

entschieden werden, ob bei Vermeidung der Chemisorption von Sauerstoff stabile n-leitende Mischkristalle  $Zn_xCd_{1-x}Sb$  und sogar auch n-ZnSb hergestellt werden kann. Dabei sollte sich dann weiterhin herausstellen, wieweit auch zu enge Zn-Plätze und In-Diffusion vor allem bei der auch im Vakuum vorhandenen Umwandlung (Abb. 3) eine Rolle spielen.

Dotierungsversuche mit anderen Elementen können hier zur weiteren Klärung beitragen.

Herrn Prof. Dr. E. JUST danken wir für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Untersuchungen im Institut für Technische Physik der Technischen Universität Braunschweig, der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sachbeihilfen.

## Zur anodischen Bildung von Silberoxiden<sup>1</sup>

### I. Ladekurven und Deckschichten

K. GOSSNER, TH. EFTYCHIADIS und D. KÖRNER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. **24 a**, 807–813 [1969]; eingegangen am 14. Februar 1969)

Die anodische Oxydation von Silber wurde in alkalischem Milieu (0,01-n. NaOH) galvanostatisch und potentiostatisch verfolgt, und parallel dazu wurde die Bildung der Oxidphasen durch Elektronenbeugung untersucht und den Ladekurven zugeordnet. Die Ladekurven zeigen bei galvanostatischer Versuchsführung unabhängig von der vorgegebenen Stromdichte einen gleichartigen Verlauf; bei potentiostatischer Versuchsführung verlaufen sie je nach Polarisationsbereich verschieden. Sowohl bei galvanostatischer als auch bei potentiostatischer Oxydation wird stets die Bildungsreihenfolge  $Ag \rightarrow Ag_2O \rightarrow AgO_x \rightarrow AgO$  gefunden. Im Bereich der beginnenden Sauerstoffentwicklung tritt manchmal  $Ag_2O_3$  auf.

Für die elektrochemische Oxydation des Silbers ist in den letzten Jahren ein zunehmendes Interesse erwacht; Anlaß dazu gab vor allem die Entwicklung leistungsfähiger Stromspeicher mit alkalischen Silberoxid-Elektroden<sup>2</sup>, die z. B. zur Stromversorgung von Satelliten Verwendung finden<sup>3</sup>. Es liegt bereits eine umfangreiche Literatur vor<sup>4</sup>. Trotzdem bestehen noch viele Unklarheiten bezüglich des Oxydationsmechanismus und im besonderen auch hinsichtlich der Existenz und Struktur der auftretenden Silberoxide.

Die älteren Untersuchungen beschränken sich meist entweder allein auf galvanostatische oder nur auf potentiostatische Messungen. Überdies wird nur gelegentlich ein direkter Nachweis oder eine Identifizierung der auftretenden Oxidphasen etwa durch

Röntgen-Beugung<sup>5</sup> oder Elektronenbeugung<sup>6</sup> unternommen. DIRKSE<sup>7</sup> begnügt sich z. B. damit, die jeweilige Oxydationsstufe durch Berechnung des Sauerstoffgehaltes der Anoden zu bestimmen.

Folgende Oxide werden diskutiert: 1. das bekannte kubische  $Ag_2O$  (Silber(I)-Oxid), 2. das  $AgO$ , das erst 1961 eindeutig als monoklines Silber(I)-Silber(III)-Oxid identifiziert wurde<sup>8</sup> und 3. ein kubisches  $Ag_2O_3$ <sup>9</sup>, dessen Existenz bis heute von verschiedener Seite angezweifelt wird.

Vor kurzem haben GOSSNER und POLLE<sup>10</sup> beim Wasserstoffperoxidzerfall an Silber ein neues Oberflächenoxid gefunden, das mit keinem der bisher bekannten identisch ist. Die vorläufig als „ $AgO_x$ “ ( $Ag(II)$ -Oxid?) bezeichnete Verbindung besitzt kubische Struktur ( $a = 5,55 \text{ \AA}$ ) mit flächenzentrier-

<sup>1</sup> Vgl. Diplomarbeit TH. EFTYCHIADIS, Universität München, Oktober 1968, und vorläufige Mitt.: K. GOSSNER, TH. EFTYCHIADIS u. D. KÖRNER, Naturwiss. **56**, 137 [1969].

<sup>2</sup> Vgl. S. EIDENSOHN, J. Electrochem. Soc. **99**, 29 [1952]. — V. N. FLEROV, Zh. Prikl. Khim. **36**, 1921 [1963].

<sup>3</sup> Science **130**, 195 [1959].

<sup>4</sup> Für eine Zusammenfassung bis etwa 1961 siehe J. A. McMILLAN, Chem. Rev. **62**, 65 [1962]; bezügl. neuerer Originalarbeiten der wichtigsten Arbeitskreise vgl. z. Tl. die laufenden Zitate dieser und der nachfolgenden Veröffentlichung.

<sup>5</sup> C. P. WALES u. J. BURBANK, J. Electrochem. Soc. **106**, 885 [1959]. — S. YOSHIZAWA u. Z. TAKEHARA, J. Electrochem. Soc. Japan **31**, 91 [1963].

