

# 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 |
| <br>   |     |
| <b>1. Probleme der elektrochemischen Kinetik</b> .....   | 1   |
| <b>2. Die Phasengrenze Metallelektrode/Elektrolyt</b> .....  | 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 Ladungsnullpunkt von Metallelektroden .....   | 17  |
| 2.3.1. Elektrokapillarmessungen .....  | 17  |
| 2.3.2. Ladungsnullpunkt und elektronische Austrittsarbeit .....  | 19  |
| <b>3. Phänomenologische Beschreibung des Ladungsdurchtritts an Metallelektroden</b> .....                                    | 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  |
| <b>4. Zur Theorie des Ladungsdurchtritts bei einfachen Redoxreaktionen an Metallelektroden</b> .....                         | 32  |
| 4.1. Die Elektronenverteilung in Elektroden .....  | 33  |
| 4.2. Das Franck-Condon-Prinzip .....   | 35  |
| 4.3. Ein Modell zur Berechnung der Aktivierungsenergien einfacher Redoxreaktionen an Metallelektroden .....                  | 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  |
| <b>5. Reaktionen an Halbleiterelektroden</b> .....   | 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  |
| <b>6. Komplizierte elektrochemische Reaktionen an Metallelektroden</b> .....   | 50  |
| 6.1. Stromdichte und Überspannung bei zwei aufeinander folgenden Ladungsdurchritten .....                                    | 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  |

|            |  |     |
|------------|--|-----|
| <b>7.</b>  | <b>Zum Stofftransport bei stromdurchflossener Elektrode</b>  | 58  |
| 7.1.       | Stofftransport und Überspannung  | 58  |
| 7.2.       | Stofftransport und Ladungsdurchtritt in ruhendem Elektrolyten – Nernst-<br>sche Diffusionsschicht und Diffusionsgrenzstrom | 59  |
| 7.3.       | Strom/Zeit-Verlauf unter potentiostatischen und galvanostatischen Be-<br>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  |
| <b>8.</b>  | <b>Adsorption</b>  | 70  |
| 8.1.       | Adsorptionsisotherme   | 71  |
| 8.2.       | Ansätze zum Verständnis von Adsorptionsbindungen   | 72  |
| 8.3.       | Die Beziehung zwischen Stromstärke und Überspannung bei Adsorption<br>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<br>Adsorption der Reaktanden                               | 77  |
| 8.5.       | Der Einfluß von elektrochemisch inaktivem Adsorbat auf eine Reaktion   | 79  |
| <b>9.</b>  | <b>Metallabscheidung und -auflösung</b>  | 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 Ladungsüberganges   | 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  |
| <b>10.</b> | <b>Korrosion</b>   | 92  |
| 10.1.      | Korrosion an homogener Metalloberfläche  | 93  |
| 10.2.      | Korrosion an nichthomogener Metalloberfläche   | 96  |
| <b>11.</b> | <b>Untersuchungsmethoden</b>   | 97  |
| 11.1.      | Potentiostatischer Einschaltvorgang  | 97  |
| 11.2.      | Galvanostatischer Einschaltvorgang   | 101 |
| 11.3.      | Galvanostatischer Einschaltvorgang mit Stromumkehr – Untersuchung<br>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<br>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 Doppelelektroden .....   | 116        |
| 11.7.  | Optische Methoden .....  | 117        |
| 11.7.1.  | Transmissionspektroskopie .....  | 117        |
| 11.7.2.  | Innere Reflexionsspektroskopie .....   | 118        |
| 11.7.3.  | Ellipsometrie .....  | 118        |
| 11.7.4.  | Anwendungsmöglichkeiten .....  | 119        |
| 11.8.  | Radiochemische Untersuchungen .....  | 120        |
| <b>12.</b>   | <b>Ausgewählte Beispiele .....</b>   | <b>122</b> |
| 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        |
| <b>Anhang A: Einige Grundbegriffe aus der Thermodynamik .....</b>                |  | <b>143</b> |
| <b>Anhang B: Zur Umrechnung bisher üblicher Einheiten auf SI-Einheiten .....</b> |  | <b>144</b> |
| <i>Sachverzeichnis .....</i>   |  | <i>145</i> |