

Т. П. Петрова, А. М. Шапник, И. Ф. Рахматуллина

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ВИСМУТА ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ

**Ключевые слова:** электроосаждение, нитрат-ионы, ионы висмута(III), висмут, азотная, серная, хлорная кислоты, многократное циклирование.

Методом циклической вольтамперометрии исследовано электровосстановление ионов  $\text{Bi(III)}$  на висмутовом электроде из растворов, содержащих азотную, серную или хлорную кислоты. На катодной ветви ЦВА раствора, содержащего азотную кислоту, наблюдается пик тока восстановления ионов  $\text{Bi(III)}$ . При многократном циклировании потенциала появляется катодная волна, которая связана с восстановлением полиядерных частиц  $\text{Bi(III)}$  или нитрат-ионов. При исследовании растворов, содержащих только азотную кислоту, а также серную или хлорную кислоты совместно с ионами  $\text{Bi(III)}$ , сделан вывод, что катодная волна связана с восстановлением нитрат-ионов, катализируемым электроосажденным висмутом.

**Key words:** electrodeposition, nitrate ion, bismuth(III) -ion, bismuth, nitric, sulphuric, perchloric acids, multi-cyclic voltammetry.

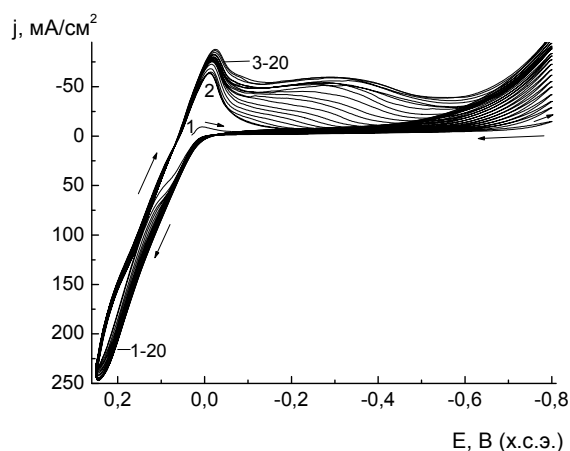
Electroreduction of bismuth(III) ion on bismuth electrode has been studied by means of multi-cyclic voltammetry in the solutions containing nitric, sulphuric, and perchloric acids. The cathodic peak of bismuth(III) ions reduction was observed in nitric acid solution, and the cathodic wave was appeared in multicyclic experiments. A study of purely nitric acid solution as well as solutions containing bismuth(III) ion together with sulphuric or perchloric acids shows that the cathodic wave is caused by the reduction of nitrate-ions being catalyzed by electrodeposited bismuth.

В последние годы висмут, благодаря его уникальным физическим и химическим свойствам, стал объектом многочисленных электрохимических исследований, привлекая внимание, как химиков, так и физиков [1-10]. Обычно осаждение висмута в отсутствие добавок комплексообразующих веществ проводят из сильно кислых растворов, содержащих хлороводородную, азотную либо хлорную кислоты [1,2,4,9,10]. При осаждении висмута из растворов, содержащих азотную кислоту, следует принимать во внимание, что в катодном процессе могут восстанавливаться не только ионы висмута, содержащиеся в растворе, но и нитрат-ионы. Многочисленные исследования реакции восстановления нитрат-ионов на различных металлах [11-17] показали, что механизм и продукты восстановления нитрат-иона зависят от их концентрации в растворе, материала электрода, природы аниона фона, кислотности раствора, потенциала электрода.

Цель настоящей работы выявить возможность и условия восстановления нитрат-ионов при осаждении висмута на висмутовом электроде, используя метод многократного циклирования потенциала.

Исследования проводили на поликристаллическом висмутовом электроде, который представлял собой запрессованный в тефлон цилиндр из висмута марки  $\text{Bi 00}$  с рабочей поверхностью  $0,28 \text{ см}^2$ . Электрод перед каждым снятием циклической вольтамперограммы (ЦВА) механически полировали, обезжиривали венской известью, промывали дистиллированной и бидистиллированной водой. Вспомогательным электродом служила платиновая пластина. Циклические вольтамперограммы регистрировали на потенциостате IPC-Pro MF в трех-электродной ячейке с разделенным катодным и анодным пространствами. В качестве записывающего устройства использовали персональный компьютер. Электрохимические исследования проводили в естественно аэрируемых растворах. Электродом сравнения служил хлорид-серебряный

электрод, относительно которого приведены потенциалы в статье. Исследуемые растворы готовили на бидистиллированной воде. Перхлорат висмута(III) получали растворением оксида висмута(III) в хлорной кислоте при нагревании, используя реактивы марки «х.ч.». Азотную и серную кислоты использовали марки «ч.д.а.». Все исследования выполнены при температуре  $20 \pm 0,20^\circ\text{C}$ .