<sup>6</sup> M. FLEISCHMANN u. H. R. THIRSK, in: Adv. in Electrochemistry and Electrochem. Eng. (Hrsg. P. DELAHAY), New York 1963, Bd. 3, S. 137 ff.

<sup>7</sup> T. P. DIRKSE, J. Electrochem. Soc. **106**, 920 [1959].

<sup>8</sup> V. SCATTURIN u. P. L. BELLON, J. Electrochem. Soc. **108**, 819 [1961].

<sup>9</sup> I. NÁRAY-SZABÓ u. K. POPP, Z. Anorg. Allgem. Chem. **322**, 286 [1963].

<sup>10</sup> K. GOSSNER u. H. POLLE, Z. Phys. Chem. Frankfurt **54**, 93 [1967].



tem Silber-Teilgitter. In Vorversuchen war das  $\text{AgO}_x$  auch durch anodische Oxydation von Silber erhalten worden. Die Auffindung dieses neuen Oxids und seine elektrochemische Bildungsmöglichkeit legten zusammen mit den offenen Fragen der Literatur eine erneute Untersuchung nahe.

Wir haben die anodische Oxydation des Silbers sowohl galvanostatisch wie potentiostatisch gemessen und parallel dazu die Oxydationsstufen mit der für Oberflächenuntersuchungen besonders geeigneten Elektronenbeugung (EB) bestimmt. Außerdem wurden die gebildeten Oxidschichten durch Ionenätzung untersucht, um Aufschlüsse über etwa vorliegende Mehrschichtbedeckungen zu gewinnen.

Die Messungen bestätigen die bisherigen Befunde über die im einzelnen bemerkenswerten Verläufe der Ladekurven und erweitern unser Bild über die elektrochemischen Verhältnisse. Es gelingt, dem Oxydationsprozeß die verschiedenen Oxide, im besonderen das  $\text{AgO}_x$  und auch das  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  eindeutig zuzuordnen. Damit wird auch die Existenz dieser beiden Oxide weiter untermauert. Es zeigt sich u. a., daß die Bildung des  $\text{AgO}_x$  in engem Zusammenhang mit dem eigentümlichen, bei galvanostatischer Versuchsführung auftretenden Polarisationsmaximum steht.

In der vorliegenden Veröffentlichung (I) berichten wir über die elektrochemischen Versuche und die Zuordnung der EB-Befunde zu den Bereichen der Ladekurven. In der nachfolgenden Arbeit (II)<sup>11</sup> werden Einzelheiten zu den strukturellen Untersuchungen gebracht und die Ergebnisse unserer Arbeiten diskutiert.

## Experimentelles

*Galvanostatische Anordnung.* Der Elektrolysestromkreis wurde von einer Anodenbatterie (360 V) über einen Spannungsteiler gespeist. In dem Stromkreis war ein hochohmiger Festwiderstand zur Elektrolysezelle in Reihe geschaltet, über den der größte Teil der Spannung abfiel. Die Anordnung gewährleistete bei den vorkommenden Schwankungen der Zellspannung eine Stromkonstanz innerhalb 1%.

Der *Elektrolysestrom I* zwischen Anode und Kathode wurde als Spannungsabfall an einem Eichwiderstand in der Kathodenleitung gemessen, die *Polarisation E<sub>AB</sub>* der Anode (A) als Spannung zwischen dieser und einer Kalomel-Bezugselektrode (B). Die Strom- und Spannungsmessungen erfolgten unter Verwendung von Spannungsverstärkern (*Keithley*-Operationsverstärker

<sup>11</sup> K. GOSSNER, TH. EFTYCHIADIS u. D. KÖRNER, Z. Naturforsch. **24a**, 813 [1969].

300, Eingangswiderstand  $10^{14} \Omega$ ); als Anzeigegeräte dienten Digitalvoltmeter (*Solartron LN 1420*); zur Registrierung der Ladekurven wurden diesen Schreiber (*Honeywell YZ 53 × 18*, Schreibgenauigkeit 2%) parallelgeschaltet.

Die angegebenen *Stromdichten J* sind nur zur Normierung der Ergebnisse formal mit den geometrischen Elektrodenflächen berechnet, ohne Berücksichtigung der Rauhigkeiten oder Änderungen der wirksamen Flächen bei Oxidschichtbildung.

Als *Bezugselektrode* diente eine gesättigte Kalomel-Elektrode (*Schott*). Sie war durch einen Luggin-Heber mit der Elektrolysezelle verbunden. Heber und Zwischengefäß waren mit dem Versuchselektrolyten beschickt, um ein Eindringen von Chlorid in den Reaktionsraum zu unterbinden.

*Potentiostatische Anordnung.* Für die potentiostatischen Messungen stand ein elektronischer Breitbandpotentiostat nach *Wenkling* (Gerhard Bank Modell 61 RS) zur Verfügung. Die Sollspannung wurde zwischen Versuchs- und Bezugselektrode (*E<sub>AB</sub>*) mittels eines geeichten Potentiometers vorgegeben. Die Spannungskonstanz betrug  $\pm 2$  mV.

