

# Eine elektrochemische Methode zur Abschätzung der Oberflächenenergie von $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S

K. WEISS

*Philips Forschungslaboratorium, N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken  
Eindhoven/Niederlande*

Received February 22, 1972

Die Änderung der Silberlöslichkeit in feinkörnigem Ag<sub>2</sub>S-Pulver gegenüber einer dichtgepressten Probe ist mit Hilfe der Festkörper-Titrationszelle Ag/ $\alpha$ -AgJ/ $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S/Graphit bestimmt worden. Aus der Erhöhung der Silberlöslichkeit und dem mittleren Korndurchmesser ist bei 200°C für die Oberflächenenergie  $\Gamma \simeq 2500$  erg/cm<sup>2</sup> geschätzt worden.

## 1. Einleitung

Experimentelle Werte für die Oberflächenenergie von Festkörpern liegen nur in geringer Zahl vor. Zur Bestimmung der Oberflächenenergie von Metallen sind die Methoden des Nullkriechens (1), des Kaltsprödrucks (2, 3), sowie die Vermessung gasgefüllter Poren (4) erprobt worden. Die Oberflächenenergie von Oxiden soll durch Messung des Sauerstoffpartialdrucks über Pulvern sehr unterschiedlicher Korngrösse bestimmt werden können (5). Man überträgt die Kelvin'sche Beziehung, wonach der Dampfdruck von Flüssigkeitstropfen von deren Radius abhängt, auf Festkörper.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der Oberflächenspannung auf die Überschusslöslichkeit der Komponenten einer Verbindung untersucht. Die Komponentenlöslichkeit in kristallisierten Verbindungen hängt von Druck (Spannung), Temperatur und der thermodynamischen Aktivität eines Verbindungspartners ab. Ist eine kugelförmige Probe mit dem Radius  $r$  im mechanischen und thermodynamischen Gleichgewicht, so ist wegen der Oberflächenkräfte die auf die Probe wirkende Zugspannung  $\sigma$  durch

$$\sigma - \sigma_0 = 2\Gamma/r \quad (1)$$

gegeben.  $\Gamma$  ist die Oberflächenenergie,  $\sigma_0$  die Spannung einer Probe mit sehr grossem Radius. Bei konstanter Temperatur und Komponentenaktivität hängt dann nach Gl. (1) die Löslichkeit vom Radius  $r$ , d.h. der Korngrösse ab.

## 2. Experimentelles

Sehr genaue Bestimmungen von kleinen Änderungen der Komponentenlöslichkeiten können mit Hilfe von elektrochemischen Festkörperzellen ausgeführt werden (6). In der Zelle (7)



ist  $\alpha$ -AgJ ein guter Ionenleiter (8, 9);  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S besitzt neben überwiegender Elektronenleitfähigkeit eine hohe Kationenleitfähigkeit (10, 11). Fließt daher in Zelle (I) ein elektrischer Strom, so wird durch die Ag/AgJ-Elektrode Ladungstransport durch elektronische Störstellen zugunsten des Ionenflusses unterdrückt (12); der Ladungsumsatz  $q$  entspricht praktisch quantitativ einer transportierten Menge Silber (7). In  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S ist Silber über das stöchiometrische Verhältnis lösbar (7); in den Grenzen des Existenzgebietes von  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S ist  $q$  der Änderung des Silberüberschusses proportional, und es gilt:

$$\Delta\delta = q/n_s F. \quad (2)$$

$n_s$  ist die Zahl der in der Probe vorliegenden mol Schwefel;  $F$  ist die Faraday'sche Konstante;  $\delta$  ist der Silberüberschuss bezogen auf ein mol stöchiometrisches Silbersulfid.

Weiterhin ist die elektromotorische Kraft  $E$  von Zelle (I) durch (13)

$$FE = \mu_{\text{Ag}}^0 - \mu_{\text{Ag}} \quad (3)$$

gegeben.  $\mu_{\text{Ag}}^0$  ist das chemische Potential des metallischen Silbers,  $\mu_{\text{Ag}}$  ist das chemische

Potential des Silbers im  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S. Durch Stromfluss in Zelle (I) kann der Silberüberschuss im Silbersulfid variiert werden, und man bekommt einen Zusammenhang zwischen  $E$  und  $\delta$ : Titrationskurven.

