

URZĄDZENIA ELEKTROCHEMICZNE WYKORZYSTUJĄCE WYSOKOTEMPERATUROWE PRZEWODNIKI PROTONOWE

Sebastian Wachowski

Politechnika Gdańska, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej,
Katedra Fizyki Ciała Stałego
Opiekun naukowy: dr hab. inż. Maria Gazda, prof. nadzw. PG

Streszczenie: W artykule przedstawiono obecny stan wiedzy na temat urządzeń elektrochemicznych, w których jako elektrolit wykorzystuje się wysokotemperaturowe przewodniki protonowe.

Prezentowano podstawowe informacje na temat wysokotemperaturowych przewodników protonowych oraz omówiono zjawisko przewodzenia jonów wodoru w tlenkach w wysokich temperaturach.

Prezentowano podstawowe typy urządzeń oraz omówiono zasadę ich działania. Wśród urządzeń elektrochemicznych przedstawionych w artykule znajdują się: ogniwa paliwowe z tlenkiem przewodzącym protonowo, wysokotemperaturowe czujniki wodoru i deuteru, pompy wodorowe oraz elektrolizery pary wodnej.

Słowa kluczowe: przewodniki protonowe, pompy wodorowe, czujniki gazu, ogniwa paliwowe

1. Wstęp

Od kilku dekad wiele grup badawczych z całego świata bada właściwości polikrystalicznych tlenków pod kątem ich przewodnictwa jonowego w wysokich temperaturach. Wśród znanych przewodników jonowych istnieje grupa materiałów, które przewodzą dodatnie jony wodoru czyli protony. Te materiały nazywane wysokotemperaturowymi przewodnikami protonowymi są oznaczane skrótem HTPC (z ang. High Temperature Proton Conductors). Wysokotemperaturowe przewodniki protonowe to elektrolity stałe, zbudowane z polikrystalicznych tlenków, które w temperaturze przekraczającej 500°C mają przewodność protonową większą niż 10^{-5} S/cm² [Bogusz, Krok 1995; Iwahara i in. 2004]. Wśród odkrytych przewodników protonowych szczególne nadzieje budzą tlenki z grupy perowskitów, np. domieszkowany akceptorowo cyrkonian lub ceran baru, które charakteryzują się przewodnością protonową sięgającą 10^{-2} S/cm² w temperaturze 900 °C [Gdula-Kasica i in. 2012]. Drugą ważną grupą materiałów są tlenki z rodziny ABO₄, np. domieszkowany akceptorowo nioban lantanu. Związki te mając niższą przewodność protonową (sięgającą 10^{-3} S/cm² w 900 °C) niż perowskity, ale posiadają większą wytrzymałość mechaniczną oraz są bardziej stabilne chemicznie [Mielewczyk-Gryń i in. 2012].

Odkrycie materiałów przewodzących protonowo w wysokich temperaturach pozwoliło na konstruowanie zupełnie nowych urządzeń elektrochemicznych o interesujących właściwościach. Mogą to być wysokowydajne ogniwa paliwowe z tlenkiem przewodzącym protonowo, czujniki gazu pracujące w wysokich temperaturach, elektrolizery pary wodnej oraz pompy wodorowe.

2. Opis zagadnienia

Przed przystąpieniem do omówienia urządzeń elektrochemicznych oraz analizy zasady ich działania należy zrozumieć podstawowe prawa związane z przewodnictwem protonowym w tlenkach.

Należy zauważyć, że wysokotemperaturowe przewodniki protonowe to tlenki, więc w ich strukturze nie występuje wodór. Należy więc zastanowić się w jaki sposób dochodzi do przewodzenia jonów wodoru i co jest nośnikiem ładunku w takim materiale.

Jak donoszą źródła literaturowe [Fjeld i in. 2010, Pasierb i in. 2009] przewodnictwo protonowe w materiałach HTPC zachodzi wtedy gdy materiał znajduje się w atmosferze o dużym ciśnieniu parcjalnemu wodoru. W takich warunkach na granicy faz przewodnik protonowy/gaz dochodzi do powstawania jonów wodorotlenkowych zajmujących miejsce jonów tlenowych w strukturze krystalicznej przewodnika. Reakcje, do których dochodzi na granicy faz, w zależności od tego czy materiał reaguje z wodorem czy z parą wodną, są opisane równaniami odpowiednio (1) [Pasierb i in. 2009] i (2) [Fjeld i in. 2010].

