

이온의 전기화학 준위 분포를 재기위한 미세 센서의 개발

유한일 · 한진우

서울대학교 무기재료공학과
(1992년 7월 10일 접수)

Development of a Miniaturized Electrochemical Sensor for Ionic Electrochemical Potential Mapping

Han-Il Yoo and Jin-Woo Hahn

Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

(Received July 10, 1992)

요 약

혼합전도체 Ag_2S 안에 전하나르계들의 전기화학준위 분포 또는 Ag 금속의 화학준위분포를 정밀하게 잴 수 있도록 $20\sim 30\ \mu m$ 의 해상력을 가지는 미세 이온센서를 전기화학적 방법과 고상/기상 반응을 조합하여 만들고, 이온 흐름이 차단된 전지 $Pt/Ag_2S/Ag$ 와 전자흐름이 차단된 전지 $Ag/Ag_2S/AgI/Ag$ 에서 전하나르계 Ag^+ 와 전자의 전기화학 준위 분포를 이 센서로 재어 그로부터 이온 전기전도도와 전자전도도를 Ag 의 활동도의 함수로 결정함으로써 이리 만든 미세센서의 작동성능을 과시, 확인하다.

ABSTRACT

For the ultimate purpose of mapping, with a high precision, the local electrochemical potentials of an ionic carrier in nonisothermal conditions, an ionic probe for Ag^+ ions, $Pt/Ag/AgI$, has been miniaturized to a tip size of $20\sim 30\ \mu m$, by an electrochemical technique combined with gas (I_2)/solid (Ag) reaction, and its performance checked by measuring the partial electronic and ionic conductivities of Ag_2S from the ion and electron blocking cells, $Ag/Ag_2S/Pt$ and $Ag/Ag_2S/AgI/Ag$, respectively. The results have firmly confirmed that the miniaturized probe function quite validly and be very promising.

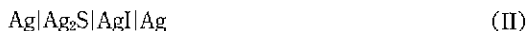
1. 서 론

혼합전도체(mixed conductor) 화합물(이물테면 $Ag_{2+x}S$)에는 외부로부터 가해진 열역학적 구동력, 이물테면 전장이나 온도물매에 의하여 Ag^+ 이온이나 전자(e^-) 등 전하나르계들의 전기화학 준위 물매($\nabla\eta_{Ag^+}$ 또는 $\nabla\eta_{e^-}$)나 금속성분의 화학준위 물매($\nabla\mu_{Ag}$)가 생겨나는 경우가 잦다. 예를들면, Ag_2S 를 Cell(I)과 같이 가역전극(Ag)과 이온차단전극(Pt) 사이에 두고, Ag_2S 가 전리(electrolysis)되지 않는 조건에서 전류를 왼쪽에서 오른쪽으로 흘리면 Ag^+ 이온의 흐름이 차단되므로 이들 이온은 외부에서 걸어준 전장에 의하여 Ag 전극쪽으로 쏠리는 분극현상이 일어나나 전자는 막힘없이 흐른다.



이때 Ag_2S 내부에 전자의 전기화학 전위 분포를 알면 주어진 전류밀도로부터 전자에 의한 부분 전기전도도(partial electronic conductivity)를 위치의 함수로 결정할 수 있다¹⁾

또한 Ag_2S 를 Cell(II)와 같이 가역전극(Ag)과 전자차단전극(AgI/Ag) 사이에 두고 전류를 오른쪽으로 흘리면 AgI 는 Ag^+ 이온만 통과시키므로 이번에는 전자가 Ag 전극쪽으로 쏠리면서 분극된다.



이때 Ag_2S 내부에 Ag^+ 이온의 전기화학 준위 분포를 알면 전류밀도로부터 이온에 의한 부분 전기전도도(partial ionic conductivity)가 결정된다¹⁾.