Wirkt auf das Silbersulfid in Zelle (I) eine Zugspannung, so muss die Spannungsabhängigkeit der Titrationskurven berechnet werden. Bei konstanter Temperatur gilt

$$d\mu_{Ag} = (\partial\mu_{Ag}/\partial\delta)_{T,\sigma} d\delta + (\partial\mu_{Ag}/\partial\sigma)_{T,\delta} d\sigma. \quad (4)$$

Das chemische Potential des metallischen Silbers hängt nicht vom Silberüberschuss im Silbersulfid ab, und es folgt aus Gl. (3):

$$(\partial\mu_{Ag}/\partial\delta)_{T,\sigma} = -F(\partial E/\partial\delta)_{T,\sigma}. \quad (5)$$

Die Änderung von  $\mu_{Ag}$  mit dem Silberüberschuss  $\delta$  kann aus der Steigung der Titrationskurve berechnet werden. Mit dem partiellen Volumen  $\bar{V}_{Ag}$  des Silbers in  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S

$$\bar{V}_{Ag} = -(\partial\mu_{Ag}/\partial\sigma)_{T,\delta} \quad (6)$$

bekommt man für den Fall, dass das Silbersulfid mit metallischem Silber koexistiert ( $E = 0$ ):

$$(d\delta/d\sigma)_{E=0} = -\bar{V}_{Ag}/F(\partial E/\partial\delta)_{T,\sigma,E=0}. \quad (7)$$

Nach Gl. (1) ist  $d\sigma$  durch Oberflächenenergie und Korndurchmesser gegeben, und man kann nach Gl. (1) und Gl. (7) die Oberflächenenergie berechnen.

Die Messzelle ist in Abb. 1 schematisch dargestellt worden. Gegen die aus einer Silberscheibe und einem AgJ-Pressling bestehende Ag/AgJ/Elektrode wurde ein 1 cm langes, an den Enden abgeplattetes, Quarzrohr mit leichtem Federdruck angepresst. In das Quarzrohr wurde eine abgewogene Menge Silbersulfidpulver gefüllt und mit einer Graphitelektrode bedeckt. Ein

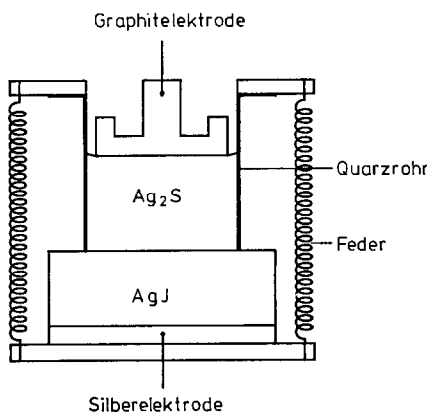


ABB. 1. Schematische Darstellung der Messzelle.

20 g-Gewicht drückte auf die Graphitscheibe und sorgte für ausreichenden elektrischen Kontakt zwischen den Körnern; nach Beendigung der Versuche war das verwendete Pulver noch nicht merklich gesintert. Zur Messung der EMK  $E^*$  bei Koexistenz des Ag<sub>2</sub>S mit flüssigem Schwefel ist die Graphitscheibe mit einem Loch versehen worden.

Feinkörniges Ag<sub>2</sub>S ist durch Einleiten von H<sub>2</sub>S in eine wässrige Lösung von AgNO<sub>3</sub> erhalten worden. Der Niederschlag wurde mit heissem destilliertem Wasser ausgewaschen und bei 200°C im Vakuum getrocknet. Die Abkühlung der Probe geschah in einem Strom gereinigten und getrocknetem Stickstoffs. Durch Vermessen einer Mikrophotographie ist der mittlere Durchmesser der Körnchen zu ca. 10<sup>-1</sup>  $\mu$ m bestimmt worden. Aus einem Teil des Pulvers ist bei einem Pressdruck von ca. 8 to/cm<sup>2</sup> eine dichte Pille gepresst worden.

Die Messzelle befand sich in einem temperaturgeregelten Ofen von geringer Wärmekapazität. Sämtliche Messungen wurden in einem langsamen Strom gereinigten und getrockneten Stickstoffs ausgeführt. Der elektrische Schaltkreis ist in (7) beschrieben; der Ladungsumsatz wurde durch graphische Integration der Strom-Zeitkurven eines Recorders erhalten.