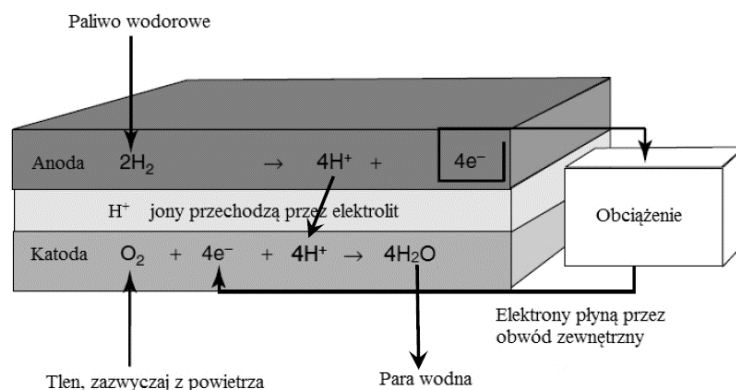


Jon wodorotlenkowy zajmujący pozycję jonu tlenowego w strukturze krystalicznej przewodnika jest nośnikiem ładunku dla przewodnictwa protonowego i nazywany jest defektem protonowym. Defekt protonowy posiada kilka możliwych położeń równowagi w kryształach i może zmieniać swoją orientację poprzez obrót przybliżając w ten sposób proton w jonie wodorotlenkowym do jednego z najbliższych, sąsiednich jonów tlenowych. Jeśli proton w defekcie protonowym ma dostateczną energię to istnieje duże prawdopodobieństwo „przeskoku” protonu do innego jonu tlenowego w strukturze krystalicznej. W ten sposób proton może poruszać się w całej strukturze krystalicznej, a mechanizm ten nazywamy mechanizmem hoppingowym (z ang. hopping – skakanie). Innym mechanizmem poruszania się protonu w przewodniku protonowym jest mechanizm nośnikowy, w którym defekt protonowy przemieszcza się w strukturze krystalicznej, zajmując kolejne pozycje wakansów tlenowych w kryształach, niejako „niosąc” proton. Należy pamiętać, że oba opisane mechanizmy przemieszczania się protonu w strukturze krystalicznej są uproszczeniem, a pełna natura zjawiska jest bardzo skomplikowana i nie do końca zbadana. Przyjmuje się, że przewodnictwo protonowe w tlenkach opiera się na złożeniu obu tych mechanizmów [Mielewczyk-Gryń i in. 2012].

W warunkach równowagi przemieszczanie się protonu w strukturze krystalicznej odbywa się w losowych kierunkach, natomiast w przypadku gdy przewodnik rozdziela dwie przestrzenie o różnym ciśnieniu parcjalnemu wodoru to wypadkowe przemieszczenie protonów w przewodniku odbywa się w kierunku niższego ciśnienia parcjalnemu wodoru. To zjawisko wykorzystuje m.in. ogniwo paliwowe z przewodnikiem przewodzącym protonowo oznaczane w literaturze skrótem PCFC (z ang. Protonic Conductor Fuel Cell). Ogniwa paliwowe to urządzenia elektrochemiczne zamieniające energię reakcji chemicznej na energię elektryczną. Schemat budowy i działania takiego ogniwa przedstawiono na ryc.1. Podstawą działania ogniwa paliwowego jest reakcja chemiczna utleniania paliwa wodorowego. W ogniwie paliwowym paliwo wodorowe, najczęściej wodór, reaguje z anodą w wyniku czego powstaje jon wodorowy oraz elektron. Elektrolit jest przewodnikiem dla jonów, natomiast izolatorem dla elektronów, dlatego jon wodorowy wędruje przez elektrolit w stronę katody, gdzie jest utleniany. W reakcji utleniania uczestniczą elektrony, które są doprowadzane do katody przez zewnętrzny obwód elektryczny łączący elektrody ogniwa. Przepływ elektronów przez zewnętrzny obwód elektryczny jest źródłem energii elektrycznej. W związku z tym, że konwersja energii w ogniwach paliwowych jest bezpośrednia urządzenia tego typu mogą cechować



się bardzo dużą sprawnością sięgającą 65% [Grover Coors 2003]. Ogólną zaletą ogniw paliwowych z elektrolitem będącym tlenkiem jest ich wysoka temperatura pracy, która pozwala na zwiększenie szybkości z jaką zachodzą reakcje chemiczne. Ponadto wysoka temperatura pracy pozwalana na użycie w ogniwie paliwa innego niż czysty wodór, np. węglowodory, siarkowodór czy amoniak, które wymagają wysokich temperatur do reformingu paliwa [Groover-Coors 2003, Pelletier i in. 2005, Iwahara i in. 2004]. Kolejną zaletą jest to, że do reakcji utleniania paliwa dochodzi po stronie katody, a więc produkty tej reakcji nie rozrzedzają paliwa.



