

Elektrochemische Deinterkalation von $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$

C. P. M. Oberndorfer, K. E. Adelsberger und M. Jansen*

Stuttgart, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juni 2004.

Professor Heinrich Oppermann zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Aus dem schichtartig aufgebauten Silberplumbat $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ wurde Silber durch coulometrische Titration bei verschiedenen Temperaturen (25–310 °C) in Zellen des Typs Ag/AgNO_3 in CH_3CN (0,1 mol/L)/ $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ bzw. $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ deinterkaliert. Die Strom-Spannungs-Charakteristiken für die Entfernung eines Silberions pro Formeleinheit ($y = 1,0$) zeigen bei galvanostatischer Reaktionsführung bis 170 °C aufeinanderfolgend zwei verschiedene Mechanismen. Zunächst bildet sich eine feste Lösung, die durch eine sukzessive Potentialerhöhung der Arbeitselektrode mit sinkendem Silbergehalt gekennzeichnet ist. Die Phasenbreite ($x = 5,02(1) - 4,51(1)$ für $\text{Ag}_x\text{Pb}_2\text{O}_6$) im Homogenitätsgebiet wurde durch Kombination von Rietveld-Anpassungen der Pulverdiffraktogramme und von chemischen Analysen bestätigt. Die Strukturdaten lassen darauf schließen, daß Silberionen topotaktisch und vorwiegend aus dem Zwischenschichtraum entfernt werden. Die Proben sind diamagnetisch. Ihr spezifischer Wider-

stand fällt zunächst auf $\rho(0\text{ °C}) = 1,3 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ für $y = 0,2$ ab und steigt dann wieder auf die Größenordnung des Edukts an ($\rho(0\text{ °C}) = 3,0 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ für $y = 0,5$). Für höhere Deinterkalationsgrade bis $y = 1,0$ schließt sich ein Bereich mit weitgehend konstanter Zellspannung an, in dem ein Gleichgewicht der festen Lösung mit einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ag}_4\text{Pb}_2\text{O}_6$ vorliegt. Diese konnte durch Deinterkalation reinphasig dargestellt, jedoch nicht näher strukturell charakterisiert werden. Bei Raumtemperatur ist die vollständige Ladung bzw. Entladung der Zelle reversibel durchführbar. Bei höheren Temperaturen ($> 260\text{ °C}$) verläuft die Reaktion nicht mehr über ein Einphasengebiet. Es bildet sich PbO_x , eine verzerrte CaF_2 -Defektvariante von PbO_2 . Sie ist bei 310 °C durch vollständige Entfernung des Silbers aus $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ zu erhalten. Thermogravimetrische Untersuchungen legen die Zusammensetzung $\text{Pb}_2\text{O}_{3,33}$ nahe.

Electrochemical Deintercalation of $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$

Abstract. Silver was deintercalated out of the layered silver plumbate $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ via coulometric titration at different temperatures (25–310 °C) in electrochemical cells like Ag/AgNO_3 in CH_3CN (0.1 mol/L)/ $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ and $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$. The voltage-current-characteristics of galvanostatic experiments up to 170 °C reveal two different subsequent mechanisms during a deintercalation of one silver ion per formula unit ($y = 1.0$). First, a solid solution is formed, which is characterized by a steady increase of the measured voltage with decreasing silver content. The homogeneity range ($x = 5.02(1)$ to $4.51(1)$) for $\text{Ag}_x\text{Pb}_2\text{O}_6$ was determined by chemical analyses, coupled with Rietveld-refinements of X-ray powder diffraction data. The structural data indicate a topotactic removal predominantly of those silver ions located between the PbO_3 -sheets. The samples are diamagnetic. The resistivity decreases for $y = 0.2$ ($\rho(0\text{ °C}) = 1.3 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$) and returns to values similar to that of

the starting material ($\rho(0\text{ °C}) = 3.0 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ for $y = 0.5$). For higher degrees of deintercalation up to $y = 1.0$ the cell voltage remains essentially constant, due to an equilibrium of the solid solution with a new compound of the composition $\text{Ag}_4\text{Pb}_2\text{O}_6$. Although this substance can be synthesized as single phase, a structural characterization has not yet been possible. A complete charge / discharge cycle can be performed at room temperature and proofs reversibility. At higher temperatures ($> 260\text{ °C}$) no solid solution regime occurred. Instead PbO_x is formed, a fluorite related distorted defectstructure of PbO_2 . This compound can be obtained by complete removal of silver out of $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$. Thermogravimetric measurements suggest the composition $\text{Pb}_2\text{O}_{3,33}$.

Keywords: Silver plumbate; Deintercalation; Electrochemistry; Ternary silver oxide

Einleitung

Elektrochemische Deinterkalationen erlauben durch den (im Idealfall topotaktischen) Ausbau einer mobilen Teil-

chensorte eine simultane Oxidation des zurückbleibenden Gerüsts. Dabei wird eine Festkörperanode durch einen elektronenblockierenden Elektrolyten von der Kathode getrennt, so daß jeglicher Ladungstransport unmittelbar mit dem Transport des entsprechenden Ions verknüpft ist. Durch die Möglichkeit, eine derartige Reaktion über Stromstärke bzw. Spannung zu kontrollieren, sind wohldefinierte Zusammensetzungen realisierbar, die mit einer präzisen Einstellung einer Valenzelektronenkonzentration in der Verbindung korrespondieren. Im Gegensatz zu klassischen Festkörperreaktionen ist der Reaktionsverlauf durch die in

* Prof. Dr. M. Jansen
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1
70569 Stuttgart
Tel.: 0711/689-1500
Fax: 0711/689-1502
e-mail: M.Jansen@fkf.mpg.de

situ Messung der elektrochemischen Parameter direkt zu verfolgen und zu beeinflussen.