*EB-Anordnung.* Siehe nachstehende Veröffentlichung (l. c.<sup>11</sup>).

*Elektrolysesystem.* Als Elektrolyt diente im Regelfall 0,01-m. Natronlauge, die aus analysenreinem Ätznatron (*Riedel de Haen*) und 3-fach dest. Wasser hergestellt wurde.

Sowohl die Anoden wie die Kathoden wurden aus Silberblechen (*Feinsilber, Reinheitsgrad 99,99%*, Firmen *Heraeus* und *Degussa*) hergestellt. An den quadratischen Anoden wurden beim Ausschneiden schmale Zuleitungsstreifen belassen. Diese hatten relativ zu den Anoden sehr kleine Flächen. Die Anoden wurden vollständig bis etwa zur Mitte der Zuleitungsstreifen in den Elektrolyten getaucht. Damit war eine recht exakte Einstellung der wirksamen Anodenfläche ( $2 \text{ cm}^2$ ) gewährleistet. Um eine symmetrische Feldlinienverteilung zu erreichen, wurden die Anoden- und Kathodenflächen senkrecht zueinander angeordnet.

Ein gewisses Problem stellte die Präparation der Versuchselektroden dar, weil sie einen großen Einfluß auf die Qualität der Elektronenbeugungsbilder hat. (Anfänglich ätzten wir die Anoden vor ihrer Verwendung an. Diese Behandlung erwies sich als ungeeignet, da die Beugungsbilder wegen eines starken Streuuntergrundes verschwommen wurden und außerdem die Proben sich oft während der Beugung elektrostatisch aufluden. Diese Erscheinungen sind auf die durch die Ätzung erzeugte Oberflächenraufruhung zurückzuführen; bezüglich der Aufladungen ist es wahrscheinlich so, daß nichtleitende Deckschichten (Oxide) in den Oberflächenvertiefungen teilweise nicht vom Elektronenstrahl getroffen und daher nicht ständig entladen wurden.)

Als Normalverfahren der Präparation wählten wir das mechanische Polieren der Elektrodenflächen. Die angeätzten Proben wurden mit Schmirgelpapier auf Hochglanz poliert und anschließend öfters mit Azeton (p. A.) und destilliertem Wasser gespült; der Rein-

heitszustand der Oberflächen wurde vor jedem Versuch durch Elektronenbeugung überprüft. Diese Oberflächenbearbeitung hat sich sehr gut bewährt: Wir erhielten scharfe Beugungsbilder ohne störenden Streuuntergrund; auch traten keine Aufladungen mehr auf. Überdies erhielten wir damit sehr gut reproduzierbare Ladekurven. Abb. 1 zeigt als Beispiel Spannungs-Zeit-Kurven von 10 unabhängigen Versuchen mit jeweils verschiedenen Anoden.

Für die Beugungsuntersuchungen wurden die Versuchselektroden nach den Oxydationsversuchen vorsichtig mit dreifach destilliertem Wasser abgespült.

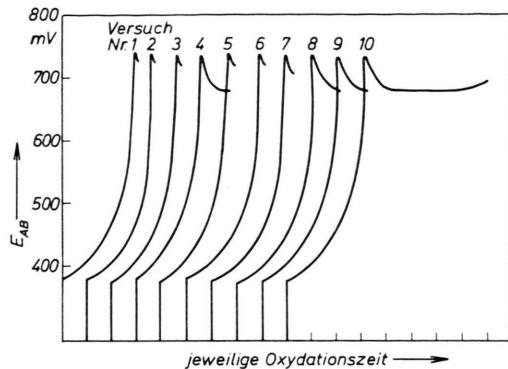


Abb. 1. Reproduzierbarkeit der Ladekurven (galvanostatisch).  $E_{AB}$ : Spannung zwischen Anode A und Bezugselektrode B.  $I = 0,630 \text{ mA}$ . Elektrodenfläche  $2,00 \text{ cm}^2$ , Temperatur  $21^\circ\text{C}$ , Elektrolyt  $0,01\text{-m. NaOH}$ .

## Ergebnisse

### A. Galvanostatische Messungen

#### 1. Verlauf der Ladekurven bei verschiedenen Stromdichten

Abb. 2 zeigt den Verlauf der bei verschiedenen Stromdichten aus jeweils vielen Versuchen erhaltenen anodischen Ladekurven (Spannungs-Zeit-Kurven). Beim Einschalten des Stromes steigt das Potential sehr steil an, erreicht einen bestimmten maximalen Wert (Knick A), der von der eingestellten Stromstärke abhängt, steigt wieder an und erreicht einen zweiten maximalen Wert (Spannungsspitze B). Nach dieser Spitze folgt ein ausgeprägter Potentialabfall zu einem Plateau, danach steigt das Potential (Punkt C) abermals bis auf einen maximalen Wert (Punkt D) an, um wieder abzufallen.