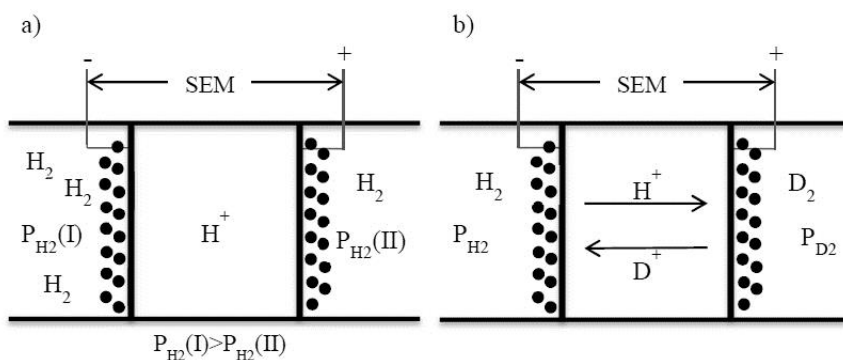
Ryc. 1. Schemat budowy i działania ogniwa paliwowego z tlenkiem przewodzącym protony

Innym urządzeniem wykorzystującym przepływ protonów przez elektrolit w wyniku różnicy ciśnień parcyjnych wodoru jest czujnik wodoru. Schemat budowy czujnika wodoru został przedstawiony na ryc. 2.a). W czujnikach wodoru elektrody pracują w układzie otwartym, a różnica ciśnień parcyjnych powoduje powstanie siły elektromotorycznej SEM pomiędzy anodą i katodą. Dzieje się tak ponieważ różnica ciśnień parcyjnych inicjuje proces dążący do zrównoważenia ciśnienia. Po stronie komory o wyższym ciśnieniu parcyjnym wodoru dochodzi do reakcji cząstek gazu z elektrodą. Reakcja na granicy fazowej gaz/elektroda jest opisana równaniem (3). W tej reakcji dochodzi do redukcji cząstki wodoru, w wyniku czego powstają protony i elektrony. Protony przechodzą przez elektrolit, a elektrony pozostają na elektrodzie. Na drugiej elektrodzie dochodzi do reakcji odwrotnej, w której protony łączą się z elektronami tworząc cząstki wodoru. W ten sposób powstaje różnica potencjałów pomiędzy obiema elektrodami wywołana nadmiarem elektronów zgromadzonej na jednej elektrodzie i niedoborem na drugiej. Elektroda znajdująca się przy komorze o wyższym ciśnieniu jest anodą, natomiast druga elektroda katodą. Wartość SEM pomiędzy elektrodami jest zależna od proporcji ciśnień parcyjnych wodoru po obu stronach czujnika i opisana jest równaniem (4), gdzie R- stała gazowa, T – temperatura, F- stała Faradaya i $P_{H_2(I)}$ i $P_{H_2(II)}$ to ciśnienia parcyjne wodoru w komorach odpowiednio I i II [Iwahara i in. 2004].



$$SEM = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2(I)}}{P_{H_2(II)}} \quad (4)$$



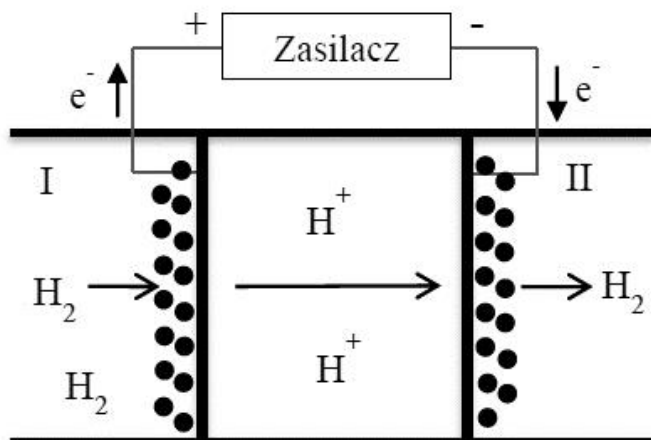


Ryc. 2. Schemat budowy czujników wykorzystujących wysokotemperaturowe przewodniki protonowe: a) czujnik wodoru, b) czujnik deuteru.

