

# **Lehrbuch der Elektrochemie**

Grundlagen, Methoden, Materialien, Anwendungen

*Gunther Wittstock*

*unter Mitarbeit von Bernd Speiser und Julia Witt*

# Inhalt

**Symbole für physikochemische Größen in diesem Buch** xvii

**Abkürzungen in diesem Buch** xxvii

**Noch ein Lehrbuch der Elektrochemie, muss das wirklich sein?** 1

Elektrochemie – schon lange etabliert, aber immer noch kompliziert? 1

Was dürfen Sie nun von dem Fachgebiet und dem Buch erwarten? 2

Historische und aktuelle Lehrbücher 4

Danksagung 5

Bildquellen 6

## Teil I Grundlagen 9

### 1 Die Elektrodenreaktion – der Kern der Elektrochemie 11

1.1 Stromfluss und Stoffumsatz in elektrochemischen Zellen 11

1.2 Elektroden und Ionen 13

1.3 Welche quantitative Beziehung besteht zwischen Stoffumsatz und Ladung? 16

1.4 Welche Beziehung besteht zwischen Stromfluss und Reaktionsgeschwindigkeit? 17

1.5 Galvanische Zellen und Elektrolysezellen 20

Zusammenfassung 22

Kontroll- und Übungsaufgaben 22

Weiterführende Literatur 23

### 2 Die Thermodynamik elektrochemischer Reaktionen 25

2.1 Von der Zellspannung zum Elektrodenpotential 25

2.1.1 Die Definition der Zellspannung 25

2.1.2 Elektrochemische Spannungsreihe 26

2.2 Welcher Zusammenhang besteht zwischen Zellspannung und thermodynamischen Potentialen? 28

2.2.1 Das elektrochemische Potential 28

2.2.2 Die Nernst'sche Gleichung 33

2.2.3 Aktivitäten sind effektive Gehaltsgrößen 39

2.2.4 Berechnung der Standardzellspannung 41

2.2.5 Abhängigkeit der Gleichgewichtszellspannung von Zustandsgrößen 43

2.3 Zellspannungen entstehen durch Ladungstrennungen an Grenzflächen – die Galvani-Spannung 47

2.3.1 Die Galvani-Spannung an Ionenelektroden 48

2.3.2 Die Galvani-Spannung an Redoxelektroden 49

2.3.3	Ladungstrennung und Galvani-Spannungen ohne Elektroden	50
2.3.4	Die Kombination von Galvani-Spannungen zur Zellspannung	54
2.3.5	Elektroden mit Mischpotentialbildung	57
2.4	Anwendung von Zellspannungsmessungen und die Nutzung galvanischer Zellen	57
2.4.1	Referenzelektroden	57
2.4.2	Ermittlung thermodynamischer Größen	66
2.4.3	Gehaltsbestimmungen mit Potentiometrie	68
2.4.4	Überblick über elektrochemische Energiewandlungssysteme	69
	Zusammenfassung	80
	Kontroll- und Übungsaufgaben	80
	Weiterführende Literatur	82
<b>3</b>	<b>Die elektrochemische Kinetik – Homogene und heterogene Prozesse</b>	<b>85</b>
3.1	Kopplung von Massentransfer und Grenzflächenreaktion	85
3.1.1	Welche Teilschritte treten bei Elektrodenreaktionen an Ionen- und Redoxelektroden auf?	86
3.1.2	Elektrodenreaktionen sind Mehrschrittreaktionen	88
3.2	Kinetik des Ladungstransferschrittes	90
3.2.1	Repetitorium: Homogene Gleichgewichtsreaktionen und Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	90
3.2.2	Ableitung der Butler-Volmer-Gleichung	92
3.2.3	Welche inhaltliche Bedeutung besitzen die Symbole in der Butler-Volmer-Gleichung?	97
3.2.4	Was bedeutet der Transferkoeffizient $\alpha$ ?	101
3.2.5	Welche Grenzfälle ergeben sich aus der Butler-Volmer-Gleichung?	102
3.2.6	Wie sieht die Butler-Volmer-Gleichung aus, wenn die Elektrodenreaktion selber aus mehreren Elementarschritten besteht?	106
3.2.7	Reagieren mehrere Redoxpaare an einer Elektrode, bildet sich ein Mischpotential aus	107
3.2.8	Wo stößt der Butler-Volmer-Formalismus an seine Grenzen?	108
	Zusammenfassung	110
	Kontroll- und Übungsaufgaben	111
	Weiterführende Literatur	113
<b>4</b>	<b>Massentransport und Randschichten</b>	<b>115</b>
4.1	Überblick und Begriffe	116
4.2	Migration	117
4.2.1	Struktur der Elektrolytphase und Ionenbeweglichkeit	117
4.2.2	Elektrische Größen zur Charakterisierung der Ladungsträgerbewegung	120
4.2.3	Zwischen Ionenbeweglichkeit und Leitfähigkeit besteht ein definierter Zusammenhang	124
4.2.4	Warum sind molare Leitfähigkeiten starker Elektrolyte konzentrationsabhängig?	126
4.2.5	Das Gesetz der unabhängigen Ionenbewegung	126
4.2.6	Warum ist die molare Leitfähigkeit von schwachen Elektrolyten so viel stärker von der Konzentration abhängig als bei starken Elektrolyten?	127
4.2.7	Überführungszahlen beschreiben den Anteil einer Ionensorte am Gesamtstrom	131
4.2.8	Interionische Wechselwirkungen	136

