

# **Supraionenleitung : ein aussergewöhnliches Phänomen mit interessanten Anwendungen in der Energie- und Messtechnik = Supraconduction ionique : un curieux phénomène qui offre d'intéressantes applications dans la technique de l'énergie et des procédés de m...**

Autor(en): **Beveler, Hans-Ulrich**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Technische Mitteilungen / Schweizerische Post-, Telefon- und Telegrafienbetriebe = Bulletin technique / Entreprise des postes, téléphones et télégraphes suisses = Bollettino tecnico / Azienda delle poste, dei telefoni e dei telegrafi svizzeri**

Band (Jahr): **59 (1981)**

Heft 7

PDF erstellt am: **06.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-874192>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Supraionenleitung: ein aussergewöhnliches Phänomen mit interessanten Anwendungen in der Energie- und Messtechnik<sup>1</sup>

## Supraconduction ionique: un curieux phénomène qui offre d'intéressantes applications dans la technique de l'énergie et des procédés de mesures<sup>1</sup>

Hans-Ulrich BEYELER, Dättwil/Baden

537.572:541.135.4

*Zusammenfassung. In gewissen Festkörpern werden Ionenleitfähigkeiten beobachtet, die höher sind als jene von flüssigen Elektrolyten. Dieses ausserordentliche Phänomen ist heute Gegenstand intensiver wissenschaftlicher Untersuchungen. Die Anwendung solcher Materialien ermöglicht unter anderem die Konstruktion neuartiger Akkumulatoren mit hoher Energiedichte.*

*Résumé. Dans certains corps solides, on observe des conductibilités ioniques qui sont plus importantes que celles des électrolytes liquides. Ce phénomène extraordinaire fait aujourd'hui l'objet de recherches scientifiques intenses. L'application de ces propriétés permet entre autres la fabrication d'accumulateurs d'un nouveau genre à haute densité d'énergie.*

**Superconduttore ionico: Un fenomeno straordinario con possibilità di applicazione interessanti nella tecnica delle energie e di misura**

*Riassunto. Si possono notare in diversi corpi solidi conduttività ioniche superiori a quelle degli elettroliti fluidi. Questo fenomeno straordinario è attualmente l'oggetto di studi scientifici intensi. Grazie all'applicazione di questi materiali, si possono costruire fra altro accumulatori di tipo nuovo con una grande densità energetica.*

### 1 Einleitung

Die elektrische Leitfähigkeit von Festkörpern basiert in fast allen Fällen auf einer ausserordentlich hohen Beweglichkeit von Elektronen. Dank ihrer kleinen Masse gehorchen Elektronen den Gesetzen der Quantenmechanik. Als wesentlichste Konsequenz folgt daraus, dass sich die Elektronen in Metallen fast wie freie Teilchen bewegen können, ohne im korpuskularen Sinn mit jedem Atom zusammenzustossen. Darauf beruht die hohe elektrische Leitfähigkeit von Metallen ( $\sim 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

Ganz anders verhält es sich mit dem Ladungstransport durch Ionen, also geladene Atome. Diese sind über  $10^5$ mal schwerer als Elektronen und gehorchen weitgehend den Gesetzen der klassischen Mechanik. Die Ionenbewegung in einem Festkörper ist deshalb grundsätzlich auf den zwischen den Atomen allenfalls verbleibenden freien Raum beschränkt. Die Wechselwirkungskräfte zwischen den einzelnen Atombausteinen begünstigen allerdings meist einen dichtgepackten, periodisch geordneten Aufbau der Materie, so dass für Ionen nur sehr wenig Bewegungsraum bleibt; die Ionenleitfähigkeit von Steinsalz beträgt nur etwa  $10^{-14} \text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Nicht zu Unrecht wird deshalb die Diffusion in festen Körpern häufig als das langweiligste Phänomen der Festkörperphysik apostrophiert.

In einer besonderen Gruppe von Materialien werden allerdings ionische Leitfähigkeiten beobachtet, die um viele Grössenordnungen höher sind als die normaler ionischer Materialien. In Extremfällen werden in Festkörpern Ionenleitfähigkeiten von etwa  $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  gefunden, Leitfähigkeiten, die jene von flüssigen Elektrolyten, etwa wässriger Schwefelsäure, übertreffen (Fig. 1). Die Elektrochemiker nennen solche Materialien deshalb feste Elektrolyte, unter Festkörperphysikern hat sich für dieses aussergewöhnliche Phänomen der etwas verwir-

### 1 Introduction

La conductibilité électrique des corps solides est due, dans presque tous les cas, à une mobilité extraordinaire des électrons. Du fait de leur petite masse, les électrons obéissent aux lois de la mécanique quantique. Ils peuvent par conséquent se déplacer dans des métaux presque comme des particules libres sans jamais se heurter à chaque atome, considéré comme corpuscule. L'excellente conductibilité des métaux résulte de ce phénomène ( $\sim 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

Le transport des charges par des ions, c'est-à-dire des atomes chargés d'électricité, est de nature toute différente. Ces ions sont  $10^5$  fois plus lourds que les électrons et obéissent dans l'ensemble aux lois de la mécanique classique. Les mouvements ioniques dans un corps solide sont donc en principe limités aux espaces libres éventuellement disponibles entre les atomes. Les forces opposées agissant entre les systèmes d'atomes favorisent le plus souvent une disposition compacte et ordonnée de la matière, si bien qu'il ne reste que très peu d'espace libre pour les ions. La conductibilité ionique du sel gemme n'est que de  $10^{-14} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Ce n'est pas à tort que la diffusion dans les corps solides a été surnommée le phénomène le plus ralenti de la physique des corps solides.

On observe toutefois une conductibilité ionique de plusieurs ordres de grandeur supérieure à la normale dans certains groupes de matériaux. Dans les cas extrêmes, on mesure dans des corps solides des conductibilités ioniques d'environ  $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , conductibilités qui surpassent celles d'électrolytes liquides, comme l'acide sulfurique en solution aqueuse (fig. 1). Pour cette raison, les électrochimistes appellent ces corps des électrolytes solides. Parmi les physiciens des corps solides on a adopté pour ce phénomène hors du commun l'expres-

<sup>1</sup> Dieser Beitrag basiert auf Arbeiten, die vom Autor durchgeführt wurden, als er Leiter der Gruppe «Allgemeine Festkörperphysik» im Konzernforschungszentrum der AG Brown Boveri & Cie. in Dättwil/Baden war.

<sup>1</sup> Cet article est fondé sur des travaux exécutés par l'auteur alors qu'il était chef du groupe «Physique générale des corps solides» au centre de recherches du groupement de la SA Brown Boveri & Cie à Dättwil/Baden.