이 Ag_2S 를 전장 대신에 온도물매(∇T)하에 두면 이

온도물매에 의하여 전하나르계들이 재분포되며 이것은 결국 잉여금속물매(∇δ)를 자아낸다. 이런 현상을 Sorét 효과²⁾라 하는데, 이때 잉여금속 함량물매에 의한 금속 성분의 화학준위 분포(∇μ_{Ag})와 걸어준 온도물매 사이에는

$$\frac{\nabla\mu_{Ag}}{\nabla T} = -\left(\bar{S}_{Ag} + \frac{q_{Ag}^*}{T}\right) \quad (1)$$

의 관계가 있다. 여기에 \bar{S}_{Ag} 는 금속 Ag의 몰당 부분 엔트로피(partial molar entropy), q_{Ag}^* 는 Ag의 나름열(heat-of-transport)을 나타내는데, 몰당 부분 엔트로피 \bar{S}_{Ag} 는 열역학적 양(thermodynamic quantity)으로서 평형특성으로부터 결정되나 나름열 q_{Ag}^* 는 동역학적 양(kinetic quantity)으로 이것이 바로 Sorét 효과의 크기와 방향을 결정한다. 현재까지 고체에서는 나름열에 관한 실험 데이터는 거의 없다 시피한 상황인데, 만약 μ_{Ag} 의 분포, 즉 $\nabla\mu_{Ag}$ 를 주어진 ∇T 에서 질 수만 있다면 식 (1)에 의하여 나름열을 결정할 수가 있을 것이다.

이상에서 본 바와 같이 부분 전기전도도를 결정하고자 하거나 나름열을 측정하고자 할 때처럼 전하나르계의 전기화학 준위의 분포, $\nabla\eta_{Ag^+}$ 와 $\nabla\eta_{e^-}$ 또는 금속성분의 화학준위분포, $\nabla\mu_{Ag}$ 를 실험적으로 측정하여야 할 경우가 많다. 특히 부분 전기전도도, 나름열 등 특성을 정밀하게 알기 위해서는 $\nabla\eta_{Ag^+}$, $\nabla\eta_{e^-}$, $\nabla\mu_{Ag}$ 등을 위치의 함수로 정밀하게 결정하는 것이 관건이다.

최근에 Schmalzried 등³⁾은 Ag^+ 이온센서를 미세하게 만들어서 10 μm 정도의 분해능으로 η_{Ag^+} 의 분포를 질 수 있음을 보이고, Ag_2S/AgI 어름(interface)에서의 Ag^+ 이온교환 전류(exchange current)를 결정함으로써 이런 류의 미세센서를 혼합전도체의 전달현상이나 반응속도 연구에 효과적으로 이용할 수 있음을 제시한 바 있다.

우리는 Ag_2S 에서의 온도물매에 의한 물질전달현상(Sorét 효과)을 연구하기 위하여 Ag^+ 이온, 전자, Ag 금속 등의 전기화학 준위 분포를 정밀하게 질 수 있도록, Schmalzried 등³⁾에 근거하여, Ag^- 이온과 전자의 전기화학 센서를 미세하게 만들고, 그 기능을 확인하기 위한 목적으로 Ag_2S 계의 등은 전달특성 측정에 처음으로 적용하였다.

이 논문은 미세센서를 만든 방법과 이리 만들어진 센서의 작동성능에 대해서 보고하기 위한 것이다.

2. 실험방법

2.1. 미세이온센서 만들

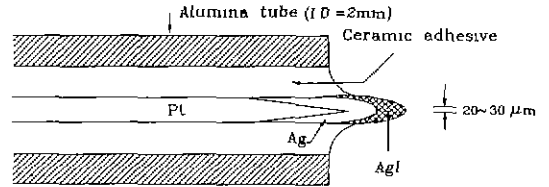


Fig. 1. Assembly of the miniaturized ionic probe.

Ag_2S 계에서의 Ag^+ 이온의 전기화학 준위를 재기 위한 Ag^+ 이온센서는 Pt/Ag/AgI의 구조로 이루어진 반쪽전지로서, 여기에 AgI는 Ag^- 이온의 나름수(transference number)가 거의 1인 이온전도체(전해질)이다.

