



POLITECHNIKA MORSKA W SZCZECINIE

JEDNOSTKA ORGANIZACYJNA
JEDNOSTKA MIĘDZYWYDZIAŁOWA
Instytut Matematyki, Fizyki i Chemii
Zakład Chemii

INSTRUKCJA

Ćwiczenie laboratoryjne

Korozja i ochrona przed korozją

Opracowali:	dr inż. Andrzej Kozłowski dr inż. Agnieszka Kalbarczyk-Jedynak dr Magdalena Ślaczka-Wilk dr inż. Konrad Ćwirko mgr inż. Czesław Wiznerowicz Grażyna Gorzycka
NOzP:	dr Magdalena Ślaczka-Wilk
Zatwierdził:	dr inż. Agnieszka Kalbarczyk-Jedynak
Obowiązuje od 01.10.2023 r.	

KARTA ĆWICZENIA

1	Powiązanie z przedmiotami: ESO/25, 27 DiRMiUO/25, 27 EOUNiE/25, 27		
	Specjalność/Przedmiot	Efekty kształcenia dla przedmiotu	Szczegółowe efekty kształcenia dla przedmiotu
	ESO/26 Chemia wody, paliw i smarów	EKP3 K_U014, K_U015, K_U016.	SEKP3 – Wskaźniki jakości wody; SEKP6 – Wykonywanie oznaczeń wybranych wskaźników jakości wody technicznej;
	DiRMiUO/26 Chemia wody, paliw i smarów	EKP3 K_U014, K_U015, K_U016.	SEKP3 – Wskaźniki jakości wody; SEKP6 – Wykonywanie oznaczeń wybranych wskaźników jakości wody technicznej;
EOUNiE/26 Chemia wody, paliw i smarów	EKP3 K_U014, K_U015, K_U016.	SEKP3 – Wskaźniki jakości wody; SEKP6 – Wykonywanie oznaczeń wybranych wskaźników jakości wody technicznej;	
2.	<p>Cel ćwiczenia: opanowanie podstawowych pojęć chemicznych dotyczących korozji oraz nabycie praktycznej wiedzy z zakresu:</p> <ul style="list-style-type: none"> – ogniów galwanicznych i procesów zachodzących w ogniwie, – szeregu aktywności (napięciowego) metali, – mechanizmu korozji elektrochemicznej, – ochrony anodowej – procesów zachodzących w ogniwie. 		
3.	<p>Wymagania wstępne: ogólna wiedza dotycząca procesów utlenienia i redukcji, właściwości oraz korozji metali, znajomość zasad pracy w laboratorium chemicznym</p>		
4.	<p>Opis stanowiska laboratoryjnego: zestaw szkła laboratoryjnego, projektor multimedialny, zestaw próbek metali, zestaw odczynników do badania korozji elektrochemicznej, fenoloftaleina, indykator ferroksylowy,</p>		
5.	<p>Ocena ryzyka: prawdopodobieństwo oparzenia chemicznego wynikające z kontaktu z 0,2 M kwasem siarkowym jest bardzo małe, skutki – nikłe, Końcowa ocena – ZAGROŻENIE BARDZO MAŁE Wymagane środki zabezpieczenia:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Fartuchy, rękawice i okulary ochronne. 2. Środki czystości BHP, ręczniki papierowe 		
6.	<p>Przebieg ćwiczenia:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Zapoznanie się z instrukcją stanowiskową (załącznik 1) oraz zestawem do badania korozji elektrochemicznej, 2. Przeprowadzenie reakcji chemicznych. 		
7.	<p>Sprawozdanie z ćwiczenia:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Opracować ćwiczenie zgodnie z poleceniami zawartymi w instrukcji stanowiskowej. 2. Rozwiązać poleczone zadanie i/lub odpowiedzieć na pytania zamieszczone w zestawie zadań i pytań do samodzielnego wykonania przez studenta. 		

8.	<p>Archiwizacja wyników badań: sprawozdanie z ćwiczeń, opracowane zgodnie z obowiązującymi w pracowni zasadami, należy złożyć w formie pisemnej prowadzącemu zajęcia na następnych zajęciach.</p>
9.	<p>Metoda i kryteria oceny:</p> <p>a) EKP1, EKP2 – kontrola znajomości podstawowych pojęć chemicznych dotyczących korozji na zajęciach,</p> <p>b) SEKP4 – szczegółowy efekt kształcenia studenta oceniony zostanie na podstawie przedstawionych w sprawozdaniu obserwacji, wniosków oraz rozwiązań zadań i problemów poleconych do samodzielnego rozwiązania/ opracowania:</p> <ul style="list-style-type: none"> – ocena 2,0 – student nie posiada podstawowej wiedzy dotyczącej metali i ich korozji, albo nie potrafi jej wykorzystać w praktyce do rozwiązania problemów ochrony konstrukcji i urządzeń przed korozją, – ocena 3,0 – posiada podstawową wiedzę chemiczną dotyczącą aktywności metali, mechanizmu korozji elektrochemicznej oraz ochrony przed korozją i potrafi wykorzystać ją w małym zakresie do rozwiązywania potencjalnych problemów w swojej specjalności, – ocena 3,5 – 4,0 – posiada poszerzoną wiedzę chemiczną z zakresu korozji i jej mechanizmów, sposobów ochrony przed korozją, działania ogniw elektrochemicznych i potrafi ją wykorzystać w szerokim zakresie w swoim zawodzie, – ocena 4,5 – 5,0 – posiada kompletną wiedzę chemiczną o korozji i ogniwach elektrochemicznych, ich mechanizmów oraz potrafi stosować złożoną wiedzę chemiczną do identyfikacji mechanizmu korozji elektrochemicznej oraz doboru najlepszego sposobu ochrony w złożonych przypadkach korozji.
10.	<p>Literatura:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Kozłowski A., Gabriel-Półrolniczak U., Instrukcja stanowiskowa do ćwiczeń laboratoryjnych <i>Korozja i ochrona przed korozją</i>, AM Szczecin, 2014. 2. Stundis H., Trześniowski W., Żmijewska S.: <i>Ćwiczenia laboratoryjne z chemii nieorganicznej</i>. WSM, Szczecin 1995. 3. Jones L., Atkins P., <i>Chemia ogólna. Cząsteczki, materia reakcje</i>, WN PWN, Warszawa, 2004. 4. Baszkiewicz J., <i>Podstawy korozji materiałów</i>, Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa, 1997. 5. Bielański A., <i>Chemia ogólna i nieorganiczna</i>, PWN, Warszawa, 1996. 6. Śliwa A., <i>Obliczenia chemiczne</i>, PWN, Warszawa 1987 Wranglén G., <i>Podstawy korozji i ochrony metali</i>, WNT, Warszawa 1985 7. Wranglén G., <i>Podstawy korozji i ochrony metali</i>, WNT, Warszawa 1985 8. Kozłowski A., <i>Materiały dydaktyczne z chemii technicznej</i>, 2013 (nie publikowane), dostępne na stronach AM w Szczecinie. 9. Borzdyński J., <i>Elektronik</i>, Wydanie online: 412. Baterie. Rewolucja na rynku? 10. <i>Chemia. Wirtualny podręcznik. Ogniwa w zastosowaniu praktycznym</i>, http://www.chemia.dami.pl/liceum/liceum12/elektrochemia5.htm 11. Prezentacja multimedialna „<i>Korozja elektrochemiczna</i>” z zasobów centrum e-learningu AGH w Krakowie: http://zasoby1.open.agh.edu.pl/dydaktyka/chemia/a_e_chemia/filmy/wmv/
11.	Uwagi

ZAŁĄCZNIK 1 – INSTRUKCJA

1. ZAKRES ĆWICZENIA:

Zagadnienia i słowa kluczowe:

- szereg napięciowy metali;
- ogniwa elektrochemiczne (definiowanie katody i anody, potencjał standardowy ogniwa, równanie Nernsta);
- rodzaje ogniw;
- korozja (definicja, mechanizm, rodzaje);
- sposoby zapobieganie korozji, ochrona anodowa.

2. WPROWADZENIE TEORETYCZNE DO ĆWICZENIA

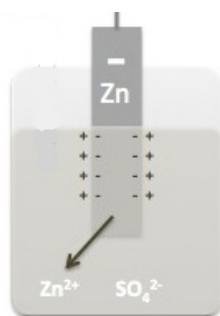
2.1. Ogniwa galwaniczne

Ogniwa galwaniczne są to układy chemiczne, z których można czerpać energię elektryczną. Ogniwa te są stosowane powszechnie w urządzeniach codziennego użytku. Składają się one z dwóch elektrod (przewodników metalicznych) będących w kontakcie z elektrolitem (przewodnikiem jonowym), który może być roztworem, cieczą lub ciałem stałym.

Elektroda metalowa wraz z elektrolitem, w którym jest ona zanurzona, stanowi półogniwo. Dwa takie półogniwa, jeżeli połączymy je kluczem elektrolitycznym dają nam ogniwo. Pierwsze użyteczne ogniwo skonstruował włoski fizyk Alessandro Volta, w roku 1800, (stąd ogniwa tego typu nazywane są ogniwami Volty). Nazwa „galwaniczne” pochodzi od nazwiska Luigi Galvaniego, który w wieku XVIII opisał wpływ prądu elektrycznego na tkankę zwierzęcą. Przykładami ogniw są tzw. Baterie „paluszki”, niesłusznie nazywane bateriami, gdyż nazwa bateria oznacza wiele ogniw połączonych szeregowo lub równolegle. Ma to miejsce w przypadku baterii płaskiej 4,5 V, a także w akumulatorach.

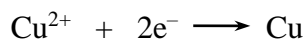
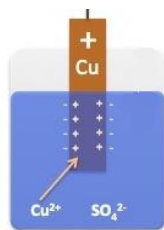
W najprostszym przypadku ogniwo składa się z dwóch elektrod (kawałków metali), zanurzonych w roztworze elektrolitu, połączonych ze sobą przewodnikiem metalicznym.