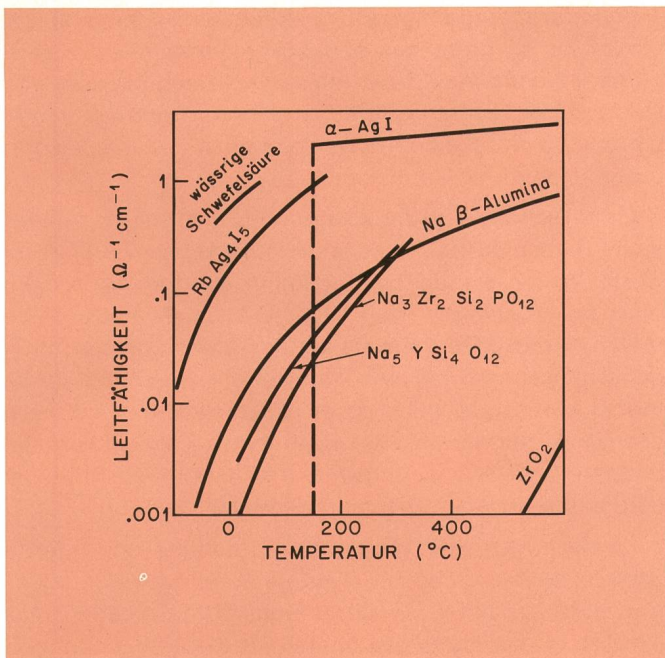


Fig. 1  
Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit einiger Supraionenleiter — Conductibilité des ions en fonction de la température pour quelques supraconducteurs ioniques

Die Werte liegen um einen Faktor  $10^{12}$  höher als die Leitfähigkeiten normaler ionischer Verbindungen und legen ein flüssigkeitsartiges Verhalten der Ionen im Supraionenleiter nahe — Ces valeurs se situent à un facteur  $10^{12}$  plus élevé que la conductibilité de combinaisons ionisées normales, et montrent bien comment, dans les supraconducteurs, des ions se comportent presque comme en phase liquide

Leitfähigkeit — Conductibilité  
Wässrige Schwefelsäure — Solution aqueuse d'acide sulfurique  
Temperatur — Température

rende Begriff Supraionenleitung (superionic conduction) eingebürgert; es besteht dabei aber keinerlei Zusammenhang mit der in gewissen elektronischen Leitern bei tiefen Temperaturen auftretenden Supraleitung.

## 2 Historisches

Schon im 19. Jahrhundert beobachtete Kohlrausch, dass gewisse elektronisch nichtleitende Festkörper eine ausserordentlich hohe Ionenleitfähigkeit aufweisen. Diese zuerst am Silberjodid oberhalb  $150^\circ\text{C}$  beobachtete Eigenschaft blieb aber für lange Zeit ein Laborkuriosum: Erst das in den sechziger Jahren dieses Jahrhunderts langsam zunehmende Energiebewusstsein lenkte die Aufmerksamkeit der Elektrochemiker auf die vorerst hypothetische Möglichkeit, mit korrosionsresistenten, festen Elektrolyten neue und neuartige Batterien zu konzipieren, in denen in Umkehrung der traditionellen Anordnung, der Elektrolyt fest und die Reaktanden flüssig sind. Seit 1967 kennen wir eine rasch zunehmende Zahl von Materialien, deren physikalische und chemische Eigenschaften die Konstruktion von Festelektrolytbatterien möglich machen.

## 3 Supraionenleitende Materialien

Eine hohe Ionenbeweglichkeit in einem Festkörper bedingt eine ganz besondere Kristallstruktur, die stark von der allgemeinen Tendenz nach der dichtestmöglichen Kugelpackung der Atome abweicht. Der zur Bewegung notwendige freie Raum kann zum Beispiel dadurch entstehen, dass in einem regulären Kristallgitter für eine

sion de supraconduction ionique (superionic conduction) qui peut prêter à confusion et n'a rien à voir avec la supraconduction dans certains conducteurs électriques à basse température.

## 2 Aperçu historique

Au 19<sup>e</sup> siècle, Kohlrausch avait déjà découvert que certains corps solides, électriquement non conducteurs, présentaient une conductibilité ionique extrêmement grande. Cette propriété, observée pour la première fois sur le iodure d'argent au-dessus de  $150^\circ\text{C}$ , resta longtemps une curiosité de laboratoire. Ce n'est que dans les années de 1960 que la prise de conscience des problèmes énergétiques apparut, qui dirigea l'attention des électrochimistes sur ces possibilités, considérées autrefois comme hypothétiques. Il s'agissait de créer de nouvelles batteries avec des électrolytes solides, résistant aux corrosions, dans lesquelles, contrairement à la notion traditionnelle, l'électrolyte est solide et les éléments réactifs liquides. Depuis 1967, on connaît un nombre toujours plus grand de matériaux dont les propriétés physiques et chimiques permettent la construction de batteries à électrolyte solide.

## 3 Matériaux ioniquement supraconducteurs

Dans un corps solide, une grande mobilité des ions exige une structure cristalline particulière. Celle-ci diffère d'un arrangement compact vers lequel tend généralement la matière. L'espace nécessaire à des déplacements peut devenir disponible si, dans un réseau cristallin régulier, pour une sorte d'ion bien défini, il existe plus d'une place équivalente par ion. Ces sortes de structures sont souvent définies comme structures à défauts intrinsèques. Les ions se répartissent alors plus ou moins statistiquement dans les emplacements à disposition et peuvent, selon le cas, sauter très facilement dans l'emplacement voisin inoccupé. C'est pourquoi le réseau des ions mobiles d'un supraconducteur est caractérisé par un grand désordre (fig. 2).

Le iodure d'argent, chauffé au-dessus de  $147^\circ\text{C}$ , forme la phase  $\alpha$  qui fournit un exemple classique d'un supraconducteur ionique. Les ions d'iode y forment un réseau cubique aux faces régulièrement orientées par rapport au centre, tandis qu'il reste, pour chaque ion d'argent, six places disponibles, toutes équivalentes (fig. 3). Pour les particules d'argent, les barrières de potentiels entre les espaces sont si faibles qu'un ion d'argent change de place environ  $10^{11}$  fois par seconde. Ces mouvements engendrent une conductibilité ionique de  $1,3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  (on prend pour référence la mobilité d'un atome dans un cristal de Wolfram: au cours de la durée de notre univers, il n'a environ qu'une chance de changer de place). En dessous de  $140^\circ\text{C}$ , le iodure d'argent présente un réseau cristallin tout à fait ordonné et la conductibilité ionique résultante atteint un facteur  $10^5$  fois plus faible. On sait maintenant que la force provoquant le passage dans la phase désordonnée  $\alpha$  est l'augmentation d'entropie. Ce changement de phase présente une grande analogie avec un processus de fusion. C'est pourquoi cet état de mobilité des ions dans un supraconducteur ionique est souvent considéré comme une fusion prématurée de structure.

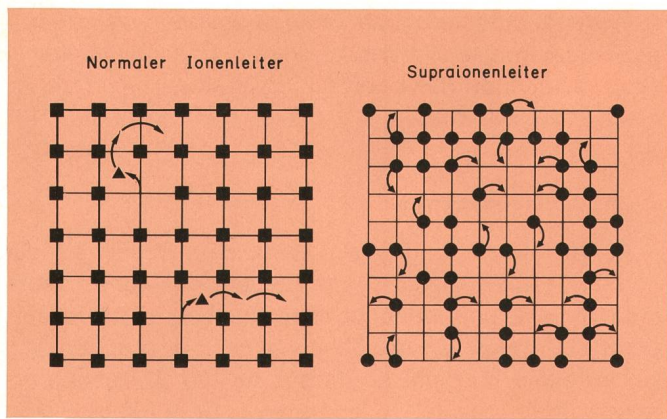


Fig. 2 Schematischer Vergleich zwischen normalem Ionenleiter und Supraionenleiter — Représentation schématique comparant les conducteurs ioniques normaux et les supraconducteurs ioniques