위치 분해능(spatial resolution)을 높이고 또한 시편과의 전기화학적 접촉시 시편에 야기될지도 모를 교란 효과(disturbance)를 최소화하기 위해서는 이 센서의 크기가 가능한한 작아야 하는데 다음과 같은 방법으로 그 크기를 조절 제작하였다. 우선 $NaCN(0.57 \text{ mol/l}) + Na_2CO_3(0.27 \text{ mol/l})$ 용액속에서 0.2 mm 굵기의 Pt 선과 흑연전극 사이에 교류전압(약 20 VAC)을 가하여 Pt 선의 끝부분을 충분히 가늘게(약 10 μm 굵기) 만든 후, 전해질 용액에 $AgCN(0.26 \text{ mol/l})$ 을 첨가하고 이번에는 Pt 선을 음극으로 Ag를 양극으로 하여 Ag를 Pt 선 기는 끝에 두께가 약 60 μm쯤 되도록 전착하였다. Ag가 전착된 Pt 선을 I_2 분위기에서 요드화시켜서 전착된 Ag 위에 AgI층을 만들었다. AgI층의 두께는 요드화 온도와 I_2 의 분압, 요드화 시간 등으로 조절할 수 있는데 본 연구에서는 약 30 μm쯤되게 하였다.

전자전극(electronic probe)으로는 위에서 언급한 방법으로 끝을 가늘게 만든 Pt 선을 사용하였다. 사용시 이들 가는 센서의 기계적 특성을 보강하기 위하여 그림 1과 같이 센서를 2 mm 굵기의 세라믹관 안에 넣고 세라믹 시멘트로 부착하여 사용하였다.

2.2. 작동성능확인

이리 만들어진 센서의 작동 성능을 확인하기 위하여 앞서 언급한 바 있는 Cell(I)과 Cell(II)를 그림 2와 같이 구성하였다.

이 Cell을 각각 그림 3과 같이 온도가 일정하게 유지되는 로에 넣고 균일한 온도조건에서 정전류 공급계(Yokogawa 2553)로 일정한 전류를 흘려 정상상태에 이른 후 이온센서와 전자센서에 나타나는 전위차 E_1 , E_2 또는 E_1' , E_2' 을 각각 측정하였다. 이들 전위차는 두 종류의 센서를 Ag_2S 시편의 왼쪽끝에서 오른쪽 끝까지 움직이면서 0.5 mm 간격으로 측정하여 전류가 흐르는

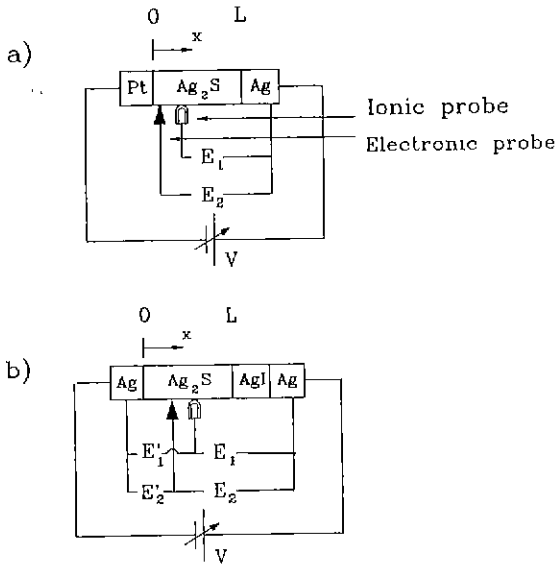


Fig. 2. Configuration of Cell(I) (a) and Cell(II) (b) with the ionic/electronic sensor circuitry.

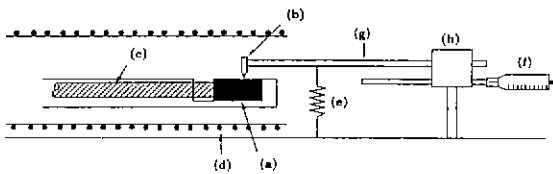


Fig. 3. Experimental setup equipped with a sensor-positioning mechanism: (a) sample with appropriate electrodes; (b) electronic/ionic probe combined as shown in Fig. 1; (c) alumina rod (4 mm in dia.) through which a light spring pressure is applied; (d) heating element (Kanthal wire); (e) spring to adjust the contact pressure at the probe tips; (f) micrometer to position the probes; (g) probe-supporting alumina rod; (h) sensor-supporting-rod holder which transmits micrometering motion.

방향으로의 전하나르개들의 전기화학 준위 분포를 결정하였다.

시편위에서의 센서의 위치는 그림 3에서 보는 바와 같이 센서지지대 (g) 끝에 달리 마이크로메타(Γ)로 제어 또는 측정하였으며, 센서의 끝부분과 시편과의 접촉 압력은 안정된 신호(E_1 , E_2)가 나오도록 스프링(e)으로 조절하였다.