Jeżeli jednym z metali jest np. cynk (Zn), który łatwo wysyła swoje kationy Zn^{2+} do roztworu, to metal ten ładuje się przy powierzchni ujemnie (przy małym stężeniu elektrolitu), co pokazano na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat elektrody cynkowej (półogniwo Zn)

Z kolei są inne metale, do których należy np. miedź (Cu), która przyjmując na swoją powierzchnię kationy Cu^{2+} z roztworu, ładując się dodatnio (proces zachodzi przy dużym stężeniu elektrolitu, lub gdy metal wykazuje małą aktywność chemiczną – jest szlachetny) rys. 2.

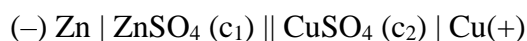


Rys. 2. Schemat elektrody miedziowej (półogniwo Cu)

W obu przypadkach elektroda uzyskuje pewien potencjał elektryczny (ujemny lub dodatni) i na granicy faz metal/roztwór tworzy się podwójna warstwa elektryczna spowodowana otaczającymi elektrodę jonami o przeciwnym ładunku, które zależą od rodzaju metalu, rodzaju elektrolitu i stężeń jonów w roztworze. Ilościowo potencjał elektrody metalicznej określa wzór Nernsta (podany w dalszej części instrukcji).

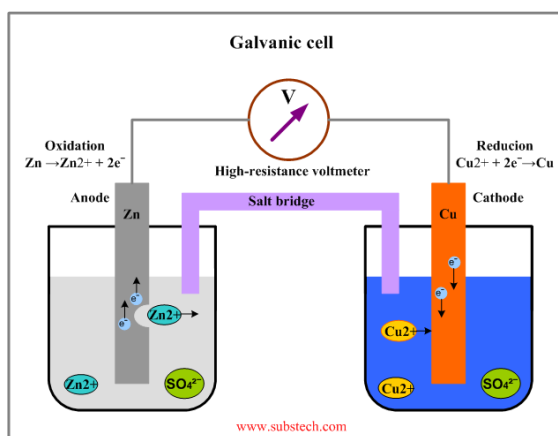
2.1.1. Ogniwo Daniella

Po połączeniu kluczem elektrolitycznym obu pokazanych na rysunkach 1 i 2 elektrod (cynkowej i miedzianej), zanurzonych w roztworze swoich jonów, uzyskujemy ogniwo Daniella. Schemat utworzonego ogniwa można zapisać w następujący sposób:



Aby ogniwo mogło pracować należy dodatkowo połączyć elektrody przewodnikiem metalicznym, który umożliwi przepływ elektronów. SEM ogniwa Daniella jest równa 1,1V.

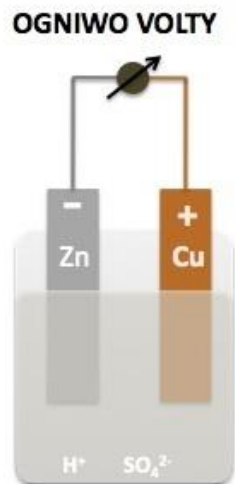
Klucz elektrolityczny może stanowić rurka wygięta w kształcie litery U, wypełniona żelazem nasyconym solą o dobrym przewodnictwie, np NaCl, KCl, zamknięta z obu stron zatyczkami z materiału półprzepuszczalnego, co umożliwia przepływ jonów w celu wyrównania ładunków. W ogniwie Daniella (rysunek 3) elektrody znajdują się w oddzielnych roztworach, co uniemożliwia mieszanie jonów.



Rys. 3. Schemat ogniwa Daniella

2.1.2. Ogniwo Volty

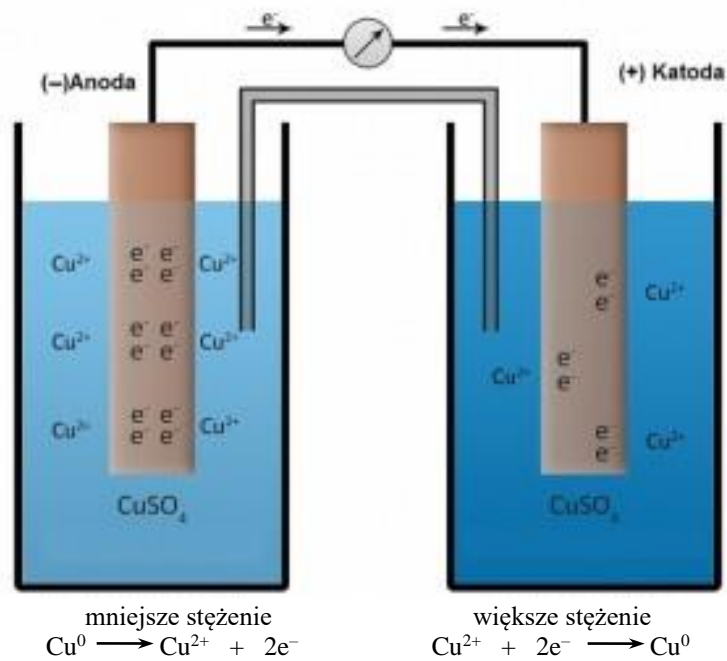
Przykładem innego rodzaju ogniwa jest ogniwo Volty (rysunek 4) w którym obie elektrody (cynkowa i miedziana) zanurzone są w tym samym elektrolicie. SEM ogniwa Volty jest równy 1,1V.



Rys. 4. Schemat ogniwa Volty

2.1.3. Ogniwo stężeniowe

Jeszcze innym rodzajem jest ogniwo stężeniowe, którego schemat przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Schemat ogniwa stężeniowego

2.1.4. Inne rodzaje ogniw i półogniw

Oprócz wymienionych istnieją jeszcze inne rodzaje półogniw i ogniw, które przedstawiono w tabeli 1.

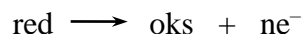
Tabela 1

Rodzaje półogniw

Rodzaje elektrod	Rodzaje półogniwa	Reakcja półokowa
metaliczne blaszka metalowa w roztworze jego jonów	metal/jon metalu Me Me ⁿ⁺	Me → Me ⁿ⁺ + ne ⁻
gazowe metal szlachetny (platyna) zanurzony w roztworze określonych jonów, nasyconego gazem	Pt, Cl ₂ Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⁻ → 2Cl ⁻
utleniająco-redukujące metal szlachetny (np. platyna) zanurzona w roztworze zawierającym jony danego metalu o różnych ładunkach	Pt Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Fe ²⁺ → Fe ³⁺ + e ⁻ Fe ²⁺ – forma zredukowana Fe ³⁺ – forma utleniona

Jeżeli w skład półogniwa wchodzi metal szlachetny (elektroda) działa on jako źródło lub odbiornik elektronów nie biorąc bezpośredniego udziału w reakcji.

Elektrody redoks (utleniająco-redukcyjne) definiuje się jako elektrody zbudowane z metalu obojętnego chemicznie, który zanurzony jest w roztworze substancji występującej zarówno w postaci utlenionej (tę postać w tekście oznaczono jako **oks**) jak i zredukowanej (oznaczymy jako **red**). Reakcję, która zachodzi na tej elektrodzie można zapisać:



Metal obojętny (np. platyna, złoto) jest przenośnikiem elektronów między tymi dwoma postaciami. Potencjał tej elektrody redoks wyraża się równaniem:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{oks}}}{c_{\text{red}}}$$

gdzie:

E_0 – potencjał normalny redoks.

Jak wynika z powyższego równania potencjał normalny jest równy potencjałowi elektrody, w której aktywności formy utlenionej (oks) jak i zredukowanej (red) są sobie równe,

n – oznacza liczbę elektronów biorących udział w reakcji redoks.

Należy zaznaczyć, że elektroda metaliczna stanowi szczególny przykład elektrody redoks, gdzie postacią utlenioną jest kation metalu (Me^{n+}) a zredukowaną metal (Me).

Reakcje utleniania i redukcji w ogniwach zachodzą na osobnych elektrodach, w różnych częściach ogniwa, w wyniku czego możemy zaobserwować przepływ elektronów między elektrodami. Zestawiając ogniwo łączy się oba roztwory za pomocą klucza elektrolitycznego, tj. U-rurki wypełnionej żelazem ze stężonym wodnym roztworem soli (zwykle KCl), umożliwiającą połączenie półogniw i wymianę jonów między roztworami.

Anodą nazywamy elektrodę do której w wyniku utleniania, uwalniane są elektrony, natomiast katodą nazywamy elektrodę na której, w wyniku pobierania elektronów przez jony, zachodzi redukcja, czyli w ogniwach galwanicznych mamy do czynienia z utlenianiem anodowym i redukcją katodową.

Określając ogniwa galwaniczne stosuje się skrócony zapis, w którym dla każdej reakcji półokwowej obowiązuje kolejność zapisu substrat | produkt.

W schemacie ogniwa z lewej strony umieszcza się elektrodę ujemną (anodę), a z prawej elektrodę dodatnią (katodę). Zetknięcie faz (faza stała metalu i roztwór jonów) oznacza się linią pionową |. W przypadku ogniw, w których komory półogniw zawierają różne roztwory, do zamknięcia obwodu używa się klucza elektrolitycznego (zwykle szklanej U-rurki wypełnionej żelazem z roztworem soli) oznaczanego w zapisie ogniwa symbolem ||.

2.2. Siła elektromotoryczna ogniwa

Po zanurzeniu metalu w roztworze jego jonów na granicy metal/roztwór powstaje różnica potencjałów elektrycznych nazywana potencjałem elektrody. Różnica potencjałów elektrod tworzących ogniwo, stanowiąca jednocześnie miarę zdolności ogniwa do wytworzenia przepływu elektronów przez obwód, nazywana jest siłą elektromotoryczną ogniwa SEM.

$$SEM = \Delta E = E_1 - E_2$$

gdzie:

- E_1 – potencjał elektrody dodatniej,
- E_2 – potencjał elektrody ujemnej.

Potencjał elektrody, wyznaczony dla stanów standardowych (gaz pod ciśnieniem 1 atm, roztwór elektrolitu o stężeniu 1 mol/dm³) nazywany jest standardowym potencjałem elektrody E^0 , a SEM wyznaczona dla tych warunków nazywana jest standardową siłą elektromotoryczną. Wartości standardowych potencjałów elektrod wyznacza się względem elektrody wodorowej, której potencjał przyjmuje się za równy zero.