Im normalen Ionenleiter sind praktisch alle regulären Gitterplätze besetzt, Ionenbewegung ist nur über die energetisch ungünstigen Zwischengitterplätze möglich, entsprechend sind immer nur sehr wenige Ionen in Bewegung. In Supraionenleitern stehen vielen Ionen ein oder mehrere energieäquivalente, leere Nachbarplätze zur Verfügung, es finden deshalb jederzeit sehr viele Teilchensprünge statt — Dans le conducteur normal, les mailles régulières de la structure sont pratiquement toutes occupées: le mouvement ionique d'une place à l'autre n'est possible que dans des conditions énergétiques défavorables et par conséquent il n'y a que très peu de déplacements. Dans les supraconducteurs, les ions ont à disposition un ou plusieurs emplacements vides, tous équivalents sur le plan énergétique. A tout instant, de nombreuses particules changent de place

Normaler Ionenleiter — Conducteur ionique normal

Supraionenleiter — Supraconducteur ionique

- Ionen auf regulären Gitterplätzen — Ions sur mailles régulières de la structure
- ▲ Ionen auf Zwischengitterplätzen — Ions entre les mailles de la structure
- Bewegliche Ionen — Ions mobiles

bestimmte Ionensorte mehr als ein symmetrieäquivalenter Platz für jedes vorhandene Ion existiert. Solche Strukturen werden oft als intrinsische Defektstrukturen bezeichnet. Die Ionen verteilen sich dann mehr oder weniger statistisch auf die zur Verfügung stehenden Plätze und können unter Umständen sehr leicht auf unbesetzte Nachbarplätze springen. Das Untergitter der beweglichen Ionen eines Supraionenleiters ist deshalb durch eine grosse Unordnung gekennzeichnet (Fig. 2).

Das Schulbeispiel eines Supraionenleiters ist die oberhalb 147 °C stabile  $\alpha$ -Phase von Silberjodid. In dieser bilden die Jodionen ein reguläres, kubisch flächenzentriertes Gitter, während jedem Silberion sechs äquivalente Plätze zur Verfügung stehen (Fig. 3). Die Potentialbarrieren zwischen zwei Silberplätzen sind so klein, dass ein Silberion in jeder Sekunde etwa  $10^{11}$  mal seinen Platz wechselt. Diese Bewegung resultiert in einer Ionenleitfähigkeit von  $1,3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  (man vergleiche dazu die Beweglichkeit eines Atoms in einem Wolframkristall, das nur etwa einmal pro Alter des Universums die Chance hat, seinen Platz zu wechseln). Unterhalb 147 °C bildet Silberjodid ein vollständig geordnetes Kristallgitter und die Ionenleitfähigkeit ist entsprechend um einen Faktor  $10^5$  geringer. Man weiss heute, dass die treibende Kraft für den Übergang in die  $\alpha$ -Phase die mit der grossen Unordnung verbundene Entropiezunahme ist. Dieser Phasenübergang weist damit starke Ähnlichkeit mit einem Schmelzvorgang auf, deshalb wird der Zustand der beweglichen Ionen in einem Supraionenleiter oft als der eines vorzeitig geschmolzenen Untergitters betrachtet.

Le iodure d'argent (AgI), vu sa faible résistance mécanique, ne se prête pas à des applications techniques comme électrolyte solide, mais constitue un système de supraconducteur ionique binaire de tout premier ordre. L'étude de ce sel a contribué de façon décisive à la compréhension du phénomène.

L'ère technique de l'utilisation des électrolytes solides a commencé en 1967 avec la découverte, par *Ford Motor Corp.*, de la grande conductibilité ionique du sodium dans les aluminés  $\beta$  ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La structure de ce mélange d'oxydes consiste en des blocs spinelle  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui sont séparés par des couches de  $\text{Na}_2\text{O}$  (fig. 4). La mobilité des ions de sodium est strictement limitée à ces zones intermédiaires. Les aluminés  $\beta$  sont très résistantes à la chaleur et peuvent se mouler en éléments de céramique résistant mécaniquement.

La découverte des aluminés  $\beta$  provoqua une intense activité de recherche sur d'autres conducteurs ioniques à grande capacité, sur des modes de fabrication plus simples et des matériaux contenant d'autres ions mobiles, comme par exemple  $\text{Li}^+$  et  $\text{H}^+$ . On a relativement rapidement découvert bon nombre de nouvelles substances qui offrent des propriétés intéressantes. On peut citer deux silicates de sodium bons conducteurs ioniques, ce sont des produits très complexes:  $\text{Na}_3 \text{Zr}_2 \text{Si}_2 \text{PO}_{12}$  et  $\text{Na}_5 \text{YSi}_4 \text{O}_{12}$ . Récemment, le  $\text{Li}_3 \text{N}$  a révélé une excellente conductibilité ionique du lithium. Certains polymères (par exemple Nafion de *Dupont*) et un uranylphosphate ( $\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) se sont révélés être de bons conducteurs de protons ( $\text{H}^+$ ). On connaît aussi des verres conducteurs d'ions. Le phénomène de la supraconduction ionique n'est donc pas lié apparemment à une symétrie particulière des cristaux ou à des éléments chimiques donnés.

#### 4 Comment s'établit la supraconduction ionique?

A côté des électrochimistes et des spécialistes des matériaux, les physiciens des corps solides se sont oc-

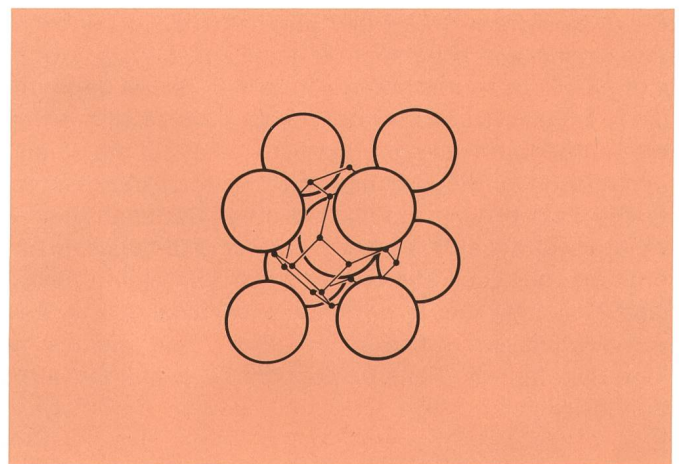


Fig. 3 Kristallstruktur von  $\alpha$ -Silberjodid (stabil oberhalb 147 °C) — Structure du iodure d'argent  $\alpha$  (stable au-dessus de 147 °C)

Die Jodionen (grosse Kugeln) bilden ein reguläres kubisches Gitter; jedem Silberion stehen durchschnittlich sechs der schwarz gezeichneten Plätze zur Verfügung. Die Ionenbewegung verläuft ungefähr längs der eingezeichneten Linien — Les ions d'iode (grosses sphères) forment une structure cubique régulière. Chaque ion d'argent trouve à sa disposition six emplacements désignés en noir. Le mouvement des ions suit à peu près les lignes à l'intérieur du modèle

Aufgrund seiner geringen mechanischen Festigkeit eignet sich Silberjodid (AgI) nicht als technisch einsetzbarer Festelektrolyt. Als binärer Supraionenleiter stellt es aber ein ausgezeichnetes Modellsystem dar, dessen Untersuchung Entscheidendes zum Verständnis des Phänomens beigetragen hat.