- 4.2.9 Aktivitätskoeffizienten 140
- 4.2.10 Leitfähigkeitskoeffizienten 143
- 4.3 Die elektrische Doppelschicht 145
  - 4.3.1 Die elektrischen Eigenschaften der Doppelschicht 145
  - 4.3.2 Die molekulare Struktur der elektrischen Doppelschicht 147
  - 4.3.3 Wie verändert die Adsorption von Ionen und Molekülen die Struktur und die Eigenschaften der elektrischen Doppelschicht? 149
- 4.4 Diffusion 154
  - 4.4.1 Zufallsbewegung eines Teilchens 155
  - 4.4.2 Massentransport durch Diffusion – das erste Fick'sche Gesetz 158
- 4.5 Diffusionsschichten 161
  - 4.5.1 Zeitliche Veränderung von Konzentrationsprofilen – das zweite Fick'sche Gesetz 161
  - 4.5.2 Stromverlauf und Konzentrationsprofile bei Potentialsprungexperimenten (Chronoamperometrie) 162
- 4.6 Kombinierte Transportprozesse bei der Elektrophorese 169
  - 4.6.1 Grundprinzip 169
  - 4.6.2 Varianten der Elektrophorese von Proteinen 171
  - 4.6.3 Kapillarelektrophorese 175
- 4.7 Zusammenfassung der Transportmechanismen in der Nernst-Planck-Transportgleichung 182
  - Kontroll- und Übungsaufgaben 185
  - Weiterführende Literatur 186

## **Teil II Untersuchungsmethoden der Elektrochemie 189**

- 5 Elektroanalytische Methoden und elektrochemische Sensoren 191**
  - 5.1 Stammbaum elektroanalytischer Methoden 191
  - 5.2 Potentiometrie 193
    - 5.2.1 Wann ist eine Ruhezellspannung selektiv für eine Ionensorte? 193
    - 5.2.2 Membranelektroden 194
    - 5.2.3 Glaselektroden 196
    - 5.2.4 Selektivität und Nachweisgrenzen von ISE 198
    - 5.2.5 Festkörpermembran-Elektroden 201
    - 5.2.6 Flüssigmembranelektroden 202
    - 5.2.7 Potentiometrische Sensoren 205
    - 5.2.8 Die Lambda-Sonde 207
    - 5.2.9 Zusammenfassung Potentiometrie 209
  - 5.3 Dynamische elektrochemische Methoden 210
    - 5.3.1 Potentiostaten und Galvanostaten 210
    - 5.3.2 Elektroden für voltammetrische Untersuchungen 212
    - 5.3.3 Elektrolytlösungen für voltammetrische Untersuchungen 217
    - 5.3.4 Zellgefäße für voltammetrische Untersuchungen 218
    - 5.3.5 Cyclovoltammetrie 219
    - 5.3.6 Moderne Quecksilberelektroden und Pulsprogramme 232
    - 5.3.7 Differenzpuls-Voltammetrie 233
    - 5.3.8 Square Wave-Voltammetrie 235
    - 5.3.9 Übersicht über weitere Signalformen und ihre Anwendung 238
    - 5.3.10 Verfahren mit integrierter Anreicherung (Stripping-Verfahren) 242
    - 5.3.11 Einsatz der Standardadditionstechnik zur Verringerung von Matrixeffekten 245
    - 5.3.12 Speziation mit voltammetrischen Verfahren 246