Am Ende des ersten Anstiegs (Knick A) trat gelegentlich eine Spannungsspitze (z. B. bei  $J = 0,49 \text{ mA/cm}^2$ ) auf, die aber nicht zu reproduzieren war, wohl wegen der zu geringen Empfindlichkeit des verwendeten Schreibers. Diese Spannungsspitze soll

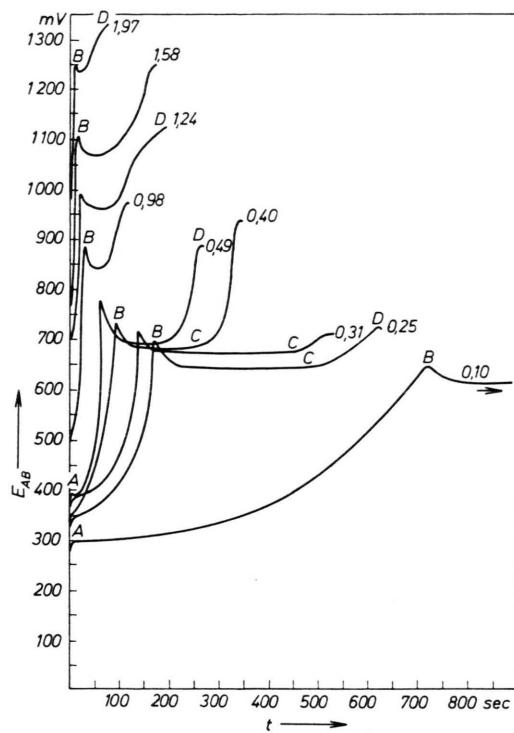


Abb. 2. Galvanostatische Ladekurven bei verschiedenen Stromdichten  $J$  ( $\text{mA/cm}^2$ ). Elektrodenfläche  $2,00 \text{ cm}^2$ , Temperatur  $21^\circ\text{C}$ , Elektrolyt  $0,01\text{-m. NaOH}$ .

nach FLEISCHMANN und THIRSK<sup>6</sup> auf eine Keimbildungsüberspannung beim Übergang von Silber zu  $\text{Ag}_2\text{O}$  zurückzuführen sein.

Der Kurvenverlauf wird bei steigender Stromstärke mehr und mehr zusammengeschoben: der zweite Anstieg der Kurve (von A bis B) wird steiler, dies hat zur Folge, daß die Spannungsspitze (B) stärker ausgeprägt wird; das Plateau wird schmäler und entartet schließlich zu einer Mulde.

Der Oxydationsprozeß läuft bei höheren Stromstärken schneller ab. Große Stromstärken ( $J \approx 2 \text{ mA/cm}^2$ ) bewirken, offenbar wegen der starken Sauerstoffentwicklung, einen Oxidschichtbruch und infolgedessen einen Abbruch des normalen Verlaufes der Ladekurve. Während solcher Versuche wurde öfters beobachtet, daß ein Teil der Oxidschicht bei dem dritten Anstieg (von C bis D) von der Anode absprang. Sonst wurde die Sauerstoffentwicklung stets nach dem Punkt D der Ladekurve sichtbar.

#### 2. Zuordnung der Silberoxide zur anodischen Ladekurve

Um die Art und Reihenfolge der durch galvanostatische Oxydation auf der Anode gebildeten Silber-

oxide festzustellen, machten wir Versuche mit verschiedenen Oxydationszeiten. Zunächst wählten wir eine mittlere Stromstärke ( $J = 0,31 \text{ mA/cm}^2$ , entsprechend  $I = 0,62 \text{ mA}$ ), bei der die Kurve weder stark entartet noch weit auseinandergezogen ist.

Mehrere Silberanoden mit gleicher Fläche und Vorbehandlung wurden verschieden lange oxydiert und anschließend im Elektronendiffraktographen untersucht. Mit den Endpunkten der jeweils vom Schreiber aufgenommenen Ladekurven und den verschiedenen Oxydationszeiten wurden die einzelnen Beugungsbilder einer Gesamtladekurve zugeordnet; die einzelnen Ladekurven waren dabei innerhalb 4% reproduzierbar. Die Zuordnung der Oxydationsstufen zu der Gesamtladekurve wurde durch eine verhältnismäßig dichte Bildfolge gesichert: Für den ersten steilen Anstieg der Ladekurve bis zum Knick A wurden 3 Bilder aufgenommen, von A bis in die Nähe von B 20 Bilder, um die Spannungsspitze 1 Bild pro 1,5 sec, für das Plateau 10 Bilder und nach dem Plateau 15 Bilder.

Außerdem wurden Versuche bei anderen Stromdichten gemacht. Sie ergaben stets die gleiche Zuordnung. Deshalb können wir die Ergebnisse qualitativ durch eine repräsentative Ladekurve darstellen und die Beugungsbefunde in dieses Diagramm eintragen (Abb. 3). Das Auftreten der Oxidphasen ist durch Streifen markiert, deren Dicke die Intensität der Interferenzbilder kennzeichnet.