Do obliczania siły elektromotorycznej ogniwa przy dowolnych stężeniach substratów i produktów stosuje się równanie Nernsta:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{utl}}{c_{red}}$$

gdzie:

- E^0 – standardowa SEM ogniwa [V],
- R – uniwersalna stała gazowa [J/mol·K],
- T – temperatura [K],
- n – liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej,
- F – stała Faradaya [C/mol],
- c_{utl} – stężenie molowe formy utlenionej [mol/dm³],
- c_{red} – stężenie molowe formy zredukowanej [mol/dm³].

2.3. Szereg napięciowy pierwiastków (szereg elektrochemiczny pierwiastków)

Zestawienie pierwiastków zgodnie z rosnącymi wartościami potencjałów standardowych nosi nazwę szeregu napięciowego (elektrochemicznego) pierwiastków.

Szereg napięciowy pierwiastków.
Potencjały normalne E_0 (potencjały redukcyjne)
odniesione do normalnej elektrody wodorowej w temperaturze 25°C

Elektroda	Reakcja elektrodowa					E_0 w woltach
Li⁺/Li	Li⁺	+	e⁻	⇌	Li	- 3,000
K⁺/K	K⁺	+	e⁻	⇌	K	- 2,922
Ba²⁺/Ba	Ba²⁺	+	2e⁻	⇌	Ba	- 2,920
Ca²⁺/Ca	Ca²⁺	+	2e⁻	⇌	Ca	- 2,840
Na⁺/Na	Na⁺	+	e⁻	⇌	Na	- 2,713
Mg²⁺/Mg	Mg²⁺	+	2e⁻	⇌	Mg	- 2,370
Al³⁺/Al	Al³⁺	+	3e⁻	⇌	Al	- 1,660
Mn²⁺/Mn	Mn²⁺	+	2e⁻	⇌	Mn	- 1,180
Zn²⁺/Zn	Zn²⁺	+	2e⁻	⇌	Zn	- 0,763
Cr³⁺/Cr	Cr³⁺	+	3e⁻	⇌	Cr	- 0,710
Fe²⁺/Fe	Fe²⁺	+	2e⁻	⇌	Fe	- 0,441
Cd²⁺/Cd	Cd²⁺	+	2e⁻	⇌	Cd	- 0,402
Co²⁺/Co	Co²⁺	+	2e⁻	⇌	Co	- 0,277
Ni²⁺/Ni	Ni²⁺	+	2e⁻	⇌	Ni	- 0,236
Sn²⁺/Sn	Sn²⁺	+	2e⁻	⇌	Sn	- 0,136
Pb²⁺/Pb	Pb²⁺	+	2e⁻	⇌	Pb	- 0,126
Fe³⁺/Fe	Fe³⁺	+	3e⁻	⇌	Fe	- 0,040
2H₃O⁺/H₂+2H₂O	2H₃O⁺	+	2e⁻	⇌	H₂+2H₂O	0,000
Cu²⁺/Cu	Cu²⁺	+	2e⁻	⇌	Cu	+ 0,368
Cu⁺/Cu	Cu⁺	+	e⁻	⇌	Cu	+ 0,522
I₂/2I⁻	I₂	+	2e⁻	⇌	2I⁻	+ 0,536
Hg₂²⁺/2Hg	Hg₂²⁺	+	2e⁻	⇌	2Hg	+ 0,798
Ag⁺/Ag	Ag⁺	+	e⁻	⇌	Ag	+ 0,799
Hg²⁺/Hg	Hg²⁺	+	2e⁻	⇌	Hg	+ 0,854
Br₂/2Br⁻	Br₂	+	2e⁻	⇌	2Br⁻	+ 1,066
Pt²⁺/Pt	Pt²⁺	+	2e⁻	⇌	Pt	+ 1,200
Cl₂/2Cl⁻	Cl₂	+	2e⁻	⇌	2Cl⁻	+ 1,359
Au³⁺/Au	Au³⁺	+	3e⁻	⇌	Au	+ 1,420
Au⁺/Au	Au⁺	+	e⁻	⇌	Au	+ 1,680
F₂/2F⁻	F₂	+	2e⁻	⇌	2F⁻	+ 2,850

wzrost reaktywności

wzrost szlachetności

Na podstawie szeregu napięciowego można przewidywać kierunek samorzutnej reakcji redoks. Im niższa wartość potencjału standardowego, tym większe zdolności redukujące metalu; im wyższa wartość potencjału standardowego metalu tym większe są jego zdolności utleniające. Z położenia metalu w szeregu napięciowym wynikają następujące właściwości:

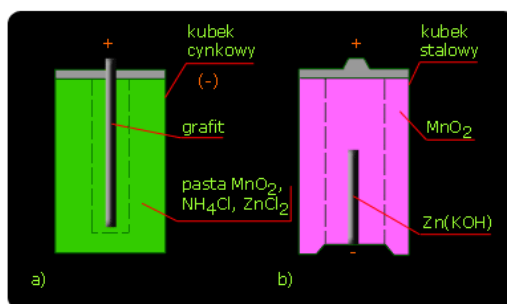
- metale o ujemnych wartościach potencjału standardowego mogą wypierać wodór z roztworów kwasów (są to tzw. metale nieszlachetne),
- metale o dodatnich wartościach potencjału standardowego nie wypierają wodoru z roztworów kwasów (są to tzw. metale szlachetne),
- metal o niższym potencjale standardowym wypiera metal o wyższym potencjale z roztworu jego soli.

2.4. Praktyczne wykorzystanie ogniw

Ogniwami galwanicznymi codziennego użytku są baterie (oznaczane symbolami R3/AAA, R6/AA (tzw. paluszek), R10, R14, R20 (o napięciu 1,5 V) lub baterie płaskie o napięciu 4,5 V – trzy ogniwa połączone szeregowo) i różnego rodzaju akumulatory. Pierwsze ogniwa bateryjne zostały zbudowane na początku XIX wieku i od tamtego czasu zasada ich pracy nie uległa większej zmianie. Nadal wykorzystywany jest elektrolit oraz elektrody. Od lat na rynku dostępne są ogniwa w wersji kwasowej i zasadowej.

2.4.1. Ogniwo w wersji kwasowej

Ogniwo Leclanche'go (rys. 6a) składa się z kubka cynkowego będącego jednocześnie biegunem ujemnym. Wewnątrz kubka jest elektrolit w postaci pasty złożonej z chlorku amonowego, niewielkiej ilości chlorku cynkowego, wody oraz ziemi krzemkowej albo innego wypełniacza. W paście umieszczony jest pręt węglowy (grafitowy) otoczony woreczkiem zawierającym drobno sproszkowany tlenek manganu(IV). Pręt węglowy zaopatrzony jest na końcu w przykrywkę mosiężną dla lepszego kontaktu z prętem węglowym.



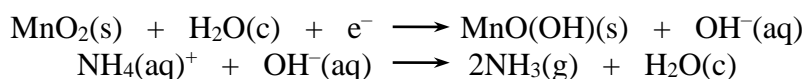
Rys. 6. Schematy ogniw: a) w wersji kwasowej (Leclanche'go), b) w wersji zasadowej

W ogniwie tym tlenek manganu(IV) odgrywa rolę depolaryzatora. Schemat tego ogniwa:

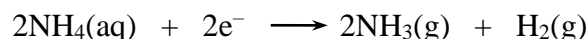


Podczas pracy ogniwa zachodzą następujące reakcje elektrodowe:

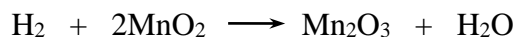
- na anodzie $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
- na katodzie (proces jest bardziej skomplikowany i złożony):



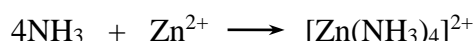
ogólnie



Uwolniony wodór reaguje z MnO_2



Mangan redukuje się z Mn^{4+} do Mn^{3+} . Wytworzona woda dostarcza wilgoci koniecznej do umożliwienia wędrówki jonów, a powstały amoniak jest związany przez jony cynku w jony zespolone amino cynkowe:



2.4.2. Suche ogniwa alkaliczne

Ogniwa alkaliczne są nieco droższe, ale pracują dłużej. Inżynierowie wciąż poszukują nowych substancji chemicznych i technologii umożliwiających osiągnięcie jak największej gęstości energii. Jedną z bardziej interesujących technologii produkcji baterii jest **technologia cienkowarstwowa**. W przeciwieństwie do tradycyjnych baterii przyjmuje ona dowolny kształt, dzięki czemu może zostać idealnie dopasowana do wymogów stawianych przez obudowę urządzenia. Zaletą jest także możliwość pracy w szerokim zakresie temperatur wnoszącym od -20°C do $+140^\circ\text{C}$. Bateria taka wytrzymuje chwilowe działanie temperatury $+280^\circ\text{C}$, co pozwala na lutowanie jej w procesie rozplwowywym i ograniczenie kosztów montażu. W przypadku dotychczasowych ogniw konieczne było umieszczanie ich w urządzeniu dopiero w końcowym etapie produkcji, często ręcznie. Baterie cienkowarstwowe mają jednak pewne ograniczenia. Po pierwsze, wymagają obróbki cieplnej w temperaturze 700°C lub nawet większej. Kolejne ograniczenie stanowi pojemność. Obecnie można uzyskać 110 – 130 μAh na każdy cm^2 powierzchni katody. Niestety, wartość ta jest również uzależniona od obudowy, która wymusza zmniejszenie rozmiarów baterii i końcowa pojemność spada o około 50%. Należy mieć na uwadze, że rozwiązania cienkowarstwowe są droższe niż w przypadku tradycyjnych ogniw o porównywalnej pojemności. Ładowanie ogniw cienkowarstwowych wymaga dostarczenia stałego napięcia o wartości 4,2V dla baterii litowych lub 3,95V dla baterii litowo-jonowych. Aplikując prąd o natężeniu 0,4mA na każdy cm^2 powierzchni katody, można naładować baterię do 80% pojemności w czasie 15 minut.