3. 결과 및 고찰



Fig. 4. Cross section of an as-prepared ionic probe.

3.1. 이온센서

전기화학적 방법으로 Pt 선을 가늘게 만들고 그 위에 Ag를 전착하고 이어서 $gas(I_2)/solid(Ag)$ 반응으로 AgI를 형성하여 만든 이온센서의 단면을 보면 그림 4와 같다.

끝이 뾰족하고 가늘게 만들어진 Pt 선 주위로 약 20 μm 두께의 금속 Ag층이 보이고, 그 위에 다시 30 μm 정도 두께의 AgI층이 보인다. 이 센서의 경우 끝부분 형상으로 미루어 위치 분해능은 20~30 μm 으로 판단된다.

이 센서는 약 200회 정도 측정할 때까지는 정상적으로 작동하다가 그 이후부터는 측정신호가 불안정하여짐을 관찰하였는데, 이는 끝부분의 마멸에 기인한 것으로 짐작된다. 필요에 따라서는 센서의 끝부분을 더욱 뾰족하게 하여 위치 분해능을 향상시킬 수도 있을 것이나, 수명은 센서끝 접촉부분의 기계적 특성으로 인하여 더욱 단축될 것으로 예상된다.

3.2. 작동 성능

Ag_2S 에 Ag^+ 이온과 전자(e^-)의 흐름이 있을 때(Ag_2S 의 경우 S^{2-} 음이온의 이동도는 양이온이나 전자의 그것에 비하여 무시할 수 있을 정도로 작아서 음이온의 흐름은 무시한다.), 이로부터 야기되는 각각 나르개의 전기화학 준위 물매 $\nabla\eta_{Ag^+}$ 와 $\nabla\eta_{e^-}$ 는 다음과 같이 주어진다^{1,3)}.

$$\nabla\eta_{Ag^+} = -\frac{F}{\sigma_{Ag^+}} i_{Ag^+} \quad (2)$$

$$\nabla\eta_{e^-} = \frac{F}{\sigma_{e^-}} i_{e^-} \quad (3)$$

여기에 i_{Ag^+} , i_{e^-} 은 각각 Ag^+ 이온과 전자에 의한 전류

밀도이고, σ_{Ag^+} 와 $\sigma_{el'}$ 은 이온과 전자에 의한 부분전도도, 그리고 F는 Faraday 상수를 나타낸다.

Cell(I)의 경우 Ag_2S 의 분해전압보다 작은 전압을 걸어서 전류 i_0 를 Ag^+ 이온차단 전극(Pt)으로부터 가역전극으로 흘릴 때, Ag^+ 이온이 가역전극쪽으로 쏠리면서 정상상태에 이르면 Ag^+ 의 흐름은 사라지고(즉 $i_{Ag^+}=0$) 전자의 흐름만 남아 외부에서 흘리는 전류를 이룬다(즉 $i_0=i_e$). 따라서 식 (2)에 의하여

$$\nabla\eta_{Ag^+}=0 \quad (4)$$

이고, 전자센서로 측정하는 전자의 전기화학 준위는 식 (3)에 의하여 일정한 물매를 형성하게 된다. 이때 이 물매를 알면 식 (3)에 의하여 $\sigma_{el'}$ 을 결정할 수 있는 것이다.

그림 2(a)의 회로에서 이온센서와 오른쪽 가역전극(Ag) 사이의 열린 회로 전위차(open-cell voltage) E_1 은 오른쪽 Ag 전극에서의 전자의 전기화학 준위 $\eta_{el'}(Ag)$ 와 이온센서의 Ag 부분(그림 4 참조)에서의 전자의 전기화학 준위 $\eta_{el'}(Ag|AgI)$ 의 차이로 주어지는데, 즉

$$E_1 = -\frac{1}{F}[\eta_{el'}(Ag) - \eta_{el'}(Ag|AgI)], \quad (5)$$

금속 Ag의 이온화 평형에 의하여 $\mu_{Ag}^0 = \eta_{Ag^+} + \eta_{el'}$ 이고 (μ_{Ag}^0 는 순수한 Ag 금속의 화학 준위이다.) 이온센서의 열린 회로조건에서는 AgI 전해질을 가로질러서 η_{Ag^+} 는 균일하므로 Ag|AgI 어음(interface)에서의 Ag^+ 이온의 전기화학 준위는 이온센서와 Ag_2S 의 접촉면에서의 그것, $\eta_{Ag^+}(X)$ 와 서로 같다. 따라서 식 (5)는 두 위치에서의 Ag^+ 이온의 전기화학 준위의 차이로 나타낼 수 있다:

$$E_1 = -\frac{1}{F}[\eta_{Ag^+}(X) - \eta_{Ag^+}(Ag)] \quad (6)$$

즉, E_1 은 가역전극 Ag의 $\eta_{Ag^+}(Ag)$ 에 대한 위치 X에서의 $\eta_{Ag^+}(X)$ 의 척도가 되는 것이다.

한편 전자센서(Pt)와 Ag 가역전극 사이의 열린회로 전위차 E_2 는 식 (5)와 유사하게 간단히 Ag 전극의 전자의 전기화학 준위에 대하여 위치 X에서의 전자의 전기화학 준위를 채는 것이다:

$$E_2 = -\frac{1}{F}[\eta_{el'}(Ag) - \eta_{el'}(X)]. \quad (7)$$

그림 2(a)의 cell 구성에서 전류를 오른쪽으로 흘릴 때, 정상상태에서의 E_1 과 E_2 를 Pt| Ag_2S 의 어음으로부터의 거리 X에 대하여 측정한 결과를 그림 5에 나타내었다.

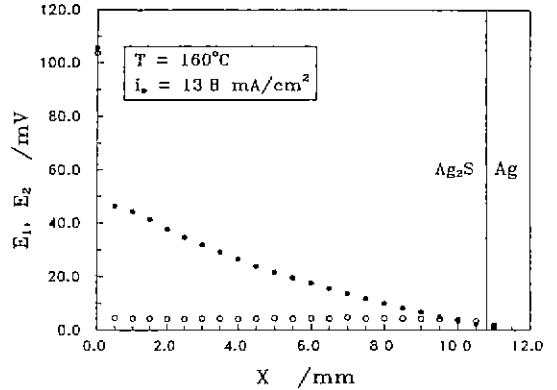


Fig. 5. Electrochemical potential distribution, along the current direction, of electrons (solid circles) and Ag^- ions (open circles) as measured by an electronic probe and ionic probe, respectively, in the cell arrangement of Fig. 2(a).

예측했던대로, Ag_2S 내부($0 \leq X \leq L$, $L=10.8$ mm)에서는 Ag^+ 이온의 전기화학 준위 분포는 균일하여 $\nabla\eta_{Ag^+}=0$ (식 (4))이고, 전자는 흐르는 전류 $i_0(=i_{el'})$ 에 의하여 그 전기화학 준위의 물매가 형성되어 있음을 본다. 한편 Pt| Ag_2S 계면에서 발생한 전위차는 이 부분에서 생긴 금속의 결손 때문이라고 생각된다.

식 (6)과 (7)의 차이를 구하면, $\eta_{el'} + \eta_{Ag^+} = \mu_{Ag}$ 이므로,

$$E_1 - E_2 = -\frac{1}{F}(\mu_{Ag}(X) - \mu_{Ag}^0) \quad (8)$$

$$= -\frac{RT}{F} \ln a_{Ag}(X). \quad (8a)$$

즉, 이 차이로부터 Ag_2S 내부의 위치 X에서의 금속 Ag의 화학 준위 $\mu_{Ag}(X)$ 또는 활동도 $a_{Ag}(X)$ 를 결정할 수가 있다. Cell(I)의 경우 식 (4)에 의하여

$$\nabla\mu_{Ag} = \nabla\eta_{el'} \quad (9)$$

그러므로 그림 5의 전자의 전기화학 준위 분포는 그대로 금속 Ag의 화학준위 분포를 가리킨다. 가역전극(Ag)에서 멀어질수록 Ag의 활동도(a_{Ag})가 떨어지는 걸 볼 수 있는데 이것은 Ag^+ 이온의 분극에 의하여 이온차단 전극(Pt)으로부터 금속의 결손(δ)이 일어난 소이이다.

