

Нанохимия и функциональные наноматериалы (студенты, аспиранты, молодые ученые).

Задача 9 «Нанореакторы» (базовая).

Пространственно упорядоченные массивы частиц на сегодняшний день являются перспективными кандидатами для систем хранения информации со сверхвысокой плотностью записи, асимметрических мембран, новых каталитических систем. Синтез таких частиц оказывается, на первый взгляд, чрезвычайно прост: надо сформировать наноконпозиты на основе магнитных нанонитей с помощью электрохимического осаждения металла в пористую матрицу анодного оксида алюминия (рис. 1).

Прочитав несколько научных статей, молодой ученый решил повторить синтез у себя в лаборатории. Для этого он провел анодное окисление алюминия при напряжении 40 В, отделил пленку селективным растворением алюминия в HgCl_2 , протравил ее в течение 1 часа в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и нанес металлический контакт на одну из сторон пленки. Диаметр пор в полученной пленке оказался равным 40 нм, расстояние между соседними порами – 105 нм, а толщина пленки составила 50 мкм. Затем он приготовил 1 М раствор NiSO_4 в воде и провел электрохимическое осаждение никеля, используя пористую пленку оксида алюминия в качестве темплата («нанореакторов»), задавая необходимый потенциал относительно электрода сравнения «Ag/AgCl».

Как амбициозный экспериментатор, ученый, в первую очередь, сравнил циклические вольтамперограммы (ВА), полученные в электролите для осаждения никеля, для электрода в форме золотой пластинки и электрода на основе анодного оксида алюминия (рис. 2). Он обнаружил, что ход кривых в области высоких перенапряжений сильно отличается. В случае электрокристаллизации никеля в матрице пористого оксида алюминия увеличение потенциала от -1,2 до -1,5 В приводит к уменьшению, а затем к выходу плотности тока на насыщение. Кроме того, значения токов насыщения оказались в значительной степени зависящим от рН электролита и температуры. К сожалению, ученому не удалось объяснить данное явление и провести необходимый теоретический расчет (сделайте это за него, **5 баллов**).

В дальнейшем, в ходе потенциостатического осаждения при -0,8 В им была получена зависимость плотности тока от времени, приведенная на рис. 3. Объясните ход полученной им кривой (**3 балла**). Из подобных зависимостей, зарегистрированных при различных потенциалах осаждения, были определены экспериментальные значения заряда Q_{exp} (см. табл. 1), прошедшего во время осаждения нанонитей (до выхода нанонитей на поверхность пленки).

Выход по току для различных условий электрокристаллизации металла был определен с помощью элементного анализа растворов, полученных при растворении образцов (см. табл. 1). Используя полученные экспериментатором данные, рассчитайте степень заполнения пор никелем (**3 балла**) в зависимости от потенциала осаждения, а также объясните полученные зависимости (**2 балла**).

Укажите, почему ученый совершил ошибки (2 балла)

- 1) ...выбрав обычный технический алюминий в качестве материала для формирования пористых пленок оксида алюминия;
- 2) ...используя раствор HgCl_2 для растворения алюминия;
- 3) ...используя серебряную пасту для формирования электрода на одной из сторон пленки;
- 4) ...используя раствор NiSO_4 в качестве электролита для осаждения нанонитей.

Табл. 1.

Потенциал осаждения, В	Выход по току, %	Q_{exp} , Кл/см ²
- 0,8	81,3	13,72
- 0,9	89,8	7,17
- 1,0	90,8	3,54
- 1,1	80,4	0,63
- 1,2	65,2	0,14
- 1,5	18,8	0,10
- 2,0	13,4	0,02

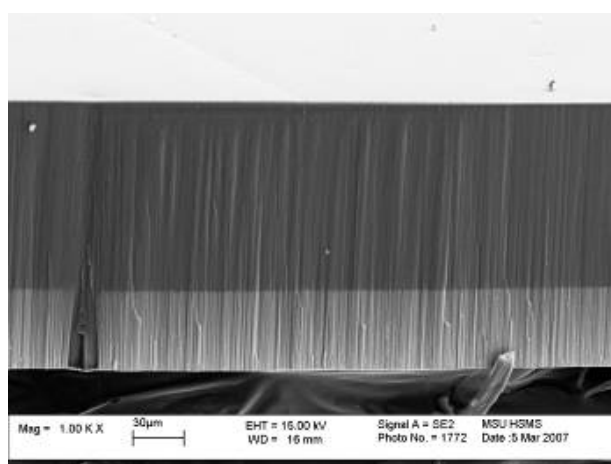
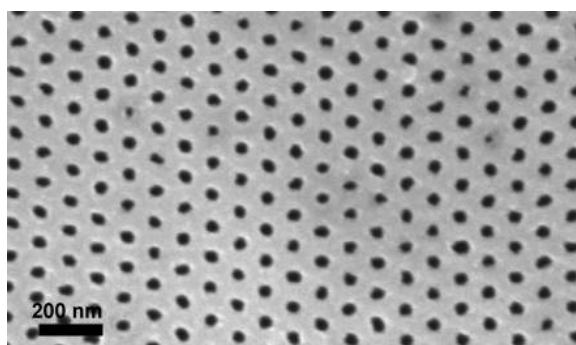


Рис. 1. Микрофотография поверхности пористой пленки анодного оксида алюминия с упорядоченной системой пор и срез пленки с осажденными нанонитями никеля.

