

Proton – od powstania wszechświata do współczesnego przemysłu

Proton – from the origin of the universe to modern industry

Proton to stabilna cząstka subatomowa o ładunku $+1e$ (dodatnim), znajdująca się w jądrze atomowym. Ma masę ok. $\sim 1,67 \times 10^{-27}$ kg i wraz z neutronami stanowi niemal całą masę atomu. W atomie wodoru pojedynczy proton tworzy jego jądro. Historia powstania protonów sięga pierwszych chwil po Wielkim Wybuchu – w gorącej mieszaninie kwarkowo-gluonowej, gdy wszechświat zaczął się ochładzać, kwarki połączyły się, tworząc protony i neutrony. Powstałe w ten sposób jądra wodoru i helu przyciągały elektrony, tworząc neutralne atomy, co zapoczątkowało dalszą ewolucję materii. Protony, obecne we wszelkich cząsteczkach (np. woda H_2O daje H^+ po odłączeniu elektronu) i odpowiedzialne za powstanie wszechświata, odgrywają kluczową rolę w wielu procesach elektrochemicznych, ale i mogą zrewolucjonizować sposób w jaki postrzegamy nowoczesne technologie, zwłaszcza w kontekście ograniczenia negatywnych skutków zmian klimatycznych.

Przewodnictwo protonowe – mechanizm

Przewodnictwo protonowe to proces, w którym jony wodorowe (protony, H^+) przemieszczają się w materiale – najczęściej za pośrednictwem sieci wiązań wodorowych lub dzięki odpowiednio wilgotnym warunkom. Umożliwia to tzw. mechanizm przewodnictwa Grotthussa lub też inaczej mechanizm nośnikowy. W mechanizmie Grotthussa proton „skacze” od jednej cząsteczki wody (lub grupy sulfonowej w polimerze) do drugiej, tworząc krótkotrwałe jony hydroniowe (H_2O^+) i rozrywając wiązania. Atomy „podają” sobie niejako proton przemieszczający się między nimi. W mechanizmie nośnikowym proton przemieszcza się razem z cząsteczką wody (lub innym nośnikiem) w postaci kationu hydroniowego, dyfundując (przemieszczając się) przez materiał. W praktyce, w polimerowych membranach w ogniwach typu PEM, które są obecnie szeroko badane i wykorzystywane np. w autach wodorowych typu Toyota Mirai, a także w stacjonarnych źródłach energii, oba mechanizmy współistnieją – przy wysokim stopniu zwilżenia membrany dominuje przenoszenie protonów przez ruch nośników wodnych, a przy niskim – przez mechanizm Grotthussa [1].

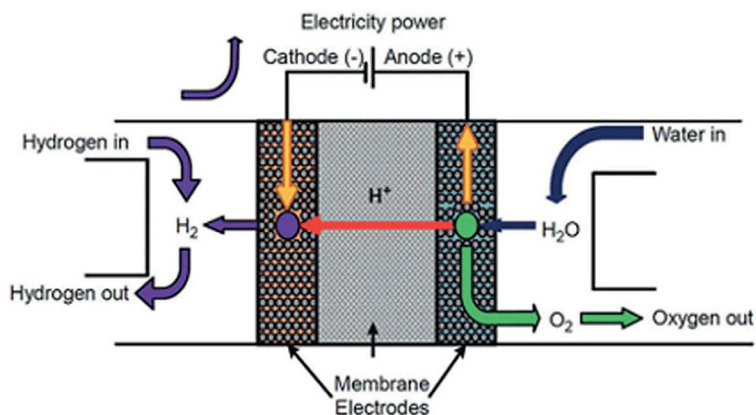
Do najważniejszych materiałów protonowych należą polimerowe membrany sulfonowane (np. Nafion®, sulfonowane polimery aromatyczne jak SPEEK i polibenzimidazol PBI), ceramiczne tlenki perowskitowe (np. zasadowe domieszkowane ceraty $SrCeO_3$, $BaCeO_3$) oraz protonowe ciecze jonowe (PIL). Ciecze te wyróżniają się wysoką stabilnością termiczną i dobrym przewodnictwem protonowym w podwyższonych temperaturach, co umożliwia pracę urządzeń bez konieczności zwilżania materiałów, a ich wbudowanie do matryc polimerowych znacznie podnosi przewodność H^+ membran. W układach biologicznych kanały protonowe i enzymy (np. pompa protonowa i syntaza ATP) tworzą kaskady wiązań wodorowych zapewniające szybki i selektywny przepływ H^+ przez błony komórkowe.