Die Ära der technischen Nutzung fester Elektrolyte begann 1967 mit der Entdeckung der hohen Natriumionenleitfähigkeit von  $\beta$ -Alumina ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bei der Ford Motor Corp. Die Struktur dieses Mischoxids besteht aus dichtgepackten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Spinellblöcken, die durch einzelne Lagen von  $\text{Na}_2\text{O}$  unterbrochen werden (Fig. 4). Die Beweglichkeit der Natriumionen ist strikte auf diese Zwischenebenen beschränkt.  $\beta$ -Alumina ist äusserst temperaturbeständig und lässt sich in Form mechanisch fester, keramischer Bauteile herstellen.

In der Folge der Entdeckung von  $\beta$ -Alumina setzte eine intensive Suche nach weiteren Ionenleitern mit höherer Leitfähigkeit, einfacherer und billigerer Herstellungsart und nach Materialien mit anderen beweglichen Ionen, wie etwa  $\text{Li}^+$  und  $\text{H}^+$ , ein. Relativ rasch ist daraufhin eine ganze Anzahl neuer interessanter Substanzen gefunden worden. Namentlich zu erwähnen sind zwei im Aufbau sehr komplexe, natriumionenleitende Silikate:  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  und  $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ ; eine hohe Lithiumleitfähigkeit wurde kürzlich in  $\text{Li}_3\text{N}$  gefunden, als gute Protonenleiter ( $\text{H}^+$ ) haben sich gewisse Polymere (beispielsweise Nafion von Dupont) und Uranylphosphat ( $\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) erwiesen. Daneben sind heute auch ionenleitende Gläser bekannt. Das Phänomen der Supraionenleitung ist offenbar nicht an bestimmte Kristallsymmetrien oder chemische Elemente gebunden.

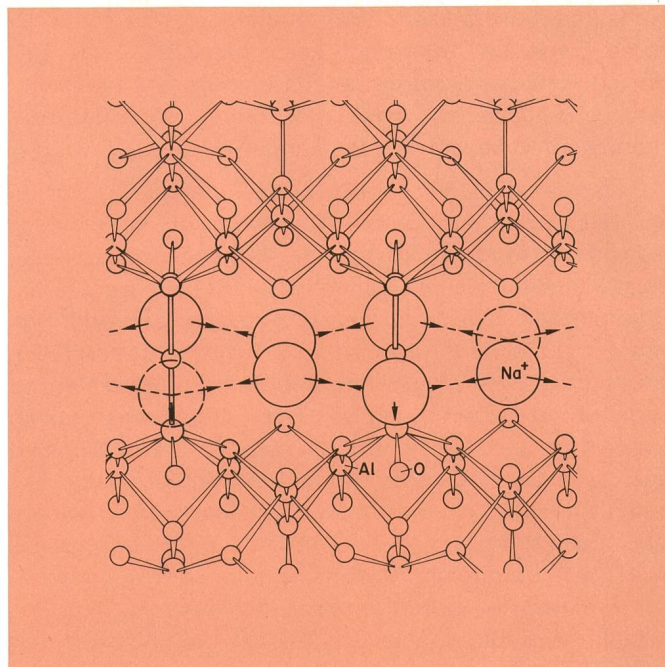


Fig. 4  
Perspektivische Ansicht der Struktur von  $\beta$ -Alumina — Vue perspective de la structure d'une  $\beta$ -alumine

Die Leitungsebenen werden von brückenbildenden Sauerstoffionen aufgespannt. Jedem Natriumion stehen auf dem honigwabeförmigen Netzwerk der Leitungswege fast zwei gleichwertige Plätze zur Verfügung. Da die Beweglichkeit auf die Zwischenebenen beschränkt bleibt, ist die Leitfähigkeit von einkristallinem  $\beta$ -Alumina stark anisotrop, in keramischen Proben ist sie jedoch isotrop — Les zones conductrices sont chargées par des ions d'oxygène qui forment des sortes de ponts. Chaque ion de sodium se trouve sur un réseau rappelant un nid d'abeilles, sur lequel chaque ion mobile dispose d'environ deux sites équivalents. La mobilité étant limitée sur les zones intermédiaires, la conductibilité d'une  $\beta$ -alumine cristalline est fortement anisotrope; sous forme de céramique elle est cependant isotrope

#### 4 Wie kommt Supraionenleitung zustande?

Erst seit kurzer Zeit befassen sich neben Elektrochemikern und Materialwissenschaftlern auch Festkörperphysiker mit der Supraionenleitung. Wir stehen deshalb in ihrem modellmässigen Verständnis erst am Anfang.

Aus den experimentell bestimmten Kristallstrukturen bekannter Supraionenleiter geht klar hervor, dass diese Materialien grundsätzlich aus zwei Untersystemen bestehen: einem starren Gerüst aus nichtdiffundierenden Ionen, das die mechanische Stabilität trägt, und den beweglichen Ionen. Diese verfügen im allgemeinen über ein mehrfach verknüpftes Netzwerk von Leitungswegen, dabei muss zwischen den beweglichen Ionen und der Grösse der Leitungskanäle eine gute Übereinstimmung bestehen. Diese Übereinstimmung scheint beispielsweise für die Natriumionen in den  $\beta$ -Alumina-Leitungsebenen nahezu optimal zu sein, jedenfalls sind die um 30 % kleineren Lithiumionen in  $\beta$ -Alumina etwa hundertmal weniger beweglich. Diese strukturelle Erkenntnis bildet zurzeit die einzige, schmale Basis für die systematische Suche nach neuen Supraionenleitern.

An verschiedenen Forschungslaboratorien, so auch im *Brown-Boveri-Forschungszentrum* in Dättwil (Schweiz), wird heute versucht, allgemeingültige Antworten auf zwei grundsätzliche Fragen zu finden: 1. Warum bilden gewisse Verbindungen locker gefügte Strukturen, die eine hohe Ionenbeweglichkeit ermöglichen? Und 2. Wie können wir die komplexe Dynamik des thermisch vibrierenden Gerüstgitters und der diffundierenden Teilchen

cupés depuis peu de ces supraconducteurs ioniques. Nous commençons donc à peine à les comprendre par des exemples sur modèles.

Si l'on part de la structure cristalline de supraconducteurs ioniques connus, il est clair que ces matériaux se composent fondamentalement de deux structures secondaires: un support rigide d'ions qui ne diffusent pas et assure la stabilité mécanique et des ions mobiles. Ces derniers disposent en général d'un réseau aux cheminements conducteurs nombreux et entrelacés. Il faut que les dimensions des ions et celles des cheminements concordent. Une telle concordance semble atteindre un optimum avec le sodium dans les alumines  $\beta$ . Dans tous les cas, des ions de lithium qui sont environ 30 % plus petits, sont cent fois moins mobiles dans une alumine  $\beta$ . Cette condition structurelle de concordance constitue actuellement la seule assise encore bien étroite sur laquelle bâtir des recherches systématiques en supraconduction ionique.

Plusieurs laboratoires, dont celui du *centre de recherches de Brown Boveri* à Dättwil (Suisse), s'efforcent actuellement de donner une réponse générale valable à deux questions fondamentales: 1) pourquoi certains composés ont-ils des structures ouvertes permettant le mouvement des ions, et 2) comment pouvons-nous représenter par des modèles la dynamique complexe des réseaux vibrants sous les effets thermiques et les effets de diffusion des particules? Tandis que la première, la plus difficile de ces questions, n'a pas encore reçu de

modellmässig erfassen? Während zur ersten, schwierigeren Frage bis heute noch keine befriedigenden Antworten vorliegen, gibt es bereits eine Anzahl mikroskopischer Modelle, mit denen gewisse Aspekte der Teilchendynamik erfasst werden können.