5.4	Amperometrische Sensoren	248
5.4.1	Amperometrische Detektion in Fließsystemen	249
5.4.2	Amperometrische Endpunktanzeige bei Titrationsen	250
5.4.3	Die Clark-Elektrode	251
5.5	Voltammetrie bei besonderen Massentransportbedingungen – immobilisierte Redoxsysteme	252
5.6	Voltammetrie bei besonderen Massentransportbedingungen – Mikroelektrode	256
5.6.1	Stationäre Ströme	256
5.6.2	Warum entstehen stationäre Ströme?	257
5.6.3	Wie ändert sich der Strom vor der Einstellung des stationären Stroms?	261
5.6.4	Cyclovoltammetrie an Mikroscheibenelektroden	264
5.6.5	Analytische Eigenschaften und Einsatzgebiete von Mikroelektroden	269
5.6.6	Arrays aus Mikroelektroden	274
5.7	Instrumentelle Grundlagen von elektrochemischen Messgeräten	278
5.7.1	Aufbau moderner voltammetrischer Arbeitsplätze	278
5.7.2	Fehlersuche und Fehlerbeseitigung in potentiostatischen Versuchsaufbauten	283
	Kontroll- und Übungsaufgaben	285
	Weiterführende Literatur	290
<b>6</b>	<b>Aufklärung elektrochemischer Reaktionsmechanismen in flüssigen Elektrolyten</b>	<b>297</b>
6.1	Kombination von Reaktionsschritten zur Elektrodenreaktion	298
6.1.1	Welche Fragen müssen wir untersuchen?	298
6.1.2	Nomenklatur für Mechanismen von Elektrodenreaktionen	300
6.2	Von der Messkurve zum Modellmechanismus	300
6.2.1	Wie sollten Experimente durchgeführt werden?	300
6.2.2	Wie läuft eine Messreihe ab?	302
6.2.3	Woran erkennen wir einen bestimmten Mechanismus?	303
6.2.4	Diagnostische Kriterien als Hinweis auf Bausteine elektrochemischer Modellmechanismen	306
6.2.5	Zonendiagramme	309
6.3	Wann ist ein Modellmechanismus plausibel?	312
6.3.1	Simulation (Modellierung)	312
6.3.2	Isolierung und Charakterisierung von Zwischenstufen und Produkten	319
6.4	Wichtige mechanistische Modelle in der molekularen Elektrochemie in flüssigen Phasen	319
6.4.1	Ein-Elektronen-Transferreaktionen ohne separate chemische Schritte	320
6.4.2	Mehr-Elektronen-Transferreaktionen ohne separate chemische Schritte	322
6.4.3	Gekoppelte chemische Reaktionen	325
6.4.4	ECE-Varianten	328
6.4.5	Das Quadratschema und seine Varianten	331
6.4.6	Katalyse durch Elektronentransfer	332
6.4.7	Spezielle Effekte	334
6.5	Wie bestimmen wir Reaktionsparameter?	336
6.5.1	Das Auswertungsproblem in der mechanistischen Elektrochemie	337
6.5.2	Direkte Auswertungsmethoden	337
6.5.3	Datentransformation: Linearisierung und Semiintegration	338
6.5.4	Nutzung von Arbeitskurven	340
6.5.5	Globale Anpassung an Messkurven	341
6.5.6	Wie optimieren wir die Qualität voltammetrischer Messungen?	344

- 6.5.7 Ausblenden und Modifizieren von Reaktionsschritten 347
- 6.6 Ergänzende Techniken 351
  - 6.6.1 Elektrolyse und Coulometrie 351
  - 6.6.2 Wie lassen sich die Reaktionsladungszahl  $n$  und der Diffusionskoeffizient  $D$  bestimmen? 354
  - 6.6.3 Spektroelektrochemie 357
    - Zusammenfassung 362
    - Kontroll- und Übungsaufgaben 362
    - Weiterführende Literatur 363
- 7 Elektrochemische Impedanzspektroskopie 371**
  - 7.1 Ohm'sche Widerstände und ideale Kondensatoren im Wechselstromkreis 373
  - 7.2 Impedanzmessung an elektrochemischen Zellen 375
    - 7.2.1 Instrumentierung 375
    - 7.2.2 Vorgehen bei Impedanzmessungen 377
  - 7.3 Ersatzschaltbilder typischer Elektroden und Zellen 378
    - 7.3.1 Impedanz einer elektrochemischen Zelle ohne Stoffumsatz 378
    - 7.3.2 Elektrode mit Stoffumsatz ohne Begrenzung durch Diffusion 380
    - 7.3.3 Elektrode mit Stoffumsatz unter Berücksichtigung der Diffusion 382
  - 7.4 Entwicklung von Ersatzschaltbildern 385
    - 7.4.1 Partiiell blockierte Elektrode 386
    - 7.4.2 Elektrode mit poröser Deckschicht 387
    - 7.4.3 Poröse Elektrode 387
    - 7.4.4 Konstant-Phasen-Elemente (CPE, *constant phase elements*) 389
      - Zusammenfassung 392
      - Kontroll- und Übungsaufgaben 392
      - Weiterführende Literatur 393
- 8 Untersuchung von Grenzflächenstrukturen 395**
  - 8.1 Überblick und Systematik 395
  - 8.2 Schwingungsspektroskopie an Oberflächen 397
    - 8.2.1 Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRRAS) 398
    - 8.2.2 Raman-Spektroskopie 404
    - 8.2.3 Ausnutzung nichtlinearer optischer Effekte 406
    - 8.2.4 Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS) 407
  - 8.3 Ellipsometrie 407
  - 8.4 Oberflächenplasmonenresonanz 411
  - 8.5 Spektroskopie innerer Elektronen 413
    - 8.5.1 Primär- und Sekundärprozesse 413
    - 8.5.2 Elektronenspektroskopie 415
    - 8.5.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie 428
  - 8.6 Röntgendiffraktion 432
  - 8.7 Massenspektrometrie 433
  - 8.8 Elektrochemische Quarzkristall-Mikrowaage 433
    - 8.8.1 Piezoelektrischer Effekt und Quarzmikrowaage 434
    - 8.8.2 Beeinflussung der mechanischen Resonanzfrequenz 436
    - 8.8.3 Typische Anwendungen 437
  - 8.9 Einkristallelektroden 441
    - 8.9.1 Struktur von Metallkristallen und ihre idealen Oberflächen 442
    - 8.9.2 Was verstehen wir unter Oberflächenrekonstruktion? 445
    - 8.9.3 Welche Defekte existieren an Oberflächen? 445
    - 8.9.4 Wie lassen sich Einkristallelektroden präparieren? 446