Mechanizm przewodnictwa protonowego występuje najczęściej w określonych materiałach lub kompozytach, w których zdolność do przewodzenia jonów wodorowych jest po prostu wyższa. Najbardziej znanym materiałem jest Nafion® – perfluorowany poli(tetrafluoroetylen) z grupami sulfonowymi. Nafion® to nazwa handlowa dla membrany polimerowej wykorzystywanej we wspomnianych ogniwach PEM, która to została wymyślona w latach 60' XX w. przez firmę DuPont. Do dzisiaj jest ona jednym z najczęściej stosowanych elektrolitów w ogniwach niskotemperaturowych, chociaż naukowcy szukają zamienników ze względu na jej niską stabilność powyżej $90^\circ C$. Przy dużej zawartości wody w porach, membrana wykazuje przewodność jonów wodoru na poziomie rzędu $10^{-2} - 10^{-1}$ S/cm (praktycznie porównywalną z przewodnictwem elektrycznym metali). Wady Nafionu to jednak przede wszystkim wysokie koszty oraz ograniczenia temperaturowe. Dlatego rozwijane są alternatywne polimery takie jak sulfonowane polimery aromatyczne (np. sulfonowane polibenzimidazole, polistyren) oraz poliamidy. W wyższych temperaturach ($>100^\circ C$) używa się membran z typu PBI domieszkowanych kwasem fosforowym. Ponadto badane są ceramiczne przewodniki protonowe – tlenki perowskitów oparte np. o bar i cer (perowskity to naturalne minerały o niezwykłych właściwościach fizykochemicznych), które po zaabsorbowaniu wilgoci tworzą ruchome defekty protonowe. Przewodnictwo protonowe może być także wykorzystywane w ogniwach wysokotemperaturowych (jak np. HT-PEM, SOFC i MCFC), które to rewolucjonizują energetykę. Ich głównym zadaniem jest generowanie energii elektrycznej i ciepła przy dużych instalacjach przemysłowych lub też w trybie elektrolizy – produkcja wodoru lub paliw syntetycznych, a ich główną zaletą jest użycie metanu, tlenku węgla lub ditlenku węgla jako paliwa.

Przewodnictwo protonowe w praktyce

Ogniwa paliwowe z membraną polimerową (PEMFC)

W konwencjonalnym ogniwie paliwowym typu PEM (proton exchange membrane fuel cell), wodór jako paliwo jest rozdzielany na protony i elektrony na anodzie, dzięki znajdującej się tam platynie, która pełni rolę katalizatora. Protony przemieszczają się przez membranę polimerową do katody, a elektrony przepływają zewnętrznym obwodem elektrycznym generując prąd. Membrana polimerowa ze względu na swoją budowę oraz zasady fizyki, jest przepuszczalna tylko i wyłącznie dla tak małych cząstek jak protony. Następnie proton wędruje poprzez membranę na katodę, gdzie łączy się z tlenem (z powietrza) oraz z elektronami, tworząc wodę jako produkt końcowy (reakcja $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$). Schemat działania ogniwa PEM pokazano na rys. 1. W tego typu urządzeniu korzyści płyną z łatwej dostępności wodoru (ale szarego) i ekologicznej reakcji spalania (woda jako produkt), stąd PEMFC są obiecującym źródłem energii elektrycznej w transporcie i stacjonarnym generowaniu prądu.



Rys. 1. Podstawowa budowa protonowego ogniwa paliwowego typu PEM. Anoda wodorkowa (po lewej) utlenia wodór do protonów (H^+) i elektronów (e^-); protony przepływają przez membranę, elektrony przez obwód zewnętrzny. Na katodzie (po prawej) protony, elektrony i tlen z powietrza łączą się, tworząc wodę w wyniku reakcji redukcji [2].

Fig. 1. Basic structure of a PEM proton exchange membrane fuel cell. The hydrogen anode (left) oxidizes hydrogen to protons (H^+) and electrons (e^-); the protons flow through the membrane, and the electrons flow through the external circuit. At the cathode (right), protons, electrons, and oxygen from the air combine to form water in a reduction reaction [2].

