

Inhalt

<i>Zur Konzeption des Gesamtwerkes</i>	V
<i>Vorwort</i>	VII
<i>Liste der häufig verwandten Symbole</i>	XI
<i>Naturkonstanten</i>	XII
<i>Abkürzungen</i>	XII
1. Probleme der elektrochemischen Kinetik	1
2. Die Phasengrenze Metallektrode/Elektrolyt	4
2.1. Prozesse in der Grenzschicht	4
2.2. Ladungsdichte und Potentialverlauf in der Grenzschicht	9
2.2.1. Das Kondensator-Modell	9
2.2.2. Die Dreifachschicht bei Adsorption	11
2.2.3. Starrer und diffuser Anteil der Doppelschicht	12
2.3. Der Ladungsnulnpunkt von Metallektroden	17
2.3.1. Elektrokapillarmessungen	17
2.3.2. Ladungsnulnpunkt und elektronische Austrittsarbeit	19
3. Phänomenologische Beschreibung des Ladungsdurchtritts an Metallektroden	20
3.1. Die Potentialabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten	21
3.2. Die Butler-Volmer-Gleichung	24
3.3. Konzentrationsüberspannung	29
3.4. Stromdichte und Überspannung beim i.H.p.-Mechanismus	30
4. Zur Theorie des Ladungsdurchtritts bei einfachen Redoxreaktionen an Metallektroden	32
4.1. Die Elektronenverteilung in Elektroden	33
4.2. Das Franck-Condon-Prinzip	35
4.3. Ein Modell zur Berechnung der Aktivierungsgewalten einfacher Redoxreaktionen an Metallektroden	35
4.4. Anwendung auf elektrochemische Reaktionen	39
4.4.1. Kathodischer und anodischer Teilstrom	39
4.4.2. Der Austauschstrom	40
4.4.3. Die Beziehung zwischen Stromdichte und Überspannung	41
5. Reaktionen an Halbleiterelektroden	42
5.1. Die Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt	43
5.2. Redoxreaktionen an Halbleiterelektroden	46
5.2.1. Die Halbleiterelektrode im Gleichgewicht	46
5.2.2. Der Stromfluß bei Überspannung	47
5.3. Photoeffekte an Halbleiterelektroden	49
6. Komplizierte elektrochemische Reaktionen an Metallektroden	50
6.1. Stromdichte und Überspannung bei zwei aufeinander folgenden Ladungsdurchtritten	51
6.2. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt	52
6.3. Elektrochemische Reaktionsordnung	54
6.4. Konzentrationsabhängigkeit des Reaktionsweges – Zur kathodischen Abscheidung von Silber aus cyanidhaltiger Lösung	56

7.	Zum Stofftransport bei stromdurchflossener Elektrode	58
7.1.	Stofftransport und Überspannung	58
7.2.	Stofftransport und Ladungsdurchtritt in ruhendem Elektrolyten – Nernst-sche Diffusionsschicht und Diffusionsgrenzstrom	59
7.3.	Strom/Zeit-Verlauf unter potentiostatischen und galvanostatischen Be-dingungen	62
7.3.1.	Strom/Zeit-Verlauf bei konstantem Potential	62
7.3.2.	Potentialverlauf bei konstantem Strom – Galvanostatische Elektrolyse	64
7.4.	Stofftransport bei konvektiver Diffusion	66
7.5.	Die der Elektrodenreaktion vorgelagerte chemische Reaktion ist gehemmt	69
8.	Adsorption	70
8.1.	Adsorptionsisotherme	71
8.2.	Ansätze zum Verständnis von Adsorptionsbindungen	72
8.3.	Die Beziehung zwischen Stromstärke und Überspannung bei Adsorption der Reaktanden	73
8.3.1.	Die Austauschstromdichte	74
8.3.2.	Die Stromdichte bei beliebiger Überspannung	75
8.3.3.	Kleine Überspannungen	75
8.3.4.	Sehr hohe Überspannungen	75
8.3.5.	Geschwindigkeitsbestimmende Adsorption	76
8.3.6.	Geschwindigkeitsbestimmende Durchtrittsreaktion	76
8.4.	Abhängigkeit der Austauschstromdichten vom Elektrodenmetall bei Adsorption der Reaktanden	77
8.5.	Der Einfluß von elektrochemisch inaktivem Adsorbat auf eine Reaktion	79
9.	Metallabscheidung und -auflösung	80
9.1.	Einzelschritte der Metallabscheidung	80
9.1.1.	Direkter Einbau an einer Kante oder in einem Einschnitt	82
9.1.2.	Metallabscheidung über Oberflächendiffusion von ad-Atomen	83
9.1.3.	Fragen des Ladungsgüberganges	84
9.2.	Kristallographische Aspekte der Metallabscheidung	85
9.3.	Kinetik der Metallabscheidung	87
9.4.	Zur Wirkung von Inhibitoren auf die Metallabscheidung und -auflösung	89
9.5.	Zur Metallabscheidung auf artfremder Unterlage	90
10.	Korrosion	92
10.1.	Korrosion an homogener Metalloberfläche	93
10.2.	Korrosion an nichthomogener Metalloberfläche	96
11.	Untersuchungsmethoden	97
11.1.	Potentiostatischer Einschaltvorgang	97
11.2.	Galvanostatischer Einschaltvorgang	101
11.3.	Galvanostatischer Einschaltvorgang mit Stromumkehr – Untersuchung einer nachgelagerten Reaktion	104
11.4.	Wechselstrommessungen	104
11.4.1.	Phänomene bei Wechselstrom – Die Warburg-Impedanz	105
11.4.2.	Experimentiertechnik und Auswertungsprobleme	106
11.5.	Die potentiodynamische Methode – Dreieckspannungsmethode (Single and Cyclic Linear Sweep Voltammetry)	107
11.5.1.	Stromdichte-Potentialkurve bei geschwindigkeitsbestimmender Diffusion	110
11.5.2.	Strom-Potentialkurve bei gehemmtem Ladungsdurchtritt	111

11.6.	Rotierende Elektroden	113
11.6.1.	Bestimmung der charakteristischen Daten einer Durchtrittsreaktion	113
11.6.2.	Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten einer vorgelagerten chemischen Reaktion	115
11.6.3.	Anwendung rotierender Doppellektroden	116
11.7.	Optische Methoden	117
11.7.1.	Transmissionsspektroskopie	117
11.7.2.	Innere Reflexionsspektroskopie	118
11.7.3.	Ellipsometrie	118
11.7.4.	Anwendungsmöglichkeiten	119
11.8.	Radiochemische Untersuchungen	120
12.	Ausgewählte Beispiele	122
12.1.	Die Wasserstoffelektrode	122
12.2.	Die Sauerstoffreduktion – Untersuchung einer komplexen Elektrodenreaktion mit einer rotierenden Scheibe-Ring-Elektrode	126
12.3.	Elektrochemisch erzeugte Chemilumineszenz (Elektrochemilumineszenz) am Beispiel des Perylens	131
12.4.	Ladungsinjektion in Nichtleiterkristalle	134
12.5.	Einfluß des Elektrokatalysators auf den Mechanismus – Anodische Oxidation von Hydrazin	138
12.5.1.	Mechanismus am Platin bei instationärem Reaktionsablauf	138
12.5.2.	Elektrokatalyse und Wasserstoffüberspannung	140
Anhang A: Einige Grundbegriffe aus der Thermodynamik	143	
Anhang B: Zur Umrechnung bisher üblicher Einheiten auf SI-Einheiten	144	
<i>Sachverzeichnis</i>	145	