



VZNIK DENDRITICKÝCH KRYSTALŮ KOVŮ VE VODNÝCH ROZTOCÍCH ÚČINKEM STEJNOSMĚRNÉHO ELEKTRICKÉHO PROUDU

Formation of Dendritic Metal Crystals
in Aqueous Solutions Through Direct
Electric Current

MILAN ŠMÍDL, m.smidl@seznam.cz; TEREZA ŠPITÁLSKÁ, VÁCLAV ŠÍCHA; UJEP, PŘF,
Katedra chemie

Abstract

Electrolysis has long been a well-known and relatively widespread process in education at primary and secondary schools, which is used mainly as a demonstration experiment in front of students. We most often encounter simpler applications (for example, electrolysis of water or sodium or copper (II) chloride solution). This paper is focused on the lesser-known electrolysis of aqueous solutions of metal salts, which precipitate in a crystalline form in the form of micro trees (dendrites) when an electric current passes through it. For example, dendrites of tin, lead, silver, or copper, which differ in shape, can be prepared in this way. Dendrites are stable and can be easily isolated from a solution. The purpose of the paper is to bring electrolysis closer to high school students, which is effective and very interesting for them, but at the same time financially inexpensive and saves time, because these crystallizations take place in minutes and students can directly observe the nascent product. The paper also evaluates selected conditions (the influence of the substances used and their concentration in a solution, size of applied voltage, electrode material), which can have a fundamental influence on the rate of crystal formation or their shape and size. The theoretical background of electrolysis is mentioned only marginally in the paper, because it is quite extensive, complex, and not crucial for the given matter.

Klíčová slova

elektrolýza, dendrity, kovy, stříbro, měď, olovo, cín, redoxní děj

Keywords

electrolysis, dendrites, metals, silver, copper, lead, tin, redox process

TEORETICKÝ ÚVOD

Prochází-li mezi elektrodami umístěnými v roztoku stejnosměrný elektrický proud, nastává v roztoku děj nazývaný elektrolýza. Při tomto ději podléhá elektrolyt chemickým změnám, zejména oxidačně redukčním pochodům. Mezi takové děje patří například redukce kovu z roztoku jeho solí (Zýka, 1979). Elektrolýza je součástí učiva chemie středních škol jako jedna z velmi rozšířených možností výroby některých kovů z tavenin, vodných roztoků (např. mědi či zinku z okyselených roztoků odpovídajících síranů) nebo při rafinaci niklu, stříbra nebo zlata (Vacík, 1995).

Při některých elektrochemických dějích dochází k fascinujícímu, rychlému růstu keříčkovitých (dendritických) krystalků kovů a nanočástic

uhlíku. Vývoj strukturně podobných keříčkovitých krystalků, zejména stříbra, olova, rtuti, mědi, železa, případně jejich slitin z vodných roztoků pozorovali již starí alchymisté. Podle „božského“ názvu kovu nazývali tyto lístečky kapradin nebo vlasy připomínající krystalické struktury jako Saturnův strom (Pb), Dianin strom nebo též Strom mudrců (AgHg amalgam) apod. (Carmody, 1967). Jejich krystalky však rostly desítky dní kvůli pomalé difuzi iontů. Mnoho z nás si při rozebírání staré elektroniky mohlo všimnout, že například pozinkované ocelové předměty se po delším čase pokrývají vrstvou „plísně“, která není organického původu, ale jedná se o tzv. whiskery – vlásky. Tyto mikrokrystalky, hlavně cínu a zinku, které vznikají mimo vodné roztoky (na vzduchu), byly identifi-

kovány jako častá příčina zkratů elektrických obvodů (Xu, 2005).

V praxi je možné využít elektrické vodivosti dendritů pro elektronické snímání a ukládání informací. Schopnost ovládat dynamiku elektrolytického vylučování různých kovů (zejména Li, Zn, Cu, Ag, Au) je rozhodující pro výrobu nanostruktur, nanoelektroniky, 3D integrovaných obvodů a 3D baterií. Zcela zásadní výzvou celé řady průmyslových aplikací v odsolování mořské vody (Kim, 2010) a skladování energie bývá naopak snaha co nejvíce potlačit tvorbu dendritických kovů. Růst dendritů například v lithium-iontových či lithium-air bateriích totiž vede ke ztrátám jejich kapacity, a především může vést k velmi nebezpečným elektrickým zkratům během jejich dobíjení (Han, 2014; He, et al., 2019; Ma, 2021).