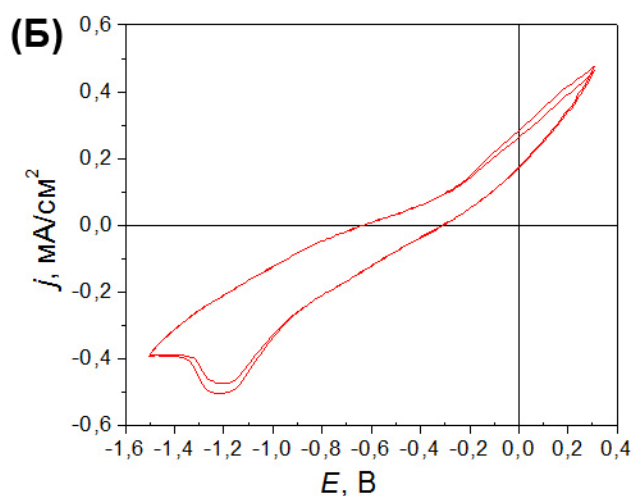
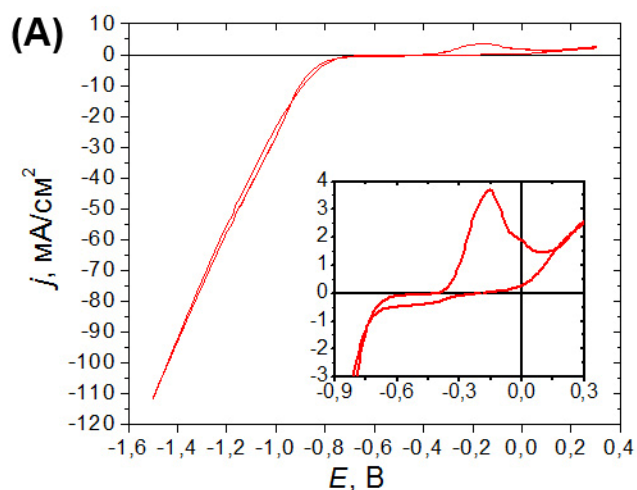


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, полученные в электролите для осаждения никеля, для электрода в виде Au пластинки (а) и изготовленного электрода на основе анодного оксида алюминия (б).

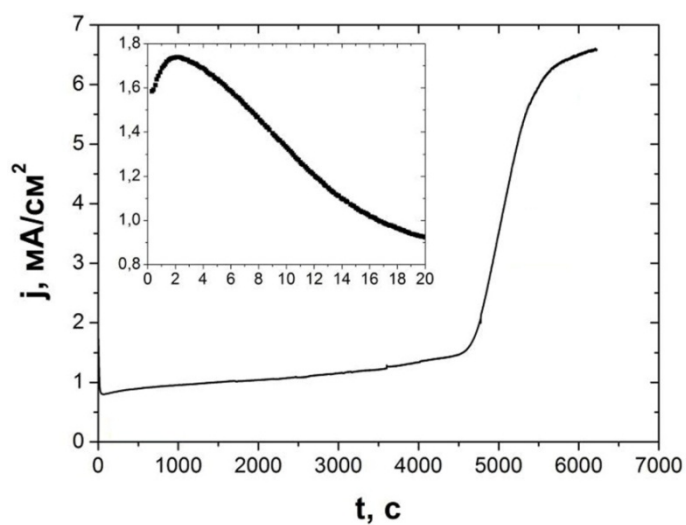


Рис. 3. Зависимость плотности тока от времени при потенциостатическом осаждении Ni в матрицу анодного оксида алюминия. На врезке указан начальный участок хроноамперограммы.

Методические замечания:

1. Задача решается в рамках базовых знаний и здравого смысла
2. Вопросы можно задать в специальном разделе форума <http://www.nanometer.ru/forum/viewforum.php?f=19> или найти ответ самостоятельно (в том числе изучив доступные Вам Лекции на сайте Олимпиады <http://www.nanometer.ru/lectures.html?UP=156195>)
3. Решение оформляется и отсылается только в электронном виде, как описано в инструкциях к работе с задачами и решениями заочного теоретического тура, приведенных в разделе «Олимпиада» http://www.nanometer.ru/olymp2_o4.html
4. Подписывать решения не надо, Ваша фамилия, имя и отчество будут зашифрованы при проверке, идентификация для системы проверки производится по логину и паролю, который Вы вводите при входе на сайт Олимпиады www.nanometer.ru в качестве участника (этот пароль Вы задавали при регистрации и заполнении анкеты участника).