Ternäre Silberoxide zeichnen sich durch eine hohe Beweglichkeit der Silberionen in einer vorwiegend anionischen Wirtsstruktur aus und sollten deshalb eine reversible Deinterkalation einer größeren Menge an Silberionen ermöglichen [1–3]. In diesem Zusammenhang ist das subvalente $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ von besonderem Interesse. Es erfüllt die strukturellen Voraussetzungen und weist eine gute metallische Leitfähigkeit auf [4–7]. $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ bildet eine Schichtstruktur aus $\frac{2}{3}\text{PbO}_3$ -Einheiten, die senkrecht zur *c*-Achse des trigonalen Kristallsystems gestapelt sind. Diese Teilstruktur ist eine Stapelvariante des BiI_3 - bzw. AlCl_3 -Typs, bei der die unbesetzten Oktaederplätze der Sauerstoffdoppelschichten nicht auf Lücke, sondern in *c*-Richtung unmittelbar übereinander liegen. Die beiden unabhängigen Silberlagen sind durch verschiedene Sauerstoffumgebungen charakterisiert: Ag1 ist dreifach koordiniert und befindet sich ober- bzw. unterhalb der nicht besetzten Oktaederlücke. Ag2 verknüpft über eine lineare Sauerstoffkoordination die Pb/O-Schichtpakete und bildet dazwischen ein ebenes Kagomé-Netz mit einer Ag–Ag-Bindungslänge von 2,97 Å, dessen sechseckige Maschen mit den Leerstellen der PbO_3 -Schichten in Richtung der *c*-Achse zusammenfallen. Auf diese Weise werden Kanäle entlang [0 0 1] gebildet, die mit Ketten aus Ag1 mit alternierenden Abständen von 3,09 Å bzw. 3,32 Å durchzogen sind. Die deutlich kürzeren Metallabstände im Kagomé-Netz lassen vermuten, daß hier die Bindungssituation ähnlicher der des Elements ist. Eine Lokalisierung des Exzesselektrons gemäß $(\text{Ag}^I)_5(\text{Pb}^{\text{IV}})_2\text{O}_6(\text{e}^-)$ auf Basis der strukturellen Daten ist nicht möglich [5, 6].

Den Vorteilen einer elektrochemischen Route zur gezielten Veränderung der Zusammensetzung, die u. a. durch schonende Reaktionsbedingungen ohne störende Oxidationsmittel gegeben sind, steht als Nachteil ein breites Feld von Parametern (*U*, *I*, Zellentyp, *T*) gegenüber, deren Einflüsse nicht von vornherein abschätzbar sind. Grundsätzlich ist anzunehmen, daß die strukturelle Antwort eines Elektrodensystems von dem elektrochemisch generierten Gradienten der Silberionenaktivität in der Zelle abhängt oder durch die aufgezwungene Reaktionsgeschwindigkeit mittels eines konstanten Stroms beeinflusst wird. Darüber hinaus läßt eine Reaktionsführung bei Raumtemperatur die Bildung von metastabilen Produkten erwarten, da eine thermische Aktivierung zum rekonstruktiven Umbau der Wirtsstruktur nicht gegeben ist. Dies bedingt gleichzeitig eine kinetische Hemmung des Silbertransports und geht meist mit einer Amorphisierung des Produkts einher. Die Anwendung höherer Temperaturen verbessert hingegen ionische Leitfähigkeit und Produktkristallinität, rückt die ablaufenden Prozesse aber in das thermodynamische Regime. Im folgenden berichten wir von entsprechenden elektrochemischen Untersuchungen an $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ unter Variation von verschiedenen, potentiell produktbestimmenden Parametern, insbesondere der Temperatur.

Ergebnisse und Diskussion

Elektrochemische Deinterkalationen

Die elektrochemischen Deinterkalationen von $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ wurden in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 310 °C vorgenommen. Bei den Raumtemperaturexperimenten (RT) kam in Zellen des Typs Ag/Elektrolyt/ $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ ein flüssiger Elektrolyt (AgNO_3 in Acetonitril) zum Einsatz, der bei höheren Temperaturen durch AgI als Silberionenleiter ersetzt wurde. Die Synthesen erfolgten sowohl galvanostatisch als auch potentiodynamisch. Im ersten Fall wird eine Sequenz aus Belastungsphasen (konstanter Strom, Silberausbau) und Relaxationsphasen (Rückkehr zum Gleichgewicht) durchlaufen. Das Meßsignal ist die Zellspannung. Im zweiten Fall wird das Potential der Arbeitselektrode in definierten Schritten erhöht und für eine vorgegebene Zeit der Strom aufgezeichnet. Der coulometrische Deinterkalationsgrad *y* beschreibt die Menge der entfernten Silberionen pro Formeleinheit und wird aus der Probenmasse und der geflossenen Ladungsmenge berechnet. Neben der Kontrolle des Silbergehaltes liefern die elektrochemischen Meßgrößen zusätzlich Informationen über das Reaktionsgeschehen. Für die durchgeführten Experimente können unter Berücksichtigung der röntgenographischen Untersuchungen (s. u.) zwei Grenzfälle unterschieden werden, die temperaturabhängig ineinander übergehen.

- Unterer Temperaturbereich (bis ca. 170 °C): Bis *y* = 0,45 entstehen einphasige Produkte. Ab diesem Punkt zerfällt das System in die Komponenten $\text{Ag}_{4,5}\text{Pb}_2\text{O}_6$ und $\text{Ag}_4\text{Pb}_2\text{O}_6$. Für *y* = 1,0 bildet sich $\text{Ag}_4\text{Pb}_2\text{O}_6$ und bei weiterer Entfernung von Silberionen $\beta\text{-PbO}_2$.

- Hohe Temperaturen: Es existiert kein Homogenitätsbereich. Als zweite Phase entsteht direkt PbO_x neben $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$.

Bei der Deinterkalation von $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ bei Raumtemperatur verändert sich der Zellspannungsverlauf mit abnehmendem Silbergehalt in charakteristischer Weise (Abb. 1). Der stetige Anstieg bis *y* = 0,45 ist durch das Vorliegen einer festen Lösung erklärbar, wohingegen das darauf folgende Plateau aus phasentheoretischen Gründen auf zwei Verbindungen zurückzuführen ist [8]. Beide Bereiche sind außerdem durch den zeitlichen Verlauf der Spannung während der Relaxationsphase unterscheidbar. Abb. 2 zeigt dies exemplarisch für drei Sequenzen (Belastung → offenes Zellpotential → Belastung) bei verschiedenen Zusammensetzungen (*y* = 0,2 und *y* = 0,8; RT). Im Einphasenbereich erfolgt die Äquilibrierung nach Unterbrechung des Stromflusses relativ schnell in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten der Silberionen im Feststoff. Bei höherem Deinterkalationsgrad wird eine kinetische Hemmung durch die Beteiligung einer zweiten Komponente hervorgerufen. Den Einfluß einer Temperaturerhöhung zeigt ein galvanostatisches Experiment bei 155 °C mit einer Festelektrolytzelle (Abb. 3). Aufgetragen ist das Meßsignal von *y* = 0 bis *y* = 1 als Funktion der Zeit. Die Deinterkalation findet während der Belastungsphasen statt und ist durch den Anstieg der Zellspannung erkennbar. Die darauf folgende Relaxa-