W czujnikach konstruowanych na podstawie ryc.2.a) jedna z komór jest komorą o znanym ciśnieniu parcyjnym wodoru, a druga komora jest komorą pomiarową. W ten sposób przy znanym ciśnieniu jednej z komór oraz przy znanej temperaturze z równania (4) można wyznaczyć ciśnienie parcyjne w drugiej komorze. Takie czujniki są w stanie reagować nie tylko z wodorem, ale również z parą wodną czy węglowodorami. Wśród omawianych w artykule urządzeń elektrochemicznych czujniki gazowe są jedynymi, które są obecnie produkowane i sprzedawane komercyjnie. Czujniki tego typu znajdują zastosowanie, w szczególności, w ciężkim przemyśle metalowym, gdzie służą do wykrywania wodoru podczas procesu przetapiania stopów aluminium [Iwahara i in. 2004]. Kolejną zaletą ceramicznych przewodników protonowych jest możliwość tworzenia z nich materiałów kompozytowych, na przykład nakładanych naprzemiennie warstw ceramiki perowskitowej i ceramiki przewodzącej jony chloru, które razem tworzą czujnik HCl [Chen i in. 2009].

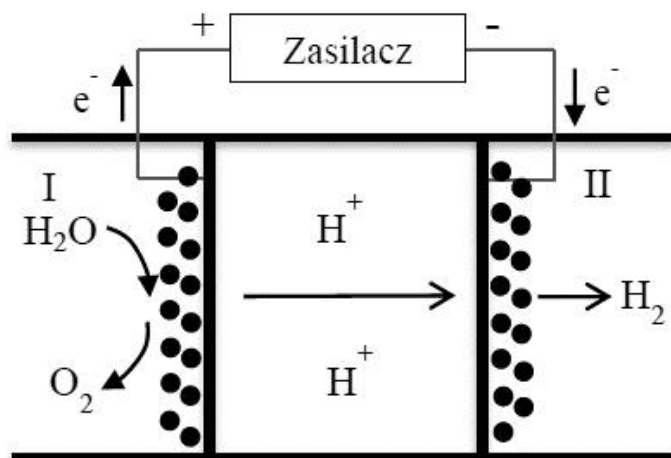
Na ryc.2.b) znajduje się schemat czujnika deuteru. Czujniki deuteru działają na zasadzie analogicznej do czujników wodoru, ale dodatkowo wykorzystują fakt, że zjonizowany deuter może przechodzić przez przewodnik protonowy, ale jest cięższy od zjonizowanego wodoru, więc przewodność dla deuteru jest inna. Również reaktywność elektrod z deuterem i wodorem jest inna. Grupa badawcza Matsumoto i in. [Matsumoto i in. 1999] wykazała, że różnica potencjałów mierzona pomiędzy elektrodami jest zależna liniowo od ciśnienia parcyjnego deuteru w komorze pomiarowej.

Defekty protonowe mogą poruszać się w pewnym wyróżnionym kierunku także w wyniku przyłożenia różnicy potencjałów do przewodnika. Defekt protonowy ma ładunek dodatni względem sieci krystalicznej, więc znajdując się w polu elektrycznym przemieszcza się w stronę niższego potencjału. Przykładając napięcie elektryczne do elektrod ogniwa zbudowanego z przewodnika protonowego można wymusić transport wodoru z jednej strony urządzenia na drugą. Takie urządzenie nazywane jest pompą wodorową [Iwahara i in. 2004]. Schemat budowy pompy wodorowej przedstawiono na ryc.3.



Ryc. 3. Schemat budowy pompy wodorowej.