8.9.5	Wie werden Einkristallelektroden charakterisiert?	448
8.9.6	Was sind Überstrukturen?	450
8.9.7	Überstrukturen aus spezifisch adsorbierten Anionen	453
8.9.8	Überstrukturen aus Metallatomen nach Unterpotential-Abscheidung	453
8.10	Ein zweiter Blick auf die elektrochemische Doppelschicht	455
8.10.1	Grenzphase und Exzessgrößen	457
8.10.2	Ladungsüberschuss an Elektroden	459
8.10.3	Das Nullladungspotential	462
8.10.4	Grenzflächenüberschuss und Adsorptionsisotherme	465
8.10.5	Vergleich experimenteller Daten mit den Doppelschichtmodellen	468
8.10.6	Wie beeinflusst die Struktur der elektrischen Doppelschicht die Reaktionsgeschwindigkeit?	471
8.11	Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie (ECSTM) und elektrochemische Rasterkraftmikroskopie (ECSFM)	473
8.11.1	Mikroskopie jenseits des Beugungslimits	473
8.11.2	Prinzip der Rastertunnelmikroskopie	477
8.11.3	Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie (ECSTM)	479
8.11.4	Grundprinzipien der Rasterkraftmikroskopie	482
8.11.5	Arbeitsmodi der Rasterkraftmikroskopie	484
8.11.6	Kraft-Abstandskurven	488
8.11.7	Anwendungen der ECSFM	489
8.11.8	Artefakte, Bildauflösung und Probenmanipulation in STM- und SFM-Experimenten	490
8.12	Elektrochemische Rastermikroskopie (SECM)	491
8.12.1	Instrumentierung und Überblick	491
8.12.2	Der Feedback-Modus	492
8.12.3	Oberflächentitrationsmodus	498
8.12.4	Generator-Kollektor-Modus	500
8.12.5	Redoxkonkurrenzmodus	501
8.12.6	Direktmodus	501
8.12.7	Nutzung homogener Reaktionen	502
8.12.8	Möglichkeiten zur Verbesserung der lateralen Auflösung	504
8.12.9	Anwendungen der elektrochemischen Rastermikroskopie	505
8.13	Weitere Rastersondenmikroskopien	507
8.13.1	Photoelektrochemische Rastermikroskopie	507
8.13.2	Raster-Ionenleitfähigkeits-Mikroskopie	508
8.13.3	Rasterzellmikroskopie	510
8.13.4	Raster-Referenz-Elektroden-Technik, vibrierende Rasterelektroden-Technik, lokalisierte Impedanzmessung und Ohm'sche Mikroskopie	512
8.13.5	Raster-Kelvin-Sonde	513
	Kontroll- und Übungsaufgaben	515
	Weiterführende Literatur	518

### **Teil III Materialien von und für Elektrochemie 533**

<b>9</b>	<b>Elektrochemische Materialabscheidung</b>	<b>535</b>
9.1	Mit welchen Methoden lassen sich Materialien elektrochemisch abscheiden?	536
9.1.1	Galvanische Abscheidung	536
9.1.2	Immersionsabscheidung	537