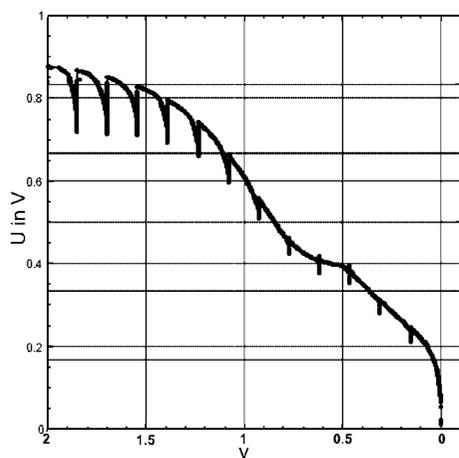


Abb. 1 Potentialverlauf in Abhängigkeit vom Deinterkalationsgrad von $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ bei konstanter Stromdichte von $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($t_b = 24 \text{ h}$, $t_r = 3 \text{ h}$, RT). Die Spannungsänderungen bei konstanter Zusammensetzung entsprechen den Relaxationsphasen.

tionsphase ist entsprechend durch eine Abnahme gekennzeichnet und erfolgt bei konstanter Zusammensetzung. Anfangs (bis ca. $t = 175 \text{ h}$) steigt das Ruhepotential nahezu linear mit y (Steigung $dU/dy = 0,44(1) \text{ V}$). Da die EMK ein Maß für die Silberionenaktivität im Festkörper ist, muß ein homogenes System mit variierbarem Silbergehalt vorliegen. Der geringere Spannungsabfall bei Abschaltung des Stroms sowie die rasche Gleichgewichtseinstellung im Vergleich zu den Raumtemperaturmessungen (vgl. Abb. 2) sind auf die thermische Aktivierung der Silberionenmobilität zurückzuführen. Im Zweiphasengebiet ($t > 175 \text{ h}$) steigt die offene Zellspannung über einen weiten Bereich kaum und erreicht im Relaxationsmodus im vorgegebenen Zeitrahmen keinen konstanten Wert. Hier führt der Ausbau von Silber zur Bildung einer neuen Verbindung, so daß die Silberionenaktivität durch ein Gleichgewicht zweier fester Phasen definiert und der Potentialverlauf durch den diffusionsbedingten Zellwiderstand bestimmt wird. Eine Variation der Stromstärke bei 155 °C ($I = 0,01 \text{ mA}$ bis $I = 0,05 \text{ mA}$) bewirkt keine Veränderung des Mechanismus oder der Produkte. Das Verhalten im Homogenitätsbereich bleibt erhalten, jedoch zeigen sich stärkere Fluktuationen der Spannung zwischen Belastungs- und Relaxationsphase im Zweiphasengebiet. Die maximal mögliche Reaktionsgeschwindigkeit der Deinterkalation ist also durch den Stromfluß limitiert.

Bei Raumtemperatur ist ein vollständiger Zyklus der Deinterkalation / Interkalation eines Silberions pro Formel-einheit aus $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ bei einer konstanten Stromdichte von $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durchführbar. Arbeitspotential und offenes Zellpotentials nehmen im Verlaufe der coulometrischen Titration um etwa $0,8 \text{ V}$ zu. Das Produkt ist gut kristallines $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$. Diese Reversibilität legt eine strukturchemische Verwandtschaft der beiden bei Deinterkalation koexistierenden Phasen, $\text{Ag}_{4,5}\text{Pb}_2\text{O}_6$ und $\text{Ag}_4\text{Pb}_2\text{O}_6$, nahe.

Ein temperaturabhängiger Übergang von einem Einphasen–Zweiphasen–Mechanismus (RT bis 225 °C) zu

einem reinen Zweiphasenmechanismus (310 °C) wurde bei potentiodynamischen Versuchen beobachtet (Abb. 4), erkennbar an der sinkenden Elektrolysespannung für das Koexistenzgebiet und dem Ersatz des linearen Anstiegs für kleine y durch einen parabolischen Verlauf. Bei galvanostatischer Synthese verändert sich oberhalb von 170 °C die Spannungscharakteristik in gleicher Weise. Hier bleibt das Einphasengebiet mit dem linearen Anstieg der Zellspannung bis 215 °C erhalten. Dies wurde durch Wiederholung des Experiments und Abbruch bei $y = 0,2$ röntgenographisch geprüft. Bei hohen Temperaturen (265 °C) verschwindet der Homogenitätsbereich ebenfalls.

Röntgenographische Charakterisierung

Zur Absicherung obiger Interpretationen wurden systematische Synthesen von silberärmeren Proben durchgeführt. Hierzu wurden galvanostatische Experimente bei 155 °C mit unterschiedlichen Deinterkalationsgraden y durchgeführt und die Reaktionsprodukte röntgenographisch untersucht (Abb. 5). Bis $y = 0,40$ bleibt das System einphasig, jedoch sind leichte Verschiebungen der Reflexlagen zu beobachten, die auf die Ausbildung einer festen Lösung hindeuten. Danach werden Reflexe einer zweiten Phase sichtbar, während die ursprünglichen bis zu einer Zusammensetzung von $\text{Ag}_4\text{Pb}_2\text{O}_6$ ($y = 1,00$) verschwinden. Weiterer Silberausbau (160 °C , $y = 2,00$) führt zur Bildung von $\beta\text{-PbO}_2$ (JCPDS: 41-1492).

$\text{Ag}_4\text{Pb}_2\text{O}_6$ entsteht sowohl bei galvanostatischer als auch bei potentiodynamischer Reaktionsführung (25 °C bis 170 °C , $y = 1,00$). Das Pulverdiffraktogramm zeigt breite Peaks und diffuse Anteile (Abb. 5 und 6). Eine Indizierung ist deshalb nicht eindeutig durchführbar. Obwohl eine gewisse Ähnlichkeit zu Pulverdaten von $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ besteht, ist eine direkte Ableitung der Zellparameter (orthohexagonal, Verdopplung von Achsen, monokline Verzerrung etc.) nicht möglich. Diffraktogramme von bekannten Alkaliplumbaten oder Verbindungen des gleichen Formeltyps (Ag_2TiO_3 [9], Ag_2BiO_3 [10], Ag_2SnO_3 [11, 12]) lassen keine unmittelbare Ähnlichkeit erkennen. Die Verbindung ist diamagnetisch und zeigt metallische Leitfähigkeit in der Größenordnung von $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$.

