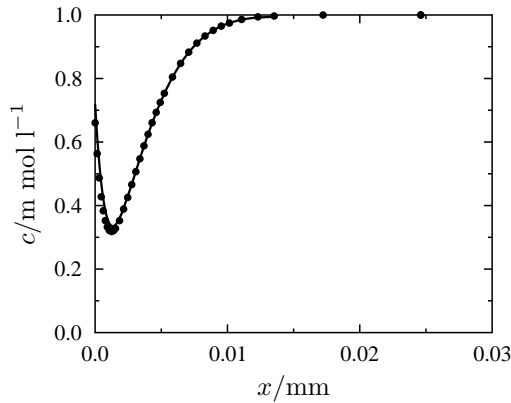
Die quantitativen Ergebnisse der Simulationen sind in den Tabellen 5.11 und 5.12 zu-



(a) Cyclovoltammogramm



(b) Konzentrationen am Rand $x = 1$



(c) Konzentrationen c_A zum Zeitpunkt $t = 1.52$ s. Nur jeder zweite Datenpunkt wird gezeigt.

Abbildung 5.21: CV-Simulation eines Einelektronentransfers mit homogenen Neumann-Randbedingungen (Sicherheitsfaktor $\zeta = 3$ (–) bzw. $\zeta = 5,502$ (•)) oder konstanten Dirichlet-Randbedingungen am rechten Rand ($\zeta = 3$, ○)

Tabelle 5.12: Peakpotential, Peakpotentialdifferenz und Fehler in der Peakpotentialdifferenz für variierende Randbedingungen an $x = 1$

Randbedingung	ζ	$E_p^{\text{ox}}/\text{mV}$	$E_p^{\text{red}}/\text{mV}$	$\Delta E_p/\text{mV}$	Fehler $\Delta E_p/\%$
Neumann	3	527	473	54	5,26
Neumann	5,502	528	472	56	1,75
Dirichlet	3	527	473	54	5,26
Dirichlet	5,502	528	472	56	1,75

sammengefasst. Der Fall konstanter Dirichlet-Randbedingungen und Sicherheitsfaktor $\zeta = 5,502$ wurde ergänzend zu den Datensätzen in Abbildung 5.21a hinzugenommen. Die Wahl der Randbedingung – Neumann- oder konstante Dirichlet-Randbedingung – beeinflusst die Lage und Amplitude der Peaks nicht. Sowohl die Peakpotentiale als auch die Peakströme sind, bei gleichem Sicherheitsfaktor, identisch. Bemerkenswert ist, dass sich durch die Erhöhung des Sicherheitsfaktors die Werte für den Oxidationspeakstrom und die Peakpotentialdifferenz den theoretischen Werten $i_p^{\text{ox,Theorie}} = 5,141 \mu\text{A}$ und $\Delta E_p^{\text{Theorie}} = 57 \text{ mV}$ annähern. Die theoretischen Werte wurden für einen semi-infiniten Diffusionsraum ($x \rightarrow \infty$) ermittelt[159]. Durch den größeren Sicherheitsfaktor wird der simulierte Diffusionsraum vergrößert und approximiert somit den semi-infiniten Diffusionsraum der Theorie besser. Als Folge nähern sich auch die simulierten Peakströme und Peakpotentiale der Theorie an. Auch hierbei ist es unerheblich, welche Art der Randbedingung für $x = 1$ verwendet wird. Der von Ludwig[23] gewählte Sicherheitsfaktor $\zeta = 3$ ist also zu klein. Es ist zu vermuten, dass die Wahl des Sicherheitsfaktors auch die zu kleinen Peakpotentialdifferenzen in den vorangegangenen Abschnitten (bei denen jeweils $\zeta = 3$ verwendet wurde), verursacht hat. Zukünftig sollte der von Gimre et al.[205] vorgeschlagene Wert $\zeta = 5,502$ verwendet werden.

Bisher haben wir Modelle mit semi-infiniter Diffusion betrachtet. Im folgenden betrachten wir die Auswirkung der Wahl der Randbedingung am Rand $x = 1$ für einen finiten Diffusionsraum der Länge $\tilde{x} = 0,001 \text{ cm}$. Ein finiter Diffusionsraum beschreibt z.B. eine Dünnschichtzelle oder die Annäherung an eine Phasengrenze. Es wurde eine CV-Simulation mit $E_{\text{init}} = 0 \text{ V}$, $E_\lambda = 0.5 \text{ V}$ und $v = 1 \text{ V s}^{-1}$ durchgeführt.

Abbildung 5.22 zeigt die simulierten Cyclovoltammogramme und Konzentrationsprofile des Edukts. Bei Verwendung von homogenen Neumann-Randbedingungen für $x = 1$ treten zu einem fixiertem Zeitpunkt kaum Konzentrationsunterschiede im gesamten Diffusionsraum auf (s. Abb. 5.22d). Der Elektronentransfer wird daher weniger durch den Massenfluss beeinflusst und die Form des CV ist annähernd symmetrisch (s. Abb. 5.22b). Im Vergleich zum Oxidationspeakstrom bei semi-infiniter Diffusion ($i_p^{\text{ox}} = 5,22 \mu\text{A}$) tritt hier ein geringerer Strom auf ($i_p^{\text{ox}} = 4,52 \mu\text{A}$).

Bei Verwendung der Dirichlet-Randbedingungen für $x = 1$ ist zwischen $t = 0,3$ und $t = 0,7 \text{ s}$ ein starker Konzentrationsgradient im Diffusionsraum enthalten, da das Edukt an der Elektrode schnell umgesetzt wird, am rechten Rand die Konzentration aber auf der Anfangskonzentration gehalten wird (s. Abb. 5.22c). Als Folge nähert sich die Form des CV dem eines Steady-State-Voltammogramms an (s. Abb. 5.22a), wie er bei Ultra-Mikroelektroden beobachtet werden kann. Der Oxidationspeakstrom ist hier, im Vergleich zu semi-infiniter Diffusion, leicht erhöht ($i_p^{\text{ox}} = 5,49 \mu\text{A}$).

Das Beispiel mit finitem Diffusionsraum zeigt, dass durch die Wahl der Randbedingung am Rand $x = 1$ unterschiedliche Experimente simuliert werden können. Bei homogener Neumann-Randbedingung wird die Annäherung an eine elektro-inaktive Phasen-

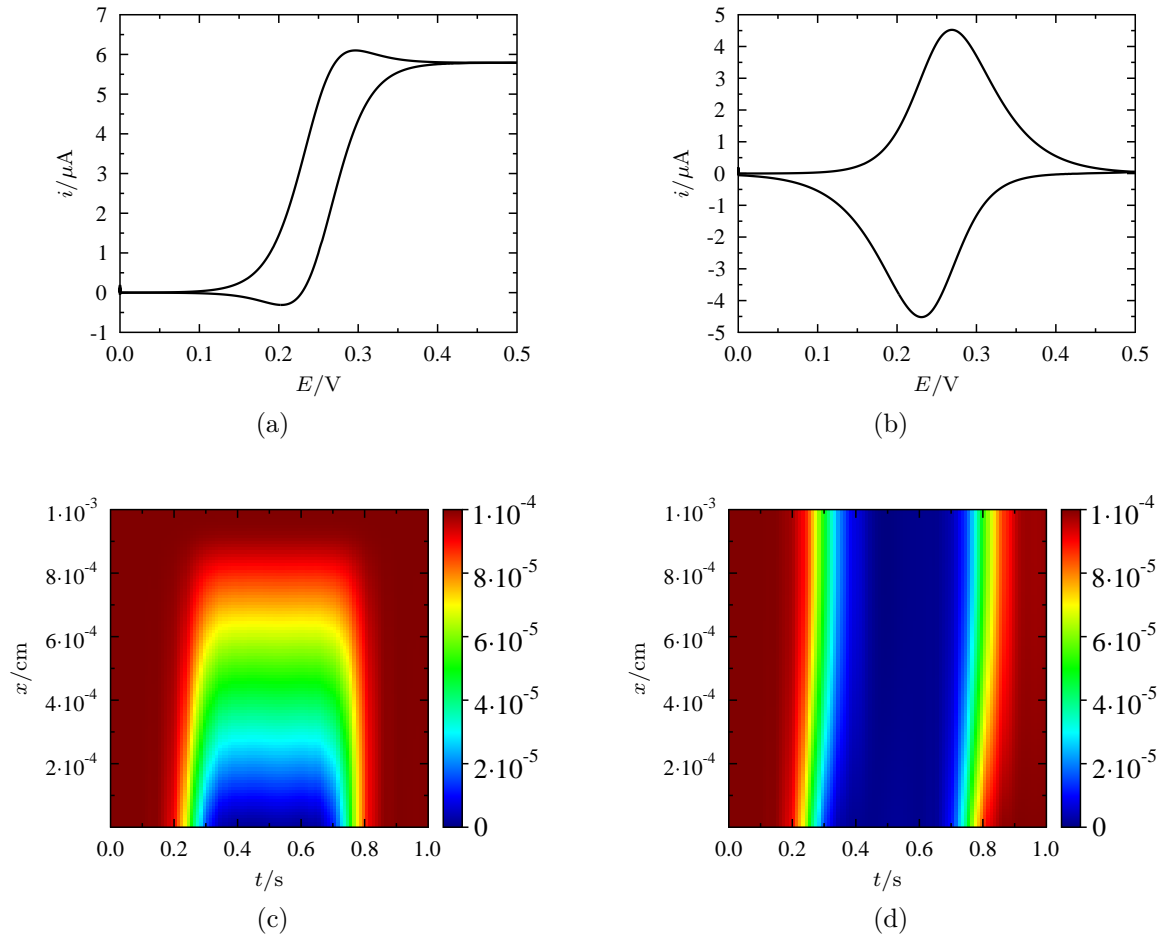


Abbildung 5.22: Cyclovoltammogramme und Konzentrationsprofile des Edukts bei finitem Diffusionsraum ($\tilde{x} = 0,001$ cm) und Dirichlet- (a, c) bzw. Neumann-Randbedingungen (b, d) am Rand $x = 1$

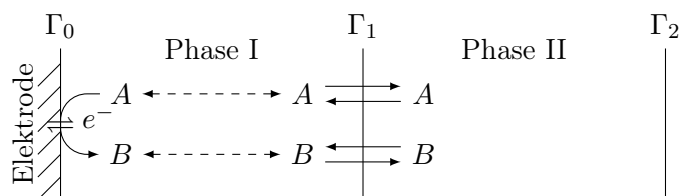


Abbildung 5.23: 1D-Modellgeometrie eines Zweiphasensystem mit Einelektronentransfer und Diffusion der Spezies durch die Phasengrenze.

grenze simuliert. Bei konstanter Dirichlet-Randbedingung werden am Rand $x = 1$ die Konzentrationen konstant gehalten, so dass während der gesamten Simulation ein Konzentrationsgradient im Diffusionsraum bestehen bleibt. Anwendungsbeispiele sind eine Phasengrenze zu einem gerührten Reservoir oder die Bulk-Elektrolyse im constant concentration mode[106].