Předkládané experimenty jednoduše a názorně demonstrují, jak nadlimitní proudy procházející vodnými roztoky solí kovů dramaticky urychlují vznik keříčkovitých mikrokrystallků kovů nebo vedou k defoliaci (rozvolnění) vrstev grafitu. Na katodě, která je připojena k zápornému pólu zdroje napětí (elektroda bohatá na elektrony), probíhá redukce kovových kationtů M^{Y+} elektrony na elementární kov M^0 . Na kladně nabitě anodě (elektroda elektronově chudé) poté probíhá oxidace, která je často spojena s vylučováním plynů v závislosti na složení elektrolytu (Břížďala, 2021). Děj na katodě a anodě může být obecně zapsán chemickými rovnicemi:



Mezi tradiční pokusy zabývající se elektrolýzou na středních školách patří elektrolýza vody nebo elektrolýza roztoku chloridu sodného či měďnatého. Elektrolýzou roztoků solí kovů lze však demonstrovat, že při elektrolýze nemusí vznikat pouze

plyny a ve vodě rozpustné látky, ale i látky pevné a ve vodě nerozpustné. Učivo elektrolýzy může činit problémy nejen žákům základních škol, ale také žákům škol středních. Jedná se o poměrně složité, komplexní a abstraktní děje s velkým množstvím dílčích dějů, které se mohou žákům plést. Proto je názorná ukázka dějů, které vytvářejí konkrétní obrazové představy u jednotlivých kovů, velmi žádoucí. Uvedené pokusy jsou jednoduché, a přitom velmi efektní, nenáročné na dovednosti žáků a vybavení školy. Lze je využít nejlépe jako pokusy žákovské. Stále častěji jsou používané varianty, které lze provádět i s využitím komerčně dodávaných sad na chemické pokusy (*Tin dendrite*, 2021).

POSTUP PROVEDENÍ

Pomůcky:

Laboratorní zdroj stejnosměrného napětí (0 až 30 V), 2 vodiče s koncovými svorkami, elektrody (zinkové hřebíky, měděné dráty, grafitové elektrody), 4 Petriho misky (velikost 5 až 10 cm), 4 kádinky 50 ml.

Chemikálie – vodné roztoky (hm %):

30 ml roztoku chloridu cínatého (10% roztok), 80 ml roztoku octanu olovnatého (10% roztok okyselený 3 ml koncentrované kyseliny octové), 30 ml roztoku dusičnanu stříbrného (čerstvý 20% roztok), 30 ml roztoku síranu měďnatého (10% roztok).

Pracovní postupy

Zapojíme obvod na provádění elektrolýzy. Elektrody připojíme vodiči ke zdroji a umístíme je do Petriho misky tak, aby byly co nejdále od sebe. Jako anodu použijeme vždy grafitovou elektrodu.

U cínu a olova jako katodu použijeme zinkový hřebík, u mědi a stříbra měděný drátek.

Do Petriho misky nalijeme roztok elektrolytu, aby pokrýval celé dno misky v co možná nejtenčí vrstvě. Zapneme el. zdroj a nastavíme napětí na 14 V u roztoku chloridu cínatého, u ostatních roztoků na 24 V. Po krátké chvíli pozorujeme růst krystalků, které prorůstají od katody směrem k anodě. Pokus ukončíme dříve, než krystalky prorostou ke druhé elektrodě (krystaly se začnou v blízkosti anody roz-

pouštět, v krajním případě se zkratuje zdroj). Děje, které pak probíhají na katodě, vystihuje tabulka č. 1. Děje na anodě nejsou pro svou složitost a závislost na konkrétních podmínkách uvedeny.

Experimenty lze u cínu a olova provést také v malé vysoké kádince s roztokem elektrolytu, kdy krystaly vytváří kulovité prostorové útvary připomínající ježka (tzv. „hedge head“).

Tabulka č. 1. Děje probíhající na katodě.

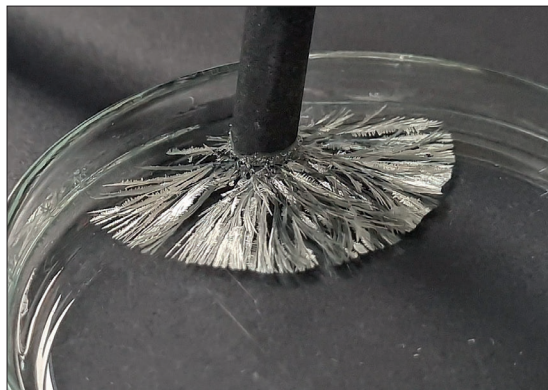
Roztok elektrolytu	Hlavní děje probíhající na katodě (-) redukce
chlorid cínatý 10%	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^0$
octan olovnatý 10% + kyselina octová	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}^0$
dusičnan stříbrný 20%	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}^0$
síran měďnatý 10%	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$



Obr. 1 Krystaly olova vznikající na měděné katodě z roztoku octanu olovnatého (foto: Šmídl, 2021)



Obr. 2 Krystaly stříbra na katodě a stromčekovité struktury na grafitové anodě (foto: Šmídl, 2021)



Obr. 3 Krystaly cínu na grafitové katodě z roztoku chloridu cínatého (foto: Šmídl, 2022)