그림 5의 $\nabla\eta_{el'}(X)$ 로부터 식 (3)에 의하여 결정된 전자의 부분전도도 $\sigma_{el'}$ 를 Ag의 활동도(a_{Ag})에 대하여 그려보면 그림 7과 같이 된다. Ag의 활동도가 높아질수록 $\sigma_{el'}$ 은 단조증가하는데 이것은 Ag_2S 가 전자 전도체로서

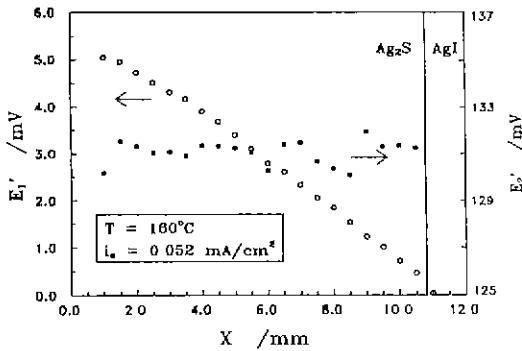


Fig. 6. Spatial variation of η_{Ag^+} (open circles) and $\eta_{el'}$ (solid circles) as measured in the circuit of Fig. 2(b).

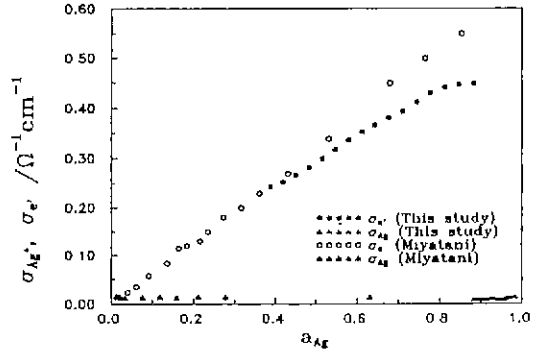


Fig. 7. Partial electronic and ionic conductivities of silver sulfide as a function of the activity of neutral silver at 160°C. The present results (solid symbols) are compared with the reported (open symbols) by Miyatani¹⁰.

파인금속(δ)이 많아질수록 전자의 농도가 높아지는 것을 의미하여, 이러한 경향은 이미 알려진 다른 방법으로 측정하여 보고된 값들⁵⁾과 잘 일치하고 있다. 그러나, 그림 7에서 보듯이, 전자전도도의 크기는 a_{Ag} 가 커질수록 보고된 값⁵⁾보다 점점 더 작아지는데 $a_{Ag}=0.9$ 부근에서 그 차이가 약 $0.1 \Omega^{-1}cm^{-1}$ 에 이른다. 이 괴리의 원인은 아직 확실치 않다.

Cell(II)의 경우(그림 2(b)), 전류 i_0 를 전자 차단전극 (AgI|Ag)쪽으로 흘리면 전자의 흐름은 차단되고($i_{el'}=0$) Ag^+ 이온에 의한 전류만 통과하므로(즉 $i_0=i_{Ag^+}$), 식 (3)으로부터

$$\nabla \eta_{el'}=0 \quad (10)$$

이고, η_{Ag^+} 는 식 (2)와 같은 물매를 형성한다. 이때 그림 2(b)의 회로에서 측정하는 열전회로 전위차 E_1' 과 E_2' 은 각각 식 (6)과 식 (7)로 주어져서, Ag_2S 내부의 Ag^+ 이온과 전자의 전기화학 준위를 가역전극 Ag의 그것들에 대하여 상대적으로 나타내준다.

곳(X)에 따른, E_1' , E_2' 의 변화를 보면 그림 6과 같다. 예상했던대로 $\eta_{el'}$ (X)는 실험오차 안에서 균일하고(식 (10)), η_{Ag^+} 는 식 (3)이 가리키는 바와 같이 물매를 가지고 분포되어 있다.

이때 μ_{Ag} 의 분포 역시 식 (8)에 의하여 결정할 수 있는데, 특별히 이 경우는 식 (10)에 의하여 $\nabla \mu_{Ag}=\nabla \eta_{Ag^+}$ 이므로 그림 6의 η_{Ag^+} 분포가 그대로 μ_{Ag} 의 분포가 된다.