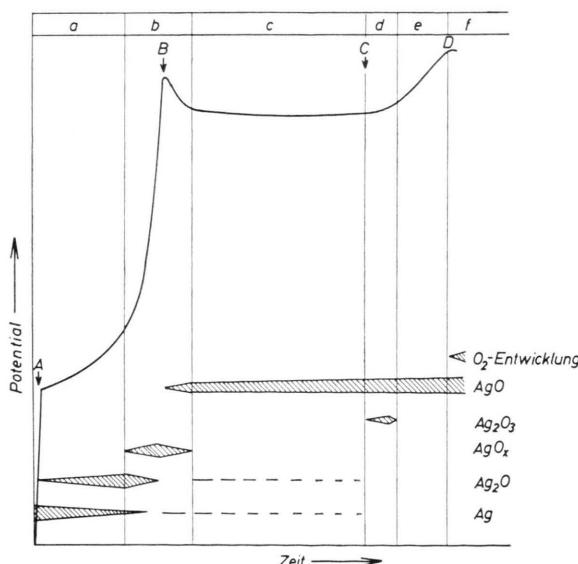


Abb. 3. Zuordnung der Silberoxide (EB-Befunde) zur galvanostatischen Oxydationskurve ( $J=0,31 \text{ mA/cm}^2$ ).

Die Ladekurven haben wir nach der Art der Beugungsbefunde in 6 Gebiete (a bis f) unterteilt, die im folgenden besprochen werden:

*Gebiet a.* Für den ersten steilen Anstieg bis zum Knick A der Ladekurve ergaben die Beugungsdiagramme stets Silberlinien; eine Ausnahme bildete nur die Ladekurve für die kleinste Stromdichte ( $J = 0,10 \text{ mA/cm}^2$ ), bei welcher an einzelnen Stellen des Kontakts einige  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Linien zu sehen waren. – Nach dem Knick A wurden immer  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Linien sichtbar, deren Intensität zunahm, bis am Ende des Gebietes a alle Linien des  $\text{Ag}_2\text{O}$  auf dem Beugungsdiagramm erschienen.

*Gebiet b.* Am Anfang des Gebietes b traten neben den  $\text{Ag}_2\text{O}$ - auch  $\text{AgO}_x$ -Linien auf, deren Intensität zunahm, während die der  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Linien abnahm. In der Nähe der Spannungsspitze B waren auf dem Beugungsdiagramm alle Linien von  $\text{AgO}_x$  gut ausgebildet. Danach nahm die Intensität der  $\text{AgO}_x$ -Linien ab, und nach der Spannungsspitze B im Bereich des Potentialabfalles traten neben den  $\text{AgO}_x$ -Linien schon diejenigen von  $\text{AgO}$  auf.

*Gebiet c.* Für dieses Gebiet zeigten die Beugungsdiagramme  $\text{AgO}$ - und erneut  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Linien. Die Intensität der  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Linien nahm mit fortschreitender Oxydation ab, während die von  $\text{AgO}$  zunahm; am Ende des Plateaus waren nur noch  $\text{AgO}$ -Linien zu sehen.

*Gebiet d.* Für diesen Bereich erhielten wir vorwiegend  $\text{AgO}$ -Linien, manchmal auch Beugungsdiagramme des instabilen  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ , die aber nicht immer zu reproduzieren waren.

*Gebiet e.* Für diesen Anstieg der Kurve zeigten die Beugungsdiagramme, die gegen das Ende des Gebietes e zu am schärfsten wurden, stets und nur  $\text{AgO}$ .

*Gebiet f.* Nach dem Punkt D der Ladekurve wurde die Sauerstoffentwicklung sichtbar, und auf den Beugungsdiagrammen waren nur  $\text{AgO}$ -Linien zu sehen.

Außer den beschriebenen Oxiden waren in den Gebieten a bis e einzelne Silberlinien auf den Beugungsdiagrammen zu sehen; allerdings waren sie in d und e nur noch mit großer Schwierigkeit zu erkennen. Das deutet darauf hin, daß die Oxidschicht zunächst relativ dünn ist und daß erst das  $\text{AgO}$  eine dickere Bedeckung auf dem Silberkontakt bildet.

Aus den Untersuchungsergebnissen ist zu entnehmen, daß die Silberoxide bei galvanostatischer Oxydation sich in der Reihenfolge



bilden. Dies bestätigt die Ergebnisse der von GÖSSNER und POLLE<sup>10</sup> durchgeführten Informativversuche.

### B. Potentiostatische Messungen

#### 1. Verlauf der Ladekurven bei verschiedenen Polarisationen

Bei den potentiostatischen Messungen erhielten wir je nach der angelegten Polarisation einen anderen Verlauf der Ladekurven (Strom-Zeit-Kurven). Abb. 4 zeigt einige Ladekurven, die bei  $E_{AB} = 550$  mV, 600 mV, 650 mV und bei 700 mV mit Hilfe des Schreibers aufgezeichnet wurden. Der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Eintragung der bei 400 mV erhaltenen Kurve verzichtet, da sie nahezu mit der für 700 mV zusammenfällt: auch die Strom-Zeit-Kurve für  $E_{AB} = 400$  mV nähert sich asymptotisch der Kurve für 700 mV.