Obr. 4 Krystaly mědi vyloučené na měděné katodě (foto: Šmídl, 2022)

ZÁVĚR

Využití elektrolýzy roztoků kovů je pro žáky velmi atraktivní, spolehlivé a probíhá dostatečně rychle (pouhé desítky sekund), takže mohou výsledky experimentů pozorovat prakticky ihned. Přesto je nutné dodržet určitá doporučení, aby výsledek pokusu byl co nejefektivnější a keříčkovité krystaly byly dobře rozeznatelné. Roztoky elektrolytů je dobré připravovat čerstvé. Roztoky chloridu cínatého je nutné kvůli vytvářející se suspenzi hydrolyzátů (SnO) přefiltrovat. Velikost nastaveného napětí (a tím i nadlimitního proudu) zdroje ovlivňuje nejen rychlost vylučování krystalů, ale také jejich tvar. Při použití nižších hodnot napětí (9 V) pomalu vznikají jemnější a tenčí krystaly, naopak při vyšším napětí (27 V a výše) je vylučování rychlejší a vzniká spíše souvislá vrstva vyloučeného kovu. Dalším faktorem ovlivňujícím růst krystalů je složení a koncentrace roztoků. Při nízké koncentraci (1% až 5%) roztoků se vylučuje jen malé množství kovu, zatímco při vyšší koncentraci se opět vylučuje spíše kompaktní vrstva kovu. Krystaly kovů se

při déle trvající elektrolýze nebo při vyšším napětí rozpadají, ovšem u stříbra lze jednotlivé dendrity po odstranění roztoku izolovat.

V případě elektrolýzy dusičnanu stříbrného dochází k růstu dendritů nejen na katodě, ale také na uhlíkové elektrodě. Složení těchto grafitových struktur nebylo ověřeno, ale jedná se pravděpodobně o formu grafenu vznikající defoliací grafitu (např. Parvez et al., 2013; Yu et al., 2015).

Děje probíhající na anodách jsou složitější, nejčastěji jsou spojeny s produkcí plynů. Jejich analýza nebyla provedena, ovšem lze je teoreticky odvodit. Poněkud komplikovaná je situace u použití octanu olovnatého, kde je možný vznik několika různých produktů. K jejich identifikaci by bylo možné použít například plynovou chromatografii.

Literatura

- Bříždala, J. (2021). *E-ChemBook: Multimediální učebnice chemie pro gymnázia*. <http://e-chembook.eu/elektrolyza>, staženo 28. 12. 2021.
- Carmody, W. R., & Wiersma, J. (1967). A study of the silver tree experiment. *Journal of Chemical Education*, 44(7), 417. <https://doi.org/10.1021/ed044p417>
- Han, J. H., Khoo, E., Bai, P., & Bazant, M. Z. (2014). Over-limiting current and control of dendritic growth by surface conduction in nanopores. *Scientific reports*, 4(1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep07056>
- He, Y., Ren, X., Xu, Y., Engelhard, M. H., Li, X., Xiao, J., ... & Wang, C. (2019). Origin of lithium whisker formation and growth under stress. *Nature nanotechnology*, 14(11), 1042–1047. <https://doi.org/10.1038/s41565-019-0558-z>
- Kim, S. J., Ko, S. H., Kang, K. H., & Han, J. (2010). Direct seawater desalination by ion concentration polarization. *Nature nanotechnology*, 5(4), 297–301. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.34>
- Ma, M. C., Li, G., Chen, X., Archer, L. A., & Wan, J. (2021). Suppression of dendrite growth by cross-flow in microfluidics. *Science advances*, 7(8), eabf6941. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abf6941>
- Parvez, K., Li, R., Puniredd, S. R., Hernandez, Y., Hinkel, F., Wang, S., XinLiang, F., Mullen, K. (2013). Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics. *ACS nano*, 7(4), 3598–3606. <https://doi.org/10.1021/nn400576v>
- Tin dendrite*. Mel Science. <https://bit.ly/3nXWpEL>, staženo 28. 12. 2021.
- Vacík, J. (1995). *Přehled středoškolské chemie*. 3. dopl. vyd., SPN – pedagogické nakladatelství. ISBN 80-85937-08-5.
- Xu, C., Zhang, Y., Fan, C., & Abys, J. A. (2005). Driving force for the formation of Sn whiskers: compressive stress-pathways for its generation and remedies for its elimination and minimization. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 28(1), 31–35. <https://doi.org/10.1109/TEPM.2005.846461>
- Yu, P., Lowe, S. E., Simon, G. P., & Zhong, Y. L. (2015). Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Current opinion in colloid & interface science*, 20(5–6), 329–338. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.10.007>
- Zýka J a kol. (1979). *Analytická příručka Díl I*. 3. vyd. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury. ISBN 04-612-79.