5.7.2 Zeitabhängige Dirichlet-Randbedingungen am Rand $x = 1$

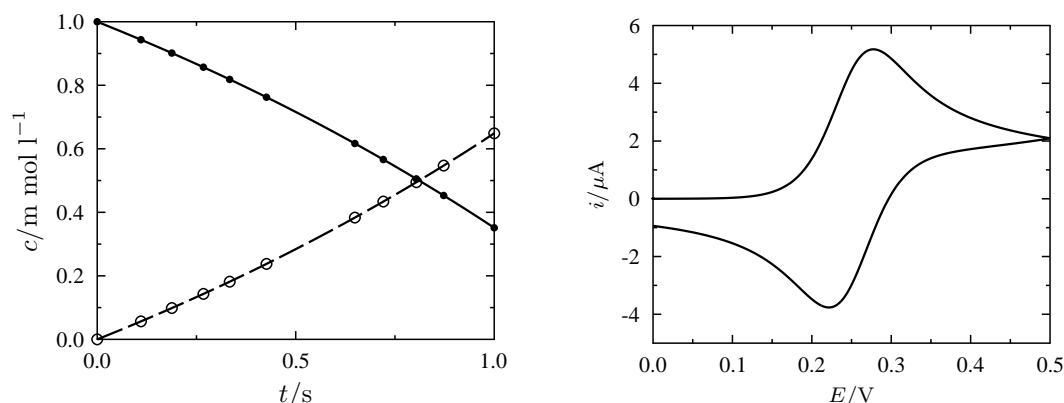
Zeitabhängige Dirichlet-Randbedingungen $c = f(t)$ (vgl. (2.84)) am Rand $x = 1$ können benutzt werden, um eine Bulk-Elektrolyse im exhaustive mode[107], d.h. das Edukt wird während der Elektrolyse aufgebraucht, zu simulieren. Wir wollen hier beispielhaft eine zweite Anwendung darstellen: In Mehrphasensystemen³ sind einzelne Diffusionsräume durch Phasengrenzen voneinander abgetrennt. Diese Phasengrenzen stellen ebenfalls Ränder für das Modell dar. An den Phasengrenzen kann der Übergang der Spezies von einem Diffusionsraum in den anderen erfolgen, wodurch es zu Konzentrationsänderungen an der Phasengrenze kommt, die sich durch Diffusion ausbreiten.

Für den 1-dimensionalen Fall ist in Abbildung 5.23 beispielhaft ein System mit zwei Phasen gezeigt. Eine Simulation für dieses System mit einem Rand im Inneren ist in EChem++ bisher nicht möglich. Kennt man aber den zeitlichen Konzentrationsverlauf der Spezies an der Phasengrenze Γ_1 , so kann die Simulation für die Phase I durchgeführt werden, wobei als Randbedingung an Γ_1 ($x = 1$) zeitabhängige Dirichlet-Randbedingungen verwendet werden.

Als Modellmechanismus wird wieder der Einelektronentransfer mit Modell- und Simulationsparametern wie in Abschnitt 5.1.2 aufgeführt verwendet (Ausnahme: $T = 298,15$ K). Die Randbedingungen an der Phasengrenze werden durch

$$\left. \begin{aligned} c_A &= c_A^0 \cdot (2 - \exp(0,5 \cdot t)) \\ c_B &= 1 - c_A = c_A^0 \cdot (\exp(0,5 \cdot t) - 1) \end{aligned} \right\} x \in \Gamma_1 \quad (5.28)$$

³Mehrphasensysteme wurden z.B. im Rahmen der DFG-Forschergruppe „Analysis and modeling of diffusion/dispersion-limited reactions in porous media“ untersucht. In der Elektrochemie treten Zweiphasensysteme z.B. bei SECM-Experimenten auf[225].



(a) Konzentrationen am Rand Γ_1 : theoretisch (5.28) (—) und simuliert (●) für Spezies A sowie B (- - bzw. ○)

(b) Cyclovoltammogramm

Abbildung 5.24: CV-Simulation eines Einelektronentransfers mit zeitabhängigen Dirichlet-Randbedingungen (5.28) im semi-infiniten Diffusionsraum.

beschrieben. Nach der Normalisierung und Berücksichtigung von $u_A^0 = 1$ werden in EChem++ die rechten Seiten der zeitabhängigen Dirichlet-Randbedingungen in der Form

$$\begin{aligned} &2 - \exp(0.5 \cdot t) \\ &\exp(0.5 \cdot t) - 1 \end{aligned}$$

einggegeben.

Abbildung 5.24 zeigt das Simulationsergebnis. Am Rand Γ_1 werden die Konzentrationen durch die Randbedingungen (5.28) vorgegeben (Abb. 5.24a). Die simulierten Werte für Spezies A (●) und für Spezies B (○) stimmen – wie erwartet – sehr gut mit den theoretischen Werten (— bzw. - -) überein. Das Cyclovoltammogramm 5.24b entspricht dem eines Einelektronentransfers mit homogenen Neumann-Randbedingungen. Eine Auswirkung der veränderten Randbedingungen an $x = 1$ ist nicht zu beobachten, da die Länge des Diffusionsraums so groß ist, dass die geänderten Konzentrationen am rechten Rand sich innerhalb der Simulationsdauer nicht auf die Konzentrationen an der Elektrode auswirken.

Wie bei den homogenen Dirichlet-Randbedingungen wurden die Simulationen auch für einen finiten Diffusionsraum mit Länge $\tilde{x} = 0,001$ cm durchgeführt. Das Cyclovoltammogramm und das Konzentrationsprofil für Spezies A sind in Abbildung 5.25 dargestellt. Das CV (Abb. 5.25a) wird bei kleinem finiten Diffusionsraum deutlich von den inhomogenen Dirichlet-Randbedingungen am Rand $x = 1$ beeinflusst. Für $t \leq 0,2$ s wird

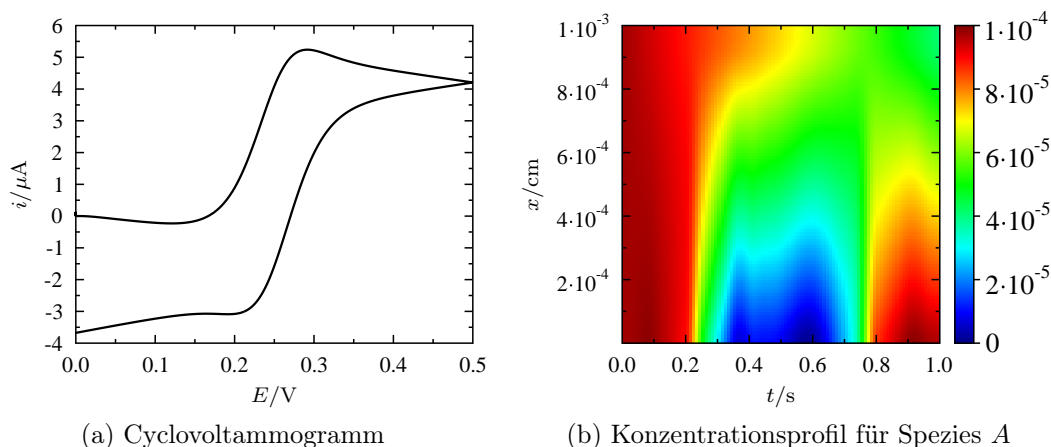


Abbildung 5.25: CV-Simulation eines Einelektronentransfers mit zeitabhängigen Dirichlet-Randbedingungen (5.28) im finiten Diffusionsraum der Länge $\tilde{x} = 0,001$ cm.

durch die Randbedingungen (5.28) an $x = 1$ mehr Spezies A in Spezies B umgesetzt, als an der Elektrode ($x = 0$). Durch den so entstehenden Konzentrationsgradienten erfolgt die Diffusion von A zum Rand Γ_1 und der Strom fällt. Im Bereich $0,3 < t \leq 0,7$ s ist an der Elektrode das Edukt A nahezu komplett umgesetzt. Am Rand $x = 1$ sinkt die Konzentration von A entsprechend der Randbedingungen langsam. Dadurch wird der Konzentrationsgradient mit höherem t geringer und der Einfluss des Massenflusses auf den Strom nimmt ab. Ab $t > 0,8$ s ist die Konzentration von A an der Elektrode durch die voranschreitende Reduktion größer als am Rand $x = 1$, so dass der Massenfluss in Richtung des rechten Randes erfolgt. Als Folge sinkt der Strom weiter und der Ausgangswert wird nicht wieder erreicht.

Mit diesem Beispiel ist gezeigt, dass homogene Neumann-Randbedingungen durch zeitabhängige Dirichlet-Randbedingungen ersetzt werden können. Dadurch eröffnen sich eine Vielzahl von Variationen in der Simulation. Eine vollständige Untersuchung dieser Möglichkeiten wurde in dieser Arbeit nicht angestrebt.

5.8 Adaptive Zeit-Schrittweitensteuerung mit manuellen Korrekturen

EChem++ bestimmt die Länge der Zeitschrittweite adaptiv mit Hilfe des Fehlers der zeitlichen Diskretisierung (siehe Abschnitt 4.2.2). Als Ausnahme bei unstetiger Anregungsfunktion, wie sie z.B. bei der DPCA auftritt, hatte EChem++ schon bisher die Option, nach der Unstetigkeitsstelle mit der initialen Zeitschrittweite neu zu starten[23, 28].

In dieser Arbeit wurden weitere Optionen geschaffen, in die Schrittweitensteuerung manuell einzugreifen (vgl. Abschnitt 4.2.3). Hier sollen die sich daraus ergebenden Vorteile und Risiken diskutiert werden.

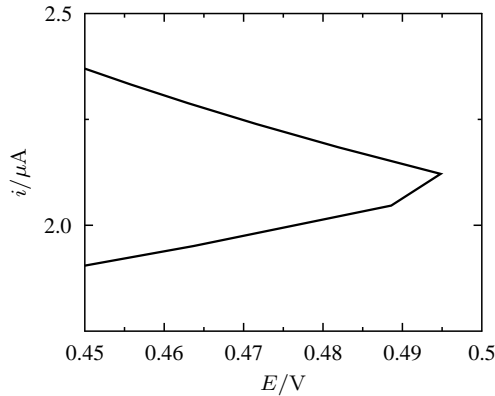
5.8.1 Zeitschritt an einem stetigen Segment-Übergang

Neben der schon vorhandenen Sonderbehandlung für unstetige Segment-Übergänge innerhalb der Anregungsfunktion bietet EChem++ jetzt auch die Möglichkeit an einem stetigen Segment-Übergang in die Schrittweitensteuerung einzugreifen. Dadurch können jetzt Simulationsergebnisse am stetigen Segment-Übergang direkt ermittelt werden. Ein Beispiel für einen stetigen Segment-Übergang ist das Umschaltpotential bei CV-Simulationen. Im Bereich des Umschaltpotentials ist der Zeitfehler gering, so dass die Schrittweite relativ groß ist (s. Abb. 5.5a und 5.5b). Als Konsequenz ist eine exakte Bestimmung des Umschaltstromes nicht möglich.