Innym urządzeniem działającym podobnie do pompy wodorowej jest elektrolizer pary wodnej. Jest to urządzenie służące do zamiany pary wodnej w wodór i tlen. Schemat budowy takiego urządzenia przedstawiono na ryc.4. W elektrolizerze pary wodnej w wyniku reakcji pary wodnej z anodą powstają protony, elektrony oraz cząsteczki tlenu. Reakcja na styku faz anoda/gaz opisana jest równaniem (5). W związku z tym, że do elektrod przyłożone jest napięcie to protony przechodzą przez elektrolit w stronę katody, gdzie w wyniku reakcji na katodzie powstają cząsteczki wodoru. W ten sposób dochodzi do elektrolizy pary wodnej [Iwahara i in. 2004].



Ryc. 4. Schemat budowy elektrolizera pary wodnej.



3. Podsumowanie i wnioski

Wykorzystanie wysokotemperaturowych przewodników protonowych pozwala na konstruowanie urządzeń elektrochemicznych pracujących w wysokich temperaturach. Dzięki temu reakcja zachodząca w urządzeniach jest szybka i pozwala na uzyskanie lepszych wydajności. W ogniwach paliwowych umożliwia to zastosowanie paliw innych niż czysty wodór, który jest paliwem kosztownym i trudnym w składowaniu i transporcie.

Wysokotemperaturowe czujniki wodoru i deuteru pozwalają na pomiar ciśnienia parcjalnego wodoru w procesach przebiegających w wysokich temperaturach. Wytwarzanie kompozytów składających się z przewodników protonowych i przewodników innych jonów (np. Cl) pozwala na konstrukcję czujników wykrywających związki wodoru.

Wykorzystując pompy wodorowe można precyzyjnie regulować poziom wodoru w różnych procesach wysokotemperaturowych, a elektrolizer pary wodnej może być cennym źródłem wodoru w wielu procesach przemysłowych i badawczych.

Niestety badania nad wysokotemperaturowymi przewodnikami protonowymi, a co za tym idzie urządzeniami elektrochemicznymi, są dopiero w fazie początkowej i nie należy się spodziewać szybkiej komercjalizacji tych urządzeń. Jedynym stosowanym w przemyśle urządzeniami elektrochemicznymi wykorzystującymi wysokotemperaturowe przewodniki protonowe są czujniki wodoru.

6. Literatura

Bogusz W., Krok F. 1995. Elektrolity stałe. Wydawniwo Naukowo-Techniczne. Warszawa.

Chen X., Rieth L., Miller M.S., Solzbacher F. 2009. High temperature humidity sensors based on sputtered Y-doped BaZrO₃ thin films. *Sensors and Actuators* 137.

Fjeld H., Toyoura K., Haugrud R., Norby T. 2010. Proton mobility through a second phase transition: theoretical and experimental study of LaNbO₄. *Physical Chemistry Chemical Physics* 12: 10313 – 10319.

Gdula-Kasica K., Mielewczyk- Gryń A., Molin S., Jasinski P., Krupa A., Kusz B., Gazda M. 2012. Optimization of microstructure and properties of acceptor-doped barium cerate. *Solid State Ionics* 225: 245 – 249.

Groover Coors W. 2003. Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane. *J. of Power Sources* 118: 150 – 156.

Iwahara H., Asakura Y., Katahira K., Tanaka M. 2004. Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics. *Solid State Ionics* 168: 299 – 310.

Kreuer K.D., Adams St., Münch W., Fuchs A., Klock U., Maier J. 2001. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications. *Solid State Ionics* 145: 295 – 306.

Matsumoto H., Takeuchi K., Iwahara H. 1999. Electromotive force of H₂-D₂ gas cell using high-temperature proton conductors. *Solid State Ionics* 125: 337 – 349.

Mielewczyk-Gryń A., Gdula-Kasica K., Kusz B., Gazda M. 2012. High temperature monoclinic-to-tetragonal phase transition in magnesium doped lanthanum ortho-niobate. *Ceramics International* Available Online:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.102>

Norby T. 1999. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects. *Solid State Ionics* 125: 1 – 11.

Pasierb P., Wierzbicka M., Komornicki S., Rekas M. 2009. Electrochemical impedance spectroscopy of BaCeO₃ modified by Ti and Y. *J. of Power Sources* 194: 31 – 37.



Pelletier L., McFarlan A., Maffei N. 2005. Ammonia fuel cell using doped barium cerate proton conducting solid electrolytes. *J. of Power Sources* 145: 262 – 265.

Adres do korespondencji: swachowski@mif.pg.gda.pl