Es ist naheliegend, dabei von der normalen Diffusion in Festkörpern auszugehen. Diese beruht darauf, dass jedes Atom in einem kristallinen Verband eine gewisse, im allgemeinen kleine Chance hat, auf einen irregulären, sogenannten Zwischengitterplatz zu springen und sich von dort, allenfalls über weitere Zwischengitterplätze, auf einen anderen regulären, unbesetzten Gitterplatz zu begeben. Die Zwischengitterplätze liegen energetisch ungünstig, und die zu überwindenden Barrieren sind hoch, von der Grössenordnung 1 eV. Entsprechend befindet sich nur etwa jedes zehntausendste Ion auf einem Zwischengitterplatz. Der normale Diffusionsprozess setzt sich somit aus unabhängigen, sogenannt thermisch aktivierten Sprungprozessen zusammen (Fig. 2).

Auch in Supraionenleitern basiert die Diffusion auf Einzelsprüngen von Ionen; aufgrund einer ganzen Reihe charakteristischer Besonderheiten ist aber hier das obige Bild der Einzelteilchensprungdiffusion nur noch sehr beschränkt gültig. Zunächst führen in Supraionenleitern die Leitungswege nicht über energetisch ungünstige Zwischengitterplätze, die zur Verfügung stehenden leeren Plätze sind aufgrund der Kristallsymmetrie meist völlig äquivalent zu den besetzten Plätzen oder, anders aufgefasst: es befinden sich immer alle beweglichen Ionen auf Zwischengitterplätzen. Die Barrieren sind typisch nur 0,2 eV hoch. Da die Sprungrate exponentiell, und damit äusserst empfindlich, von der Barriere abhängt, ist sie hier um einen Faktor von rund  $10^{14}$  höher. Das hat drastische Konsequenzen für die Dynamik des Systems. Aufgrund der grossen Zahl beweglicher Ionen ( $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ) hängt zudem das Verhalten eines einzelnen beweglichen Ions stark von der augenblicklichen Besetzung der Nachbarplätze ab. Im weiteren können die Sprungfrequenzen in den Bereich der Frequenzen von Gitterschwingungen kommen, was zu einer intensiven Kopplung zwischen oszillatorischer und diffusiver Bewegung führt.

Ein grosser Teil der Schwierigkeiten in der Beschreibung dieser Effekte liegt darin, dass die Festkörperphysik zwar effiziente Methoden entwickelt hat, um hochgradig geordnete oder auch sehr stark ungeordnete Vielteilchensysteme zu beschreiben; hier haben wir es aber mit einem System zu tun, in dem ein gutgeordnetes und ein stark ungeordnetes Untersystem in inniger Wechselwirkung stehen. Für die Behandlung eines solchen Systems müssen zum Teil grundlegend neue Methoden erarbeitet werden.

## 5 Anwendungen der Supraionenleiter

Der Einsatz von festen Elektrolyten in elektrochemischen Systemen eröffnet interessante Perspektiven für völlig neue und neuartige Anwendungen. Deren Schwerpunkte liegen zunächst auf dem Gebiete der Akkumulatoren. Festelektrolyte ermöglichen die technische Nutzung von elektrochemischen Reaktandenpaaren, die aufgrund ihrer hohen chemischen Reaktivität mit keinem Flüssigelektrolyten kompatibel sind. Darüber hinaus ermöglichen Festelektrolyte die Herstellung rei-

réponse satisfaisante, il existe déjà pour la seconde un certain nombre de modèles microscopiques permettant de saisir certains aspects de la dynamique des particules.

Pour ce faire, on peut approcher le problème en partant de la diffusion dans les corps solides. Dans un système cristallin, chaque atome a en fait une certaine chance, le plus souvent faible, de sauter dans un site interstitiel entre les mailles d'une structure, et de procéder, de là, à un nouveau bond dans un autre site régulier inoccupé. Les sites interstitiels sont peu favorables au point de vue énergétique, et les barrières élevées difficiles à franchir — ordre de grandeur de 1 eV —, si bien que l'on ne rencontre qu'un ion sur dix mille dans un de ces espaces. Le processus normal de diffusion peut se définir comme l'ensemble de processus d'échanges indépendants stimulés par l'action thermique (fig. 2).

Dans la supraconduction ionique, la diffusion provient aussi de ions sautant d'une place à l'autre, mais une série de particularités caractéristiques font que cette image de la diffusion par particules changeant de place n'est valable que dans des limites très restreintes. D'abord, dans les supraconducteurs ioniques, les chemine-ments ne conduisent pas à franchir des sites énergétiquement peu favorables. Les sites vides disponibles sont le plus souvent, du fait de la symétrie cristalline, tout à fait équivalents aux sites occupés, ou, en d'autres termes, à chaque instant, tous les ions mobiles se trouvent toujours dans un site interstitiel. Les différences de potentiel des barrières sont de 0,2 eV. Comme la fréquence des échanges suit une loi exponentielle, elle est donc extrêmement sensible à la hauteur des barrières. Elle se situe ici dans un ordre de grandeur  $10^{14}$  plus élevée que précédemment. Cela bouleverse par conséquent la dynamique du système. Etant donné que les ions mobiles sont en grand nombre ( $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ), leur comportement dépend beaucoup de l'occupation momentanée des espaces voisins. De plus, la fréquence des changements de place peut atteindre celle de vibration du réseau, ce qui porte le couplage entre le mouvement oscillatoire et la diffusion à un paroxysme.

La description de tels systèmes présente certaines difficultés. En effet, jusqu'à ce jour, la physique des corps solides a développé des méthodes relativement efficaces pour décrire des systèmes parfaitement ordonnés ou alors très désordonnés. Dans les systèmes qui nous occupent, nous avons affaire à un système bien ordonné, intimement lié à un système désordonné avec lequel il a des échanges réciproques. Il faut parfois créer des méthodes fondamentalement nouvelles pour traiter de tels phénomènes.

## 5 Utilisation des supraconducteurs ioniques

D'intéressantes perspectives sont offertes par l'introduction des électrolytes solides dans des complexes électrochimiques. Elles ouvrent des voies totalement nouvelles où les accumulateurs sont particulièrement concernés. Les électrolytes solides permettent de combiner des paires d'électrodes qui ne sont compatibles avec aucun électrolyte liquide. En outre, les électrolytes solides permettent de construire des batteries en matière dure sans composants liquides, qui conviennent

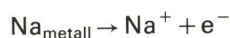
ner Festkörperbatterien ohne flüssige Komponente, die sich vor allem für medizinische Anwendungen, wie etwa in Herzschrittmachern, eignen. Aber auch auf anderen Gebieten zeichnen sich interessante Anwendungen ab: Partialdruckmessensonden, Wasserelektrolysezellen, passive Anzeigeelemente und verschiedene elektronische Komponenten.