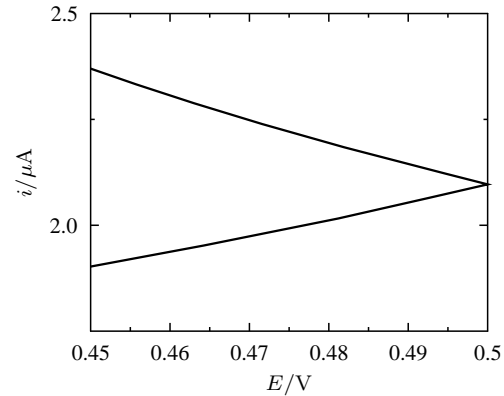
Als Beispiel-Mechanismus wird der Einelektronentransfer mit folgenden Modellparametern verwendet: $E_{\text{init}} = 0 \text{ V}$, $E_{\lambda} = 0,5 \text{ V}$, $v = 1 \text{ Vs}^{-1}$, $c_A = 1 \cdot 10^{-4}$, $c_B = 0 \text{ mol l}^{-1}$, $D_A = D_B = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $T = 298,15 \text{ K}$, $A = 6 \text{ mm}^2$ und $E^0 = 0,25 \text{ V}$ (Nernst-Gleichgewicht). Für die Fehlertoleranzen werden die Werte aus Tabelle 5.1 verwendet. Die Anfangswerte der Konzentrationen an der Elektrode werden mit der alternativen Anfangswertberechnung bestimmt. Die Stromberechnung erfolgt mit dem CPR und die Zeitdiskretisierung mit dem Rosenbrock-Schema Ros3P. Die maximale Zeitschrittwerte wird auf dem Default-Wert 0,1 gelassen, um die Auswirkungen des Hinzunehmen des Zeitschritts am Segment-Übergang deutlicher darzustellen.

Abbildung 5.26 zeigt den Ausschnitt des CVs am Umschaltpotential E_{λ} für Simulationen ohne (Abb. 5.26a) und mit (Abb. 5.26b) Zeitschritt am Umschaltpotential. Bis zum Zeitschritt vor dem Umschaltpotential werden in beiden Fällen dieselben Zeitschritte und damit auch Potentiale verwendet und gleiche Ströme berechnet. Im Bereich des Umschaltpotentials ist der Zeitschritt mit 0,017 s relativ groß und wächst in der Variante ohne Zeitschritt am Umschaltpotential auch nach diesem zunächst noch weiter an, da die Fehler klein sind. In der Variante mit Zeitschritt am Umschaltpotential wird dieser zusätzlich in die Simulation eingefügt. Dadurch verringert sich die Schrittweite und muss nach dem Umschaltpotential erst wieder anwachsen, was aufgrund der kleinen Zeitfehler sehr schnell erfolgt.

Die Simulation mit Zeitschritt am Umschaltpotential bietet den Vorteil, dass zu diesem Zeitpunkt der Strom berechnet wird. Ohne diesen Zeitschritt muss der Strom approximiert werden. Weiterhin enthält die Abbildung des CV mit Zeitschritt am Umschaltpotential im Gegensatz zum CV ohne Zeitschritt am Umschaltpotential keine „Kanten“ wie in Abb. 5.26a.



(a)



(b)

t/s	E/V	i/A
0.48194	0.48194	2.18412e-06
0.494814	0.494814	2.12136e-06
0.511408	0.488592	2.04649e-06
0.5363	0.4637	1.95098e-06

(c)

t/s	E/V	i/A
0.48194	0.48194	2.18412e-06
0.494814	0.494814	2.12136e-06
0.5	0.5	2.09657e-06
0.507526	0.492474	2.06412e-06
0.518814	0.481186	2.01604e-06
0.535747	0.464253	1.95221e-06

(d)

Abbildung 5.26: CV-Simulation eines Einelektronentransfers ohne (a) und mit (b) Zeitschritt am Umschaltpotential sowie zugehörige Rohdaten aus dem csv-Export der Simulation (c) bzw. (d). Gezeigt wird ein Ausschnitt am Umschaltpotential.

5.8.2 Zusätzliche manuelle Zeitpunkte

Die Option zusätzliche Zeitpunkte innerhalb der Segmente der Anregungsfunktion festzulegen, an denen die Simulation stattfinden soll, ermöglicht, dass gezielt Stromwerte zu diesen Zeitpunkten und damit verbundenen Potentialen bestimmt werden können. Als Beispiel betrachten wir die Simulation einer Chronoamperometrie eines einfachen Elektronentransfers (s. Abschnitt 5.2). Da der Zeitfehler mit voranschreitender Simulation immer kleiner wird, wächst die Schrittweite und erreicht ab $t = 0,28693$ s ihr Maximum von $\tau = 0,1$ s (siehe Tabelle 5.13a). Sollen die Stromwerte zu den Zeitpunkten $t = 0,3$, $t = 0,4, \dots$ bestimmt werden, müssen sie approximiert werden.

Mit der Option zusätzliche Zeitschritte einzufügen, an denen die Simulation stattfinden soll, können nun auch die Stromwerte an zuvor festgelegten Zeitpunkten bestimmt

Tabelle 5.13: Auswahl simulierter CA-Daten eines Einelektronentransfers ohne (a) und mit (b) zusätzlichen manuellen Zeitpunkten.

(a)		(b)	
t/s	i/A	t/s	i/A
0.0850162	3.51798e-06	\vdots	\vdots
0.127524	2.88527e-06	0.8	1.15432e-06
0.191286	2.34694e-06	0.831774	1.13212e-06
0.28693	1.92298e-06	0.879434	1.10097e-06
0.38693	1.65349e-06	0.9	1.08833e-06
\vdots	\vdots	0.930849	1.07010e-06
0.98693	1.035857e-06	0.977123	1.04441e-06
1	1.03236e-06	1	1.03234e-06

werden. Tabelle 5.13b zeigt einen Ausschnitt der simulierten Werte, wenn bei gleichbleibenden Modell- und Simulationsparametern, zusätzlich vorgegeben wird, dass alle 0,1 s der Strom berechnet werden soll. Die Zeitschrittweite wird hierfür entsprechend reduziert und wächst nach dem vorgegebenen Zeitpunkt wieder an, da die Zeitfehler sehr klein sind.

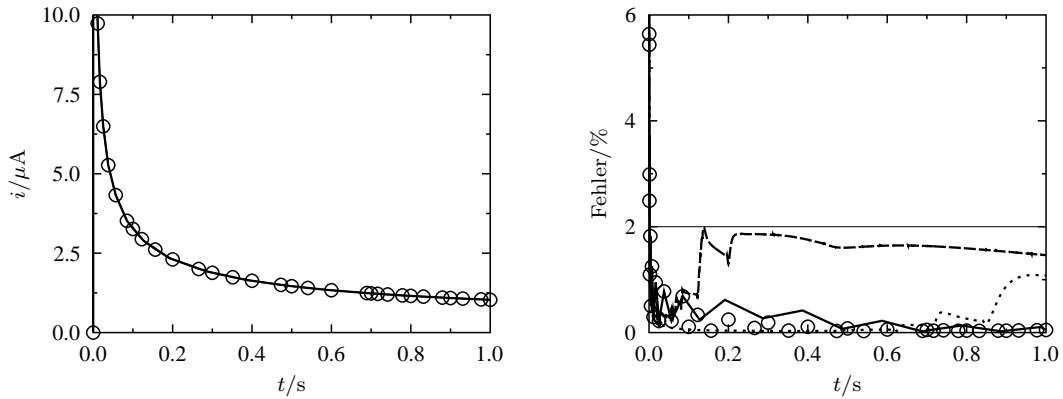
In Abbildung 5.27a sind die Chronoamperogramme mit (\circ) und ohne ($—$) zusätzliche Zeitschritte alle 0,1 s im Vergleich dargestellt. Die Simulationsergebnisse stimmen sehr gut überein. Abbildung 5.27b zeigt den relativen Fehler der Simulation gegenüber der Cottrell-Lösung (vgl. Gleichung (5.12)). Für beide Simulationen fällt der Fehler sehr schnell unter die Toleranz des relativen Fehlers von 2 %. Im Bereich von 0,1 bis 0,5 s ist der Fehler bei der Verwendung von zusätzlichen Zeitschritten alle 0,1 s sogar geringer als bei der Simulation, in der die Zeitschrittweite rein adaptiv ermittelt wird.

Das Risiko bei der Einführung zusätzlicher Zeitpunkte in die Simulation ist, dass die adaptive Schrittweitensteuerung ungünstig beeinflusst wird, da die Zeitschritte immer wieder reduziert werden müssen, um am vorgegebenen Zeitpunkt eine Berechnung vorzunehmen. Dadurch werden mehr FEM-Simulationen durchgeführt, als bei reiner adaptiver Zeitschrittweitensteuerung. In dem hier beschriebenen Beispiel hat sich die Anzahl der simulierten Zeitpunkte von 61 auf 74 erhöht. Eine Verlängerung der Simulationszeit war hier nicht spürbar, da relativ wenige Zeitpunkte zusätzlich eingefügt wurden und deren Abstände die maximale Zeitschrittweite nicht unterschritten. Bei jeweils 10 Simulationen ohne und mit zusätzlichen Zeitpunkten betrug die durchschnittliche Simulationsdauer 0,16 bzw. 0,18 s. Werden dagegen zu viele Zeitpunkte zusätzlich eingefügt, hier z.B. alle 0,01 oder 0,001 s, wird die Simulationsdauer deutlich verlängert (0,36 bzw. 0,82 s

durchschnittliche Simulationsdauer bei jeweils 10 Simulationen).

