

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 Bi 00 с рабочей поверхностью 0,28 см<sup>2</sup>. 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 трехэлектродной 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 ± 0,20С. Рис. 1 - Вольтамперограммы многократного циклирования висмута. Состав раствора (моль/л): Bi(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> - 0.01, HNO<sub>3</sub> - 1. V = 0.05 В/с На рис. 1 приведены ЦВА многократного циклирования висмутового электрода для раствора, содержащего 10<sup>-2</sup> моль/л ионов Bi(III), 1 моль/л HNO<sub>3</sub>. Развертку потенциала осуществляли от стационарного значения электрода в катодном направлении до значения -0.8 В, затем направление развертки меняли на обратное до значения 0.25 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 разворачивали только до  $E = -0.4$  В (рис. 2). Рис. 2 – Вольтамперограммы многократного циклирования висмута. Состав раствора (моль/л):  $\text{Bi(ClO}_4)_3 - 0.01$ ,  $\text{HNO}_3 - 1$ .  $V = 0.05$  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)  $\text{NO}_3^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{NO}(\text{г}) + 4 \text{OH}^-$ ,  $\varphi_0 = -0,14$  (н.в.э.)  $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{NO}_2^- + 2 \text{OH}^-$ ,  $\varphi_0 = 0,01$  (н.в.э.), 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)  $\text{Bi(ClO}_4)_3 - 0.01$ ,  $\text{HClO}_4 - 0.5$ ; б)  $\text{Bi(ClO}_4)_3 - 0.01$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0.5$ . 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)  $\text{Bi(ClO}_4)_3 - 0.01$ ,  $\text{HClO}_4 - 0.5$ ; б)  $\text{Bi(ClO}_4)_3 - 0.01$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0.5$ ;  $V = 0.05$  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  $\text{Bi(III)}$ . Процесс катализируется свежесосажденным висмутом. 2) В растворе, содержащем только азотную кислоту, процесс восстановления нитрат-ионов на висмуте не протекает.