Der aus den elektrochemischen Daten abgeleitete Wechsel des Reaktionsablaufs bei hohen Temperaturen läßt sich auch röntgenographisch verfolgen. Während in den Produkten der potentiodynamischen Synthesen ($y = 1,00$, Abb. 4) bis 160 °C nur $\text{Ag}_4\text{Pb}_2\text{O}_6$ zu finden ist, erhält man mit steigender Temperatur Mischungen und schließlich $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ und PbO_x (Abb. 6). Zunächst konnte die bei den Hochtemperaturdeinterkalationen und der Thermogravimetrie (s. u.) neu auftretende Phase PbO_x aufgrund ihres geringen Anteils nicht identifiziert werden. Bei 310 °C ist es jedoch möglich, durch vollständige Entfernung von Ag ($y = 5,0$) dieses Bleioxid quantitativ herzustellen. Der Restsilbergehalt wurde mit EDX geprüft und liegt unter der Erfassungsgrenze ($< 1 \%$). Im Gegensatz zu den Produkten mit $y > 1$ im unteren Temperaturbereich erhält man nicht

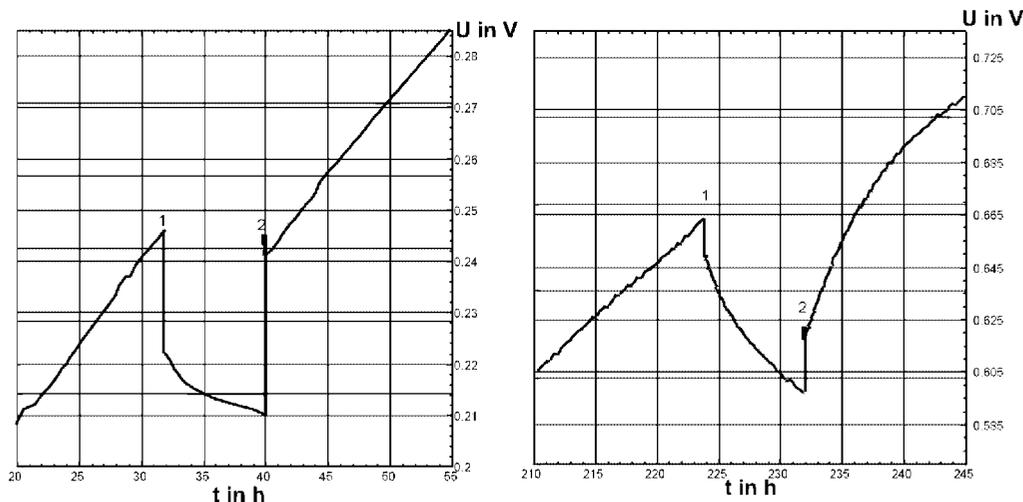


Abb. 2 Zeitlicher Verlauf der Zellspannung (RT) für die Sequenzen Arbeitspotential \rightarrow offenes Zellpotential \rightarrow Arbeitspotential bei einem Wechsel zwischen einem konstanten Strom von 0,03 mA und Stromlosigkeit für $y = 0,2$ (Einphasengebiet, links) und $y = 0,8$ (Zweiphasengebiet, rechts). Bei 1 wird der Stromfluß unterbrochen, bei 2 wird wieder eingeschaltet.

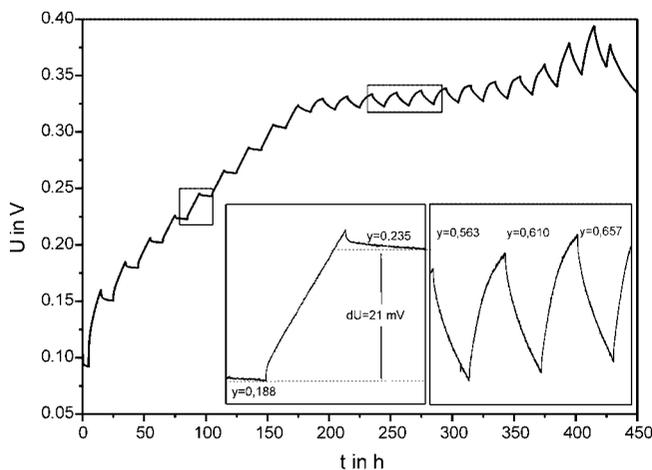


Abb. 3 Zellspannung bei einer coulometrischen Titration (155 °C, $I = 0,01$ mA, $t_b = 10$ h, $t_r = 10$ h, $y = 0$ bis 1), aufgetragen gegen die Zeit. Inset (links): Spannungsverlauf zwischen zwei Relaxationsphasen im Homogenitätsbereich. Inset (rechts): Spannungsverlauf im Zweiphasengebiet.

β - PbO_2 , sondern eine sauerstoffärmere Verbindung. Die Reflexlagen des Diffraktogramms sind in der PDF-Datenbank nicht aufgeführt. Ein Vergleich mit Pb_2O_3 (JCPDS: 76-1832) bzw. $\text{Pb}_2\text{O}_{3,33}$ (JCPDS: 76-1831) [13, 14] deutet auf eine verzerrte Defektvariante von PbO_2 (Fluorit-Typ) hin. Das Profil konnte mit den in der Literatur angegebenen Gitterparametern nicht angepasst werden. Den Pulverdaten (Abb. 6) liegt eine kubische Subzelle ($a = 5,445$ Å) zugrunde, jedoch zeigen die Reflexe Aufspaltungen (z.B. für (1 1 1) in zwei oder (3 1 1) in vier Maxima), die durch Transformation in eine flächenzentriert orthorhombische Zelle gleichen Volumens nicht beschreibbar sind. Neben der anzunehmenden monoklinen Verzerrung deuten schwache Reflexe auf eine Vervielfachung der Gitter-

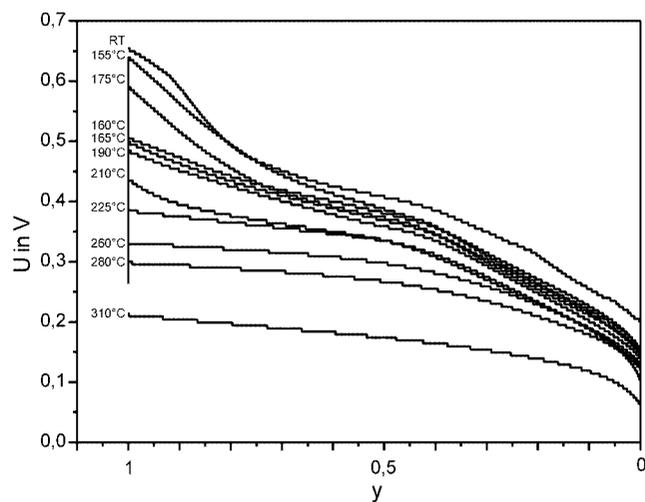


Abb. 4 Spannungsverlauf als Funktion des Deinterkalationsgrades bei potentiodynamischer Reaktionsführung ($v = 5$ mV/h, $t_b = 1$ h) bei verschiedenen Temperaturen.

terkonstanten hin, so daß eine Strukturlösung mit Labordaten aufgrund der Peaküberlappungen nicht möglich war. Die Verbindung wird derzeit noch untersucht. Eine nähere strukturelle Charakterisierung soll durch Synchrotronmessungen erfolgen.