- 9.1.3 Autokatalytische Metallabscheidung 537
- 9.1.4 Abscheidung von Halbleitern 538
- 9.2 Wachstumsformen bei Metallabscheidungen 539
  - 9.2.1 Wachstum dünner Metallschichten auf Fremdunterlagen 539
  - 9.2.2 Thermodynamik der Keimbildung 540
  - 9.2.3 Kinetik der Keimbildung 542
  - 9.2.4 Wachstum der Keime 544
  - 9.2.5 Vom Keim zu geschlossenen Filmen 545
  - 9.2.6 Die Entwicklung der Mikrostruktur 547
- 9.3 Wie beeinflusst die Stromdichte die Abscheidung? 549
  - 9.3.1 Welcher Zusammenhang besteht zwischen Stromdichte und Mikrostruktur? 549
  - 9.3.2 Wodurch entstehen Stromdichteverteilungen? 551
  - 9.3.3 Die Wagner-Zahl – Welche Stromdichteverteilung ist die entscheidende? 552
  - 9.3.4 Pulsabscheidungen 553
  - 9.3.5 Einfluss der Badtemperatur 554
- 9.4 Welche Zusammensetzung weisen galvanische Bäder auf? 554
  - 9.4.1 Grundtypen galvanischer Bäder 554
  - 9.4.2 Welche Funktion erfüllen Komplexbildner? 555
  - 9.4.3 Welche Funktionen erfüllen Glanzbildner, Einebner, Aktivatoren und Netzmittel? 556
- 9.5 Abscheidung komplexer Materialien 560
  - 9.5.1 Direkte Legierungsabscheidung 560
  - 9.5.2 Unter welchen Bedingungen können Legierungen abgeschieden werden? 562
  - 9.5.3 Abscheidung von Multischichten und Kompositen 563
- 9.6 Elektrochemie an bipolaren Elektroden 564
  - 9.6.1 Grundlagen 564
  - 9.6.2 Zellkonfigurationen mit bipolaren Elektroden und ihre Anwendung 565
- Kontroll- und Übungsaufgaben 567
- Weiterführende Literatur 568
  
- 10 Halbleiterelektrochemie 571**
  - 10.1 Struktur und Bindung in Halbleitern 571
    - 10.1.1 Kristallstrukturen der Halbleiter 571
    - 10.1.2 Elektronische Struktur der Halbleiter 572
    - 10.1.3 Das Fermi-Niveau 580
    - 10.1.4 Dotierung von Halbleitern 584
    - 10.1.5 Die Quasi-Fermi-Niveaus 587
  - 10.2 Halbleiterelektroden 587
    - 10.2.1 Halbleitergrenzflächen und Raumladungszone 587
    - 10.2.2 Das Flachband-Potential 593
    - 10.2.3 Strom-Spannungskurven an Halbleiterelektroden im Dunkeln 595
    - 10.2.4 Photoströme an Halbleiterelektroden 597
    - 10.2.5 Experimentelle Besonderheiten 598
    - 10.2.6 Spezielle Untersuchungsmethoden für photoelektrochemische Reaktionen an Halbleiterelektroden 600
  - 10.3 Anwendungen der Halbleiterelektrochemie 602
    - 10.3.1 Mineralisierung organischer Stoffe in Abwasser 603



- 10.3.2 Farbstoffsensibilisierte Solarzellen als Beispiel für photovoltaische Zellen 605
  - Kontroll- und Übungsaufgaben 609
  - Weiterführende Literatur 611

## **11 Festkörperelektrolyte und andere unkonventionelle Elektrolytsysteme 615**

- 11.1 Warum enthalten kristalline Festkörper Defekte? 616
  - 11.1.1 Bezeichnung der Punktdefekte 616
  - 11.1.2 Defekte in Festkörpern als Verallgemeinerung der Chemie von Elektrolytlösungen und der Elektronenstruktur von Halbleitern 618
  - 11.1.3 Wechselwirkungen mit Nachbarphasen 620
  - 11.1.4 Komplexe Defektstrukturen 622
  - 11.1.5 Thermodynamik der Punktdefekte 623
- 11.2 Ionenleitfähigkeit in Festkörpern 625
  - 11.2.1 Mechanismen der Ionenleitung in Festkörpern 625
  - 11.2.2 Messung der Leitfähigkeit in Festkörpern 627
  - 11.2.3 Wichtige ionenleitende Festkörper 628
- 11.3 Randschichten in Festelektrolyten 632
  - 11.3.1 Wie lassen sich die Erkenntnisse zur elektrischen Doppelschicht und Raumladungszone verallgemeinern? 632
  - 11.3.2 Erhöhung der Leitfähigkeit in nanokristallinen Festkörpern 634
- 11.4 Elektrochemie in Salzschnmelzen und ionischen Flüssigkeiten 635
  - 11.4.1 Alkalimetall-halogenide 635
  - 11.4.2 Ionische Flüssigkeiten 637
  - 11.4.3 Stark eutektische Lösungsmittel 640
- 11.5 Leitfähigkeit in Gläsern 641
- 11.6 Leitfähigkeit in Polymeren 642
  - 11.6.1 Polymerelektrolyte und Gel-Elektrolyte 642
  - 11.6.2 Polyelektrolyte 643
    - Kontroll- und Übungsaufgaben 645
    - Weiterführende Literatur 647