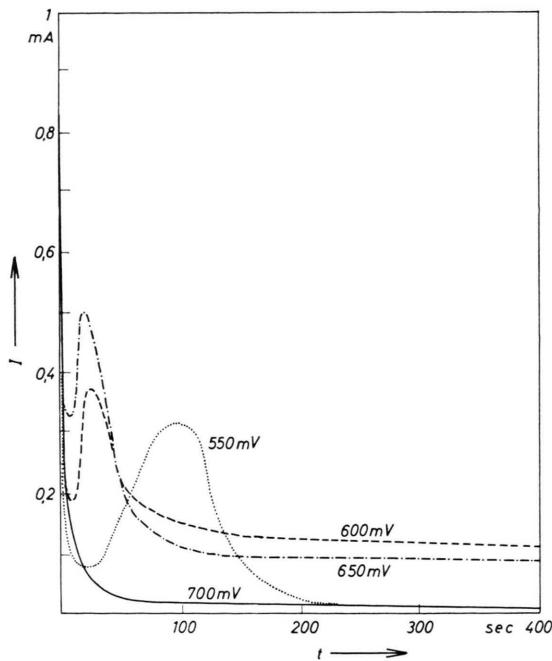


Abb. 4. Potentiostatische Ladekurven bei verschiedenen Polarisationen  $E_{AB}$ . Elektrodenfläche  $2,00 \text{ cm}^2$ , Temperatur  $21^\circ\text{C}$ , Elektrolyt  $0,01\text{-m. NaOH}$ .

tisch der Zeitachse; bei Oxydationszeiten von über 2 Stunden war keine Abweichung von diesem Verlauf festzustellen.

Man kann also bei den potentiostatischen Ladekurven 3 Kurventypen unterscheiden, die in Abb. 5 a, b, c dargestellt sind und den folgenden Polarisationsbereichen a, b, c entsprechen:

*Polarisationsbereich a.* Für Polarisationsspannungen  $E_{AB} \leq 500$  mV erhielten wir Ladekurven, die einen exponentiellen Verlauf zeigten (Abb. 5 a), was durch logarithmische Auftragung sichergestellt wurde.

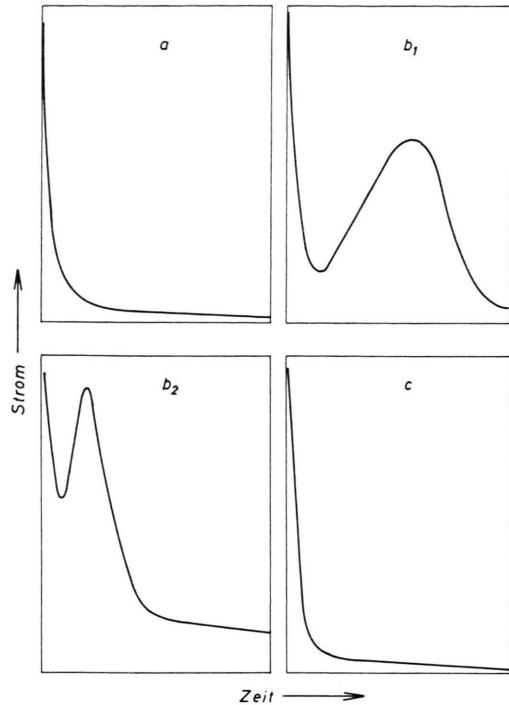


Abb. 5. Formen der potentiostatischen Ladekurven. Die Strom- bzw. Zeitachsen haben jeweils gleiche Maßstäbe.  
Teilbild a)  $\leq 500$  mV b<sub>1</sub>)  $550$  mV b<sub>2</sub>)  $650$  mV c)  $\geq 700$  mV  
Polarisation

*Polarisationsbereich b.* In dem Bereich  $550 \text{ mV} < E_{AB} < 650 \text{ mV}$  steigt der Strom nach dem anfänglichen steilen Abfall wieder an und erreicht einen maximalen Wert (Stromspitze), um danach wieder abzufallen (Abb. 5 b<sub>1</sub>). Bei Erhöhung der Polarisationsspannung wird die Stromspitze stärker ausgeprägt und verschiebt sich zu kürzeren Oxydationszeiten hin (b<sub>2</sub>).

*Polarisationsbereich c.* Die im Bereich  $E_{AB} > 650 \text{ mV}$  erhaltenen Ladekurven entsprechen äußerlich wieder dem Typ in Abb. 5 a. Aus der Abfolge der Kurvenverläufe a bis c ist aber zu folgern, daß hier die Spitze nur nicht mehr aufzulösen ist, weil sie bereits bei sehr kleinen Zeiten auftritt.

Andererseits dürfte in den Ladekurven der Form a der Oxydationsprozeß bei den kleinen Polarisationen ( $E_{AB} \leq 500 \text{ mV}$ ) so langsam verlaufen, daß die zur Ausbildung der Stromspitze führenden Vorgänge nicht mehr zum Tragen kommen.