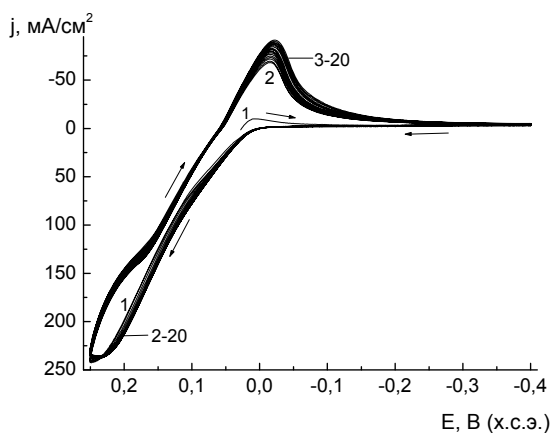


**Рис. 1 – Вольтамперограммы многократного циклирования висмута. Состав раствора (моль/л):  $\text{Bi(ClO}_4)_3 - 0.01$ ,  $\text{HNO}_3 - 1$ .  $V = 0.05 \text{ В/с}$**

На рис. 1 приведены ЦВА многократного циклирования висмутового электрода для раствора, содержащего  $10^{-2}$  моль/л ионов  $\text{Bi(III)}$ , 1 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Развертку потенциала осуществляли от стационарного значения электрода в катодном направлении до значения  $-0.8 \text{ В}$ , затем направление развертки меняли на обратное до значения  $0.25 \text{ В}$ . Как видно из рисунка на первом цикле наблюдается катодная волна восстановления ионов висмута(III) и анодный пик, величина которого многократно превышает величину катодного тока. На втором цикле величина катодного пика резко возрастает,

что является результатом активного растворения висмутового электрода и увеличения концентрации ионов  $\text{Bi(III)}$  в растворе. При последующем циклировании от  $n = 3$  до  $n = 20$  столь резкого изменения тока катодного пика не наблюдается, ток анодного пика при циклировании висмутового электрода также изменяется незначительно. Однако, увеличение числа циклов приводит к изменению профиля катодной ветви ЦВА: уже на десятом цикле при  $E \approx -0.3$  В возникает новая волна, а при  $E < -0.6$  В скорость электродного процесса начинает возрастать благодаря выделению водорода. Возникает вопрос о природе волны, появляющейся при циклировании электрода. Здесь можно высказать две гипотезы. Первая из них связана с разрядом многоядерных ионов  $\text{Bi(III)}$ , которые могут образоваться в результате изменения ионного состава за счет выделения водорода и защелачивания прикатодной зоны. Известно, что аквакомплексы  $\text{Bi(III)}$  существуют в сильноокислой среде [18], при  $\text{pH} > 1.8$  соединения висмута подвергаются гидролизу. Продуктами гидролиза могут быть как одноядерные частицы  $[\text{BiOH}]^{2+}$ ,  $[\text{Bi(OH)}_2]^+$  [19], так и кластеры состава  $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$  [20-22]. Приготовить такие растворы практически не удастся из-за их неустойчивости.

Для доказательства этой гипотезы были сняты ЦВА многократного циклирования в том же растворе. Однако, чтобы исключить процесс выделения водорода, потенциал в катодном направлении развертывали только до  $E = -0.4$  В (рис. 2).



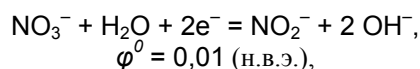
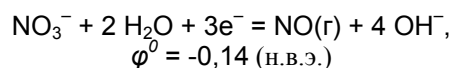
**Рис. 2 — Вольтамперограммы многократного циклирования висмута. Состав раствора (моль/л):  $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 - 0.01$ ,  $\text{HNO}_3 - 1$ .  $V = 0.05$  В/с**

Как видно из приведенного рисунка, форма катодной ветви ЦВА не изменяется при многократном циклировании и дополнительной волны в области потенциалов  $< -0.3$  В не наблюдается. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что при многократном циклировании в зависимости от области сканирования потенциала происходит значительное изменение ионного состава электролита в приэлектродной зоне.