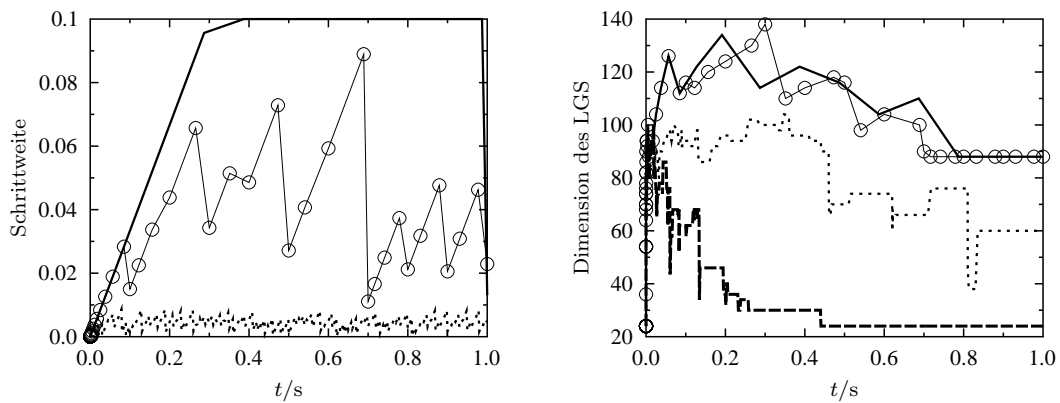
Abbildung 5.27b zeigt außerdem, dass durch zusätzliche Zeitpunkte Fehler entstehen können. Bei den Simulationen mit zusätzlichen Zeitpunkten alle 0,01 (\cdots) und 0,001 s (- -) fällt der relative Fehler zwischen dem numerischen Ergebnis und der analytischen Cottrell-Lösung (5.12) zunächst ebenfalls sehr schnell unter die relative Fehlertoleranz von 2 %. Im Verlauf der Simulation steigt der Fehler dann jedoch wieder an, wobei aber die relative Fehlertoleranz nicht überschritten wird. Durch die zusätzlichen Zeitpunkte, an denen Simulationsergebnisse ermittelt werden sollen, sinkt die Zeitschrittweite, obwohl der Zeitfehler klein ist. Eine Vergrößerung wird im nächsten Zeitschritt angestrebt, werden aber zu viele Zeitpunkte manuell vorgegeben, bleibt die Zeitschrittweite klein (Abb. 5.27c). Durch die feine zeitliche Auflösung und die flacher werdende Kurve des Chronoamperogramms ist auch der räumliche Fehler so klein, dass das Gitter vergrößert wird. Die Kombination aus sehr kleinem Zeitschritt aber groben räumlichen Gitter bewirkt dann den etwas größeren relativen Fehler zwischen numerischer und Cottrell-Lösung.

Da die Steuerung der räumlichen und der zeitlichen Diskretisierung sehr eng zusammen arbeitet, sollte nicht zu stark in die Zeitschrittweitensteuerung eingegriffen werden. Neben einer längeren Simulationsdauer kann sogar eine Verschlechterung der Simulationsergebnisse erfolgen. Ein leichter Eingriff in die Zeitschrittweitensteuerung, wie die hier gezeigten 10 festen Zeitpunkte, ist dagegen problemlos möglich.



(a) Chronoamperogramm

(b) Relativer Fehler zwischen numerischer Simulation und Cottrell-Lösung



(c) Methodencharakteristik: Zeitschrittweiten

(d) Methodencharakteristik: Dimension des Linearen Gleichungssystems

Abbildung 5.27: CA-Simulation eines Eielektronentransfers ohne (—) und mit zusätzlichen Zeitpunkten alle 0,1 (○), 0,01 (⋯) und 0,001 s (- -). Die Chronoamperogramme (a) mit Zeitpunkten alle 0,01 und 0,001 s sind von dem ohne zusätzliche Zeitpunkte kaum unterscheidbar und wurden daher nicht abgebildet. Auf die Abbildung der Zeitschrittweiten (c) bei zusätzlichen Zeitpunkten alle 0,001 s wurde aufgrund der Übersichtlichkeit verzichtet. Modell- und Simulationsparameter sind wie in Abschnitt 5.2 gewählt.

6 Zusammenfassung

Das Hauptziel dieser Arbeit war, eine allgemeine Beschreibung für Randbedingungen im Kontext elektrochemischer Simulationen zu entwickeln. Die theoretischen Überlegungen bezüglich der Modellierung und des Lösungsalgorithmus für das resultierende differentiell-algebraische Gleichungssystem sollten im Simulationsprogramm EChem++ umgesetzt werden.

Die Modellgleichungen, welche bisher nur Robin-Randbedingungen verwendeten, wurden um die Beschreibung expliziter und impliziter Dirichlet-Randbedingungen erweitert. Für die Elektrochemie sind dabei die impliziten Dirichlet-Randbedingungen, bei denen zwei Lösungskomponenten am Rand miteinander gekoppelt werden, von großer Bedeutung. Durch implizite Dirichlet-Randbedingungen kann die Konzentration einer Spezies am Rand des Simulationsraumes in Abhängigkeit von der Konzentration einer anderen Spezies dargestellt werden. Das wichtigste Beispiel für eine implizite Dirichlet-Randbedingung in der Elektrochemie ist die Nernst-Gleichung, mit der heterogene Elektronentransfers im Gleichgewicht beschrieben werden. Bei dieser wird die oxidierte Spezies in Abhängigkeit von der reduzierten Spezies dargestellt. Implizite Dirichlet-Randbedingungen bedingen immer eine Massenflussbilanz-Gleichung als weitere Randbedingung, um sicherzustellen, dass an jedem Rand für jede Spezies genau eine Randbedingung existiert. So ist bei Verwendung der Nernst-Gleichung eine Massenflussbilanz-Gleichung als Randbedingung für die reduzierte Spezies erforderlich.

Es konnten sowohl für einen einfachen Elektronentransfer als auch für komplexere Mechanismen, bei denen andere Reaktionsschritte, wie weitere Elektronentransfers, chemische Reaktionen oder Adsorptionen, an den Elektronentransfer gekoppelt sind, implizite Dirichlet-Randbedingungen mit zugehörigen Massenflussbilanz-Gleichungen aufgestellt werden. Für die Bestimmung der Massenflussbilanz-Gleichung bei komplexeren Mechanismen wurde die „Technik des Wunschdenkens“ angewandt. Dabei wird zunächst angenommen, dass auch Elektronentransfers im Gleichgewicht mit einer Reaktionsrate beschrieben werden können. Dann werden die Massenflüsse aller Spezies als Produkt der Stöchiometriematrix und des Vektors der Reaktionsraten bestimmt. Aus dem so entstandenen Gleichungssystem kann die Massenflussbilanz-Gleichung für die reduzierten Spezies ermittelt werden, wobei die Reaktionsraten für Elektronentransfers im Gleichgewicht eliminiert werden.

Eine weitere Randbedingung im Kontext elektrochemischer Simulationen stellt das Strom-Potential-Residuum dar, mit dem Ströme bei Simulationen mit vorgegebenem Potential ermittelt werden. Zur Bestimmung des Strom-Potential-Residuums werden

ebenfalls die hypothetischen Reaktionsraten für Elektronentransfers im Gleichgewicht verwendet. Wie beim Aufbau der Massenflussbilanz-Gleichung werden diese Reaktionsraten im Verlauf der Ableitung eliminiert.

Weiterhin wurde eine alternative Beschreibung der Anfangswerte eingeführt. In der üblichen Formulierung werden die Konzentrationen zu Beginn der Simulation im gesamten Diffusionsraum als konstant angenommen. In der alternativen Beschreibung wird dagegen zwischen den Konzentrationen an der Elektrode und im übrigen Diffusionsraum unterschieden. Dafür mussten Elektronentransfers im Gleichgewicht in die Berechnung der Anfangswerte aufgenommen werden. Für den thermodynamischen Ansatz wurde dies erfolgreich durchgeführt. Durch die alternative Beschreibung der Anfangswerte wird die Inkonsistenz zwischen Randbedingungen und Anfangswerten an der Elektrode aufgehoben, wodurch Oszillationen zu Beginn der Simulation reduziert wurden.

Diese theoretischen Überlegungen wurden in der Modellierungskomponente Ecco umgesetzt. Ecco erkennt Elektronentransfers im Gleichgewicht und stellt die Randbedingungen durch NernstLaws dar. Um die Massenflussbilanz-Gleichungen und das Strom-Potential-Residuum beschreiben zu können, wurde weiterhin das NernstKineticsLaw eingefügt. Es wurde ein Algorithmus zur Bestimmung der Massenflussbilanz-Gleichung für einen allgemeinen Mechanismus entwickelt. Dieser basiert auf Nachbarschaftsbeziehungen im Spezies-Reaktions-Graphen. Weiterhin wurde die Konsistenzprüfung von Ecco angepasst, so dass auch die NernstLaws beachtet werden. Mit der Konsistenzprüfung werden Abhängigkeiten zwischen physikalischen Parametern überprüft.

Neben der Modellierung mussten auch in der Simulation Anpassungen zum Einbringen allgemeiner Randbedingungen erfolgen. Zunächst werden dabei die physiko-chemischen Reaktionsgleichungen durch eine partielle differentiell-algebraische Formulierung dargestellt. Die Zeitdiskretisierung erfolgt mit Rosenbrock-Methoden, die räumliche Diskretisierung durch eine Finite-Element-Methode. Das Einbringen der Randbedingungen in das System erfolgt während der FEM, dafür ist aber zunächst eine Umformulierung der Randbedingung in das allgemeine PDAE-System und die zeitliche Diskretisierung der Randbedingungen erforderlich. Explizite Dirichlet-Randbedingungen werden in das durch die Diskretisierungen entstehende lineare Gleichungssystem durch direkte Elimination eingebracht. Implizite Dirichlet-Randbedingungen werden mit Hilfe von Lagrange-Multiplikatoren während der variationellen Formulierung, dem ersten Schritt der FEM, eingebracht. Dabei wird für jede implizite Dirichlet-Randbedingung ein Lagrange-Multiplikator als zusätzliche Lösungskomponente definiert. Dieser entspricht dem Konzentrationsgradienten der oxidierten Spezies an der Elektrode. Über den Lagrange-Multiplikator wird die implizite Dirichlet-Randbedingung, die eine zusätzliche Gleichung im PDAE-System darstellt, an die Gleichungen für das Innere des Simulationsraums gekoppelt. Die Massenflussbilanz-Gleichungen werden analog zu den Robin-Randbedingungen in die variationelle Formulierung eingesetzt.

Neben den Anpassungen zum Einbringen der Randbedingungen wurde auch die Schritt-

weitensteuerung erweitert. Es wurde die Möglichkeit geschaffen, eine Simulation an stetigen Segmentübergängen der Anregungsfunktion und zuvor festgelegten Zeitpunkten zu erzwingen. In der Gitteradaption wurde ein Fehler identifiziert und korrigiert. Durch den Fehler wurde das Gitter zu oft vergrößert, so dass im selben Zeitschritt eine sofortige Verfeinerung durchgeführt werden musste. Eine Konsequenz des Fehlers waren starke, zufällige Abweichungen in der Peakpotentialdifferenz bei CV-Simulationen sowie deformierte Cyclovoltammogramme.