Produkte im Einphasengebiet

Die chemische Analyse zeigt, daß die Zusammensetzung linear vom coulometrischen Titrationsgrad abhängt und der elektrochemische Silberausbau somit quantitativ verläuft (Tab. 1). Da davon ausgegangen werden kann, daß y mit einem geringeren Fehler behaftet ist als das aus der chemischen Analyse (ICP-OES) berechnete x_{ICB} wurde der Pa-

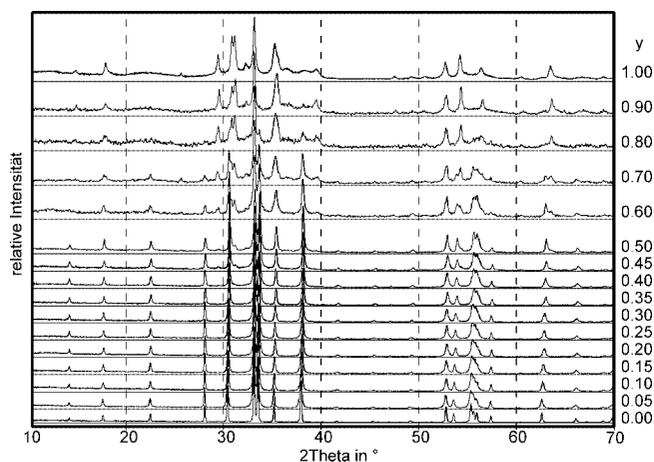


Abb. 5 Diffraktogramme ($\text{Cu K}\alpha$) von Proben verschiedener Deinterkalationsgrade (hergestellt bei 155°C , $I = 0,02\text{ mA}$, $t_b = 5\text{ h}$, $t_r = 10\text{ h}$).

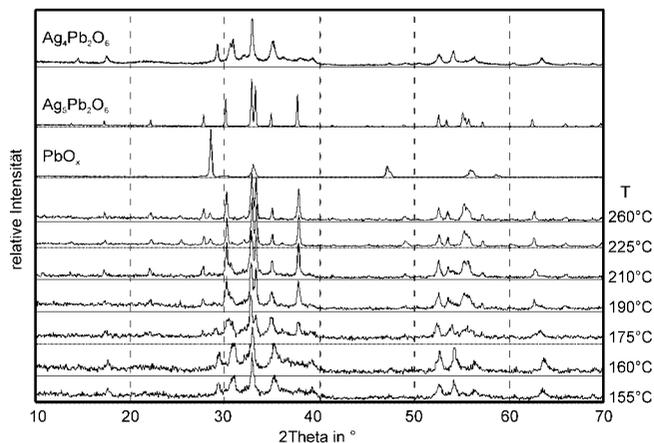


Abb. 6 Diffraktogramme ($\text{Cu K}\alpha$) der bei Deinterkalation auftretenden Phasen (oben). Übergang der Deinterkalationsprodukte für $y = 1,00$ ($v = 5\text{ mV/h}$, $t_b = 1\text{ h}$) von $\text{Ag}_4\text{Pb}_2\text{O}_6$ (155°C) zu Mischungen aus $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ und PbO_x (260°C).

parameter x für $\text{Ag}_x\text{Pb}_2\text{O}_6$ aus der linearen Regression der experimentellen Daten ermittelt ($x = 4,886(6) - 0,95(3) \cdot y$, $r = 0,996$). Hieraus folgt eine Unterbesetzung des Edukts ($\text{Ag}_{4,89(1)}\text{Pb}_2\text{O}_6$). Eine vollbesetzte Probe wurde durch Interkalation von Ag in das Ausgangsmaterial erhalten ($\text{Ag}_{5,02(1)}\text{Pb}_2\text{O}_6$). Nach diesen Untersuchungen ist das System $\text{Ag}_x\text{Pb}_2\text{O}_6$ röntgenographisch einphasig für $x = 5,02(1)$ bis $4,51(1)$. Im Homogenitätsgebiet wurden Rietveld-Analysen der Pulverdiffraktogramme durchgeführt (Tab. 2). Die Ergebnisse zeigen folgende Trends: Die Ausgangsstruktur bleibt im Prinzip erhalten. Abb. 7 zeigt die anisotrope Änderung der Metrik bei sinkendem Silbergehalt (a -Achse: $-0,74\%$, c -Achse: $-0,24\%$). Die $\text{Ag}2$ - $\text{Ag}2$ -Abstände verringern sich dadurch, aber gleichzeitig wird diese Lage deutlich stärker unterbesetzt als die $\text{Ag}1$ -Position (Tab. 3). Der Ausbau der Silberionen erfolgt demnach vorwiegend aus dem Zwischenschichtraum, wäh-

Tabelle 1 Coulometrischer Deinterkalationsgrad y , Zusammensetzung gemäß der chemischen Analyse x_{ICP} , x für $\text{Ag}_x\text{Pb}_2\text{O}_6$ (aus linearer Regression, s. Text), Gitterparameter und Güteparameter (wie in GSAS [19] definiert) der jeweiligen Verfeinerung (Proben hergestellt bei 155°C , $I = 0,02\text{ mA}$, $t_b = 5\text{ h}$, $t_r = 10\text{ h}$).

y	x_{ICP}	x	a in Å	c in Å	χ^2	R_p	wR_p
0,00	4,88(1)	4,89(1)	5,93244(6)	6,42401(9)	3,941	1,95	2,51
0,05	4,86(1)	4,84(1)	5,92979(7)	6,4252(1)	2,930	1,6	1,95
0,10	4,78(1)	4,79(1)	5,92385(6)	6,4234(1)	2,054	1,95	2,46
0,15	4,77(1)	4,74(1)	5,91947(5)	6,42239(9)	2,818	1,46	1,86
0,20	4,70(1)	4,70(1)	5,91553(7)	6,4206(1)	2,156	2,04	2,56
0,25	4,66(1)	4,65(1)	5,91024(6)	6,4191(1)	3,869	1,66	2,14
0,30	4,58(1)	4,60(1)	5,90651(7)	6,4175(1)	2,169	2,04	2,55
0,35	4,55(1)	4,55(1)	5,9015(1)	6,4164(2)	3,517	1,71	2,16
0,40	4,49(1)	4,51(1)	5,8971(2)	6,4142(2)	4,449	1,90	2,44

Tabelle 2 Kristallographische Daten der Grenzzusammensetzungen des Homogenitätsgebiets mit typischen Meß- und Verfeinerungsparametern.