2.4.3. Nanobateria (AlwaysReady Smart Battery)

Nanobateria opracowana przez mPhase spełnia inną rolę niż baterie omówione do tej pory. Została ona przeznaczona do pracy w charakterze zasilania rezerwowego. Reakcje chemiczne odpowiedzialne za wytworzenie energii są nieaktywne do chwili, gdy będzie to niezbędne. Technologia oparta o nanorurki pozwala odseparować elektrolit od anody oraz katody, natomiast w razie potrzeby można zaaplikować pole elektryczne, którego działanie spowoduje zmianę napięcia powierzchniowego i umożliwi przepływ elektrolitu. Po dotarciu do katody i anody wytwarza on napięcie. Typowym obszarem zastosowań będzie łączność komórkowa stosowana w krytycznie ważnych misjach. Po wyładowaniu akumulatora stanowiącego podstawowe źródło zasilania, możliwa będzie aktywacja rezerwowej nanobaterii, która umożliwi prowadzenie rozmów przez kolejne 10 minut.

2.4.4. Baterie litowe

Nieustanna presja na dostarczanie baterii litowych o coraz większej pojemności i większym bezpieczeństwie użytkowania wymusza na producentach konieczność ciągłego poszukiwania nowych substancji chemicznych. Przykładem mogą być ogniwa wykonane z litu-dwutlenku manganu (Li-MnO_2) zawierające anodę z metalicznego litu i stałą katodę z dwutlenku manganu. Elektrody są zanurzone w organicznym, niekorozyjnym i nietoksycznym elektrolicie. Dostarczają napięcie 2,8V.

Innym przykładem są baterie litowo- chlorkowo-tionylowe (Li-SOCl_2). Aktywny materiał katody stanowi chlorek tionylu (SOCl_2), a anodę wykonuje się z litu. Napięcie początkowe wynosi 3,6V, utrata pojemności wskutek samoczynnego rozładowania kształtują się na poziomie 1% rocznie, a okres przydatności może się zawierać w granicach od 10 do 20 lat.

2.4.5. Rozwiązania alternatywne

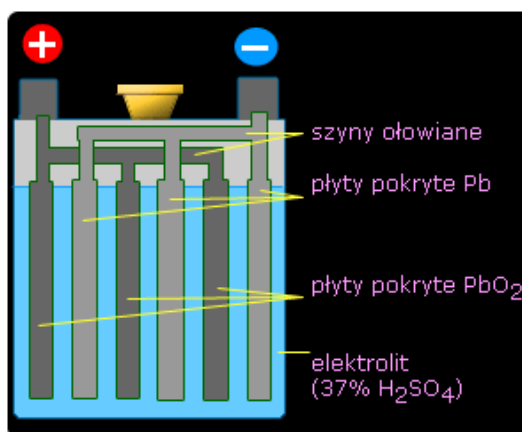
Według zapewnień firmy ZPower, do sprzedaży mają trafić pierwsze ładowalne ogniwa bazujące na tlenku srebra, przeznaczone do zastosowań komercyjnych. Oczekuje się, że pierwsze ogniwa znajdą zastosowanie przede wszystkim w laptopach i telefonach komórkowych. Jak podaje ZPower, będą się one cechować wydajnością większą o 40% w porównaniu do tradycyjnych ogniw litowo-jonowych. Co więcej, będą przyjaźniejsze dla środowiska i bardziej bezpieczne. Warto zauważyć, że ponad 95% pierwotnych elementów baterii może być poddanych recyklingowi, co zapewnia również korzyści finansowe osobom oddającym do recyklingu taką baterię. Brak litu sprzyja zwiększeniu bezpieczeństwa. Anoda wykonana z kompozytowego polimeru jest odporna na odkształcenia i powstawanie dendrytów. Dzięki temu zostały wyeliminowane dwie podstawowe wady tradycyjnych baterii: niebezpieczeństwo wybuchu oraz powolna degradacja elektrody. Firma ZPower stworzyła wysoce efektywny materiał separacyjny spowalniający wzrastanie dendrytów, ale też pozwalający na bezproblemowy przepływ jonów z katody do anody, co przyczynia się do zmniejszenia rezystancji wewnętrznej ogniwa. W rezultacie otrzymano akumulator cechujący się dużą żywotnością i krótkim czasem ładowania. Napięcie początkowe jest wyższe o około 0,4V w stosunku do ogniw NiCd wynosi typowo 1,74V. Umożliwia to zastosowanie mniejszej liczby ogniw do osiągnięcia wymaganego napięcia, a w konsekwencji zmniejszenie wymiarów i masy urządzeń. Zastosowanie opatentowanego elektrolitu pozwoliło zmniejszyć problem powstawania dendrytów, które były odpowiedzialne za „efekt pamięciowy” akumulatorów NiCd. Prowadzone przez PowerGenix badania umożliwiły eliminację elementów wykonywanych z metali ciężkich. Oferowane baterie mają rozmiar AAA, AA i D. Są przeznaczone do bardziej wymagających aplikacji.

W ostatnim roku firma PowerGenix zaprezentowała akumulatory w rozmiarze D przeznaczone do zasilania pojazdów hybrydowych. W ten rodzaj akumulatorów została wyposażona Toyota Prius. Według zapewnień PowerGenix, ogniwa te charakteryzują się większą o 30% gęstością energii i większą pojemnością w stosunku do rozwiązań opartych na ogniwach NiCd tych samych rozmiarów.

W wielu przypadkach o wyborze konkretnego modelu telefonu czy laptopa decyduje czas pracy na baterii. Producenci, chcąc pozostać konkurencyjnymi, muszą śledzić zachodzące na rynku zmiany i dostosowywać swoje produkty do nowych możliwości. Konsumenci mogą oczekiwać znacznie dłuższych przerw pomiędzy kolejnymi ładowaniami akumulatorów oraz zmniejszenia masy kupowanych urządzeń.

2.4.6. Ogniwa wtórne

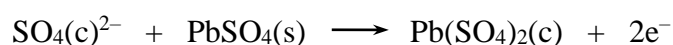
Ogniwa wtórne należą do źródeł prądu umożliwiających wielokrotne ich ładowanie. **Akumulator ołowiowy** (rysunek 7) stosowany w samochodach należy do najbardziej znanych akumulatorów kwasowych. Zawiera on szereg płyt (elektrod) utworzonych z twardego stopu ołowiowo-antymonowego pokrytego pastą siarczanu(VI) ołowiu(II). Elektrolitem jest 20% kwas siarkowy(VI) o gęstości 1,15 g/cm³.



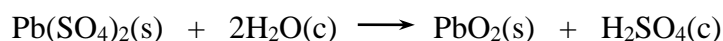
Rys. 7. Schemat akumulatora ołowiowego

Podczas ładowania część siarczanu(VI) ołowiu(II) na jednej elektrod jest redukowana do ołowiu (elektroda ta podczas rozładowywania będzie anodą). Jednocześnie na drugiej elektrodzie (będącej później katodą) siarczan(VI) ołowiu(II) zostaje utleniony do tlenku ołowiu(IV). W procesie rozładowywania zużywany jest kwas siarkowy(VI). Podczas kolejnego ładowania zewnętrzne źródło prądu wymusza przebieg reakcji w odwrotną stronę i powoduje odtworzenie kwasu siarkowego. Stężenie kwasu siarkowego w akumulatorze może być zatem wskaźnikiem jego naładowania.

Ładowanie akumulatora powoduje zróżnicowanie elektrod. Ładowanie jest elektrolizą kwasu siarkowego akumulatora. Na elektrodzie połączonej z dodatnim biegunem zewnętrznym źródła prądu biegnie proces łańcuchowy.



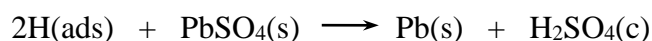
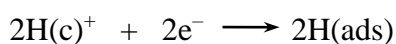
Siarczan ołowiu(IV) ulega odwracalnej hydrolizie:



a równolegle rozpuszczony siarczan ołowiu(IV) częściowo dysocjuje na jony



Na elektrodzie połączonej z ujemnym biegunem zewnętrznego źródła prądu zachodzą następujące procesy;



Ostatecznie w wyniku ładowania na elektrodzie ujemnej powstaje ołów, a na elektrodzie dodatniej – tlenek ołowiu(IV), który jest głównym składnikiem osadzonym na ołowiu.

Powstaje ogniwo o schemacie:

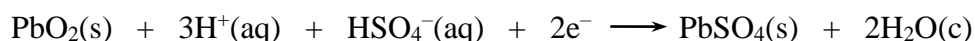


Osadzone na elektrodach ołowianych substancje są gąbczaste. We wszystkich ogniwach stosowanych jako źródła prądu dąży się do utworzenia dużej powierzchni czynnych elektrochemicznych reagentów. Podnosi to szybkość procesów elektrodowych. Dodatnia elektroda akumulatora ołowianego jest elektrodą redoks, w której ołów metaliczny spełnia rolę wymiennika elektronów. Elektroda ujemna jest pierwszego rodzaju. Podczas pracy akumulatora będą następujące procesy elektrodowe:

na elektrodzie ujemnej (anoda):



na elektrodzie dodatniej (katoda):



Sumaryczny proces w ogniwie przebiega następująco:

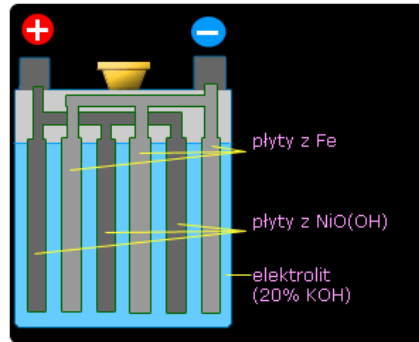


Podczas ładowania akumulatora reakcja będzie na prawo, podczas pracy – na lewo. Siła elektromotoryczna akumulatora ołowianego wynosi 2,2V i w małym stopniu zależy od temperatury. Dla uzyskania większej wartości napięć zasilających pojedyncze ogniwa łączy się szeregowo w baterię akumulatorów.

W czasie pracy akumulatora należy nie dopuścić aby siła elektromotoryczna na pojedynczym ogniwie spadła poniżej 1,8V. Wtedy na elektrodach zachodzą procesy nieodwracalne. Między innymi tworzy się PbS (siarczek ołowiu(II)). Mówimy wtedy, że akumulator uległ zasiarczeniu.