그림 6의 $\nabla \eta_{Ag^+}$ 와 전류밀도 i_0 로부터 식 (2)에 의하여 결정된 이온 전기전도도를 Ag의 활동도 a_{Ag} 에 대하여 그려보면 그림 7과 같다. σ_{Ag^+} 는 a_{Ag} 즉 금속과 δ 에 무관하게 거의 일정한 값($\sigma_{Ag^+} \cong 0.01 \Omega^{-1}cm^{-1}$)을 보인

다. 이 경향과 크기는 이미 발표된 문헌값들⁵⁾과 잘 일치하고 있다.

4. 결 어

이온 차단전극의 경우와 전자 차단전극의 경우, 우리가 만든 미세센서로 측정된 전하나트레들의 준위분포가 전달이론으로부터 예측되는 것에 잘 부합하고 그것으로부터 결정된 Ag_2S 의 전달특성이 이미 알려진 기존의 값들과 잘 일치하고 있음은 우리의 미세센서가 정상적으로 작동을 하고 있으며, 여기에서 다른 등온 조건 뿐만 아니라 비등온 조건에서도 정상적으로 작동하여 나뉠열과 같은 양을 연구하는데 사용될 수 있을 것임을 시사해주고 있다. 그러나 온도가 균일하지 않은 경우 한가지 매우 주의해야할 것은 Ag_2S 바대(matrix)나 이온센서의 열기전력에 의한 분디 신호(E_1 , E_2)의 교란이다. 특히 AgI 전해질에 바탕을 둔 Ag^+ 이온센서는 AgI의 열기전력이 약 $1 mV/K$ 에 이르므로⁶⁾ 큰 온도 물매가 걸리는 경우 Sorét 효과에 의한 신호가 이 열기전력 신호에 묻힐 우려마저 있는 것이다. 실제 이온흐름이 차단된 그림 5의 경우, 이론적으로는 $Ag_2S|Ag$ 어름에서 Ag^+ 이온의 교환이 없으므로 η_{Ag^+} 의 차이가 없고 따라서 그때의 이온센서의 신호는 $E_1 \approx 0$ 이어야 할 것인데도 불구하고 $E_1=5 mV$ 정도의 값이 측정된 것이 이온센서의 길이 방향으로 걸린 온도차이에 의하여 발생된 열전위차에 해당하는 것으로 판단된다. 열기전력에 의한 센서기능의 훼손은 센서의 끝부분 뿐만 아니라 전체길이를 가능한한 짧게 하고 센서의 길이 방향으로 온도차이가 생기지 않도록

함으로써 방지할 수 있을 것이다.

감사의 글

이 연구의 발상은 유한일이 1989년 Humboldt 재단 초청으로 독일 Hannover 대학교 물리화학과에 머물 때 Schmalzried 교수로부터 얻은 것으로서, 이 미세센서 제조 및 응용 연구에 관심을 불러 일으켜준데 대하여 그에게 감사한다. 아울러 이 연구는 일부 한국과학재단 산하 신소재박막가공 및 결정성장센터(RETCAM)의 지원으로 이루어졌음을 밝힌다.

REFERENCES

1. C. Wagner, "Galvanic Cells with Solid Electrolytes Involving Ionic and Electronic Conduction," *Proc. International Committee for Thermodynamics and Kinetics of Electrochemistry* London (1955), Butterworth Scientific Publication, London, 1956.
2. (a) S.R. de Groot, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1951.
(b) H.-I. Yoo and B.J. Wuensch, "Concentration Distribution for Diffusion in a Temperature Gradient," in *Transport in Nonstoichiometric Compounds*, G. Simkovich and V. S. Stubican, Eds., pp. 169-187, Plenum Press, 1986.
3. H. Schmalzried, M. Ullrich and H. Wysk, "Investigation of Metal Transport across AgI/Ag₂S Interfaces with Miniaturized Solid State Galvanic Cell," *Solid State Ionics*, **51**, 91-96 (1992).
4. C. Wagner, "Equations for Transport in Solid Oxides and Sulfides of Transition Metals," *Progr. Solid State Chem.*, **10**, 3-16 (1975)
5. S. Miyatani, "On the Polarization of Silver Sulfide," *J. Phys. Soc Japan* **10**(9), 786-793 (1955).
6. K. Shahi, "Transport Studies on Superionic Conductors," *Phys. Stat. Sol. (a)* **41**, 11-44 (1977).