Zunächst wurde untersucht, ob die EMK  $E^*$  einer Zelle, in welcher das Silbersulfid mit Schwefel koexistiert, von der Korngröße des Silbersulfides abhängt. Hierzu wurde die Graphitelektrode mit Schwefelpulver bedeckt; die Zelle wurde rasch auf 200°C erwärmt. Das Schwefelpulver schmolz und konnte durch das Loch in der Elektrode mit dem Silbersulfid in Berührung kommen. In Übereinstimmung mit älteren Messungen (14) ergab sich für die gepresste Probe

$$E^* = 230 \pm 1 \text{ mV.}$$

Für das Ag<sub>2</sub>S-Pulver ergab sich

$$E^* = 245 \pm 2 \text{ mV.}$$

Nach etwa 10 Minuten sank die EMK der mit Pulver gefüllten Zelle auf  $E^* = 230$  mV ab. Möglicherweise ist nach einiger Zeit der Schwefel durch die Zwischenräume der Körner zum  $\alpha$ -AgJ diffundiert. Vom Silberjodid kann Silber abgegeben werden, und es bildet sich durch Reaktion mit dem Schwefel eine kompakte Schicht Silbersulfid.

Die Bestimmung der Titrationskurven erfolgte nach den Angaben von Wagner (7). Zunächst ist

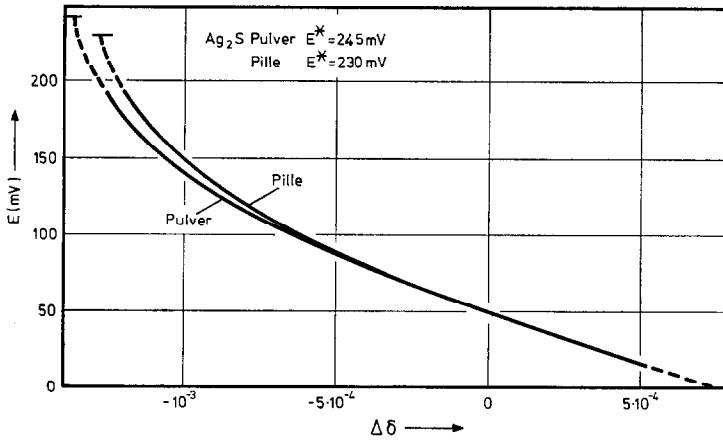


ABB. 2. Titrationskurven bei 200°C.

der Zelle ein Potential von 50 mV aufgezwungen worden. Dann wurde der Probe Silber entzogen oder zugeführt und der Gleichgewichtswert der EMK gemessen. Die Messungen wurden bei Zellspannungen < 200 mV beendet, da sich bei höheren EMK-Werten die Schwefelverdampfung störend bemerkbar machte (7). Bei Spannungen > 200 mV und < 15 mV sind die Messkurven (siehe Abb. 2) auf  $E = E^*$  und  $E = 0$  extrapoliert worden. Die Extrapolation wurde in Übereinstimmung mit den Überlegungen von Wagner (7) vorgenommen: Wegen der sehr hohen Konzentration interstitieller Silberionen und dem geringen Silberüberschuss kann man annehmen, dass das chemische Potential  $\mu_i$  der Kationen nur wenig von  $\delta$  abhängt. Hat sich das Dissoziationsgleichgewicht: Ein Silberatom zerfällt in ein Kation und ein Leitungselektron, eingestellt, so gilt:

$$T, \sigma = \text{const.} \quad d\mu_{\text{Ag}} = (\partial(\mu_i + \mu_e)/\partial\delta) \cdot d\delta \cong d\mu_e \quad (8)$$

$\mu_e$  ist das chemische Potential der Leitungselektronen. Mit Gl. (3) folgt aus Gl. (8)  $d(FE) \cong -d\mu_e$ . Da der Silberüberschuss praktisch vollständig dissoziiert zu sein scheint und die Defektelektronenkonzentration vermutlich sehr gering ist (7, 10), gilt

$$\delta = A \cdot F_{1/2}((\mu_e^0 - FE)/RT). \quad (9)$$

$F_{1/2}$  ist die integrierte Fermi-Dirac'sche Funktion,  $\mu_e^0$  das chemische Potential der Elektronen bei  $E = 0$  und  $A$  eine Konstante. Trägt man  $F_{1/2}$  als Funktion des Arguments auf Transparentpapier auf (15), so kann man die gezeichnete Funktion mit der experimentellen Titrationskurve zur

Deckung bringen (16) und bekommt den extrapolierten Verlauf bei höheren und niedrigeren Zellspannungen.