Akumulator ołowiowy wrażliwy jest na wstrząsy, co wpływa na odpadanie porowatej masy płyt, która zwiera dolne części płyt. Wynikiem tego jest samorozładowanie się akumulatora a w konsekwencji zasiarczenie. Wymaga ciągłej konserwacji, charakteryzuje się małą pojemnością i nadaje się do użycia tylko przy procesach krótkotrwałych, np. podczas uruchamiania samochodu.

Akumulator niklowo-żelazowy (Edisona) przedstawiony na rysunku 8 należy do akumulatorów zasadowych. Akumulator ten jest mniej wrażliwy na wstrząsy i nie wymaga konserwacji. Elektrolitem jest 21%(wagowo) roztwór KOH z małym dodatkiem soli litu. Jony litu adsorbują się na fazach stałych i działają katalitycznie. Ujemną elektrodą jest elektroda żelazna, a dodatnią – elektroda niklowa.



Rys. 8. Schemat akumulatora zasadowego

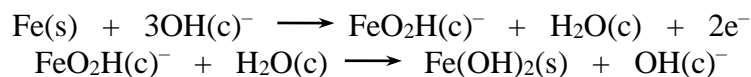
Praktycznie elektroda niklowa jest mieszaniną tlenków NiO_2 , Ni_2O_3 lub Ni_3O_4

Ogniwo to można przedstawić schematem:

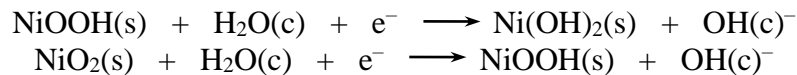


Procesy elektrodowe są następujące:

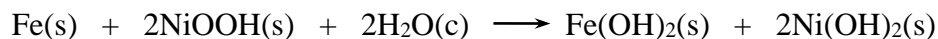
- na elektrodzie ujemnej:



- na elektrodzie dodatniej:

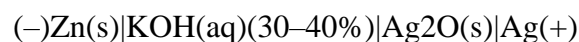


Reakcje powyższe będą na prawo w czasie pracy ogniwa, a na lewo – podczas ładowania. sumarycznie proces można zapisać:

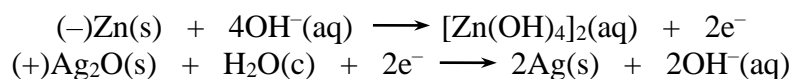


Przedstawiony akumulator może pracować do całkowitej utraty napięcia, wytwarzając duże natężenia prądu. Siła elektromotoryczna takiego akumulatora wynosi 1,4 – 1,2 V. Stosowany jest między innymi w radiostacjach różnego rodzaju ze względu na dużą pojemność. Pomimo, że ogniwo niklowo-żelazowe ma mniejsze napięcie, ma jednak przewagę nad ogniwem ołowianym, ponieważ jony OH^- – wytworzone na katodzie są zużywane na anodzie, dzięki czemu nie ma zmiany stężenia elektrolitu podczas pracy akumulatora.

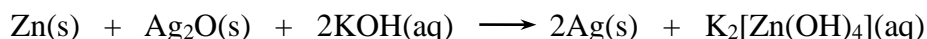
Akumulator srebrowo-cynkowy został opracowany w 1941 roku. Ogniwo można przedstawić schematem:



Odpowiednie procesy elektrodowe podczas pracy są następujące:



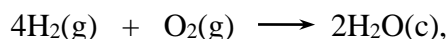
Źródłem pracy jest zatem proces sumaryczny:



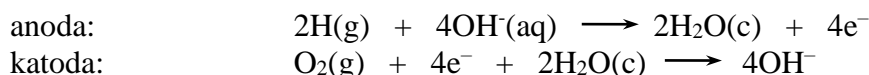
SEM takiego ogniwa ma wartość równą 1,86V. Ponieważ ogniwo tego rodzaju charakteryzuje się dużą stabilnością parametrów podczas rozładowania znalazło ono zastosowanie w sektorze militarnym, technice kosmicznej oraz do zasilania mikroelektroniki użytkowej.

2.4.7. Ogniwa paliwowe

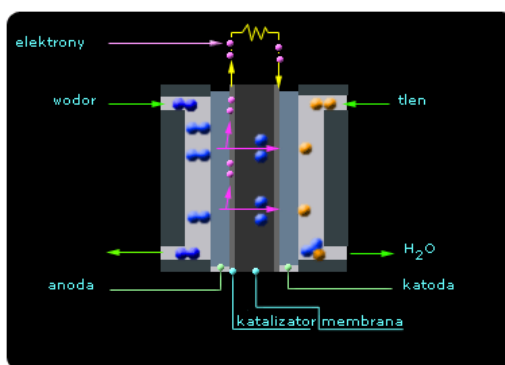
Każdą reakcję redoks można rozdzielić na reakcje półkowe i wykorzystać do utworzenia ogniwa galwanicznego. A ponieważ każdy proces spalania jest taką reakcją, podjęto próby wykorzystania energii reakcji spalania do wytwarzania elektryczności. Okazało się, że doskonale do tego celu nadaje się wodór i metan (CH_4). Spalanie wodoru można zapisać reakcją:



którą można podzielić na reakcje półkowe. W kwaśnym roztworze przebiegają one następująco:



Ogniwo paliwowe wodorowe (rysunek 9) jest urządzeniem przetwarzającym energię chemiczną zgromadzoną w paliwie na energię elektryczną. Jest to w gruncie rzeczy proste urządzenie składające się z dwóch elektrod (anody i katody) oddzielonych elektrolitem polimerowym, który przepuszcza jony, ale blokuje przepływ elektronów. Wodór dopływa do anody, tam uwalniane są elektrony, tworząc dodatnie jony wodorowe. Elektrony płyną przez obwód zewnętrzny, jony zaś dyfundują przez elektrolit. Na katodzie elektrony rekombinują z jonami wodorowymi i w reakcji z pobieranym z otoczenia tlenem wytwarzana jest woda, która jest produktem ubocznym. W ogniwie zachodzi cicha i czysta ekologicznie przemiana energii chemicznej w elektryczną. Ale prawdziwą zaletą ogniw paliwowych to ich zadziwiająca zdolność pozyskiwania elektryczności z atomów wodoru.



Rys. 9. Schemat ogniwa paliwowego

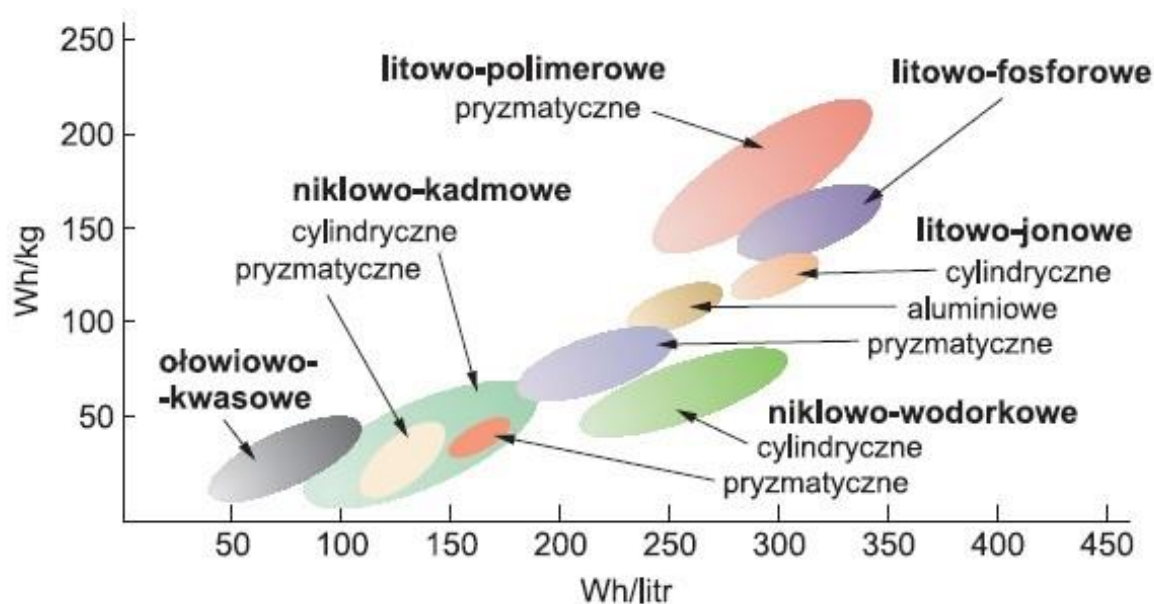
Ogniwa paliwowe o rozmiarach zbliżonych do tradycyjnych akumulatorów niklowo-kadmowych, ale lżejsze i tańsze, mogą pracować nawet 20 razy dłużej. Inna korzyść to brak długotrwałego procesu ładowania: ogniwa możemy szybko i łatwo zregenerować, uzupełniając paliwo. Zaawansowane efekty prac nad miniaturowymi ogniwami paliwowymi prezentowały już wiele firm, a w najbliższym czasie powinna zadebiutować eksperymentalna seria notebooków, palmtopów i handheldów zasilanych w ten sposób. Szacowano się, że w roku 2012 ogniwa paliwowe będą zasilac blisko 15% laptopów pracujących na całym świecie. Możliwe są różne rodzaje ogniw paliwowych. Innymi obiecującymi ogniwami paliwowymi są ogniwa, gdzie paliwem ma być metanol, który w odróżnieniu od wodoru nie jest wybuchowy i ma większą gęstość energii niż wodór. W tabeli 2 zestawiono właściwości fizyczne i chemiczne najpopularniejszych ogniw.