Другой рабочей гипотезой возникновения катодной волны на рис. 1 может быть восстановление нитрат-ионов. Потенциал нулевого заряда поликристаллического висмута равен  $-0.39$  В (н.в.э.)

[23]. В области потенциалов появления волны  $-0.15 \dots -0.5$  В (х.с.э.) положительно заряженная поверхность электрода будет благоприятствовать притяжению, адсорбции нитрат-ионов и их электровосстановлению. При более отрицательных значениях потенциала поверхность висмута приобретает отрицательный заряд и предпочтительней становится адсорбция  $\text{H}^+$  и их восстановление. Это хорошо видно на рис. 1, на котором при потенциалах  $< -0.6$  В наблюдается рост тока, обусловленный разрядом  $\text{H}^+$ .

Среди многочисленных реакций восстановления нитрат-ионов, представленных в литературе [24], наиболее вероятными являются реакции образования нитрит-иона или оксида азота(II)

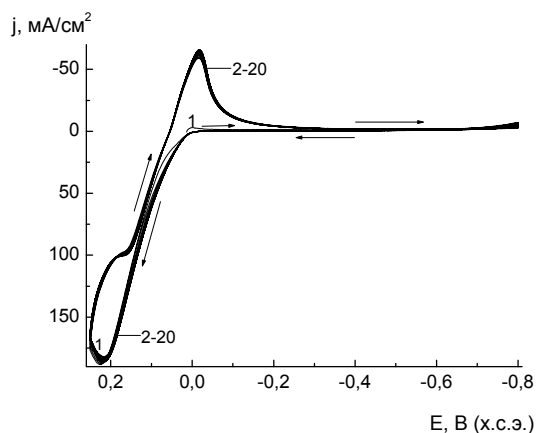


стандартные потенциалы которых близки к области потенциалов появления новой волны. Исследования, выполненные на платиновом электроде [12], показали, что образующийся оксид азота(II) легко восстанавливается до иона аммония, который является также окончательным продуктом восстановления нитрат-иона на других металлах [13,14,15]. Основываясь на этих результатах, можно предположить, что образующийся оксид азота(II) также является интермедиатом восстановления нитрат-иона на висмуте. Для проверки этой гипотезы были сняты ЦВА многократного циклирования раствора, содержащего 1 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Развертку потенциала проводили в том же режиме, в котором регистрировали ЦВА, представленные на рис. 1. Из анализа рис. 1 и 3 следует, что появление новой волны после катодного пика возможно только в присутствии ионов  $\text{Bi(III)}$ . Полученные экспериментальные данные подтверждают результаты, приведенные в работе [1], согласно которым нитрат-ионы не восстанавливаются на висмуте из раствора 1 моль/л  $\text{HNO}_3$  в отличие от медного и вольфрамового электродов.

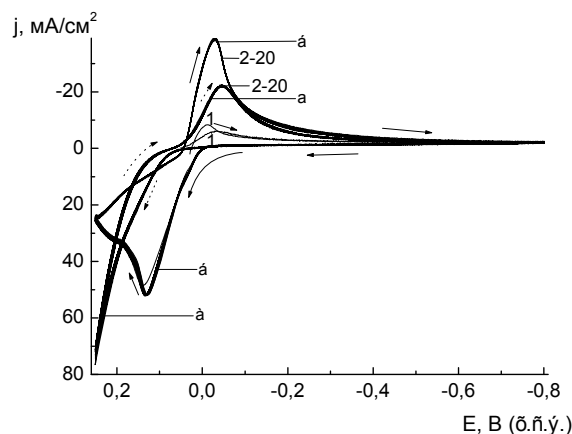
Следует отметить, что реакция восстановления нитрат-ионов очень чувствительна к состоянию поверхности электрода. Например, скорость электровосстановления нитрат-ионов различна на Pt и Pt, модифицированной атомами меди [12], висмута [11]. Отмечается также различная электрохимическая активность медного электрода и электроосажденной меди [14]. Все это позволяет сделать предположение, не связано ли появление катодной волны с каталитической активностью свежееосажденного висмута, полученного при многократном циклировании.