## 2. Die Oxidbildung bei potentiostatischen Versuchen

In einer Gruppe von Versuchen oxydierten wir die Silberanoden jeweils 10 min lang bei verschiedenen Polarisationen und machten dann EB-Aufnahmen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 1 eingetragen.

Polarisation $E_{AB}$ (mV)	Ag	$\text{Ag}_2\text{O}$	$\text{AgO}_x$	$\text{AgO}$
< 200	+			
200	+	+		
250	+	+		
295	+	+		
296	+	+		
298	+	+	G	
300	+	+	G	
302	+	+		
310	+	+		
320	+	+		
330	+	+	G	
340	+	+		
360	+	+	(+)	
400	+	+	G	
420	+	+		
430	+	+		
440	+	+		
450	+	+		
460	+		+	
480	+			+
500	+		(+)	+
550	+			+
600	(+)		(+)	+
650	(+)		(+)	+
700	(+)			+
1000				+ S
1500				+ S
2000				+ S

Tab. 1. Oxidbildung bei verschiedenen Polarisationen nach 10 min Oxydationszeit. EB-Befund: + Oxidbedeckung auf gesamter Elektrodenfläche, (+) Bedeckung mit dem Oxid nur stellenweise, G Oxid an der Phasengrenze Elektrolyt/Luft, S Sauerstoffentwicklung sichtbar.

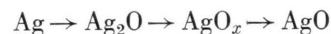
Unter 200 mV war keine Oxidbildung festzustellen. Von 200 mV bis 450 mV wurde auf der Silberanode das  $\text{Ag}_2\text{O}$  gebildet. Bei 460 mV bedeckte das  $\text{AgO}_x$  die Silberanode vollkommen, darunter (360

mV) und darüber (650 mV) nur teilweise. (Überdies trat  $\text{AgO}_x$  bei 298, 300, 400 und bei 450 mV an der Phasengrenze Elektrolyt – Luft der Anode auf; s. Abschnitt 3.) Die letzte Oxydationsstufe des Silbers ( $\text{AgO}$ ) trat im Polarisationsbereich von 480 bis 2000 mV auf. Bis zu 700 mV waren auf allen Aufnahmen einige Silberlinien zu sehen.

Die Sauerstoffentwicklung wurde bei Polarisierungen höher als 1 V sichtbar und wurde stärker mit steigender Polarisationsspannung. Infolge der sehr starken Sauerstoffentwicklung bei 1800 mV bis 2000 mV wurden Teile der Oxidschicht des  $\text{AgO}$  von der Silberanode abgetrennt und fielen auf den Boden des Elektrolysegefäßes, wie auch schon bei den galvanostatischen Messungen beobachtet wurde.

Für einige Polarisierungen, bei denen eine  $\text{AgO}_x$ -Bildung gefunden wurde, führten wir Versuche mit unterschiedlichen Oxydationszeiten durch. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 verzeichnet. Es ist zu erkennen, daß stets die  $\text{AgO}_x$ -Bildung der  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Phase folgte; danach bildete sich  $\text{AgO}$ . Bei 500 mV Polarisationsspannung und 30 min Oxydationszeit erhielten wir Beugungsdiagramme, die dem instabilen  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  entsprachen.

Auch bei potentiostatischen Messungen findet man also unabhängig vom verschiedenen Verlauf der Ladekurven die gleiche Reihenfolge der Oxidbildung



wie bei galvanostatischen Messungen.

## 3. Oxidbildung in der Benetzungszone Anode – Elektrolyt

In Abschnitt 2 haben wir vermerkt, daß verschiedentlich eine  $\text{AgO}_x$ -Bildung an der Eintauchgrenze der Anoden (Phasengrenze Elektrolyt – Luft) gefunden wurde, während auf der übrigen Elektrodenfläche bei der angelegten Polarisierung eine  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Bildung erfolgte.

Polarisation $E_{AB}$	360 mV	460 mV	500 mV	600 mV	650 mV
EB-Befund	Oxydationszeit				
$\text{Ag}_2\text{O}$	10 sec — 40 min	10 sec — 6 min	10 sec — 140 sec	10 sec — 130 sec	10 sec — 120 sec
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{AgO}_x$	40 min — 45 min	6 min — 6.5 min	140 sec — 5 min	130 sec — 180 sec	120 sec — 150 sec
$\text{AgO}_x$	45 min — 131 min	6.5 min — 10 min	5 min — 8 min	180 sec — 6 min	150 sec — 5 min
$\text{AgO}_x + \text{AgO}$	131 min — 134 min	10 min — 14 min	8 min — 12 min	6 min — 11 min	5 min — 10 min
$\text{AgO}$	nach 134 min	nach 14 min	nach 12 min*	nach 11 min	nach 10 min

\*  $\text{AgO} + \text{Ag}_2\text{O}_3$  bei 500 mV und 30 min.