Im Solver-Modul werden die Randbedingungen durch ein Strategie-Muster beschrieben, da für jede Randbedingung Methoden zum Einbringen der Randbedingung in die Matrix und den Vektor der rechten Seite des linearen Gleichungssystems, das sich durch die Diskretisierung ergibt, erforderlich sind. Jede konkrete Strategie verweist auf eine Art von Randgleichungen in Ecco. Für die Darstellung der verschiedenen Eingriffsmöglichkeiten in die Zeitschrittweitensteuerung wurde das Dekorierer-Muster verwendet. Damit wurde die Möglichkeit geschaffen, weitere Anpassungen der Zeitschrittschweitensteuerung leicht zu implementieren.

Die erfolgreiche Modellierung und Simulation für allgemeine Randbedingungen wurde an Beispielen gezeigt. An CV- und CA-Simulationen eines einfachen Elektronentransfers wurde gezeigt, dass die Methode der Lagrange-Multiplikatoren prinzipiell geeignet ist, um Elektronentransfers, die durch die Nernst-Gleichung beschrieben werden, zu simulieren. Die qualitativen und quantitativen Ergebnisse stimmen gut mit der Theorie überein. Weitere Beispiele mit komplexeren Mechanismen zeigen, dass das Verfahren auch dann anwendbar ist, wenn weitere Elektronentransfers, Adsorptionen oder chemische Reaktionen an den Elektronentransfer im Gleichgewicht gekoppelt sind. Mit dem Beispiel eines EEE-Mechanismus wird auch demonstriert, dass die Modellierung und der Lösungsalgorithmus unabhängig davon sind, ob der Elektronentransfer als Oxidation oder Reduktion formuliert wird.

Vier theoretische Beispiele zeigen die erfolgreiche Verarbeitung expliziter Dirichlet-Randbedingungen. Dabei werden sowohl konstante als auch zeitabhängige rechte Seiten der Dirichlet-Randbedingung betrachtet. Als Modellgeometrie wurden sowohl semi-infinite als auch finite Diffusionsräume betrachtet. Schließlich werden auch die Möglichkeiten der Eingriffe in die Zeitschrittweitensteuerung an Beispielen demonstriert.

Weiterhin wurden die Simulationsparameter untersucht, um deren Optimierungen zu ermöglichen. Dabei hat sich die Verfeinerung der maximalen Zeitschrittweite von 0,1 auf 0,01 als wirksames Mittel gegen Oszillationen innerhalb eines Segments der Anregungsfunktion herausgestellt. Diese Oszillationen entstehen z.B. bei CV-Simulationen, wenn der Anstieg zum Rückpeak beginnt. Die Ursache für diese numerischen Artefakte ist, dass am Umkehrpotential die zeitlichen Fehler gering sind, so dass die Zeitschrittweite bis auf ihr Maximum ansteigt. Im Anstieg des Rückpeaks muss dann aber eine starke Verfeinerung der Zeitschrittweite durchgeführt werden, da sich hier der Stromverlauf verändert. Ist dabei das Verhältnis zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zeitschrittwei-

ten zu groß, werden Oszillationen beobachtet. Durch die Reduktion der maximalen Zeitschrittweite werden die Unterschiede zwischen zwei aufeinanderfolgenden Schrittweiten angeglichen und die Oszillationen können vermieden werden.

A Anhang

A.1 Technische Anmerkungen

Die Weiterentwicklung von EChem++ erfolgte auf den Betriebssystemen SuSE-Linux 10.3 (32-bit) und 11.1 (64-bit)[226] mit dem g++ Compiler 4.3 der GNU Compiler Collection[227]. Für die Entwicklung der Software wurden die Open-Source-Bibliotheken loki 0.1.7[228], GiNac 1.4.3[129], GMM++ 3.1[197], Qt 3.3.8[229], BSUtilities 0.6.2, Quantity 1.2.2+[132], Spirit[126] (Komponente von Boost 1.34.1), STL, tree.hh 1.3[201] und VTK 4.4.2[230] eingesetzt. Für die Installation von Boost 1.34.1 war ein Downgrade der Bibliothek icu[231] auf die Version 3.8.1 notwendig.

Die Simulationszeiten in Kapitel 5 wurden mit Hilfe der STL-clock()-Funktion unter SuSE-Linux 11.1 (Intel Pentium Dual Core E5200, 2,5 GHz) ermittelt.

EChem++ ist unter der GPL 2.0 (GNU General Public Licence[232]) lizenziert und kann frei von sourceforge[31] bezogen werden.

A.2 Die Grammatik zur Erzeugung zeitabhängiger Dirichlet-Randbedingungen

Der nachfolgende Code-Ausschnitt zeigt die Grammatik-Definition für die rechte Seite expliziter zeitabhängiger Dirichlet-Randbedingungen. Die Definition ist in die Parser-Klasse eingebettet. Die Notation entspricht dem Formalismus der Spirit-Bibliothek[126]. In den Regeln werden die Symbole << (gefolgt von), * (ein oder mehrere) sowie | (oder) verwendet. Zeichen und reelle Zahlen werden von den primitiven Parsern `ch_p` und `real_p` erkannt.

```
//-----  
// Grammar definition  
//-----  
  
template<typename ScannerT>  
BcParser::definition<ScannerT>::definition(BcParser const& self)  
{  
    //-----  
    // Symbol tables  
    //-----
```

```
keywords =  
  "abs",  
  "acos",  
  "acosh",  
  "asin",  
  "asinh",  
  "atan",  
  "atanh",  
  "cos",  
  "cosh",  
  "exp",  
  "log",  
  "sin",  
  "sinh",  
  "sqrt",  
  "tan",  
  "tanh",  
  "pow",  
  "t";
```

```
functionTable1 =  
  "abs",  
  "acos",  
  "acosh",  
  "asin",  
  "asinh",  
  "atan",  
  "atanh",  
  "cos",  
  "cosh",  
  "exp",  
  "log",  
  "sin",  
  "sinh",  
  "sqrt",  
  "tan",  
  "tanh";
```

```
functionTable2 =
```

```
"pow";

//-----
// Rules
//-----

expression
= term
  >> *( (ch_p('+') >> term)
        | (ch_p('-') >> term)
        );

term
= factor
  >> *( (ch_p('*') >> factor)
        | (ch_p('/') >> factor)
        );

factor
= number
  | function
  | time
  | ch_p('(') >> expression >> discard_node_d[ch_p(')')]
  | (ch_p('-') >> factor);

function
= functionTable1 >> inner_node_d[ '(' >> expression >> ')' ]
  | infix_node_d[ functionTable2 >> '(' >> expression
                  >> ',' >> expression >> ')' ];

number
= leaf_node_d[ real_p ];

time
= leaf_node_d[ ch_p('t') ];

}
```


Literaturverzeichnis

- [1] P. KETTIL und N.-E. WIBERG, *Eng. Comput.* 21, 225 – 236 (2006).
- [2] J. SHU, L.T. WATSON, B.G. ZOMBORI und F.A. KAMKE, *Eng. Comput.* 21, 259 – 271 (2006).
- [3] S. GHIMIRE, *Climate* 1, 148 – 162 (2013).
- [4] E. SWAIN, L. STEFANOVA und T. SMITH, *American Journal of Climate Change* 3, 33 – 49 (2014).
- [5] M.O. BERNABEU, R. BORDAS, P. PATHMANATHAN, J. PITT-FRANCIS, J. COOPER, A. GARNY, D.J. GAVAGHAN, B. RODRIGUEZ, J.A. SOUTHERN und J.P. WHITELEY, *Phil. Trans. R. Soc. A* 367, 1907 – 1930 (2009).
- [6] K. ANDRAE, V. DURMAZ, K. FACKELDEY, O. SCHARKOI und M. WEBER, *Der Kardiologe* 7, 277 – 282 (2013).
- [7] C. LUNDEGAARD, O. LUND, C. KEŞMİR, S. BRUNAK und M. NIELSEN, *Bioinformatics* 23, 3265 – 3275 (2007).
- [8] S.K. PAL und S.S. RAY S. BANDYOPADHYAY, *IEEE Trans. Syst. Man Cybern. Part C Appl. Rev.* 36, 601 – 615 (2006).
- [9] D.K. AGRAFIOTIS, D. BANDYOPADHYAY, J.K. WEGNER und H. VAN VLIJMEN, *J. Chem. Inf. Model.* 47, 1279 – 1293 (2007).
- [10] B. SPEISER, *Anal. Bioanal. Chem.* 372, 29 – 30 (2002).
- [11] A.J. BARD und L.R. FAULKNER, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 2. Auflage, 2001.
- [12] K. BINDER, *Phys. J.* 3, 25 – 30 (2004).
- [13] I.J. CUTRESS und R.G. COMPTON, *J. Electroanal. Chem.* 643, 102 – 109 (2010).
- [14] *Comsol Multiphysics® User Guide*, (2010).
- [15] Z.-Q. WU, T. ZHOU, K. WANG, J.-R. ZHANG und X.-H. XIA, *Electrochim. Acta* 55, 4870 – 4875 (2010).

- [16] A.S. PEINETTI, G.A. GONZÁLES und F. BATTAGLINI, *Electroanalysis* 22, 1329–1336 (2010).
- [17] A. LAVACCHI, U. BARDI, C. BORRI, S. CAPORALI, A. FOSSATI und I. PERISSI, *J. Appl. Electrochem.* 39, 2159 – 2163 (2009).
- [18] D. BRITZ, O. ØSTERBY und J. STRUTWOLF, *Electrochim. Acta* 55, 5629 – 5635 (2010).
- [19] I.J. CUTRESS, E.J.F. DICKINSON und R.G. COMPTON, *J. Electroanal. Chem.* 638, 76 – 83 (2010).
- [20] A.W. BOTT, S.W. FELDBERG und M. RUDOLPH, *Curr. Sep.* 13, 108 – 112 (1995).
- [21] L.K. BIENIASZ, *Comput. Chem.* 21, 1 – 12 (1997).
- [22] L.K. BIENIASZ, in B.E. CONWAY und R.E. WHITE (Hrsg.), *Mod. Asp. Electrochem.*, Band 35 135 – 195, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2002).
- [23] K. LUDWIG, *Objekt-orientierte Modellierung und Simulation dynamischer Prozesse in der molekularen Elektrochemie. Eine Anwendung der adaptiven Multilevel-Finite-Elemente-Methode*, Dissertation, Universität Tübingen, 2006.
- [24] K. LUDWIG, L. RAJENDRAN und B. SPEISER, *J. Electroanal. Chem.* 568, 203 – 214 (2004).
- [25] K. LUDWIG und B. SPEISER, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 44, 2051 – 2060 (2004).
- [26] E.P. SAPOZHNIKOVA, M. BOGDAN, B. SPEISER und W. ROSENSTIEL, *J. Electroanal. Chem.* 588, 15 – 26 (2006).
- [27] K. LUDWIG und B. SPEISER, *J. Electroanal. Chem.* 588, 74 – 87 (2006).
- [28] K. LUDWIG und B. SPEISER, *J. Electroanal. Chem.* 608, 91 – 101 (2007).
- [29] K. LUDWIG, I. MORALES und B. SPEISER, *J. Electroanal. Chem.* 608, 102 – 110 (2007).
- [30] K. GUSTAFSON und T. ABE, *Math. Intell.* 20(1), 63 – 71 (1998).
- [31] <http://sourceforge.net/projects/echempp>, Juni 2012.
- [32] B. SPEISER, in A.J. BARD und I. RUBINSTEIN (Hrsg.), *Electroanal. Chem.*, Band 19, 1 – 108, Marcel Dekker, New York (1996).