## 6 Die Natrium-Schwefel-Batterie

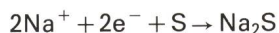
In einer Batterie wird die bei der chemischen Reaktion zwischen zwei Reaktanden A und B zur Verbindung AB freiwerdende Energie reversibel in elektrische Energie umgewandelt. Dies wird so bewerkstelligt, dass die Reaktanden nicht direkt zur spontanen Reaktion in Kontakt gebracht werden, sondern mit einem Elektrolyten, in dem nur Ionen, beispielsweise der Form  $A^+$ , beweglich sind und eines äusseren, elektronisch leitenden Stromkreises. Damit verläuft die Reaktion in Form zweier Teilreaktionen ab,



und zwar so lange, wie der äussere Stromkreis geschlossen ist. Die in einer Batterie, bezogen auf das Gewicht der Reaktanden, speicherbare Energie hängt ab von der Differenz der Elektronegativität der Reaktanden (die die Batteriespannung bestimmt) und von deren spezifischen Gewichten. Natürlich können dabei nur Reaktandenpartner verwendet werden, die nicht selbst spontan mit dem Elektrolyten reagieren. So fallen bei Verwendung des in der Bleibatterie gebräuchlichen Elektrolyten aus verdünnter Schwefelsäure besonders die hochreaktiven und leichten Alkalimetalle ausser Betracht. Die hohe Korrosionsbeständigkeit gewisser Festelektrolyte gestattet nun die technische Nutzung einer Anzahl neuer, interessanter Reaktanden. Als Beispiel diene die Schwefel-Natrium-Batterie mit  $\beta$ -Alumina-Festelektrolyt. *Figur 5* zeigt einen Querschnitt durch eine Na/S-Laborzelle. Im geladenen Zustand beträgt die Batteriespannung etwa 2 V. Beim Entladen wird Natrium an die Innenoberfläche des Elektrolyten ionisiert gemäss



Die Natriumionen wandern durch den Elektrolyten, die Elektronen durch den äusseren Stromkreis. Beide vereinigen sich auf der Aussenoberfläche des Elektrolyten mit Schwefel zu Natriumpolysulfid



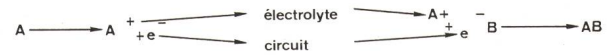
Beim Anlegen einer äusseren Spannung verlaufen beide Reaktionen umgekehrt, und die Batterie lädt sich auf. Der Betrieb der Batterie erfordert allerdings, dass die Reaktanden und Reaktionsprodukte flüssig sind, das bedingt eine Arbeitstemperatur von  $300^\circ\text{C}$ . Bezogen auf das Gewicht der Reaktanden lässt sich in einer Na/S-Batterie viermal mehr Energie speichern als in der herkömmlichen Bleibatterie. Die heutigen Laborresultate weisen darauf hin, dass Na/S-Batterien auch bezogen auf das Gesamtgewicht eine etwa viermal höhere Energiedichte aufweisen werden. Dank der sehr geringen elektronischen Leitfähigkeit des Festelektrolyten ist die

particulièrement bien à des applications médicales, telles que les émetteurs d'impulsions cardiaques.

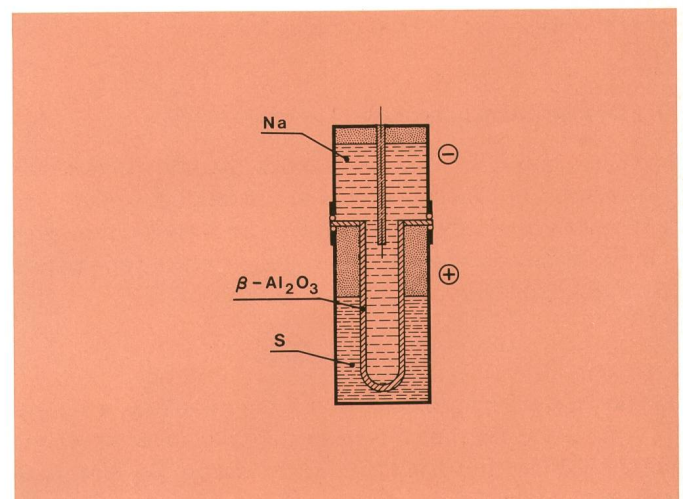
Dans d'autres domaines, on perçoit des utilisations intéressantes, par exemple des sondes pour la mesure de pressions partielles, des cellules pour l'électrolyse de l'eau et des éléments passifs d'affichage, ainsi que divers composants électroniques.

## 6 Batteries sodium-soufre

Dans une batterie, la réaction chimique entre deux corps A et B donne une composante AB, et l'énergie libérée se transforme en électricité, le phénomène étant réversible. Les deux agents chimiques ne sont pas mis directement en contact, au risque d'une réaction spontanée, mais sont reliés, d'un côté, par l'intermédiaire d'un électrolyte dans lequel les ions seuls, par exemple de la forme  $A^+$ , sont mobiles et, de l'autre, par un circuit électroniquement conducteur d'électricité. La réaction s'effectue sous forme de deux phénomènes partiels



et cela dure tant que le circuit conducteur extérieur est fermé. Si l'on se réfère au poids des agents chimiques, l'énergie que l'on peut accumuler dans une batterie dépend de la différence des potentiels négatifs entre les agents (qui détermine la tension de la batterie) et de leurs poids spécifiques. Il est évident que l'on ne peut utiliser que des agents qui ne réagissent pas spontanément avec l'électrolyte. Cela exclut par exemple les métaux alcalins légers, qui réagissent fort bien avec un acide sulfurique dilué tel qu'on l'utilise habituellement dans les batteries au plomb.



**Fig. 5**  
Schematischer Querschnitt durch einen Natrium-Schwefel-Akkumulator — Coupe schématique d'un accumulateur sodium/soufre  
Das Herz des Akkumulators bildet der rohrförmige Festelektrolyt aus  $\beta$ -Alumina. Im geladenen Zustand ist der Innenteil mit metallischem Natrium, der Raum zwischen Festelektrolyt und Aussenwand mit Schwefel gefüllt. Bei der Entladung wandern Natriumionen durch den Elektrolyten und reagieren an dessen Aussenoberfläche mit Schwefel zu Natriumpolysulfid — Le cœur de l'accumulateur est constitué par un électrolyte solide de  $\beta$ -alumine en forme de tube. Quand l'appareil est chargé, l'intérieur est rempli de sodium métallique et l'espace entre l'électrolyte solide et la paroi intermédiaire est rempli de soufre. Lors d'une décharge, les ions de sodium émigrent à travers l'électrolyte et, réagissant avec le soufre à la surface extérieure, forment un polysulfide de sodium

Selbstentladung des Na/S-Akkumulators äusserst gering.

In verschiedenen Laboratorien (*Ford Motor Corp., General Electric, Chlorene Silent Power, Brown Boveri*) haben Versuchs Batterien bereits viele hundert Lade- und Entladezyklen überstanden. Gegenwärtig sind Systemstudien mit einer grossen Zahl zusammengeschalteter Zellen im Gange. In einer Versuchsanlage der amerikanischen Elektrizitätsindustrie soll demnächst ein Na/S-Batteriespeicher mit 5 Megawattstunden Kapazität aufgebaut werden. Kostenabschätzungen deuten darauf hin, dass ab Mitte der achtziger Jahre Na/S-Batterien billiger sein dürften und eine höhere Lebensdauer aufweisen werden als Bleibatterien.