Formel	$\text{Ag}_{5,02(1)}\text{Pb}_2\text{O}_6$	$\text{Ag}_{4,51(1)}\text{Pb}_2\text{O}_6$
Molare Masse (in $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1052,1	997,0
röntgenogr. Dichte (in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	8,89	8,57
Z	1	1
Zellvolumen (in Å^3)	196,50(1)	193,17(1)
Kristallsystem	Trigonal	Trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}1m$ (Nr. 162)	$P\bar{3}1m$ (Nr. 162)
Verwendete Strahlung	$\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0,7093\text{ Å}$	$\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0,7093\text{ Å}$
Monochromator	Germanium	Germanium
2Theta Bereich (in $^\circ$)	5 bis 50	5 bis 50
Anzahl Datenpunkte	4499	4502
Anzahl Reflexe	333	350
Anzahl constrains/restrains	0	0
Verfeinerte Parameter	24	24

rend diejenigen in den Kanälen längs $[0\ 0\ 1]$ ihre Position behalten. Eine signifikante Veränderung der PbO_3 -Schichten ist nicht zu beobachten. Chemische Analyse und Röntgenpulverdiffraktometrie belegen somit einen topotaktischen Silberausbau und den aus den elektrochemischen Meßergebnissen abgeleiteten Homogenitätsbereich.

Thermoanalytische Untersuchungen

$\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ zersetzt sich in zwei Stufen ab 463°C zunächst zu Pb_3O_4 und Ag und schließlich zu PbO und Ag (Massenverlust: $6,20\%$, ber.: $6,10\%$). Im Vergleich zum Edukt zeigen Proben mit $y = 0,5$ ($6,33\%$, ber.: $6,42\%$) und $y = 1,0$ ($6,70\%$, ber.: $6,79\%$) eine zusätzliche Abbaustufe zwischen 250°C und 350°C . Unterbricht man den thermischen Abbau während des ersten Schritts, sind in den Diffraktogrammen nur $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ und der stärkste Reflex von PbO_x , dessen Intensität mit dem Deinterkalationsgrad steigt, nachzuweisen (Abb. 8). Die darauf folgende Zersetzung verläuft wie bei $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$. Dies erklärt zum einen die Befunde aus den elektrochemischen Synthesen, die ebenfalls temperaturabhängig diese Produkte liefern. Zum anderen bedeutet

Tabelle 3 Lage-, Besetzungs- und Auslenkungsparameter (in $\text{\AA}^2 \cdot 100$) für Ag1 (Wyckoff-Lage: 2e) in (0,0,z), Ag2 (3f) in (1/2,0,0), Pb (2d) in (2/3,1/3,1/2) und O (6k) in (x, 0, z) in Abhängigkeit der Zusammensetzung x für $\text{Ag}_x\text{Pb}_2\text{O}_6$.

x	z (Ag1)	x (O) z (O)	sof Ag1	sof Ag2	U_{iso} Ag1	U_{iso} Ag2	U_{iso} Pb	U_{iso} O
5,02	0,7598(2)	0,371(1) 0,315(1)	0,975(3)	0,959(3)	2,56(6)	2,03(4)	1,03(4)	0,5(2)
4,89	0,7597(1)	0,3750(6) 0,3184(6)	0,962(2)	0,935(1)	2,53(3)	2,05(2)	0,98(1)	1,2(1)
4,84	0,7598(1)	0,3755(6) 0,3170(6)	0,957(2)	0,926(1)	2,57(3)	2,22(4)	1,20(1)	1,0(1)
4,79	0,7599(2)	0,3740(8) 0,3151(8)	0,969(2)	0,922(2)	2,59(5)	2,22(4)	0,96(3)	1,2(2)
4,74	0,7602(1)	0,3737(6) 0,3179(6)	0,965(2)	0,905(2)	2,43(4)	2,19(3)	0,88(2)	1,2(1)
4,70	0,7600(2)	0,3734(8) 0,3149(8)	0,963(3)	0,905(2)	2,60(5)	2,42(4)	1,00(2)	0,8(2)
4,65	0,7603(1)	0,3757(7) 0,3217(7)	0,959(2)	0,892(2)	2,56(5)	2,43(4)	0,95(2)	1,7(2)
4,60	0,7602(2)	0,3748(8) 0,3179(8)	0,961(3)	0,894(2)	2,58(5)	2,60(4)	1,00(3)	1,4(2)
4,55	0,7601(1)	0,3767(6) 0,3193(7)	0,946(2)	0,873(2)	2,53(4)	2,58(3)	1,00(2)	1,4(1)
4,51	0,7616(2)	0,3837(8) 0,3223(8)	0,969(3)	0,865(2)	2,42(5)	2,61(4)	0,92(2)	0,9(2)

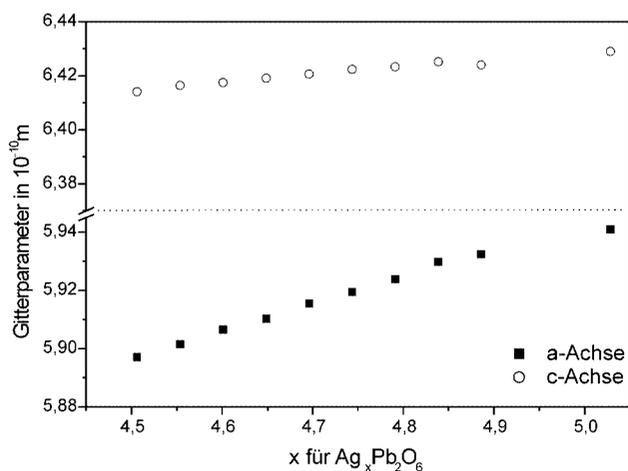


Abb. 7 Gitterparameter der festen Lösung als Funktion der Zusammensetzung.

dies, daß $\text{Ag}_4\text{Pb}_2\text{O}_6$ und die deinterkalierten festen Lösungen erwartungsgemäß metastabil sind und unter Zersetzung zur reduzierten Verbindung zurückkehren, wenn eine entsprechende thermische Aktivierung besteht.

Der Massenverlust für PbO_x läßt auf die Zusammensetzung $\text{Pb}_2\text{O}_{3,33}$ schließen (gefunden: 4,55 %, ber.: PbO_2 : 6,66 %; $\text{Pb}_2\text{O}_{3,33}$: 4,50 %; Pb_2O_3 : 3,45 %; Pb_3O_4 : 2,30 %).