- [33] B. SPEISER, *Chem. in uns. Zeit* 15, 21 – 26 (1981).
- [34] B. SPEISER, in K.E. GECKELER und H. ECKSTEIN (Hrsg.), *Bioanalytische und biochemische Labormethoden*, 301 – 370, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden (1998).
- [35] J. HEINZE, *Angew. Chem.* 105, 1327 – 1349 (1993); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32, 1268 – 1288 (1993).
- [36] V. MIRČESKI, *J. Electroanal. Chem.* 508, 138 – 149 (2001).
- [37] D. BRITZ, *Digital Simulation in Electrochemistry*, Springer, Heidelberg, 3. Auflage, 2005.
- [38] D. JADREŠKO, M. ZELIĆ und M. LOVRIĆ, *J. Electroanal. Chem.* 645, 103 – 108 (2010).
- [39] L.K. BIENIASZ, *J. Electroanal. Chem.* 657, 91 – 97 (2011).
- [40] W.E. MORF, P.D. VAN DER WAL, E. PRETSCH und N.F. DE ROOIJ, *J. Electroanal. Chem.* 657, 1 – 12 (2011).
- [41] K. HARRIMAN, D.J. GAVAGHAN und E. SÜLI, *Electrochem. Commun.* 5, 519 – 529 (2003).
- [42] R. SENTHAMARAI und L. RAJENDRAN, *J. Theor. Comput. Chem.* 7, 205 – 219 (2008).
- [43] C. AMATORE, A. OLEINICK und I. SVIR, *Anal. Chem.* 80, 7947 – 7956 (2008).
- [44] E.J.F. DICKINSON, I. STREETER und R.G. COMPTON, *J. Phys. Chem. B* 112, 4059 – 4066 (2008).
- [45] S.R. BELDING, E.I. ROGERS und R.G. COMPTON, *J. Phys. Chem. C* 113, 4202 – 4207 (2009).
- [46] D. BRITZ, S. CHANDRA, J. STRUTWOLF und D.K.Y. WONG, *Electrochim. Acta* 55, 1272 – 1277 (2010).
- [47] A. MOLINA, J. GONZALES, M.C. HENSTRIDGE und R.G. COMPTON, *J. Phys. Chem. C* 115, 4054 – 4062 (2011).
- [48] J. KWAK und A.J. BARD, *Anal. Chem.* 61, 1221 – 1227 (1989).
- [49] A.L. BARKER, P.R. UNWIN und J. ZHANG, *Electrochem. Commun.* 3, 372 – 378 (2001).

- [50] R. CORNUT und C. LEFROU, *J. Electroanal. Chem.* 621, 178 – 184 (2008).
- [51] C. AMATORE, N. DA MOTA, C. LEMMER, C. PEBAY, C. SELLA und L. THOUIN, *Anal. Chem.* 80, 9483 – 9490 (2008).
- [52] F.G.E. JONES und R.A.W. DRYFE, *J. Electroanal. Chem.* 615, 25 – 33 (2008).
- [53] A.S. BARNES, N. FIETKAU, F.G. CHEVALLIER, J. DEL CAMPO, R. MAS, F.X. MUÑOZ, T.G.J. JONES und R.G. COMPTON, *J. Electroanal. Chem.* 602, 1 – 7 (2007).
- [54] I. STREETER und R.G. COMPTON, *J. Phys. Chem. C* 111, 18049 – 18054 (2007).
- [55] A. SHANMUGARAJAN, S. ALWARAPPAN, R. LAKSHMANAN und A. KUMAR, *J. Phys. Chem. A* 114, 7030 – 7037 (2010).
- [56] J. STRUTWOLF, A.L. BARKER, M. GONSALVES, D.J. CARUANA, P.R. UNWIN, D.E. WILLIAMS und J.R.P. WEBSTER, *J. Electroanal. Chem.* 483, 163 – 173 (2000).
- [57] B. SPEISER, *Chem. in uns. Zeit* 15, 62 – 67 (1981).
- [58] A. MOLINA und J. GONZALEZ, *Langmuir* 19, 406 – 415 (2003).
- [59] J. GONZALEZ und A. MOLINA, *Langmuir* 17, 5520 – 5526 (2001).
- [60] J. LANG, *Adaptive Multilevel Solution of Nonlinear Parabolic PDE Systems. Theory, Algorithm and Applications*, Springer, Berlin, 2001.
- [61] J.D. MURRAY, *Mathematical Biology. I: An Introduction*, Springer, New York, 3. Auflage, 2002.
- [62] J.D. MURRAY, *Mathematical Biology. II: Spatial Models and Biomedical Applications*, Springer, New York, 3. Auflage, 2003.
- [63] A.M. TURING, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B* 237, 37 – 72 (1952).
- [64] M.C. CROSS und P.C. HOHENBERG, *Rev. Mod. Phys.* 65, 851 – 1112 (1993).
- [65] G. TURK, *SIGGRAPH Comput. Graph.* 25, 289 – 298 (1991).
- [66] D. BRITZ, *Int. J. Electrochem. Sci.* 1, 1 – 11 (2006).
- [67] N.P.C. STEVENS, M.B. ROONEY, A.M. BOND und S.W. FELDBERG, *J. Phys. Chem. A* 105, 9085 – 9093 (2001).

- [68] J. CRANK, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Pr., Oxford, 2. Auflage, 1975.
- [69] S.C. PAULSON, N.D. OKERLUND und H.S. WHITE, *Anal. Chem.* 68, 581 – 584 (1996).
- [70] D.M. CLARKE, *J. Chem. Phys.* 27, 29 – 32 (1957).
- [71] F. LANTELME, H. GROULT und N. KUMAGAI, *Electrochim. Acta* 45, 3171 – 3180 (2000).
- [72] H.R. SCHWARZ, *Numerische Mathematik*, Teubner, Stuttgart, 4. Auflage, 1997.
- [73] UWE HILLEBRAND, *Stöchiometrie: eine Einführung in die Grundlagen mit Beispielen und Übungsaufgaben*, Springer, Berlin, 2. Auflage, 2009.
- [74] L.K. BIENIASZ, *J. Electroanal. Chem.* 406, 33 – 43 (1996).
- [75] L.K. BIENIASZ, *J. Electroanal. Chem.* 406, 45 – 52 (1996).
- [76] M.T. ALAM, M.E. MERLO, THE STREAM CONSORTIUM, D.A. HODGSON, E.M.H. WELLINGTON, E. TAKANO und R. BREITLING, *BMC Genomics* 11, 202 (2010).
- [77] J.M. SAVINELL und B.O. PALSSON, *J. Theor. Biol.* 154, 421 – 454 (1992).
- [78] B.L. CLARKE, *Cell Biochem. Biophys.* 12, 237 – 253 (1988).
- [79] G. SCHMITZ, L.Z. KOLAR-ANIĆ, S.R. ANIĆ und Ž.D. ČUPIĆ, *J. Phys. Chem. A* 112, 13452 – 13457 (2008).
- [80] J.W. HELTON, V. KATSNELSON und I. KLEP, *J. Math. Chem.* 47, 403 – 429 (2010).
- [81] T. ENGEL und P.J. REID, *Physikalische Chemie*, Pearson, München, 2006.
- [82] E.H. BLUM und R. LUUS, *Chem. Eng. Sci.* 19, 322 – 323 (1964).
- [83] R.A. MARCUS, *Angew. Chem.* 105, 1161 – 1172 (1993); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32, 1111 – 1121 (1993).
- [84] IUPAC, *Pure Appl. Chem.* 45, 131 – 134 (1976).
- [85] H. KLAEREN und M. SPERBER, *Die Macht der Abstraktion: Einführung in die Programmierung*, Teubner, Wiesbaden, 2007.

- [86] D.S. POLCYN und I. SHAIN, *Anal. Chem.* 38, 370 – 375 (1966).
- [87] B. SPEISER, *Zur Bestimmung von Reaktionsparametern aus elektroanalytischen Experimenten. Entwicklung und Anwendung von Simulationstechniken und chemometrischen Methoden*, Habilitationsschrift, Universität Tübingen, 1989.
- [88] K. VOLKE, *Wissensch. Fortschr.* 38, 327 – 330 (1988).
- [89] K. VOLKE, *Tenside Surf. Det.* 28, 52 – 56 (1991).
- [90] J.S. ELLIS, J. STRUTWOLF und D.W.M. ARRIGAN, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 2494 – 2500 (2012).
- [91] W. PENG, D.-L. ZHOU und J.F. RUSLING, *J. Phys. Chem.* 99, 6986 – 6993 (1995).
- [92] K. SCOTT, *J. Electroanal. Chem.* 325, 1 – 22 (1992).
- [93] E. LAVIRON, in A.J. BARD (Hrsg.), *Electroanalytical Chemistry*, Band 12 53 – 157, Marcel Dekker, New York (1982).
- [94] I. BABUŠKA, *Numer. Math.* 20, 179 – 192 (1973).
- [95] C.P. ANDRIEUX, B. LIMOGES, D. MARCHAL und J.-M. SAVÉANT, *Anal. Chem.* 78, 3138 – 3143 (2006).
- [96] R. GULABOSKI, V. MIRČESKI, M. LOVRIĆ und I. BOGESKI, *Electrochem. Commun.* 7, 515 – 522 (2005).
- [97] N. MOËS, E. BÉCHET und M. TOURBIER, *Int. J. Numer. Meth. Engng.* 67, 1641 – 1669 (2006).
- [98] P.L. MILLS und M.P. DUDUKOVIĆ, *SIAM J. Appl. Math.* 44, 1076 – 1091 (1984).
- [99] L.K. BIENIASZ, *J. Electroanal. Chem.* 481, 134 – 151 (2000).
- [100] CH. GROSSMANN und H.-G. ROOS, *Numerik partieller Differentialgleichungen*, Teubner, Wiesbaden, 3. Auflage, 2005.
- [101] K. ERIKSSON, D. ESTEP und C. JOHNSON, *Applied Mathematics: Body and Soul [Volume 2] Integrals and Geometry in \mathbb{R}^n* , Springer, Berlin, 2004.
- [102] C. GREENOUGH, *The Finite Element Library (Release 4.0) - Level 1 User Documentation; Chapter 4*, Rutherford Appleton Laboratory, September (2001).
- [103] H.R. SCHWARZ, *Methode der finiten Elemente*, Teubner, Stuttgart, 2. Auflage, 1984.