Tabela 2

Wybrane właściwości fizyczne i chemiczne najpopularniejszych ogniw

Rodzaj ogniwa	Anoda	Katoda	Reakcja	Napięcie V	Pojem. teoret. Ah/g	Moc teoret. Wh/g	Moc prakt. Wh/g
Leclanché (cynkowo-węglowe)	Zn	MnO ₂	$Zn + 2MnO_2 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O + Mn_2O_3$	1,6	0,224	0,358	0,085
MnO ₂ alkaliczne (cynkowo-manganowe)	Zn	MnO ₂	$Zn + 2MnO_2 + H_2O \rightarrow ZnO + 2MnO(OH)$	1,5	0,224	0,358	0,145
Rtęciowe	Zn	HgO	$Zn + HgO \rightarrow ZnO + Hg$	1,34	0,190	0,255	0,100
Srebrowe	Zn	Ag ₂ O	$Zn + Ag_2O + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + 2Ag$	1,6	0,180	0,288	0,135
Ołowiowo-kwasowe	Pb	PbO ₂	$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O$	2,1	0,120	0,252	0,035
Niklowo-kadmowe	Cd	NiOOH	$Cd + 2NiOOH + 2H_2O \rightleftharpoons 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$	1,35	0,181	0,244	0,035
Wodorkowo-niklowe	MH	NiOOH	$MH + NiOOH \rightleftharpoons M + Ni(OH)_2$	1,35	0,178	0,240	0,075
Litowo-jonowe	Li _x C ₆	m.in. Li _(1-x) CoO ₂	$Li_xC_6 + Li_{(1-x)}CoO_2 \rightleftharpoons LiCoO_2 + C_6$	4,1	100	410	150
Paliwowe, wodorowo-tlenowe	H ₂	O ₂	$H_2 + 1O_2 \rightarrow H_2O$	1,23	2,975	3,660	

Na rysunku 10 przedstawiono porównanie gęstości energii dostępnej w popularnych technologiach produkcji akumulatorów.



Rys. 10. Porównanie gęstości energii dostępnej w popularnych technologiach produkcji akumulatorów

2.5. Korozja

Terminem korozja (łac. *corrosio* – gryzienie, zżeranie) określa się zjawisko niszczenia materiałów pod wpływem działania otaczającego je środowiska (atmosfery, gleby, wód, opadów), jak również czynników technologicznych uwalnianych do atmosfery w wyniku działalności człowieka. Takimi groźnymi czynnikami są: tlenki siarki, azotu, dwutlenek węgla, kurz, itp. oraz wszelkiego rodzaju chemikalia. Najczęściej termin korozji odnosimy do metali i ich stopów, chociaż dotyczy ono również tworzyw niemetalicznych, takich jak beton, tworzywa sztuczne, materiały kompozytowe i ceramiczne.

W zależności od mechanizmu korozji wyróżnia się korozję elektrochemiczną, występującą w obecności elektrolitu, lub korozję chemiczną, występującą w suchych gazach lub nieelektrolitach.

Korozja elektrochemiczna może zachodzić w różnych środowiskach takich jak: atmosfera (wilgotne powietrze), woda (woda morska, słodka), ziemia (gleba) i zależy od wielu czynników np. temperatury, wilgotności, pH, zawartości chlorków, zanieczyszczeń stałych, bądź gazowych.

Proces korozji może występować w metalu lub stopie metali. Z punktu widzenia materiałów, które ulegają korozji możemy mieć do czynienia z korozją ogólną (równomierną lub nierównomierną) albo korozją miejscową (plamową, punktową, wżerową, międzykrystaliczną lub szczelinową). Jeżeli korozja występuje na złączu dwóch metali, mamy wtedy do czynienia z korozją kontaktową.

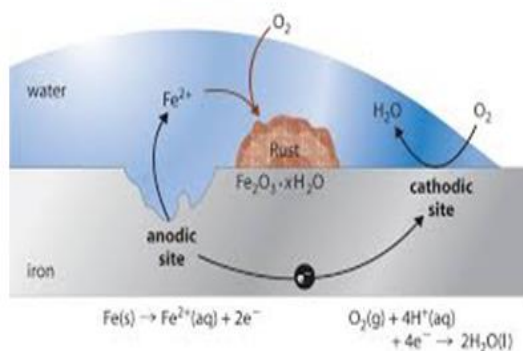
2.5.1. Mechanizm korozji

Korozja elektrochemiczna przebiega z udziałem procesów elektrodowych. W obszarach anodowych (rys. 11) metal oddaje elektrony i przechodzi w postaci jonu do roztworu zgodnie z reakcją:



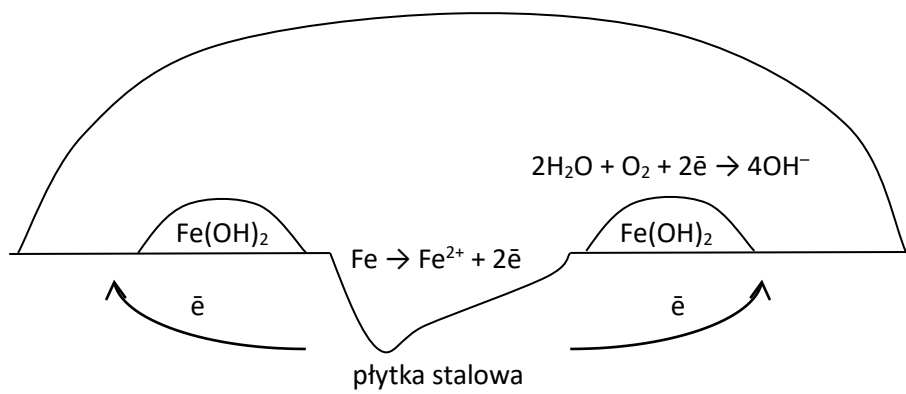
Elektrony, dzięki dobremu przewodnictwu metalu, migrują do obszarów katodowych, gdzie zachodzi redukcja z udziałem depolaryzatora, najczęściej zgodnie z jedną z poniższych reakcji:

- $2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2$ (w środowiskach kwaśnych – depolaryzacja wodorowa)
- $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^{-} \longrightarrow 4\text{OH}^{-}$
(w środowiskach obojętnych i zasadowych – depolaryzacja tlenowa)



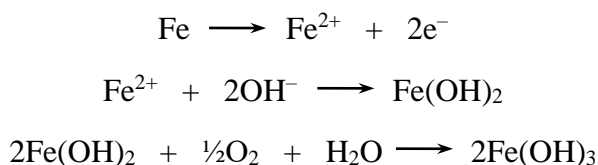
Rys. 11. Obszar anodowy i katodowy ogniwa

Powstawanie lokalnych ogniw korozyjnych może być spowodowane niejednorodnością składu metalu lub niejednorodnością elektrolitu (np. różny stopień napowietrzenia). Kropla wody, zawierająca rozpuszczone różne składniki pochodzące z otaczającego środowiska, na powierzchni metalu działa jak elektrolit w małym ogniwie elektrochemicznym (rys.12).



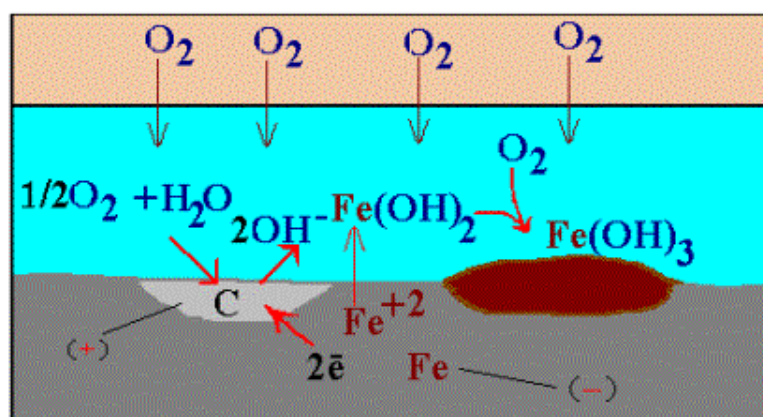
Rys. 12. Schemat korozji kropłowej

Na brzegach kropli powstają obszary katodowe, na których zachodzi reakcja depolaryzacji tlenowej. W środku kropli powstaje obszar anodowy, w którym żelazo oddaje elektrony tworząc jony Fe^{2+} , które następnie zostają utlenione do Fe^{3+} . W elektrolicie osadza się rdza w postaci uwodnionych tlenków żelaza (III), $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



W przypadku stopów żelaza obszary katodowe i anodowe wykrywa się za pomocą wskaźnika ferroksylowego. W obszarach katodowych występuje zabarwienie różowe, na skutek wzrostu stężenia jonów OH^- , natomiast w obszarach anodowych występuje zabarwienie niebieskie, w wyniku utworzenia błękitu Turnbulla w reakcji z jonami Fe^{2+} .

Woda lepiej przewodzi prąd, kiedy rozpuszczone są w niej sole, stąd korozja występuje intensywniej w wodach morskich. Na rysunku 13 przedstawiono schemat korozji elektrochemicznej.



Rys. 13. Schemat korozji elektrochemicznej

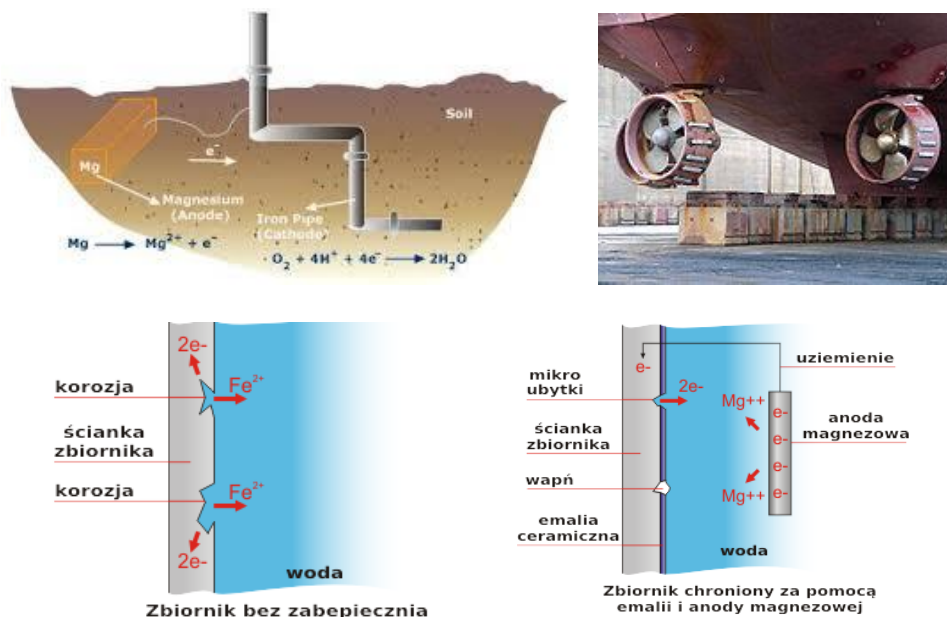
2.5.2. Ochrona przed korozją

Zwykle stale węglowe, będące podstawowym materiałem konstrukcyjnym są wytrzymałe, ale mało odporne na korozję. Stal uzyskuje odporność na korozję, jeżeli zawiera w swoim składzie powyżej 12% chromu. Takie stale nazywane są nierdzewnymi. Odporność na korozję można dodatkowo zwiększyć przez dodatek innych składników (nikiel, molibden, tytan) i można otrzymać, tzw. stale kwasoodporne. W warunkach narażonych na silną korozję, między innymi w agresywnym środowisku morskim, stosowane są stale austeniczne, **tzw. duplexy**.