Для проверки, какая из рассматриваемых гипотез — первая или вторая — наиболее вероятна, были исследованы растворы, содержащие ионы  $\text{Bi(III)}$  на фоне серной и хлорной кислот. На рис. 4 приведены две серии ЦВА многократного циклирования висмутового электрода для растворов (моль/л): а)  $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 - 0.01$ ,  $\text{HClO}_4 - 0,5$ ; б)

$\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 - 0.01$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0.5$ . Отличительной особенностью ЦВА многократного циклирования в растворах, содержащих хлорную или серную кислоты, является отсутствие волны после катодного пика.



**Рис. 3 – Вольтамперограммы многократного циклирования висмута. Состав раствора:  $\text{HNO}_3 - 1$  моль/л.  $V = 0.05$  В/с**



**Рис. 4 – Вольтамперограммы многократного циклирования висмута. Состав раствора (моль/л): а)  $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 - 0.01$ ,  $\text{HClO}_4 - 0.5$ ; б)  $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 - 0.01$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0.5$ ;  $V = 0.05$  В/с**

Также как при восстановлении ионов висмута(III) на фоне азотной кислоты величина катодного пика первого цикла значительно меньше величины тока последующих циклов. На фоне серной кислоты ток катодного пика почти в 2 раза больше тока пика на фоне хлорной кислоты. Катодный ток пика уменьшается в ряду  $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^-$ . Это объясняется несколькими факторами: способностью анионов адсорбироваться на висмуте, образовывать с ионами висмута растворимые комплексные соединения. Из трех анионов наибольшую и адсорбционную, и комплексообразующую способность проявляет сульфат-ион, наименьшую – перхлорат-ион. Последний относится к поверхностно-неактивным ионам [25] и, как правило, не вступает в реакцию комплексообразования с ионами металла. Именно

этим можно объяснить наименьшую величину катодного пика на ЦВА раствора на фоне хлорной кислоты. Обращает на себя внимание, что после первого цикла ЦВА практически совпадают в растворах хлорной и серной кислот. Это может свидетельствовать о том, что возникновение катодного пика связано с восстановлением осадка, сформированного в анодном процессе. Если сравнить рис. 1 и 4, то видно, что в растворе азотной кислоты по мере циклирования потенциала ток пика возрастает и особенно заметно увеличение тока волны. Это указывает на разряд частиц, диффундируемых из объема раствора. Анализ рис. 1, 4 позволяет сделать заключение, что при многократном циклировании потенциала электрода появление катодной волны связано с восстановлением нитрат-ионов, катализируемым вновь осажденным висмутом.

Таким образом, на основе проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1) Нитрат-ионы восстанавливаются на висмутовом электроде в растворе, содержащем ионы  $\text{Bi}(\text{III})$ . Процесс катализируется свежесосажденным висмутом.

2) В растворе, содержащем только азотную кислоту, процесс восстановления нитрат-ионов на висмуте не протекает.

## Литература

1. Sandnes, E. Electrodeposition of bismuth from nitric acid electrolyte / E. Sandnes, M.E. Williams, U. Bertocci, M.D. Vaudin, G.R. Stafford // *Electrochimica Acta.* – 2007. – V. 52. – P. 6221-6228.
2. Motoyama, M. Bi electrodeposition under magnetic field / M. Motoyama, Y. Fukunaka, S. Kikuchi // *Electrochim. Acta.* – 2005. – V. 51, № 5. – P. 897-905.
3. Pan, G. Electrocrystallization of Bi on Au(III) in an acidic chloroaluminate ionic liquid / G. Pan, W. Freyland // *Electrochimica Acta.* – 2007. – V. 52. – P. 7254-7261.
4. Yang, M. Electrodposition of bismuth onto glassy carbon electrodes from nitrate solution / M. Yang, H. Zhongbo // *J. Electroanal. Chem.* – 2005. – V. 583. – P. 46-55.
5. Xiao, F. Recent progress in electrodeposition of thermoelectric thin films and nanostructures / F. Xiao, C. Hangarter, B. Yoo // *Electrochimica Acta.* – 2008. – V. 53. – P. 8103-8117.
6. Jiang, Sh. Synthesis of bismuth with various morphologies by electrodeposition / Sh. Jiang, Y. Huang, F. Luo // *Inorg. Chem. Comm.* – 2003. – V. 6. – P. 781-785.
7. Hutton, E. A. An introduction to bismuth film electrode for use in cathodic electrochemical detection / E. A. Hutton, B. Ogorevc, S. B. Hocevar // *Electrochem. Commun.* – 2001. – V. 3. – P. 707-711.
8. Cyrdoba deTorresi, S. I. Optical characterization of bismuth reversible electrodeposition / S. I. Cyrdoba deTorresi, I. A. Carlos // *J. Electroanal. Chem.* – 1996. – V. 414. – P. 11-16.
9. Chang, C. H. Bi and thin films synthesized by galvanic displacement from acidic nitric baths / C. H. Chang, Y. Rheem, Y. H. Choa // *Electrochimica Acta.* – 2010. – V. 55. – P. 743-752.
10. Vereecken, P. M. Electrodeposition of bismuth thin films on n-GaAs(110) / P. M. Vereecken, K. Rodbell, C. Ji // *Applied Physics Letters.* – 2005. – V. 86. – P. 121916.
11. Figueiredo M.C. Nitrate reduction on Pt(III) surfaces modified by Bi adatoms / M.C. Figueiredo, J. Souza-Garcia, V. Climent, J.M. Feliu // *Electrochemistry Communications.* – 2009. – V. 11. – P. 1760-1763.