Tab. 2. Oxidbildung bei einigen Polarisierungen.

In eigenen Versuchen oxydierten wir nun Anoden, die nur zur Hälfte in den Elektrolyten eintauchten, jeweils 1 Sekunde lang bei verschiedenen Polarisationen und Elektrolytkonzentrationen: an der Phasengrenze Elektrolyt—Luft bildete sich stets  $\text{AgO}_x$  in einer Zone von ca. 1 mm Breite.

Diese besonderen Oxydationserscheinungen lassen sich möglicherweise durch veränderte Potentialverhältnisse an der Phasengrenze deuten. Die Oberfläche der Elektrolytlösung wird dort, wo sie die Anode benetzt, konkav gekrümmmt. Hier ändert sich

die Elektrolytkonzentration beim Einschalten des Stromes rasch, und es stellen sich andere Potentialverhältnisse ein als im Innern der Lösung.

In der Benetzungszone könnte eine Sauerstoffdiffusion aus der Luft zur Elektrode hin möglich sein. Versuche, bei denen der Elektrolyt mit Toluol (Leitfähigkeit  $10^{-14} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) überschichtet wurde, ergeben jedoch die gleiche  $\text{AgO}_x$ -Bildung an der Phasengrenze Elektrolyt—Toluol. Damit kann ein Einfluß des Luftsauerstoffs auf den anodischen Oxydationsprozeß an der Phasengrenze ausgeschlossen werden.

## Zur anodischen Bildung von Silberoxiden

### II. Strukturen und Umwandlungen der Oxidphasen

K. GOSSNER, TH. EFTYCHIADIS und D. KÖRNER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. 24 a, 813—819 [1969]; eingegangen am 14. Februar 1969)

Bei der Untersuchung anodisch oxydierter Silberelektroden durch Elektronenbeugung werden die folgenden Oxide gefunden: das kubische  $\text{Ag}_2\text{O}$ , das „ $\text{AgO}_x$ “ mit kubisch-flächenzentriertem Ag-Teilgitter und das monokline  $\text{AgO}$ . Auf einigen Beugungsaufnahmen wurde das kubische  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  identifiziert. Die jeweilige Oxidschicht auf den Silberelektroden erweist sich bei Abtragung durch Ionenätzung als einheitlich. Die Zuordnung der einzelnen Oxidphasen zu den entsprechenden Bereichen der galvanostatischen Ladekurve ermöglicht eine Deutung des zeitlichen Potentialverlaufs während der Oxydation. Der je nach angelegter Polarisation unterschiedliche Verlauf der potentiostatischen Ladekurven läßt Rückschlüsse auf den jeweils vorherrschenden Oxydationsmechanismus zu.

In der vorangehenden Arbeit (I) \* wurde über die anodische Oxydation des Silbers und über die dabei auftretenden Oxidschichten berichtet, die durch Elektronenbeugung (EB) nachgewiesen wurden. In der vorliegenden Mitteilung bringen wir Befunde zur Struktur der einzelnen Oxide und der Oxideckschichten, welche wir auch durch Ionenätzung, d. h. Abtragen durch Beschuß mit Argonionen, auf ihre Einheitlichkeit hin untersucht haben. Außerdem werden die verschiedenen Phasenübergänge bei der anodischen Oxydation des Silbers eingehend diskutiert.

In unseren Untersuchungen konnten die einzelnen Oxydationsstufen des Silbers eindeutig den jeweiligen Bereichen der Ladekurven zugeordnet werden. Das gilt insbesondere auch für das  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ , dessen Existenz und Struktur bis heute umstritten ist, und dessen Einordnung in den anodischen Oxydationsprozeß bisher nicht gelungen war.

Über den Mechanismus der ersten Phasenumwandlung  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$ , die bei der anodischen Oxydation des Silbers stattfindet, werden in der Literatur teilweise gegensätzliche Meinungen vertreten. Während bei galvanostatisch geführter Oxydation die Ladekurve immer einen gleichartigen Verlauf zeigt, hat die potentiostatische Ladekurve im Bereich dieser Phasenumwandlung je nach dem angelegten Potential verschiedene Gestalt. Damit scheint nach unseren Ergebnissen je nach der vorgegebenen Polarisation ein unterschiedlicher Oxydationsmechanismus vorzuherrschen.

Über die darauf folgende Umwandlung des  $\text{Ag}_2\text{O}$  zu  $\text{AgO}$  herrscht in der Literatur ebenfalls Unklarheit. Nach unseren Ergebnissen verläuft diese Phasenumwandlung sowohl bei galvanostatischer als auch bei potentiostatischer Versuchsführung über die  $\text{AgO}_x$ -Phase. Dieses Silberoxid (vgl. <sup>2</sup>) stellt also immer die Übergangsoxydationsstufe zwischen dem kubisch-flächenzentrierten  $\text{Ag}_2\text{O}$  und dem monoklinen  $\text{AgO}$  dar.

\* K. GOSSNER, TH. EFTYCHIADIS u. D. KÖRNER, Z. Naturforsch. 24 a, 807 [1969].