Jeżeli konstrukcja jest wykonana ze stali węglowej, to prostym sposobem zapobieganie korozji jest odizolowanie powierzchni metalu od roztworu elektrolitu. Można więc metale pokrywać farbami, smarami lub innymi powłokami ochronnymi. Często spotykaną metodą ochrony przed korozją jest nakładanie powłok z innego metalu. W przypadku wykonania powłoki z metalu o wyższym potencjale (bardziej odpornego na korozję) mówimy o powłokach katodowych (np. powłoki chromowe lub niklowe na stali). Powłoki takie są skuteczne, kiedy są nieporowate i szczelnie kryją chroniony metal. W przypadku ich uszkodzenia powstaje mikroogniwo, w którym chroniony metal staje się anodą i podlega przyspieszonej korozji. Powłoki anodowe wykonuje się natomiast z metalu o niższym potencjale, co powoduje, że w przypadku uszkodzenia powłoki i powstania ogniwa, utlenianiu ulega materiał powłoki ochronnej, a materiał chroniony pełni rolę katody (nie ulega korozji).

2.5.3. Ochrona anodowa

Ochroną anodową nazywamy taki rodzaj ochrony przed korozją, w której metal chroniony pełni rolę **katody**. Możemy wyróżnić ochronę katodową galwaniczną oraz elektrolityczną. Galwaniczna ochrona katodowa polega na dołączeniu do konstrukcji bloku metalu o silniejszych zdolnościach redukujących (**metal o niższym potencjale standardowym**), który ulega utlenianiu i stanowi **anodę** ogniwa korozyjnego. Taki blok metalu nazywany jest **anodą protektorową**. Ochronę protektorową stosuje się do zabezpieczania podziemnych rurociągów zbiorników lub kadłubów statków i innych dużych obiektów. Anodami są blachy lub sztaby, wykonane z aktywnych metali: magnezu, aluminium lub cynku, połączone elektrycznie z chronionym obiektem, w pobliżu miejsc szczególnie narażonych na korozję. W utworzonym w ten sposób ogniwie elektrodą ujemną jest protektor i on też, a nie chroniony obiekt, ulega korozji. Po zużyciu, protektory wymienia się na nowe. Dlatego też ochrona anodowa jest nazywana nieraz **ochroną poświęceniową**. Anody celowo są poświęcane na straty, aby chronić konstrukcję przed korozją. Na rys.14. przedstawiono przykładowe rozwiązania.



Rys. 14. Przykładowe zastosowania ochrony anodowej

Anody galwaniczne muszą się charakteryzować wystarczająco niskim potencjałem i brakiem tendencji do polaryzacji (małe zmiany potencjału w czasie pracy, np. wskutek osadzania się tlenków). W okrętownictwie stosuje się anody magnezowe, cynkowe, aluminiowe. Do czystych metali wprowadzane są dodatki stopowe, zmniejszające skłonność do pasywacji i szybkość korozji własnej oraz zwiększające równomierność roztwarzania. Do magnezu stosowany jest np. dodatek manganu, co obniża potencjał elektrody.

Anody protektorowe magnezowe (powszechnie stosowane w gruncie zawierają dodatki 5 – 7% Al, 2 – 4% Zn, min. 0,15% Mn; mają niski potencjał, lecz ich sprawność jest niewielka (ok. 55%).

Anody cynkowe (najczęściej stosowane w wodzie morskiej), to czysty 99,99% lub stop zawierający <0,1 – 0,15% Hg, 0,12 – 0,15% Al, 0,05 – 0,1% Cd; są tańsze od magnezowych, należą do grupy protektorów nisko potencjałowych o wysokiej (90%) skuteczności.

Anody aluminiowe są stosowane tylko w postaci stopów z Zn (do 6%), Sn (0,1 – 1%) oraz In, Hg, Sn; są protektorami nisko potencjałowymi o sprawności ok. 80%.

Do ochrony konstrukcji aluminiowych mogą być stosowane anody magnezowe, a do instalacji ze stopów miedzi stosuje się protektory wykonane ze stali węglowej.

Elektrolityczna ochrona katodowa polega na utworzonej z chronionego metalu (obiektu) katody, z wykorzystaniem zasilaniu pobierającego energię z zewnętrznego źródła prądu.

Do zabezpieczania metalowych elementów maszyn i konstrukcji stosowane są także różnego rodzaju metalicznych powłok ochronnych (cynkowanie, aluminiowanie, kadmowanie, chromowanie).

Innymi popularnymi metodami ochrony przed korozją jest stosowanie w obiegach wody dodatku inhibitorów korozji, czyli substancji opóźniających procesy korozyjne albo stosowanie powłok organicznych (malowanie, powłoki polimerowe).

3. WYKONANIE ĆWICZENIA

Materiały i odczynniki (do wszystkich doświadczeń 1 – 4):

Statyw z probówkami, cylinder miarowy, stężony kwas chlorowodorowy (stęż. HCl) oraz kwas chlorowodorowy (2M HCl), kwas azotowy(V) (2M HNO₃), stężony kwas azotowy(V) (stęż. HNO₃), kawałki cynku (Zn), żelaza (Fe) i miedzi (Cu), roztwory: siarczan (VI) żelaza (II) (5% FeSO₄), siarczan (VI) miedzi (II) (1% CuSO₄), azotan (V) srebra (0,1M AgNO₃), kwas siarkowy (VI) (H₂SO₄) (1:3), indykator ferroksylowy (1% roztwór heksacyjanożelazianu (III) potasu- K₃[Fe(CN)₆], 1% roztwór fenoloftaleiny, 3% roztwór chlorku sodu – NaCl), heksacyjanożelazian(III) potasu (1% K₃[Fe(CN)₆]), próbki stalowe, papier ścierny, folia aluminiowa, folia miedziana, folia ołowiowa.

Doświadczenie 1 – reakcje metali z kwasami

Wykonanie:

Pręty lub blaszki badanych metali wyczyścić dokładnie papierem ściernym na szerokości ok. 2 cm, a następnie spłukać ich końce zwykłą wodą, a następnie wodą destylowaną. Do dwóch probówek, wlać kolejno po 1 cm³ kwasu chlorowodorowego (2M HCl) – do pierwszej i azotowego(V) (2M HNO₃) – do drugiej probówki. Do dwóch kolejnych probówek wlać po 1cm³ tych kwasów, ale stężonych (stęż. HCl; stęż. HNO₃). Do każdego kwasu o różnych stężeniach zanurzamy uprzednio oczyszczone kawałki metali i obserwujemy zachodzące reakcje. Reakcje powtarzamy dla każdego metalu i obserwujemy zachodzące zjawiska. Obserwacje zapisujemy w tabeli zbiorczej (tabela 1).

Tabela 1

Zestawienie obserwacji i wyników doświadczenia 1

Nr probówki	Rodzaj kwasu	Metal	Zachodząca reakcja	Zmiana stopnia utlenienia	Obserwacje
1.	2M HCl	Zn			
2.	2M HNO ₃	Zn			
3.	2M HCl	Cu			
4.	Stęż.HNO ₃	Cu			

Opracowanie wyników:

1. Na podstawie zaobserwowanych produktów reakcji zapisać równania reakcji zachodzących w probówkach.
2. Uzasadnić zachodzące reakcje położeniem w szeregu napięciowym metali względem wodoru.

Doświadczenie 2 – reakcje metali o różnej aktywności

Do kolejnych siedmiu probówek wlewamy po ok. 1 cm³ roztworu wykazanego w pozycjach 1 – 7 tabeli, a następnie umieszczamy w nim odpowiedni wskazany w tabeli metal i obserwujemy zjawisko zachodzące w kolejnych probówkach (np. wydzielanie się gazu, rozpuszczanie lub redukcję metalu, kolor osadu). Zaobserwowane wyniki zapisać w tabeli 2.

Zestawienie obserwacji i wyników doświadczenia 2

Nr probówki	Roztwór	Metal	Zachodząca reakcja	Zmiana stopnia utlenienia	Obserwacje
1.	1% CuSO ₄	Zn			
2.	0,1M AgNO ₃	Zn			
3.	5% FeSO ₄	Zn			
4.	1% CuSO ₄	Fe			
5.	0,1M AgNO ₃	Fe			
6.	5% FeSO ₄	Cu			
7.	0,1M AgNO ₃	Cu			

Opracowanie wyników:

1. Na podstawie obserwacji zapisać równania reakcji zachodzące w probówkach.
2. Uzasadnić zachodzące/nie zachodzące reakcje położeniem metali w szeregu elektrochemicznym metali.

Doświadczenie 3 – ogniwo korozyjne

Na powierzchni stalowej próbki, oczyszczonej papierem ściernym i odtłuszczonej acetonem umieścić dużą kroplę indykatora ferroksylogowego (1% roztwór heksacyjanożelazianu (III) potasu- K₃[Fe(CN)₆], 1% roztwór fenoloftaleiny, 3% roztwór chlorku sodu – NaCl). Obserwować próbkę przez 30 min.

Opracowanie wyników:

1. Zobrazować graficznie i pisząc odpowiednie reakcje uzasadnić pojawienie kolorowych obszarów na powierzchni metalu.
2. Wyjaśnić mechanizm korozji elektrochemicznej żelaza, zapisać reakcje charakteryzujące proces anodowy i katodowy z depolaryzacją wodorową (korozja w środowisku kwaśnym) i tlenową (korozja w środowisku obojętnym).
3. Wyjaśnić mechanizm korozji linii wodnej statków. Jaki rodzaj depolaryzacji zachodzi na katodzie i dlaczego?