Bedingt durch die Betriebstemperatur von 300 °C werden sich Na/S-Batterien vor allem für einen stationären Betrieb eignen. Dabei wird sich die erhöhte Temperatur vorteilhaft auswirken, gestattet sie doch ein einfaches Abführen der in jeder Batterie beim Laden und Entladen erzeugten Verlustwärme. Mit dem stets zunehmenden Anteil an Elektrizität aus Kernkraftwerken, die sich aus betrieblichen Gründen nicht nach dem Tagesverlauf des Energiebedarfs regeln lassen, könnte der Na/S-Batterie als Spitzenlastspeicher eine grosse Bedeutung zukommen. Hier werden vor allem der kleine Raumbedarf, die dezentralisierte, verbrauchernahe Einsatzmöglichkeit und die rasche Umschaltbarkeit von Laden auf Entladen von grosser Wichtigkeit sein. Daneben steht natürlich der Einsatz von Na/S-Batterien in Elektrofahrzeugen zur Diskussion. Für Busse, Taxis und Lieferfahrzeuge mit regelmässigen Betriebsstunden wird sich die hohe Betriebstemperatur kaum nachteilig auswirken, kann doch mit kleinem Aufwand die thermische Isolation so gestaltet werden, dass über Nacht die Temperatur nicht unter die zulässige Grenze absinkt. Die Verwendung in Privatfahrzeugen mit intermittierendem Betrieb wird wohl erst später erfolgen, dazu sind noch etliche betriebs- und sicherheitstechnische Probleme zu lösen.

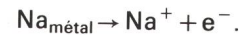
## 7 Die Sauerstoffsonde

Wenn zwei Stellen eines Elektrolyten unterschiedliche chemische Aktivitäten  $a_1$  und  $a_2$  für das bewegliche Ion aufweisen, dann besteht gemäss der Nernstschen Gleichung zwischen diesen Punkten eine elektrochemische Spannungsdifferenz  $\Delta U$ .

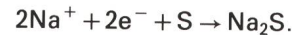
$$\Delta U = RT \ln (a_1/a_2)$$

wobei R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur ist. Bei Gasen ist die chemische Aktivität in weiten Bereichen proportional zum Partialdruck. So lässt sich mit Hilfe eines Sauerstoffionenleiters aufgrund der obigen Gleichung ein Sauerstoffpartialdruckmesser bauen. *Figur 6* zeigt eine solche Sonde, die darauf angelegt ist, die Sauerstoffkonzentration in den Abgasen von Verbrennungsmotoren und von Ölheizungen zu überwachen. Im Bereich des optimalen ( $\approx$  stöchiometrischen) Gas-Luft-Gemischs nimmt der Sauerstoffdruck im Abgas drastisch ab, die Sonde zeigt entsprechend einen steilen Spannungsabfall. Mit Hilfe des SONDENSIGNALS und eines Regelkreises kann das Eintrittsgemisch Gas-Luft so geregelt werden, dass der Ausstoss von Schadstoffen minimal und gleichzeitig der Wirkungsgrad der

Certains électrolytes solides ayant une grande résistance aux corrosions autorisent l'usage d'un nombre important de nouveaux réacteurs fort intéressants. Prenons l'exemple d'une batterie au soufre-sodium, avec un électrolyte du type alumine  $\beta$ . La *figure 6* montre la coupe d'un élément de laboratoire d'une cellule Na/S. Cette batterie chargée donne une tension d'environ deux volts. En se déchargeant, le sodium se ionise à la surface intérieure de l'électrolyte



Le sodium émigre dans l'électrolyte et les électrons passent dans le circuit de courant extérieur. Les deux se réunissent avec le soufre à la surface extérieure de l'électrolyse pour former un polysulfide de sodium



L'application d'une tension extérieure provoque les deux réactions en sens contraire, et la batterie se charge. Il faut que les agents et le produit de la réaction soient à l'état liquide pour que la batterie fonctionne, et cela implique une température de 300 °C.

Par unité de poids de matière, la batterie au Na/S emmagasine quatre fois plus d'énergie que la batterie ordinaire au plomb. Les résultats de laboratoire montrent que la batterie au Na/S rapportée au poids total fournit une densité d'énergie quatre fois plus grande. L'auto-décharge d'un accumulateur Na/S est extrêmement faible grâce à la faible conductibilité électronique de l'électrolyte solide.

Des batteries d'essai ont déjà subi plusieurs centaines de cycles charge-décharge dans les laboratoires de la *Ford Motor Corp.* de *General Electric*, de *Chlorene Silent Power* et de *Brown Boveri*. Actuellement, on étudie des systèmes de batteries couplées en grand nombre. On va prochainement assembler une batterie de 5 MW/h sur la plate-forme d'essai d'un producteur américain. Des estimations de prix laissent entrevoir que, vers le milieu des années 1980, les batteries Na/S devraient être meilleur marché et avoir une plus grande durée de vie que les batteries au plomb.

Ces batteries au Na/S, avec une température de service indispensable de 300 °C, sont destinées à des installations stationnaires. La température élevée aura même un rôle favorable, permettant une évacuation plus facile de la chaleur dégagée par la charge et la décharge. La consommation d'électricité provenant de centrales nucléaires augmente et ces centrales, pour des raisons techniques, ne peuvent s'adapter aux variations de la consommation journalière. Les batteries au Na/S pourraient jouer un rôle important comme réservoirs d'énergie de pointe. Le faible encombrement, la décentralisation, la disponibilité dans les environs immédiats du consommateur et la commutation rapide de la charge à la décharge seront des facteurs prépondérants. A côté de ces applications, on envisage d'utiliser les batteries au Na/S sur des véhicules électriques. Pour des autobus, des taxis ou des voitures de livraison ayant des heures de service régulières, la température de service élevée ne sera pas trop gênante. Avec des moyens relativement simples, on pourra prévoir une isolation thermique telle que la température ne puisse descendre en dessous de la limite admissible. Sur les voitures privées dont le service est intermittent, l'utilisation ne vien-



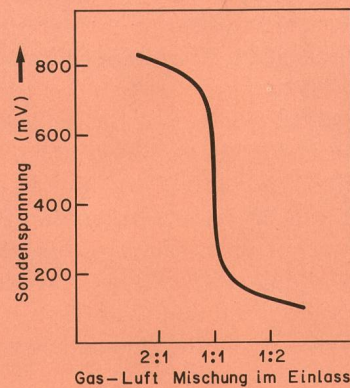
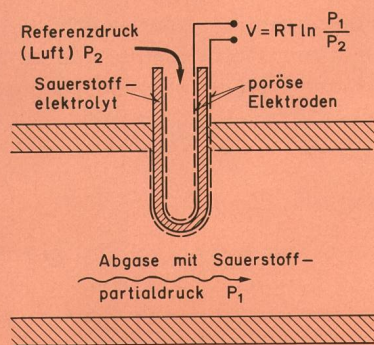


Fig. 6 Schematische Darstellung der Zirkonoxid-Sauerstoffpartialdrucksonde — Schéma d'une sonde à pression partielle d'oxygène, employant l'oxyde de zirconium