## **12 Elektrokatalyse 651**

- 12.1 Konzept und Definitionen 652
  - 12.1.1 Katalyse und Elektrokatalyse 652
  - 12.1.2 Aktivität und Selektivität 654
  - 12.1.3 Wichtige Elementarschritte unter Beteiligung adsorbierter Intermediate 656
- 12.2 Theoretische Behandlung von Elektronentransferreaktionen 657
  - 12.2.1 Tunnelprozesse von Elektronen 657
  - 12.2.2 Elektronentransferreaktionen folgen dem Franck-Condon-Prinzip – Die Marcus-Theorie 658
  - 12.2.3 Von der Reorganisationsenergie zu Geschwindigkeitskonstanten 661
  - 12.2.4 Welche Vorhersagen macht die Marcus-Theorie? 662
  - 12.2.5 Welche Rolle spielt das Elektrodenmaterial für die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion? 663
- 12.3 Die Rolle von Intermediaten für die Elektrokatalyse 664
  - 12.3.1 Ein-Elektronen-Transfer ohne Intermediat 664
  - 12.3.2 Zwei-Elektronen-Transfer mit einem Intermediat 664

- 12.3.3 Transfer von mehr als zwei Elektronen unter Beteiligung von mehr als einem adsorbierten Intermediat 667
- 12.3.4 Wie lassen sich die unterschiedlichen Adsorptionsenergien der Intermediate auf Übergangsmetallen erklären? 670
- 12.4 Messmethoden zur Untersuchung elektrokatalytischer Reaktionen 672
  - 12.4.1 Wie bestimmen wir die wirksame Oberfläche? 672
  - 12.4.2 Bestimmung der Aktivität mit der rotierenden Scheiben-Elektrode 675
  - 12.4.3 Bestimmung der Selektivität mit der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode 679
  - 12.4.4 Elektrochemische Charakterisierungsverfahren für Elektrokatalysatoren mit verbessertem Massentransfer 680
  - 12.4.5 Wie arbeitet die differentielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS)? 681
- 12.5 Wichtige elektrokatalytische Reaktionen 684
  - 12.5.1 Die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) und die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) 684
  - 12.5.2 Oxidation von Kohlenstoffmonoxid, Ameisensäure, Methanol und anderen Alkoholen 687
  - 12.5.3 Kohlenstoffdioxid-Reduktionsreaktion 688
  - 12.5.4 Chlorentwicklungsreaktion 688
    - Kontroll- und Übungsaufgaben 689
    - Weiterführende Literatur 690
- 13 Modifizierte Elektroden 697**
  - 13.1 Monolagensystem 698
    - 13.1.1 Selbstassemblierte Monolagen 698
    - 13.1.2 Alkanthiolate auf Au und Ag 699
    - 13.1.3 Silane auf oxidischen Oberflächen 705
    - 13.1.4 Reduktion von Aryldiazoniumsalzen 706
    - 13.1.5 Einstellung von Oberflächeneigenschaften mit SAMs 706
    - 13.1.6 Langmuir-Schichten 709
    - 13.1.7 Filmtransfer-Techniken 713
  - 13.2 Polymerschichten auf Elektroden 716
    - 13.2.1 Schicht-um-Schicht-Abscheidung von Polyelektrolyten 716
    - 13.2.2 Isolierende Polymere 717
    - 13.2.3 Ionenaustauscher und Redoxpolymere 718
    - 13.2.4 Intrinsisch leitfähige Polymere 718
  - 13.3 Filme aus organisch-anorganischen Hybridmaterialien 725
    - 13.3.1 Ionenaustauscher und Oxidfilme 725
    - 13.3.2 Polyoxometallate, Polycyanometallate, leitfähige Koordinationsnetzwerkverbindungen 725
  - 13.4 Voltammetrie modifizierter Elektroden 726
    - 13.4.1 Überblick 726
    - 13.4.2 Wie ändert sich die Thermodynamik der Redoxreaktionen, wenn Redoxzentren in einen Film eingebettet werden? 728
    - 13.4.3 Elektrodenkinetik immobilisierter Redoxsysteme 730
    - 13.4.4 Wie beeinflussen Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen die Voltammogramme? 733
    - 13.4.5 Elektronentransport in dicken Filmen 734
    - 13.4.6 Reaktionen an blockierten Elektroden 735
    - 13.4.7 Reaktionen an einer Elektrode mit permeablem Film 736
    - 13.4.8 Umsetzung an einer Elektrode mit einem katalytisch aktiven Film 737