Doświadczenie 4 – ochrona protektorowa żelaza

Trzy probówki napełnić do połowy objętości wodą destylowaną. Każdą zakwasić 2 – 3 kroplami roztworu kwasu siarkowego(VI) (H₂SO₄ 1 : 3) oraz dodać kilka kropli heksacyjanożelazianu(III) potasu (1% K₃[Fe(CN)₆]). Sól ta jest bardzo czułym odczynnikiem wskazującym obecność jonów żelazowych(II) (Fe²⁺), z którymi daje intensywne niebieskie zabarwienie (błękit Turnbulla). Zawartość probówek wymieszać. Oczyszczyć papierem ściernym (drobnoziarnistym) trzy gwoździe stalowe. Jeden z nich owinać możliwie ściśle folią aluminiową, drugi folią miedzianą, trzeci ołowiową. Owinięte różną folią gwoździe wrzucić do kolejnych probówek z przygotowanymi roztworami. Po upływie 60 minut wyjąć próbki, przepłukać w strumieniu bieżącej wody, zdjąć osłaniającą folię i zanotować wyniki doświadczenia tabeli 3.

Zestawienie wyników doświadczenia 4

Nr próbówki	Żelazo/metal folii	Barwa roztworu	Reakcja redoks zachodząca na anodzie ogniwa	Potencjał E^0 , V
1.	Fe/Al			Al^{+3}/Al
2.	Fe/Cu			Cu^{+2}/Cu
3.	Fe/Pb			Pb^{+2}/Pb

Dla półogniwa Fe^{+2}/Fe $E^0 = -0,44$ V (szereg elektrochemiczny metali).

Opracowanie wyników:

1. Wyniki obserwacji zapisać w tabeli 4.
2. Wyjaśnić mechanizm ochrony protektorowej żelaza, zapisać równania reakcji przebiegających na anodzie dla badanych metali, wyjaśnić, dlaczego nie wszystkie badane metale mogą być protektorem korozji żelaza.
3. Wyjaśnić, gdzie i dlaczego montowane są sztabki metalu chroniącego poszycie statku przed korozją.

4. OPRACOWANIE ĆWICZENIA

1. Opracować sprawozdanie zgodnie z wytycznymi zawartymi w części doświadczalnej.
2. Formatkę z tematem ćwiczenia i nazwiskami członków zespołu umieścić jako pierwszą stronę sprawozdania.
3. Po zwięzłym opracowaniu części teoretycznej w sprawozdaniu umieścić opracowanie poszczególnych doświadczeń oraz rozwiązane zadanie/zadania dodatkowe podane przez prowadzącego.

5. FORMA I WARUNKI ZALICZENIA ĆWICZENIA LABORATORYJNEGO

1. Zaliczenie tzw. „wejściówki” przed przystąpieniem do wykonania ćwiczenia.
2. Złożenie na najbliższych zajęciach poprawnego sprawozdania z wykonanego ćwiczenia zgodnie z wytycznymi zawartymi na stronie:
<https://pm.szczecin.pl/pl/struktura/jednostki-miedzywydzialowe/instytut-matematyki-fizyki-i-chemii/zaklad-chemii/dydaktyka/chemia/chemia-lab/>

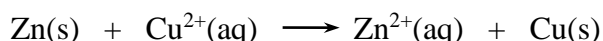
I. Przykładowe zadania z rozwiązaniem

Przykład 1

Zapisać schemat ogniwa Daniella zbudowanego z elektrody cynkowej zanurzonej w roztworze siarczanu (VI) cynku ZnSO_4 oraz elektrody miedzianej zanurzonej w roztworze siarczanu (VI) miedzi CuSO_4 , w którym półogniwa połączone są kluczem elektrolitycznym.

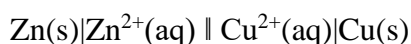
Rozwiązanie

W ogniwie zachodzi reakcja:



Cynk ulega utlenianiu (oddaje elektrony), a miedź redukcji (pobiera elektrony), w związku z tym cynk stanowi anodę (elektrodę ujemną), a miedź katodę (elektrodę dodatnią). Zapis schematu rozpoczynamy od opisu substratów i produktów reakcji zachodzącej na anodzie (lewa strona schematu): $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$. Następnie zapisujemy substraty i produkty reakcji zachodzącej na katodzie: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})|\text{Cu(s)}$. Ponieważ roztwory, w których zanurzone są elektrody nie stykają się ze sobą, w schemacie ogniwa uwzględniamy obecność klucza elektrolitycznego oznaczonego symbolem „||”.

Pełen zapis ogniwa ma zatem postać:

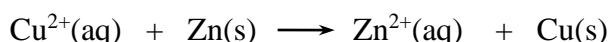


Przykład 2

Oblicz siłę elektromotoryczną ogniwa Daniella w temperaturze 25°C , w którym stężenie jonów Zn^{2+} wynosi $0,1 \text{ mol/dm}^3$, a stężenie jonów Cu^{2+} wynosi $0,001 \text{ mol/dm}^3$.

Rozwiązanie

Reakcja w ogniwie Daniella przebiega zgodnie z równaniem:



Wartość E^0 obliczona z różnicy potencjałów standardowych cynku i miedzi wynosi $1,1$ ($E^0 = 0,34\text{V} - (-0,76\text{V})$). Liczba elektronów n biorących udział w reakcji elektrodowej to 2 . Wartość wyrażenia RT/F w temperaturze 25°C wynosi $0,0257\text{V}$.

$$c_{\text{utl}}/c_{\text{red}} = 0,1/0,001 = 100$$

Podstawiamy dane do równania Nernsta:

$$E = 1,1 \text{ V} - (0,0257 \text{ V}/2) \cdot \ln 100 = 1,1 \text{ V} - 0,059 \text{ V} = 1,04 \text{ V}$$

Przykład 3

Określ która z poniższych reakcji zajdzie i podaj ich produkty:

- 1) $\text{Cu} + \text{MgCl}_2$,
- 2) $\text{Fe} + \text{AgNO}_3$,
- 3) $\text{Zn} + \text{HCl}$.

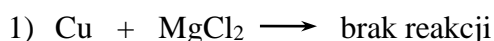
Potencjały standardowe elektrod metalicznych wynoszą odpowiednio:

Mg/Mg ²⁺	-2,34V
Zn/Zn ²⁺	-0,76V
Fe/Fe ²⁺	-0,44V
Cu/Cu ²⁺	0,34V
Ag/Ag ⁺	0,80V

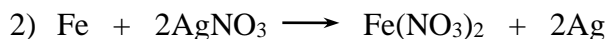
Rozwiązanie

Porównujemy potencjały standardowe obu metali występujących w substratach reakcji.

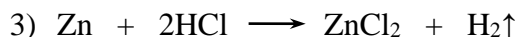
W reakcji 1 potencjał elektrody miedziowej (0,34V) jest wyższy niż magnezowej (-2,34V), w związku z tym reakcja nie zajdzie.



W reakcji 2 potencjał elektrody żelazowej (-0,44V) jest niższy niż potencjał elektrody srebrowej (0,80V), w związku z tym żelazo wypiera srebro z jego soli zgodnie z reakcją:



W reakcji 3 potencjał elektrody cynkowej (-0,76V) jest niższy niż potencjał elektrody wodorowej (0V), w związku z tym cynk wypiera wodór z kwasu zgodnie z reakcją:



II. Zadania i pytania do samodzielnego wykonania przez studenta

1. Obliczyć SEM ogniwa zbudowanego z elektrody żelaznej zanurzonej w 1-molowym roztworze FeSO₄ i elektrody ołowianej zanurzonej w 1-molowym roztworze Pb(NO₃)₂.
2. Potencjał standardowy elektrody Zn²⁺/Zn wynosi -0,76V, a standardowa siła elektromotoryczna ogniwa



wynosi 1,10V. Jaki jest potencjał standardowy elektrody Cu²⁺/Cu?

3. Z ilu połączonych szeregowo ogniw Cd|Cd²⁺ || Ni²⁺|Ni musi się składać bateria, aby jej SEM była większa od 9V?
4. Podać dwa metale, których można by użyć do ochrony katodowej rurociągu wykonanego z tytanu; b) jakie czynniki poza względnym położeniem w szeregu napięciowym należy w praktyce wziąć pod uwagę; c) w instalacjach domowych rury miedziane są często połączone z rurami żelaznymi, jaki jest wpływ miedzi na rury żelazne?
5. Do roztworu soli miedzi (II) zanurzono kolejno płytki: żelazną, srebrną i bizmutową. Która płytka po wyjęciu z roztworu miała masę większą, która mniejszą, a która bez zmian?

6. Uszereguj następujące metale według wzrastających zdolności redukujących:

- a) Cu, Zn, Cr, Fe;
- b) Li, Na, K, Mg;
- c) Ni, Sn, Au, Ag.

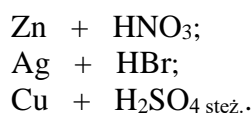
7. W warunkach standardowych SEM ogniwa metalicznego, w którym jednym z półogniw jest półogniwo miedziowe wynosi 0,48 V. Korzystając z szeregu elektrochemicznego metali odszukaj jaki metal stanowi drugie półogniwo zastosowane w tym ogniwie i określ, czy pełni on rolę katody, czy anody.

8. Z zestawu przedstawionych poniżej półogniw:

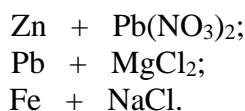


wybierz parę, dla której wartość standardowej siły elektromotorycznej utworzonego ogniwa będzie największa.

9. Zaznacz, które z poniższych reakcji zachodzą, uzupełnij produkty i współczynniki stechiometryczne:



10. Dokończ reakcje i uzupełnij współczynniki stechiometryczne:



11. Który z poniższych metali nie może pełnić roli protektora korozji żelaza, a który najlepiej chroni żelazo:

- a) Zn,
- b) Sn,
- c) Pb.

Wyjaśnij dlaczego.

12. Czy można zastosować manganian(VII) potasu do utlenienia żelaza(II) do żelaza(III) w warunkach standardowych w roztworze kwasowym?