Ogniwa PEM mogą być oczywiście używane również w trybie elektrolizy do produkcji wodoru z wody, jednak obecnie, światowa produkcja zielonego wodoru z elektrolizerów to zaledwie kilka procent. Inny przykład przewodnictwa protonowego można znaleźć w ogniwie paliwowym bezpośrednio zasilanym metanolem (direct methanol fuel cell), które jest zmodyfikowaną wersją ogniwa PEM. DMFC to elektrochemiczne generatory energii, w których ciekły metanol bezpośrednio utleniany jest na anodzie, a protony przechodzą przez membranę wymiany protonów do katody, gdzie reagują z tlenem tworząc wodę (podobnie jak PEM). Dzięki zastosowaniu płynnego paliwa, ogniwa DMFC nie wymagają sprężonego wodoru, co czyni je idealnymi dla zastosowań mobilnych, takich jak przenośne źródła zasilania, czy mikrogeneracja w lokalizacjach pozbawionych sieci energetycznej. Do zalet ogniw DMFC należy niska temperatura pracy (30–90°C), cicha i bezemisyjna praca oraz wysoka gęstość energii paliwa, choć ich rozwój ograniczają problemy technologiczne, takie jak przenikanie metanolu przez membranę, niska gęstość mocy oraz konieczność stosowania kosztownych katalizatorów (Pt-Ru). Mimo to intensywne badania nad nowymi membranami, katalizatorami i konstrukcjami ogniw pozwalają widzieć w DMFC atrakcyjną alternatywę dla baterii litowo-jonowych w wielu specjalistycznych zastosowaniach [3].

Protonowe przewodnictwo w innych zastosowaniach

Co ciekawe, materiały przewodzące protony są miękkie i elastyczne, co sprawia, że idealnie nadają się do zastosowań medycznych. Biopolimery (np. chitozan, glikozoaminoglikany, peptydy, melaniny) mogą pełnić rolę protonowych przewodników w urządzeniach biotechnologicznych. W rezultacie opracowuje się systemy czujników i elektrod opartych na jonowym prądzie, których działanie bazuje na lokalnych zmianach stężenia H^+ [4]. Rozwój tych materiałów otwiera zatem nowe kierunki w medycynie, szczególnie w biosensarach. Zjawisko przewodnictwa protonowego znalazło zatem istotne zastosowanie w nowoczesnej medycynie, zwłaszcza w dziedzinie czujników biochemicznych, bioelektroniki oraz układów zasilających.

W przypadku czujników pH, obwody bioelektroniczne wykorzystują zmienność potencjału powierzchniowego wywołaną lokalnym stężeniem H^+ , dzięki czemu możliwy jest pomiar pH w czasie rzeczywistym, z wysoką czułością i biogodnością [5]. Materiały takie jak

ciенокwarstwowy tlenek irydu (IrO_x), są szeroko stosowane w elektrochemicznych sensorach pH, również typu tranzystorowego, szczególnie w inteligentnych opatrunkach monitorujących gojenie ran [6]. Inne podejścia obejmują wykorzystanie przewodzących polimerów, takich jak polianilina, w elastycznych tekstylnych czujnikach pH do pomiaru np. potu, a także układów ISFET z warstwami czułymi na protony (Ta_2O_5 , Si_3N_4) umożliwiającymi miniaturyzację systemów in vivo. W zakresie detekcji biomarkerów gazowych i metabolitów (np. NH_3 , glukozy, laktatu), wykorzystuje się polimery zdolne do adsorpcji i dysocjacji cząsteczek biomarkerów, co prowadzi do uwalniania protonów i zmiany prądu w urządzeniu.

Zjawisko to leży także u podstaw działania organicznych tranzystorów elektrochemicznych (OECT) [7], w których materiały transportują jednocześnie elektrony i protony, umożliwiając czuły i selektywny pomiar biomolekuł w płynach ustrojowych. W obszarze bioelektroniki, przewodzące hydrożele i nanokompozyty polimerowe umożliwiają tworzenie elastycznych, niskooporowych interfejsów neuronowych, które można wszczepiać do mózgu i tkanek miękkich [8]. Równolegle rozwijane są

także mikroogniwa glukozowe, które dzięki wykorzystaniu przewodzących protony materiałów, takich jak tlenek ceru (CeO_2), mogą działać jako źródła energii zasilane glukozą obecną w organizmie. Ponadto, biomimetyczne membrany protonowe i zaawansowane hydrożele kompozytowe wykorzystywane są jako materiały regenerujące tkanki w czasie terapii. Wspólnym mianownikiem tych technologii jest zdolność do efektywnego transportu H^+ w środowiskach biologicznych, co czyni z przewodnictwa protonowego niezwykle zjawisko o rosnącym znaczeniu w biomedycynie.

Podsumowanie

Praktyczne znaczenie przewodnictwa protonowego obejmuje m.in. energetykę (polimerowe ogniwa paliwowe typu PEM, elektrolizery), technologie membranowe (separacja i transport biologicznego wodoru, pompy protonowe), czujniki gazów (analiza H_2 , NH_3 , CO_2 itp.) [9] oraz zastosowania w chemii analitycznej i medycynie (sensory pH, elementy biosensarów). W związku z tym, badanie tego mechanizmu, jak i poszukiwanie nowych materiałów o takich właściwościach jest kluczowe dla rozwoju nowych technologii, które mają pomóc nie tylko w dekarbonizacji naszej gospodarki, ale także zrewolucjonizować inne gałęzie nauki i przemysłu.