Magnetische und elektrische Eigenschaften

Alle vermessenen Proben verhalten sich diamagnetisch (Abb. 9). Temperaturabhängige Messungen des spezifischen Widerstandes deinterkalierter Proben zeigen für $y = 0,1$

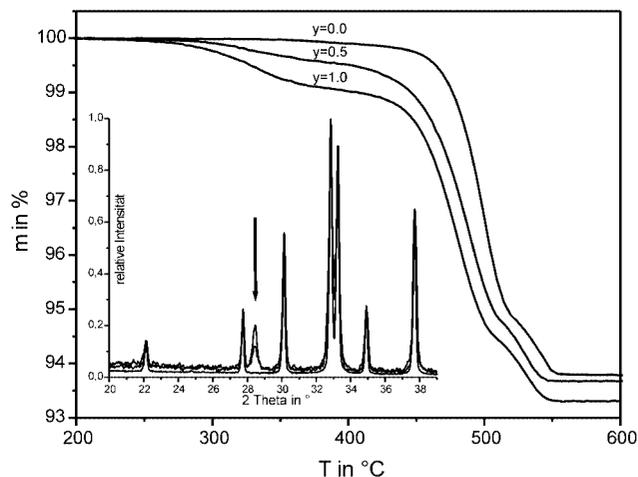


Abb. 8 Thermogravimetrie von Proben mit dem Deinterkalationsgrad $y = 0, 0,5$ und $1,0$. Inset: Diffraktogramme der Produkte bei Abbruch der Zersetzungsreaktion bei 340 °C . Sichtbar sind die Reflexe von $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ und der stärkste Reflex von PbO_x (Pfeil, größte Intensität für Probe mit $y = 1,0$).

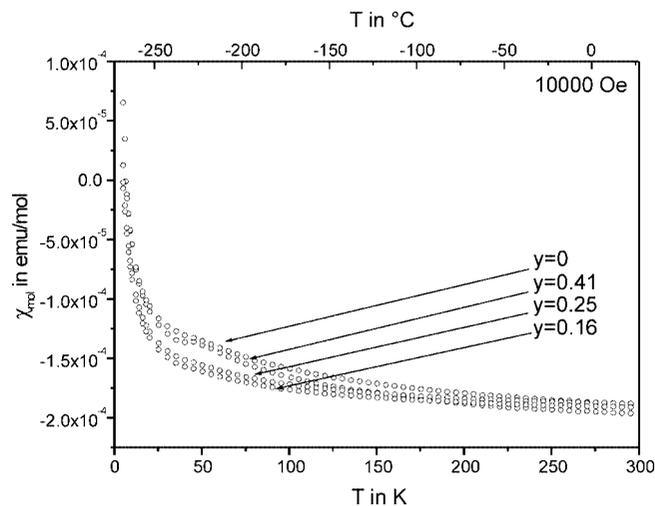


Abb. 9 Molsuszeptibilitäten deinterkalierter Proben in Abhängigkeit der Temperatur.

keine wesentliche Veränderung gegenüber dem Edukt (Abb. 10). Eine deutliche Verringerung ist für $y = 0,2$ zu beobachten. Für weitergehende Deinterkalation folgt ein sukzessiver Anstieg über die Ausgangswerte hinaus. Das Verhalten des Widerstandes belegt den Einfluß der coulometrisch eingestellten Valenzelektronenkonzentration auf die Eigenschaften.

Experimenteller Teil

Synthese des Edukts. $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ wurde aus den Oxiden Ag_2O und PbO_2 in einer Festkörperreaktion bei hohem Druck erzeugt [5]. Mikrokristallines Ag_2O wurde aus salpetersaurer Lösung von Silbernitrat durch tropfenweise Zugabe von 2 N Kalilauge gefällt. Der

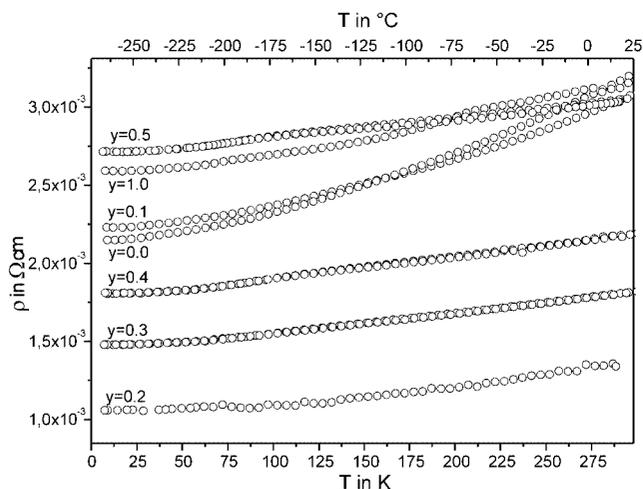


Abb. 10 Spezifischer Widerstand deinterkalierter Proben in Abhängigkeit der Temperatur.

dunkelbraune Niederschlag wurde filtriert, mehrmals mit bidestilliertem Wasser gewaschen und über Kaliumhydroxid im Exsikkator getrocknet. Die Überprüfung der Phasenreinheit von Ag_2O und dem eingesetzten PbO_2 erfolgte mittels Pulverdiffraktometrie. Die fein vermörserten Ausgangsoxide wurden im entsprechenden molaren Verhältnis (5 mmol Ag_2O , 4 mmol PbO_2) in einem Goldtiegel mit 5 N Kaliumhydroxid-Lösung versetzt (1,0 mL pro g Reaktionsgemisch). Es wurden maximal zwei Tiegel in einen Edelstahlautoklaven (freies Volumen von 5 mL) eingebracht, in den 1 mL bidestilliertes Wasser vorgelegt war, und 7 mL flüssiger Sauerstoff einkondensiert. (Reaktionstemperatur: 350 °C, Sauerstoffenddruck: 45 MPa, Reaktionszeit: 7 d). Das Edukt für die Hochtemperaturversuche wurde ohne Zugabe von Wasser oder Mineralisator in Korund- und Goldtiegel hergestellt (Reaktionstemperatur: 500 °C, Sauerstoffenddruck: 85 MPa, Reaktionszeit: 21 d). Das jeweilige Produkt wurde anschließend mit Wasser gewaschen, im Exsikkator getrocknet und mittels Pulverdiffraktometrie auf seine Reinheit geprüft.