Wenn als Referenzdruck der konstante Sauerstoffgehalt der Luft benutzt wird, ist das Sondersignal ein direktes Mass für den Sauerstoffgehalt im Abgas. Die Verbrennung ist dann optimal, wenn das Gas/Luft-Gemisch annähernd der für eine vollständige Verbrennung nötigen Zusammensetzung entspricht (= Stöchiometrie 1:1). Da um diese Zusammensetzung herum der Gehalt von Sauerstoff im Abgas stark ändert, liefert die Sonde ein direktes Regelsignal zur automatischen Regulierung der optimalen Einstellung — Si l'on prend pour référence la teneur en oxygène de l'air, le signal émis par la sonde donne directement la teneur en oxygène du gaz d'échappement. La meilleure combustion est obtenue si le mélange gaz/air se rapproche de la valeur correspon-

dant à la combustion idéale (= stœchiométrie 1:1). Dès que l'on s'éloigne de cette région, le rapport de l'oxygène dans le gaz d'échappement varie considérablement et la sonde donne un signal direct sur le dispositif de régulation automatique qui réajuste à la valeur optimale Referenzdruck (Luft)  $P_2$  — Pression de référence (air)  $P_2$   
 Sauerstoffelektrolyt — Electrolyte d'oxygène  
 Poröse Elektroden — Electrodes poreuses  
 Abgase mit Sauerstoffpartialdruck  $P_1$  — Dégagement de gaz avec pression partielle d'oxygène  $P_1$   
 Sondenspannung — Tension de sonde  
 Gas/Luft-Mischung im Einlass — Mélange gaz/air à l'entrée

Anlage optimal ist. Damit lassen sich erhebliche Einsparungen an Brennstoff erzielen, zudem werden die zunehmend verschärften Abgasvorschriften in absehbarer Zeit nur noch durch eine solche aktive Regelung zu erfüllen sein. Leider erreicht der bisher verwendete Sauerstoffionenleiter Zirkonoxid erst bei höheren Temperaturen brauchbare Leitfähigkeiten. Ein guter Sauerstoffelektrolyt bei Zimmertemperatur würde für viele Aufgaben in der Medizin und der Umweltüberwachung von grossem Wert sein.

## 8 Weitere Anwendungen

Man rechnet heute mit einer baldigen akuten Verknappung des Erdöls. In der Folge werden alternative Energieträger, so unter anderem Wasserstoffgas, zunehmend an Bedeutung gewinnen. Bis jetzt wird Wasserstoff konkurrenzlos günstig aus Erdgas und Erdöl gewonnen, in Zukunft wird man aber auf alternative Herstellungsmethoden ausweichen müssen. Dabei steht vor allem die Wasserelektrolyse, das heisst die Zersetzung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff durch elektrische Energie, im Vordergrund. Die heutigen Elektrolyseverfahren mit flüssigen, kaliumhydroxidhaltigen Elektrolyten weisen allerdings einen recht schlechten Wirkungsgrad auf. Versuche mit Elektrolysezellen auf der Basis eines Polymer-Festelektrolyten zeigen, dass auf diese Weise wesentlich höhere Wirkungsgrade und gleichzeitig kleinere Anlagendimensionen erreicht werden können.

Festelektrolyte sind ferner die Grundlage für neuartige elektrochemische Anzeigeelemente und für elektronische Zeitgeber.

dra que plus tard et il reste encore bien des problèmes techniques à résoudre pour assurer la sécurité de fonctionnement.

## 7 Sonde à oxygène

Lorsque, entre deux points d'un électrolyte, on provoque des activités chimiques différentes  $a_1$  et  $a_2$  agissant sur des ions mobiles, il se produit entre ces points une différence de potentiel électrochimique  $\Delta U$  selon l'équation de Nernst

$$\Delta U = RT \ln (a_1/a_2)$$

où R est la constante des gaz et T la température absolue. Pour les gaz, l'activité chimique est, dans un vaste domaine, proportionnelle à la pression partielle. On peut donc, à l'aide d'un conducteur d'ions d'oxygène, construire un appareil à mesurer la pression partielle de l'oxygène en se basant sur cette loi. La figure 7 présente une sonde ainsi conçue pour contrôler la concentration d'oxygène dans les gaz d'échappement des moteurs à combustion et dans les chauffages à huile. Dans le cas d'un mélange gaz-air optimal, la pression partielle de l'oxygène dans l'échappement diminue considérablement et la sonde réagit par une chute de tension rapide. A l'aide d'un signal émis par la sonde et d'un circuit de régulation, le mélange gaz-air à l'entrée peut être ajusté de façon à réduire au minimum les émissions nocives. Par la même occasion, on amène le rendement de l'installation à son point le plus haut. L'économie de combustible qui en résulte n'est pas négligeable. D'ailleurs, dans un proche avenir, les prescriptions concernant l'émission de gaz d'échappement vont être de plus

## 9 Ausblick

In weniger als zehn Jahren haben Festelektrolyte der Elektrochemie den Weg zu völlig neuartigen Anwendungen geöffnet. Diese Entwicklung ist das Resultat einer ungewöhnlich intensiven interdisziplinären Zusammenarbeit zwischen Elektrochemikern, Materialwissenschaftlern, Physikern und Ingenieuren. Sie ist eine eindruckliche Demonstration für die Schlüsselstellung der Materialwissenschaften, von deren Fortschritten oft die technische Nutzung von im Prinzip bekannten Phänomenen abhängt. Die rasante Entwicklung in den letzten zehn Jahren lässt erwarten, dass weitere entscheidende Fortschritte folgen werden und sich die Palette der technischen Anwendungen von Supraionenleitern rasch vergrößern wird.

*Adresse des Autors:* Hans-Ulrich Beyeler, Videlec AG, Hardstrasse 5, 5600 Lenzburg.

interdisziplinäre extraordinarily intense entre les électrochimistes, les spécialistes de la structure des matériaux, les physiciens et les ingénieurs. Cette étude démontre la position clé occupée par la science de la connaissance de la matière. Le principe était souvent connu, et c'est son application sur le plan technique qui constitue le progrès. Le développement prodigieux de ces dernières années laisse prévoir que d'autres progrès décisifs vont se succéder, élargissant encore la palette des applications techniques de la supraconduction ionique.

*Adresse de l'auteur:* Hans-Ulrich Beyeler, Videlec AG, Hardstr. 5, 5600 Lenzburg.

en plus sévères et ne pourront être respectées qu'en agissant activement sur le réglage. L'oxyde de zirconium utilisé jusqu'à maintenant comme conducteur d'ions d'oxygène n'est malheureusement utilisable qu'à de hautes températures. Un bon électrolyte pour l'oxygène travaillant à la température ambiante rendrait d'immenses services en médecine et dans la protection de l'environnement.

## 8 Autres applications

On s'attend aujourd'hui à de graves restrictions d'huile lourde dans un proche avenir. Les produits énergétiques de remplacement prendront une importance accrue, et parmi ceux-ci, l'hydrogène. Jusqu'à présent, l'hydrogène a été tiré, à des prix imbattables, du gaz naturel ou de l'huile lourde. Dans l'avenir, on devra se tourner vers des méthodes de production différentes, c'est-à-dire la séparation de l'eau en hydrogène et en oxygène par le moyen d'énergie électrique. Les méthodes actuelles d'électrolyse avec électrolytes solides constitués par des polymères montrent que l'on pourra atteindre des rendements plus élevés et réduire en même temps l'encombrement des installations.

Les électrolytes solides seront également à la base des nouveaux éléments d'affichage électrochimiques et des horloges électroniques.

## 9 Perspectives

En moins de dix ans, les électrolytes solides ont ouvert des voies entièrement nouvelles en électrochimie. Ces développements sont le résultat d'une collaboration