- 13.4.9 Elektrochemisch ausgelöste Filmmodifikationen 738
- Kontroll- und Übungsaufgaben 739
- Weiterführende Literatur 740

#### **Teil IV Anwendungen 747**

### **14 Korrosion und Korrosionsschutz 749**

- 14.1 Was ist Korrosion? 750
- 14.2 Das Pourbaix-Diagramm – Die Thermodynamik der Korrosion 754
- 14.3 Kinetik von Korrosionsprozessen und Passivität 760
- 14.3.1 Evans-Diagramme für gleichmäßige Flächenkorrosion 760
- 14.3.2 Passivität 767
- 14.4 Grundsätzliche Möglichkeiten für den Korrosionsschutz 769
- 14.5 Wichtige und typische Korrosionsszenarien 771
- 14.5.1 Gleichmäßige Flächenkorrosion 772
- 14.5.2 Flächenkorrosion in Salzlösungen – ein Beispiel für den Übergang zu lokalen Korrosionsformen 774
- 14.5.3 Lochfraßkorrosion 776
- 14.5.4 Kontaktkorrosion 780
- 14.5.5 Mikrobiologisch induzierte Korrosion 780
- 14.5.6 Spannungsrisskorrosion 781
- 14.5.7 Korrosion von Legierungen und Entlegierung 781
- 14.6 Gezielte Metallauflösung 787
- 14.6.1 Herstellung nanoporöser Metalloxidschichten 787
- 14.6.2 Elektrochemisches Abtragen 791
- Kontroll- und Übungsaufgaben 795
- Weiterführende Literatur 796

### **15 Batterien 801**

- 15.1 Überblick über elektrochemische Energiewandlungssysteme 802
- 15.2 Kenngrößen von Batterien 805
- 15.2.1 Kapazität und Energie 805
- 15.2.2 Leistung und Ragone-Diagramm 808
- 15.2.3 Effizienz von Energiespeichern 810
- 15.2.4 Weitere Kenngrößen 812
- 15.3 Klassifizierung von Batterien 814
- 15.3.1 Einteilung nach dem Typ des Aktivmaterials 814
- 15.3.2 Primäre und sekundäre Zellen 819
- 15.3.3 Einteilung nach Formfaktoren und Anschlussparametern 819
- 15.3.4 Verteilung der Stromdichte in Batterien 825
- 15.4 Zink-Mangan-Batterien als Beispiele für Primärzellen 825
- 15.5 Bleiakkumulator als wiederaufladbare Batterie mit wässrigem Elektrolyt 828
- 15.5.1 Überblick 828
- 15.5.2 Fluch und Segen der Nebenreaktionen 829
- 15.5.3 Ausgewählte Details der technischen Umsetzung 831
- 15.6 Lithium-Ionen-Batterien 834
- 15.6.1 Prinzipieller Aufbau 835
- 15.6.2 Die negative Elektrode 836
- 15.6.3 Der Elektrolyt und die Solid-Electrolyte-Interphase 842
- 15.6.4 Positive Elektrodenmaterialien 848

- 15.6.5 Alterung von Lithium-Ionen-Batterien 851
- 15.7 Metall-Luft-Batterien 852
- 15.8 Vanadium-Redox-Flussbatterie 854
  - Kontroll- und Übungsaufgaben 855
  - Weiterführende Literatur 856
  
- 16 Brennstoffzellen 861**
  - 16.1 Überblick 861
  - 16.2 Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC) 863
    - 16.2.1 Membran 863
    - 16.2.2 Elektroden und Bipolarplatte 864
    - 16.2.3 Arbeitskurve einer Brennstoffzelle 865
    - 16.2.4 Alterung von Brennstoffzellen 869
  - 16.3 Varianten der Polymermembran-Brennstoffzellen 871
    - 16.3.1 Direktmethanol-Brennstoffzelle und Direktethanol-Brennstoffzelle 871
    - 16.3.2 Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzelle 872
    - 16.3.3 Edelmetallfreie PEMFC 873
  - 16.4 Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC) 873
    - 16.4.1 Festkörperperoxid-Membran 874
    - 16.4.2 SOFC-Kathodenmaterialien 875
    - 16.4.3 SOFC-Anodenmaterialien 876
    - 16.4.4 Von Membran-Elektroden-Einheiten zu SOFC-Zellen und -Systemen 877
  - 16.5 Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle 879
  - 16.6 Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC) 881
  - 16.7 Alkalische Brennstoffzelle (AFC) 882
  - 16.8 Wasserelektrolyse 886
    - 16.8.1 Technische Realisierung der Wasserelektrolyse 887
    - 16.8.2 Betriebsführung einer Wasserelektrolyse 888
      - Kontroll- und Übungsaufgaben 889
      - Weiterführende Literatur 890
  