- [104] P. KNABNER und L. ANGERMANN, *Numerik partieller Differentialgleichungen: Eine anwendungsorientierte Einführung*, Springer, Berlin, 2000.
- [105] F. OPEKAR und P. BERAN, *J. Electroanal. Chem.* 69, 1 – 105 (1976).
- [106] E. KLOCKE, A. MATZEIT, M. GOCKELN und H.J. SCHÄFER, *Chem. Ber.* 126, 1623 – 1630 (1993).
- [107] B. SPEISER, *J. Electroanal. Chem.* 413, 67 – 79 (1996).
- [108] S.W. FELDBERG, *J. Electroanal. Chem.* 290, 49 – 65 (1990).
- [109] F.G. CHEVALLIER, O.V. KLYMENKO, L. JIANG, T.G.J. JONES und R.G. COMPTON, *J. Electroanal. Chem.* 574, 217 – 237 (2005).
- [110] H. ANDERS, *Objektorientierte Formulierung von Anfangs- und Randwertbedingungen bei elektrochemischen Simulationen*, Zulassungsarbeit, Universität Tübingen, 2005.
- [111] W.H. PRESS, S.A. TEUKOLSKY, W.T. VETTERLING und B.P. FANNERY, *Numerical Recipes in C++, The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, Cambridge, 2nd Auflage, 2002.
- [112] E. WELTIN, *J. Chem. Educ.* 67, 548 (1990).
- [113] T. NANN und J. HEINZE, *Electrochem. Commun.* 1, 289 – 294 (1999).
- [114] L.K. BIENIASZ, *J. Electroanal. Chem.* 360, 119 – 138 (1993).
- [115] <http://goldbook.iupac.org/D01742.html>, September 2012.
- [116] D. EDELSON, *Comput. Chem.* 1, 29 – 33 (1976).
- [117] L.K. BIENIASZ, *Comput. Chem.* 20, 403 – 418 (1996).
- [118] W. LUO, S.W. FELDBERG und M. RUDOLPH, *J. Electroanal. Chem.* 368, 109 – 113 (1994).
- [119] I.N. BRONSTEIN und K.A. SEMENDJAJEW, *Taschenbuch der Mathematik*, Teubner, Stuttgart, 25. Auflage, 1991.
- [120] G. CRACIUN und C. PANTEA, *J. Math. Chem.* 44, 244 – 259 (2008).
- [121] G. CRACIUN und M. FEINBERG, *SIAM J. Appl. Math.* 66, 1321 – 1338 (2006).

- [122] S. RAO, A. VAN DER SCHAFT und B. JAYAWARDHANA, *J. Math. Chem.* 51, 2401 – 2422 (2013).
- [123] J.L. GROSS und J. YELLEN, *Graph Theory and its Applications*, Chapman & Hall/CRC, Boca Raton, Fla., 2. Auflage, 2006.
- [124] T. CORMEN, C.E. LEISERSON, R.L. RIVEST und C. STEIN, *Introduction to Algorithms*, MIT Press, Cambridge, Mass., 3. Auflage, 2009.
- [125] U. SCHÖNING, *Theoretische Informatik – kurz gefasst*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 5. Auflage, 2008.
- [126] <http://sourceforge.net/projects/spirit/>, Juni 2012.
- [127] E. GAMMA, R. HELM, R. JOHNSON und J. VLISSIDES, *Entwurfsmuster: Elemente wiederverwendbarer objektorientierter Software*, Addison-Wesley, Bonn, 1996.
- [128] C. BAUER, A. FRINK und R. KRECKEL, *J. Symb. Comput.* 33, 1 – 12 (2002).
- [129] <http://www.ginac.de/>, Juni 2012.
- [130] S. KUHLINS und M. SCHADER, *Die C++-Standardbibliothek: Einführung und Nachschlagewerk*, Springer, Berlin, 4. Auflage, 2005.
- [131] N.K. BHATTI, M.S. SUBHANI, A.Y. KHAN, R. QURESHI und A. RAHMAN, *Turk. J. Chem.* 29, 659 – 668 (2005).
- [132] <http://sourceforge.net/projects/quantity>, Juni 2012.
- [133] W. LUCHT und K. STREHMEL, *Appl. Numer. Math.* 28, 371 – 386 (1998).
- [134] L.K. BIENIASZ, *Electrochim. Acta* 50, 3253 – 3261 (2005).
- [135] P. BRITO, L.M. GANDO-FERREIRA und A. PORTUGAL, *Chem. Prod. Process Model.* 4, Article 4 (2009).
- [136] F. MOLNÁR JR., F. IZSÁK, R. MÉSZÁROS und I. LAGZI, *Chem. Int. Lab. Syst.* 108, 76 – 85 (2011).
- [137] M.A.N.D.A. LEMOS und A.J.L. POMBEIRO, *Port. Electrochim. Acta* 10, 89 – 99 (1992).
- [138] M.A.N.D.A. LEMOS und A.J.L. POMBEIRO, in A.J.L. POMBEIRO und J.A. MCCLEVERTY (Hrsg.), *Molecular Electrochemistry of Inorganic, Bioinorganic and Organometallic Compounds* Band 385, *NATO ASI Ser., Ser. C* 301 – 370, Kluwer, Dordrecht (1993).

- [139] B. SPEISER, *Comput. Chem.* 14, 127 – 140 (1990).
- [140] L.K. BIENIASZ, *J. Electroanal. Chem.* 481, 115 – 133 (2000).
- [141] J. LANG, *Appl. Numer. Math.* 18, 223 – 240 (1995).
- [142] M. WULKOW, A. GERSTLAUER und U. NIEKEN, *Chem. Eng. Sci.* 56, 2575 – 2588 (2001).
- [143] J. LANG, Benchmarking Stiff ODE Solvers for Atmospheric Chemistry Problems II: Rosenbrock Solvers, Technical Report SC-94-09, Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik, Berlin (1994).
- [144] C. AMATORE, O. KLYMENKO und I. SVIR, *Electrochem. Commun.* 12, 1170 – 1173 (2010).
- [145] M. RUDOLPH, *J. Comput. Chem.* 26, 1193 – 1204 (2005).
- [146] L.K. BIENIASZ, *J. Electroanal. Chem.* 374, 1 – 22 (1994).
- [147] L.K. BIENIASZ, *J. Electroanal. Chem.* 374, 23 – 35 (1994).
- [148] L.K. BIENIASZ, *J. Electroanal. Chem.* 379, 71 – 87 (1994).
- [149] L.K. BIENIASZ, *Electrochem. Commun.* 3, 149 – 153 (2001).
- [150] L.K. BIENIASZ, *J. Electroanal. Chem.* 527, 11 – 20 (2002).
- [151] L.K. BIENIASZ, *J. Electroanal. Chem.* 527, 21 – 32 (2002).
- [152] L.K. BIENIASZ, *J. Electroanal. Chem.* 527, 1 – 10 (2002).
- [153] L.K. BIENIASZ und C. BUREAU, *J. Electroanal. Chem.* 481, 152 – 167 (2000).
- [154] K. HARRIMAN, D. GAVAGHAN, P. HOUSTON und E. SÜLI, Adaptive Finite Element Simulations of Steady State Currents at Microdisc Electrodes to a Guaranteed Accuracy, Technical Report 99/19, Oxford University Computing Laboratory, Oxford, England (1999).
- [155] F. MAGNO, D. PEROSA und G. BONTEMPELLI, *Anal. Chim. Acta* 173, 211 – 217 (1985).
- [156] A. MILLS und N. MCMURRAY, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 85, 2047 – 2054 (1989).
- [157] B.L. CHRISTENSEN-DALSGAARD, *J. Phys. A: Math. Gen.* 15, 2711 – 2722 (1982).

- [158] R.S. NICHOLSON, *Anal. Chem.* 37, 1351 – 1355 (1965).
- [159] R.S. NICHOLSON und I. SHAIN, *Anal. Chem.* 36, 706 – 723 (1964).
- [160] K.B. OLDHAM und J.C. MYLAND, *Electrochim. Acta* 56, 10612 – 10625 (2011).
- [161] A.D. SNIDER, D.L. AKINS und R.L. BIRKE, *J. Electroanal. Chem.* 79, 31 – 47 (1977).
- [162] G. BALDUCCI und G. COSTA, *J. Electroanal. Chem.* 348, 355 – 365 (1993).
- [163] L.K. BIENIASZ, *Electrochem. Commun.* 4, 917 – 921 (2002).
- [164] M.M. NICHOLSON, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 2539 – 2545 (1954).
- [165] R.P. FRANKENTHAL und I. SHAIN, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 2969 – 2973 (1956).
- [166] M.M. STEPHENS und E.D. MOORHEAD, *J. Electroanal. Chem.* 164, 17 – 26 (1984).
- [167] N.P.C. STEVENS, K.A. GOOCH und A.C. FISHER, *J. Phys. Chem. B* 104, 1241 – 1248 (2000).
- [168] M. PENCZEK und Z. STOJEK, *J. Electroanal. Chem.* 181, 83 – 91 (1984).
- [169] M. PENCZEK, Z. STOJEK und J. OSTERYOUNG, *J. Electroanal. Chem.* 170, 99 – 108 (1984).
- [170] H.J.C. BARBOSA und T.J.R. HUGHES, *Numer. Math.* 62, 1 – 15 (1992).
- [171] J. PITKÄRANTA, *Numer. Math.* 33, 273 – 289 (1979).
- [172] P.A. RAVIART und J.M. THOMAS, *Math. Comp.* 31, 391 – 413 (1977).
- [173] J. PITKÄRANTA, *Math. Comp.* 35, 1113 – 1129 (1980).
- [174] J. PITKÄRANTA, *Math. Comp.* 37, 13 – 30 (1981).
- [175] J.H. BRAMBLE, *Math. Comput.* 37, 1 – 11 (1981).
- [176] W. DAHMEN und A. KUNOTH, *Numer. Math.* 88, 9 – 42 (2001).
- [177] R.E. EWING, J. WANG und Y. YANG, *Numer. Linear Algebra Appl.* 10, 83 – 104 (2003).
- [178] H.M. MOURAD, J. DOLBOW und I. HARARI, *Int. J. Numer. Meth. Engng.* 69, 772 – 793 (2007).