Bei  $E = 0$  waren die Titrationskurven praktisch deckungsgleich; aus dem horizontalen Abstand der Kurven bei  $E = E^*$  ergab sich

$$(d\delta)_{E=0} = \delta(\text{Pulver}) - \delta(\text{Pille}) \cong 10^{-4}.$$

Die Konzentrationsangabe erfolgt nach Gl. (2) in mol Ag/mol S. Für die Steigung der Titrationskurve ergab sich für beide Proben:

$$F \cdot (\partial E/\partial\delta)_{T, \sigma, E=0} = -5,4 \times 10^6 \text{ Joule.}$$

Das partielle Volumen des Silbers in  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  wurde folgendermassen erhalten. Auf der Mantelfläche einer zylindrischen Probe (Länge  $l_0 = 20$  mm) ist eine Ag/AgI- und eine Pt-Elektrode befestigt worden. Die Zelle wurde in ein photographisch registrierendes Dilatometer eingebracht und in Stickstoffatmosphäre auf 200°C erwärmt. Der Zelle wurde ein Potential von 200 mV aufgezwungen und der Dilatometerstand abgelesen. Daraufhin wurde die Zellspannung auf  $E = 15$  mV erniedrigt; hierbei dehnte sich das Silbersulfid aus. Die relative Längenänderung war

$$\Delta l/l_0 \cong 10^{-4}.$$

Bei Erniedrigung der EMK von 200 mV auf 15 mV wird im Silbersulfid etwa  $2 \times 10^{-3}$  Silber gelöst. Damit wird

$$\bar{V}_{\text{Ag}} \cong V_{\text{Ag}_2\text{S}}^0 3(\Delta l/l_0 \cdot \Delta\delta) \cong 5 \text{ cm}^3.$$

$V_{\text{Ag}_2\text{S}}^0 = 35 \text{ cm}^3$  ist das Molvolumen des Silbersulfids bei Zimmertemperatur.

Mit den obigen Zahlenwerten und  $r \cong 5 \times 10^{-2}$   $\mu\text{m}$  ergibt sich nach Gl. (1) und Gl. (7) ein Schätzwert für die Oberflächenenergie des  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S bei 200°C:

$$\Gamma \cong 2500 \text{ erg/cm}^2.$$

### References

1. H. UDIN, A. J. SHALER, UND J. WULF, *J. Metals* **1**, 186 (1949).
2. J. J. GILMAN, *J. Appl. Phys.* **31**, 2208 (1960).
3. D. HULL, P. BEARDMORE, UND A. P. VALENTINE, *Phil. Mag.* **12**, 1021 (1965).
4. M. T. LILBURNE, *J. Mat. Sci.* **5**, 351 (1970).
5. W. D. KINGERY, "Introduction to Ceramics," p. 198, Wiley, New York (1967).
6. C. WAGNER, *Progr. Solid State Chem.* **6**, 1 (1971).
7. C. WAGNER, *J. Chem. Phys.* **21**, 1819 (1953).
8. C. TUBANDT, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **115**, 105 (1921).
9. B. ILSCHNER, *J. Chem. Phys.* **28**, 1109 (1958).
10. S. MIYATAMI, *J. Phys. Soc. Jap.* **10**, 1602 (1955).
11. H. RICKERT, *Z. Phys. Chem. N.F.* **23**, 355 (1960).
12. C. WAGNER, *Z. Elektrochem.* **60**, 4 (1956).
13. C. WAGNER, *Z. Elektrochem.* **40**, 361 (1934).
14. H. REINHOLD, *Z. Elektrochem.* **40**, 361 (1934).
15. J. MCDUGALL UND E. C. STONER, *Trans. Roy. Soc. (London) A* **237**, 67 (1938).
16. J. B. WAGNER UND C. WAGNER, *J. Chem. Phys.* **26**, 1602 (1957).