- 17 Elektrosynthesen in Labor und Industrie 895**
  - 17.1 Was sind die Besonderheiten elektrosynthetischer Reaktionen? 896
    - 17.1.1 Vergleich zu konventionellen chemischen Prozessen 896
    - 17.1.2 Spannungsquelle und Reaktionsführung 898
    - 17.1.3 Wie sind Laborzellen aufgebaut? 900
    - 17.1.4 Mit welchen Reaktoren lassen sich industrielle Elektrolysen optimal durchführen? 903
    - 17.1.5 Elektrodenmaterialien 905
    - 17.1.6 Elektrolytlösungen 911
  - 17.2 Überblick über organische Elektrosynthesen 913
  - 17.3 Direkte Umsetzungen 915
    - 17.3.1 Kolbe-Elektrolyse 915
    - 17.3.2 Nicht-Kolbe-Elektrolysen 917
    - 17.3.3 Reduktive Kupplungsreaktionen 919
  - 17.4 Indirekte Umsetzungen 922
    - 17.4.1 Welche Varianten gibt es für indirekte Elektrolysen? 922
    - 17.4.2 Welche Mediatoren kommen zum Einsatz? 924
  - 17.5 Beispiele für elektroorganische Synthesen mit komplexer Reaktionsführung 927
    - 17.5.1 Kation-Pool-Methode 927
    - 17.5.2 Gepaarte Elektrolyse 928

17.5.3	Redox-Tags und elektrochemisch initiierte Ringschlussreaktionen	930
	Kontroll- und Übungsaufgaben	931
	Weiterführende Literatur	932
<b>18</b>	<b>Bioelektrochemie</b>	<b>939</b>
18.1	Die Kopplung von Ionentransfer- und Elektronentransfer-Prozessen bei der Photosynthese und der Zellatmung	940
18.1.1	Die Biomembranen – Abgrenzung, „Steckbrett“ für Baueinheiten und Kurzzeitenergiespeicher in einem	940
18.1.2	Wie wird die protonenmotorische Kraft bei der Zellatmung aufgebaut?	944
18.1.3	Wie wird die protonenmotorische Kraft bei der Photosynthese aufgebaut?	945
18.1.4	Wie wird der Gradient der Protonenaktivität zur ATP-Synthese genutzt?	947
18.2	Die elektrochemische Charakterisierung von Biomolekülen	948
18.2.1	Niedermolekulare Elektronenüberträger	948
18.2.2	Metallhaltige Redoxzentren	950
18.2.3	Schwierigkeiten bei der elektrochemischen Charakterisierung von Proteinen	951
18.2.4	Bestimmung des Formalpotentials durch potentiometrische Redox titration an optisch transparenten Dünnschichtelektroden	954
18.2.5	Mediierter Elektronentransfer mit katalytischem Umsatz an gelösten Enzymen	955
18.2.6	Direkter Elektronentransfer zu immobilisierten Proteinen	957
18.3	Elektrochemische Bioanalytik	959
18.3.1	Elektrochemische Biosensoren, Biochips und Assays	960
18.3.2	Immobilisierung der Enzyme oder der biologischen Erkennungselemente	961
18.3.3	Amperometrische Enzymelektroden für die Detektion von Glucose	962
18.3.4	Enzymatische Hemmstoffsensoren	969
18.3.5	Biobrennstoffzellen	970
18.3.6	Elektrochemische Immunoassays	971
18.3.7	Elektrochemische DNA-Assays and DNA-Chips	976
18.4	Untersuchung von Ionenströmen an Membranen	979
18.4.1	Untersuchung von einzelnen Ionenkanälen mit der <i>Patch clamp</i> -Technik	979
18.4.2	Nutzung künstlicher Nanoporen in elektroanalytischen Methoden	983
18.5	Rückblick und Ausblick	985
	Kontroll- und Übungsaufgaben	985
	Weiterführende Literatur	987
	<b>Anhang</b>	<b>995</b>
	<b>Index</b>	<b>1019</b>