12. Molodkina E.B. Electroreduction of nitrate ions on Pt(III) electrodes modified by copper adatoms // *Electrochimica Acta*. – 2010. – V. 56. – P. 154-165.
13. Badea G.E. Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrode in alkaline solution / G.E.Badea // *Electrochimica Acta*. – 2009. – V. 54. – P. 996-1001.
14. Reyter D. Study of the electroreduction of nitrate on copper in alkaline solution / D.Reyter, D. Belanger, L. Roue // *Electrochimica Acta*. – 2008. – V. 53. – P. 5977-5984.
15. Ohmori T. Electroreduction of nitrate ion to nitrite and ammonia on a gold electrode in acidic and basic sodium and cesium nitrate solutions / T. Ohmori, M. S. El-Deab, M. Osawa // *J. Electroanal. Chem.* – 1999. – V. 470. – P. 46-52.
16. Figueiredo M.C. Nitrate reduction at Pt(100) single crystals and preferentially oriented nanoparticles in neutral media / M.C. Figueiredo, J. Solla-Gullon, F. J. Vidal-Iglesias, V. Climent, J.M. Feliu // *Catalysis Today*. – 2013. – V. 202. – P. 2-11.
17. Yoshida T. Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths / T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, H. Minoura // *Thin Solid Films*. – 2004. – V. 451-452. – P. 166-169.
18. Pye, C.C. An ab initio investigation of bismuth hydration / C.C. Pye, C.M. Gunasekara, W.W. Rudolph // *Can. J. of Chem.* – 2007. – V. 85. – № 11. – P. 945-950.
19. Бусев А.И. Аналитическая химия висмута / А.И. Бусев. – М.: Изд. АН СССР, 1953. – 381 с.
20. Olin A. Studies on the hydrolysis of metal ions / A. Olin // *Acta chem. Scand.* – 1957. – V. 11. – P. 1445-1455.
21. Marioni V. A. The vibrational Spectrum of the Hydrolytic Hexamer of Bismuth (III) / V.A. Marioni T.G. Spiro // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – V. 88. – № 7. – P. 1411-1412.
22. Dragulescu C. Contributions to the bismuth hydrolysis study. III. Electrometric investigations on bismuthyl perchlorate hydrolysis / C. Dragulescu, A. Nimara, I. Mean // *Rev. Roumaine de Chimie*. – 1974. – V. 19. – № 9. – P. 1455-1459.
23. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда / А.Н. Фрумкин. – М.: Наука, 1982. – 259 с.
24. Турьян, Я. И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии / Я. И. Турьян. – М.: Химия, 1989. – 243 с.
25. Луст Э.Й. Строение двойного электрического слоя на гранях монокристалла висмута, сурьмы и кадмия в растворах поверхностно-неактивного электролита / Э.Й. Луст, А.А.-Я. Янес, К.К. Луст, Ю.Й. Эрлих // *Электрохимия*. – 1996. – Т. 32. – № 5. – С. 597-609.

---

© **Т. П. Петрова** - канд. хим. наук, доц. каф. неорганической химии КНИТУ, [tpetrova45@inbox.ru](mailto:tpetrova45@inbox.ru); **А. М. Шапник** - канд. хим. наук, инженер I категории той же кафедры, [manushya@inbox.ru](mailto:manushya@inbox.ru); **И. Ф. Рахматуллина** - канд. хим. наук, доц. той же кафедры, [i.f.r@mail.ru](mailto:i.f.r@mail.ru).