Elektrochemische Untersuchungen. Deinterkalationen geschahen sowohl potentiostatisch (PITT [15], Potentialerhöhung pro Zeiteinheit: v , Zeit der Belastungsphase: t_b) als auch galvanostatisch (GIT [16, 17], Stromstärke: I , Belastungsphase: t_b , Relaxationsphase: t_r) in den unten beschriebenen Zellen. Es wurde eine Zwei-Elektroden-Konfiguration verwendet, bei der die Ausgangssubstanz als Anode fungierte. Die Bestimmung der Zellspannung (U) bei Belastung und im Ruhezustand in Abhängigkeit von der Anzahl der entladenen Silberionen (Deinterkalationsgrad: y), sowie die elektrochemischen Synthesen deinterkalierter Phasen wurden mit Hilfe eines computergestützten Multipotentiostaten (Modell MacPile II bzw. VMP mit 1 A-Verstärker, Fa. BioLogic, Claix, Frankreich) durchgeführt.

Deinterkalation bei Raumtemperatur (RT). Ein Preßling von $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ (Durchmesser: 9 mm, Dicke: ca. 0,5 mm) bekannter Masse wurde in einer modifizierten Swagelock-Zelle als Arbeitselektrode gegen ein dünnes Silberblech geschaltet [18]. Als Elektrolyt diente eine 0,1 molare Silbernitratlösung in absolutiertem Acetonitril.

Deinterkalation bei höheren Temperaturen (HT). Für höhere Temperaturen wurde eine elektrochemische Zelle des Typs $\text{Ag}/\text{AgI}/$

$\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ verwendet. Der Festelektrolyt AgI ersetzt hierbei die Silbernitratlösung der Raumtemperaturexperimente. Dazu wurden Preßlinge von AgI und der Probe (Durchmesser 6 mm, jeweils ca. 100–150 mg) mit Metallblechen kontaktiert (AgI : Ag -Blech; $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$: Pt -Blech), in einer federgespannten Glaszelle aufeinander gepreßt und in einen Röhrenofen eingeführt. Die Zuleitungen zu den Metallblechen wurde über Silberstempel realisiert, die über Platindrähte mit den Anschlüssen eines Multipotentiostaten verbunden wurden (Probe als Arbeitselektrode). Die Messung der Temperatur erfolgte über ein NiCr/Ni -Thermoelement, das möglichst nahe an die Probe herangeführt wurde (geschätzter Fehler ± 5 °C). Die Experimente wurden nach Erreichen des thermischen Gleichgewichts gestartet. Nach Reaktionsende wurden die Zellen auf Raumtemperatur abgekühlt und die Preßlinge voneinander getrennt. Eine Interkalation in das Ausgangsmaterial wurde mit dem gleichen Zellentyp durch Anlegen einer Klemmenspannung von 0 V bis zum Abklingen des Stromflusses erreicht.

Röntgenpulverdiffraktometrie. $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ und die deinterkalieren Proben wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf einem STOE-Stadi P Diffraktometer (Germanium Monochromator, Cu K_α Strahlung, $\lambda = 1,54056$ Å, bzw. Mo K_α Strahlung, $\lambda = 0,7093$ Å; linear position sensitive detector, Si als externer Standard) untersucht. Zur Ermittlung der Phasenbreite wurden die Pulverdiffraktogramme (Mo -Strahlung) mit den Einkristalldaten von $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ als Startmodell angepaßt [5] (Programmpaket GSAS [19, 20]). Die elektrochemische Behandlung der Proben verursachte eine asymmetrische Peakverbreiterung, der mit der Anwendung eines microstrain Modells [21] für die Profildaten Rechnung getragen wurde. Für die Verfeinerung wurde nach der Profilanpassung eine Rietveld-Analyse durchgeführt [22, 23], bei der die in Tab. 3 angegebenen Parameter freigegeben wurden.

Elementaranalysen. Die deinterkalieren Proben wurden in konz. HNO_3 gelöst. Eine Bestimmung des Metallgehaltes erfolgte mittels ICP-OES (Firma TJA, Offenbach). Das Kationenverhältnis wurde auf x_{ICP} für $\text{Ag}_x\text{Pb}_2\text{O}_6$ umgerechnet.

Magnetische Messungen. Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden mit einem Quanteninterferometer der Fa. Quantum Design, San Diego, Kalifornien (Typ MPMS 5,5) gemessen.

Leitfähigkeitsmessung. Die Leitfähigkeitsmessungen der Ausgangssubstanz sowie der deinterkalieren Proben erfolgten nach der Vierpunktmethode.

Thermoanalyse. Das thermische Verhalten wurde mittels TG/DTA-Messungen untersucht (STA 409, Fa. Netzsch, Selb; Bedingungen: Ar 100 mL/min, 10 K/min, Korundtiegel).

Wir danken Frau Dr. B. Jäschke für die Durchführung der chemischen Analysen, Frau G. Siegle für die Leitfähigkeitsmessungen und Frau E. Brücher für die Messungen des Magnetismus.

Literatur

- [1] K. Adelsberger, J. Curda, S. Vensky, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **2001**, 158, 82.
- [2] K. Adelsberger, L. Prigent-Croguennec, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2473.
- [3] B. U. Köhler, M. Jansen, W. Weppner, *J. Solid State Chem.* **1985**, 57, 227.
- [4] A. Byström, L. Evers, *Acta Chem. Scand.* **1950**, 4, 613.
- [5] M. Jansen, M. Bortz, K. Heidebrecht, *J. Less-Common Met.* **1990**, 161, 17.

- [6] M. Jansen, M. Bortz, K. Heidebrecht, *Z. Kristallogr.* **1989**, *186*, 147.
- [7] M. Bortz, M. Jansen, H. Hohl, E. Bucher, *J. Solid State Chem.* **1993**, *103*, 447.
- [8] C. Delmas, *Nato ASI SER, Ser. B, Chem. Phys. Intercalation* **1987**, *172*, 209.
- [9] C. Linke, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **1997**, *134*, 17.
- [10] S. Deibele, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **1999**, *147*, 117.
- [11] C. Linke, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1441.
- [12] T. Oku, A. Carlsson, J. O. Bovin, C. Svensson, L. R. Wallenberg, C. Linke, M. Jansen, *Acta Crystallogr.* **2000**, *B 56*, 363.
- [13] A. Byström, *Ark. Kem. Minerl. Geol.* **1945**, *20 A*, 11.
- [14] P. J. Bouvaist, D. Weigl, *Acta Crystallogr.* **1970**, *A 26*, 501.
- [15] A. H. Thompson, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 608.
- [16] W. Weppner, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1569.
- [17] C. J. Wen, B. A. Boukamp, R. A. Huggins, W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 2258.
- [18] D. Guyomard, J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 937.
- [19] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, "General Structure Analysis System (GSAS)", Los Alamos National Laboratory Report LAUR **2000**, 86–748.
- [20] B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 210.
- [21] P. W. Stephens, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 281.
- [22] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mat. Res. Bull.* **1988**, *23*, 147.
- [23] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65.