- [179] T. BELYTSCHKO, Y.Y. LU und L. GU, *Int. J. Numer. Methods Eng.* 37, 229 – 256 (1994).
- [180] B. FLEMISCH, M. KALTENBACHER und B.I. WOHLMUTH, *Int. J. Numer. Meth. Engng.* 67, 1791 – 1810 (2006).
- [181] P. KOUKKARI und R. PAJARRE, *Pure Appl. Chem.* 83, 1243 – 1254 (2011).
- [182] R. CORNUT, M. MAYORAL, D. FABRE und J. MAUZEROLL, *J. Electrochem. Soc.* 157, F77 – F82 (2010).
- [183] A. SANDU, J.G. VERWER, J.G. BLOM, E.J. SPEE und G.R. CARMICHAEL, Benchmarking Stiff ODE Solvers for Atmospheric Chemistry Problems II: Rosenbrock Solvers, Technical Report NM-R9614, Centrum voor Wiskunde en Informatica, Amsterdam, The Netherlands (1996).
- [184] A. SANDU, J.G. VERWER, J.G. BLOM, E.J. SPEE, G.R. CARMICHAEL und F.A. POTRA, *Atmos. Environ.* 31, 3459 – 3472 (1997).
- [185] M. ROCHE, *Numer. Math.* 52, 45 – 63 (1988).
- [186] C. LUBICH und M. ROCHE, *Computing* 43, 325 – 342 (1990).
- [187] J. LANG und J. VERWER, *BIT* 41, 731 – 738 (2001).
- [188] L.K. BIENIASZ, *J. Electroanal. Chem.* 469, 97 – 115 (1999).
- [189] J. LANG, W. CAO, W. HUANG und R.D. RUSSELL, *Appl. Numer. Math.* 46, 75 – 94 (2003).
- [190] J. LANG, *Appl. Numer. Math.* 26, 105 – 116 (1998).
- [191] K. GUSTAFSSON, *ACM Trans. Math. Softw.* 20, 496 – 517 (1994).
- [192] P. DEUFLHARD, P. LEINEN und H. YSERENTANT, *IMPACT Comp. Sci. Eng.* 1, 3 – 35 (1989).
- [193] H. YSERENTANT, *Numer. Math.* 49, 379 – 412 (1986).
- [194] D. BRAESS, *Finite Elemente: Theorie, schnelle Löser und Anwendungen in der Elastizitätstheorie*, Springer, Berlin, 4. Auflage, 2007.
- [195] G. ALLAIRE, *Numerical Analysis and Optimization: An Introduction to Mathematical Modelling and Numerical Simulation*, Oxford University Press, Oxford, 1. Auflage, 2007.

- [196] B. HUPPERT und W. WILLEMS, *Lineare Algebra: mit zahlreichen Anwendungen in Kryptographie, Codierungstheorie, mathematischer Physik und stochastischen Prozessen*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2. Auflage, 2010.
- [197] <http://download.gna.org/getfem/html/homepage/gmm/index.html>, Oktober 2012.
- [198] G. FISCHER, *Lineare Algebra*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 17. Auflage, 2010.
- [199] I. BABUŠKA und W.C. RHEINBOLDT, *SIAM J. Numer. Anal.* 15, 736 – 754 (1978).
- [200] P. KAPS und G. WANNER, *Numer. Math.* 38, 279 – 298 (1981).
- [201] <http://tree.phi-sci.com/>, Oktober 2012.
- [202] S.W. FELDBERG, *J. Electroanal. Chem.* 127, 1 – 10 (1981).
- [203] F. MARTÍNEZ-ORTIZ, N. ZOROA, A. MOLINA, C. SERNA und E. LABORDA, *Electrochim. Acta* 54, 1042 – 1055 (2009).
- [204] W. LUCHT, K. STREHMEL und C. EICHLER-LIEBENOW, *BIT* 39, 484 – 512 (1999).
- [205] K.T. GIMRE, R.V. WHITELEY JR. und C.M. GUENTHER, *J. Math. Chem.* 50, 805 – 818 (2012).
- [206] C. AMATORE, O.V. KLYMENKO und I. SVIR, *Anal. Chem.* 84, 2792 – 2798 (2012).
- [207] J. JANISCH, A. RUFF, B. SPEISER, C. WOLFF, J. ZIGELLI, S. BENTHIN, V. FELDMANN und H.A. MAYER, *J. Solid State Electrochem.* 15, 2083 – 2094 (2011).
- [208] L.K. BIENIASZ und D. BRITZ, *Acta Chem. Scand.* 47, 757 – 767 (1993).
- [209] B. TULYATHAN und W.E. GEIGER, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 5960 – 5967 (1985).
- [210] W.J. BOWYER und W.E. GEIGER, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 5657 – 5663 (1985).
- [211] B.S. JENSEN, T. PETTERSSON, A. RONLÁN und V.D. PARKER, *Acta Chem. Scand. Ser. B B30*, 773 – 776 (1976).
- [212] W.J. BOWYER und W.E. GEIGER, *J. Electroanal. Chem.* 239, 253 – 271 (1988).
- [213] F. AMMAR und J.M. SAVÉANT, *J. Electroanal. Chem.* 47, 115 – 125 (1973).
- [214] D.H. EVANS, *Chem. Rev.* 90, 739 – 751 (1990).

- [215] C. AMATORE, O. KLYMENKO und I. SVIR, *Electrochem. Commun.* 12, 1165 – 1169 (2010).
- [216] S. DANIELE, G. BONTEMPELLI, F. MAGNO und M. FIORANI, *Ann. Chim. (Rome)* 78, 363 – 379 (1988).
- [217] C.P. ANDRIEUX, J.M. DUMAS-BOUCHIAT und J.M. SAVÉANT, *J. Electroanal. Chem.* 113, 1 – 18 (1980).
- [218] D. BRITZ, O. ØSTERBY und J. STRUTWOLF, *J. Electroanal. Chem.* 622, 51 – 58 (2008).
- [219] S. DANIELE, P. UGO, G. BONTEMPELLI und F. MAGNO, *Ann. Chim. (Rome)* 78, 555 – 565 (1988).
- [220] C. DEMAILLE, P.R. UNWIN und A.J. BARD, *J. Phys. Chem.* 100, 14137 – 14143 (1996).
- [221] A. ESWARI und L. RAJENDRAN, *Russ. J. Electrochem.* 47, 191 – 199 (2011).
- [222] I. LAVAGNINI, P. PASTORE und F. MAGNO, *J. Electroanal. Chem.* 358, 193 – 201 (1993).
- [223] A. MOLINA, M. LÓPEZ-TENÉS und C. SERNA, *J. Electroanal. Chem.* 346, 53 – 71 (1993).
- [224] R.H. WOPSCHALL und I. SHAIN, *Anal. Chem.* 39, 1514 – 1527 (1967).
- [225] G. WITTSTOCK, M. BURCHARDT, S.E. PUST, Y. SHEN und C. ZHAO, *Angew. Chem.* 119, 1604 – 1640 (2007); *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 1584 – 1617 (2007).
- [226] <http://www.opensuse.org/de>, August 2010.
- [227] <http://gcc.gnu.org/>, August 2010.
- [228] <http://sourceforge.net/projects/loki-lib/>, Dezember 2014.
- [229] <http://download.qt-project.org/archive/qt/3/>, Dezember 2014.
- [230] <http://www.vtk.org/files/release/4.4>, Dezember 2014.
- [231] <http://site.icu-project.org/>, Dezember 2014.
- [232] <http://www.gnu.org/licenses/old-licenses/gpl-2.0>, Dezember 2014.
- [233] <http://iupac.org/>, Juni 2014.

Abkürzungsverzeichnis

ASCII	American Standard Code for Information Interchange
CA	Chronoamperometrie
CPR	Strom-Potential-Residuum (Current potential residual)
CRDEC	Cyclic Reciprocal Derivative Exponential Chronopotentiometry
CRDPC	Cyclic Reciprocal Derivative Power Chronopotentiometry
CV	Cyclische Voltammetrie / Cyclovoltammogramm
DAE	Differentiell-Algebraische Gleichung (Differential-Algebraic Equation)
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DPCA	Doppel-Puls-Chronoamperometrie
Ecco	ElectroChemical Compiler
ET	(Heterogener) Elektronentransfer
FD	Finite Differenzen
FE	Finite Elemente
FEM	Finite Elemente Methode
GGW	Gleichgewicht
GoF	Gang of Four (vgl. Fußnote S. 54)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry[233]
LGS	Lineares Gleichungssystem
MOL	Method of Lines
ODE	Gewöhnliche Differentialgleichung (Ordinary Differential Equation)
OET	Oberflächenelektronentransfer (ET eines adsorbierten Teilchens)

OOP	Objektorientierte Programmierung
PDAE	Partielle Differentiell-Algebraische Gleichung (Partial Differential-Algebraic Equation)
PDE	Partielle Differentialgleichung (Partial Differential Equation)
PSE	Problemlösungsumgebung (Problem solving environment)
RB	Randbedingung
SECM	Scanning Electrochemical Microscopy
STL	Standard Template Library[130]
TSR	Thermodynamisch überflüssige Reaktion (Thermodynamically Superflous Reaction[118])
VET	Volumenelektronentransfer (ET eines gelösten Teilchens)

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Baake, M. Baake, C. Bandt, G. Bär, P. Bednarski, G. Burchhardt, K.-E. Biebler, R. Bode, B. Bruhn, I. Cascorbi, D. Cieslik, G. Czichowski, C. Gaßner, R. Gohm, P. Gummelt, D. Haberland, K. Habermann, L. Habermann, M. Hecker, C. Helm, A. Hemmerling, H. Herrmann, H.P. Hildebrandt, W. Jabs, H. Köhler, W. Krahn, B. Kugelmann, W.-D. Lepel, D. Liebers, V. Liebscher, L. Linsen, L.-A. Meyer-Reil, G. Müller-Motzfeld, D. Nötzold, L. Petruschka, M. Rehmsmeier, H. Schlosser, W. Schmidt, H. Schubert, H.-J. Schüller, R. Schimming, M. Suckow, L. Voelkel, C. Wilke
(Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald)

M. Hendy, B. Holland, D. Penny
(Massey University Palmerston North, Neuseeland)

H. Klaeren, B. Speiser, W. Straßer, A. Zell
(Eberhard Karls Universität Tübingen)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Steffi Dobretzberger (geb. Benthin)
Geburtstag: 26.02.1982
Geburtsort: Wippra

Werdegang

1994 - 2001 Albert-Schweitzer-Gymnasium Eisenhüttenstadt

10/2001 - 04/2007 Studium der Biomathematik (Diplom) an der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald
Titel der Diplomarbeit: *Ein Messverfahren für Augendeformation - Konzept und rechnerexperimentelle Erprobung.* unter der Anleitung von Prof. Dr. K.E. Biebler, Institut für Biometrie und Medizinische Informatik, Universität Greifswald

07/2005 - 11/2005 Auslandssemester an der Massey University Palmerston North, Neuseeland

09/2007 - 04/2015 Doktorarbeit mit dem Titel *Objektorientierte Modellierung und Simulation von Randbedingungen bei Elektrodenprozessen in der molekularen Elektrochemie* unter der Anleitung von Prof. Dr. B. Speiser, Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen

seit 07/2012 Software-Ingenieur bei Sopra Banking Software GmbH