Karolina Majewska – mgr inż. technologii chemicznej ze specjalnością elektrochemia. Na co dzień pracuje na Politechnice Warszawskiej na Wydziale MEIL, gdzie realizuje także doktorat. Prowadzi też popularnonaukowy Instagrama Elektrochemik dla rozwoju, gdzie popularyzuje naukę głównie w dziedzinie elektrochemii i ogniw paliwowych.



ŹRÓDŁA:

- [1] Asghar M.R., Zhang W., Su H., Zhang J., Liu H., Xing L., Yan X., Xu Q.: A review of proton exchange membranes modified with inorganic nanomaterials for fuel cells. *Energy Adv.* 2025, 4, 185–223. <https://doi.org/10.1039/D4YA00446A>.
- [2] Hossain M.K., Hasan S.M.K., Hossain M.I., Das R.C., Bencherif H., Rubel M.H.K., Rahman M.F., Emrose T., Hashizume K.: A review of applications, prospects, and challenges of proton-conducting zirconates in electrochemical hydrogen devices. *Nanomaterials (Basel)* 2022, 12, nr 20, 3581. doi: 10.3390/nano12203581.
- [3] Patel S., Liu F., Ding H., Duan C., Ghamarian I.: On proton conduction mechanism for electrolyte materials in solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* 2024, 72, 1236–1248. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.012>.
- [4] Palsaniya S., Skoglund N., Strandberg A.: Advancements and applications of proton-conducting biopolymers for sustainable devices: A topical review. *Macromol. Rapid Commun.* 2025, 46, nr 21, e00063. doi: 10.1002/marc.202500063.
- [5] Jia M., Kim J., Nguyen T., Duong T., Rolandi M.: Natural biopolymers as proton conductors in bioelectronics. *Biopolymers* 2021, 112, nr 7, e23433. doi: 10.1002/bip.23433.
- [6] Mariani F., Serafini M., Gualandi I., Arcangeli D., Decataldo F., Possanzini L., Tessarolo M., Tonelli D., Fraboni B., Scavetta E.: Advanced wound dressing for real-time pH monitoring. *ACS Sens.* 2021, 6, nr 6, 2366–2377. doi: 10.1021/acssensors.1c00552.
- [7] Lu Z., Xu K., Xiao K. i in.: Biomolecule sensors based on organic electrochemical transistors. *npj Flex. Electron.* 2025, 9, 9. <https://doi.org/10.1038/s41528-025-00383-x>.
- [8] Kim S., Shin Y., Han J., Kim H.J., Sunwoo S.H.: Introductory review of soft implantable bioelectronics using conductive and functional hydrogels and hydrogel nanocomposites. *Gels* 2024, 10, nr 10, 614. doi: 10.3390/gels10100614.
- [9] Zhao H., Liu L., Lin X., Dai J., Liu S., Fei T., Zhang T.: Proton-conductive gas sensor: a new way to realize highly selective ammonia detection for analysis of exhaled human breath. *ACS Sens.* 2020, 5, nr 2, 346–352. doi: 10.1021/acssensors.9b01763.

przemysł chemiczny

Miesięcznik Naukowo-Techniczny Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego



- INŻYNIERIA CHEMICZNA
- TECHNOLOGIA CHEMICZNA
- RYNEK
- BRANŻA
- WYDARZENIA

Przemysł Chemiczny jest najstarszym polskim czasopismem w branży chemicznej, wydawanym od 1917 roku.

Miesięcznik od 1964 r. jest notowany na tzw. liście filadelfijskiej najlepszych naukowych pism świata.

Miesięcznik adresowany jest do **menedżerów przemysłu chemicznego, inżynierów i technologów w przemyśle, projektantów w biurach projektowych oraz pracowników naukowych w instytutach naukowo-badawczych i na wyższych uczelniach oraz studentów chemii.**



przemyslchemiczny



przemysl.chemiczny



company/przemysl-chemiczny

przemysł chemiczny

KONTAKT - REDAKCJA
(22) 818 51 71

✉ przemyslchemiczny@sigma-not.pl
🌐 przemyslchemiczny.com

KONTAKT - WYDAWCA
(22) 818 09 18

✉ sekretariat@sigma-not.pl
🌐 www.sigma-not.pl