

Цель настоящего исследования - изучение влияния добавки тиоцианат-ионов на кинетику электровосстановления комплексов висмута(III) из водных этилендиаминтетраацетатных растворов. Введение второго лиганда в раствор приводит к изменению функциональных свойств получаемых тонких висмутовых пленок, что связано с изменением механизма и кинетических параметров протекающих электродных процессов восстановления ионов металла. Исследование выполнено методом вольтамперометрии на поликристаллическом висмутовом электроде на фоне 0,5 М нитрата натрия при pH 6,0. Концентрация ионов висмута(III) в растворах поддерживалась постоянной и равной 0,01 М; соотношение концентраций  $C(\text{Bi(III)}):C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta})$  составляло 1:2. Методика подготовки электрода и проведения эксперимента описаны в работе [1]. Вольтамперограммы катодного восстановления комплексов висмута(III) в этилендиаминтетраацетатных растворах при различной концентрации тиоцианата калия представлены на рис. 1. В присутствии тиоцианат-ионов увеличивается протяженность начального участка вольтамперограммы (ВА), на котором скорость катодного процесса минимальна – плотность тока не превышает 0,1 мА/см<sup>2</sup>. С увеличением концентрации SCN--ионов в растворе восходящая ветвь катодной ВА и ток пика смещаются в область более катодных потенциалов. Все это свидетельствует о торможении разряда комплексных ионов висмута(III) в смешаннолигандных растворах. Наблюдаемый экспериментальный факт может быть связан и с адсорбцией тиоцианат-ионов на поверхности висмутового электрода, и с разрядом более устойчивых комплексов с разнородными лигандами [2]. Рис. 1 – Катодные вольтамперограммы для раствора, М:  $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$  – 0,01;  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta}$  – 0,02;  $\text{NaNO}_3$  – 0,5;  $\text{KSCN}$  – 0(1); 0,005(2); 0,01(3); 0,05(4).  $V = 0,05$  В/с Экспериментальные данные по адсорбции тиоцианат-ионов [3] указывают на сильное взаимодействие SCN--ионов с поверхностью висмута. Теоретические расчеты [4] показывают, что электронная плотность в ионе SCN- соответствует примерно равному отрицательному заряду концевых атомов ионов  $q_N = -0,5$ ,  $q_S = -0,59$  и положительному заряду на атоме углерода  $q_C = +0,1$ . Потенциал нулевого заряда висмута составляет -0,4 В (н.в.э.) [5], и следовательно, поверхность висмутового электрода, начиная от стационарного электродного потенциала и вплоть до потенциала пика, заряжена положительно. Отрицательные заряды на атомах серы и азота в тиоцианат-ионе позволяют ему с равной вероятностью адсорбироваться на положительно заряженной поверхности висмута как атомом серы, так и атомом азота. Газофазные расчеты адсорбции SCN--иона на кластере  $\text{Bi}_{16}$  [6] показали, что энергия адсорбции этого иона в ориентации атомом азота к поверхности составляет 168,9 кДж/моль, а атомом серы – 104,5 кДж/моль. На энергетику адсорбции аниона SCN- в объеме раствора может повлиять его гидратация. Действительно, с учетом гидратации тиоцианат-иона и десорбции молекулы воды были получены следующие результаты [6]:  $\text{Bi}_{16}(\text{OH}_2) + (\text{H}_2\text{O})_2 \text{SCN}-(\text{H}_2\text{O})_3$

$= = \text{Bi16 SCN} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta E_{\text{адс}} = -21,3$  кДж/моль  $\text{Bi16}(\text{OH})_2 + (\text{H}_2\text{O})_2\text{SCN} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3 = = \text{Bi16NCS} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta E_{\text{адс}} = +10,2$  кДж/моль Из приведенных значений энергетического эффекта адсорбции следует, что наиболее предпочтительной ориентацией тиоцианат-иона к поверхности висмутового электрода является ориентация атомом серы, в то время как положительное значение  $\Delta E_{\text{адс}}$  в случае адсорбции иона атомом азота делает такую ориентацию энергетически невыгодной. Можно предположить, что в случае образования химической связи между поверхностным атомом висмута и тиоцианат-ионом происходит деструкция иона, и её продукты блокируют активную поверхность висмута, в результате чего скорость катодного процесса уменьшается. Для установления природы тока пика  $j_p$  в растворах с постоянной концентрацией ионов висмута(III),  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta}$  и переменной концентрацией тиоцианат-ионов ( $5 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-1}$  М) записаны серии ВА в зависимости от скорости наложения потенциала  $V$ , одна из которых приведена на рис.2. По полученным данным были построены и проанализированы зависимости в координатах  $j_p - V^{1/2}$ ,  $j_p/V^{1/2} - V^{1/2}$ . Ток пика слабо зависит от концентрации тиоцианат-ионов. Линейный характер  $j_p - V^{1/2}$  рассматриваемой зависимости позволяет считать, что электродный процесс контролируется скоростью массопереноса или переноса заряда. Параметр  $j_p/V^{1/2}$  для растворов с различной концентрацией тиоцианат-ионов имеет примерно одно и то же значение и слабо зависит от  $V^{1/2}$ , что указывает на разряд комплексов  $[\text{BiEdtaSCN}]_2^-$  без осложнения предшествующей замедленной химической реакцией. С увеличением скорости развертки (рис. 2) потенциал пика смещается в область отрицательных значений, что является одним из критериев протекания необратимого электродного процесса. Для подтверждения необратимости электродного процесса использовали также критерий, при котором рассматривают разность потенциалов анодного ( $E_{\text{ра}}$ ) и катодного ( $E_{\text{рк}}$ ) пиков. Для случая необратимого электродного процесса разность  $\Delta E_{\text{рак}} = E_{\text{ра}} - E_{\text{рк}}$  значительно превышает величину в  $0,058/n$  В (где  $n$  – число электронов, принимающих участие в суммарной электродной реакции) [7]. Из циклических ВА, приведенных на рис. 3, следует, что  $\Delta E_{\text{рак}} > 0,019$  В, и, очевидно, электровосстановление комплексов висмута (III) является необратимым процессом. Это позволило рассчитать коэффициент диффузии комплексов висмута(III) с разнородными лигандами по уравнению для необратимых электродных процессов [8]:  $i_p = 3,00 \cdot 10^5 n(\alpha n_a)^{1/2} S V^{1/2} C D^{1/2}$ , где  $i_p$  – пиковый ток, А,  $S$  – площадь электрода, см<sup>2</sup>;  $D$  – коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с;  $C$  – объемная концентрация ионов металла, моль/см<sup>3</sup>;  $\alpha$  – коэффициент переноса в катодном процессе;  $n$  – общее число электронов, участвующих в электродном процессе;  $n\alpha$  – число электронов, участвующих в лимитирующей стадии процесса. Полученное значение  $D$  равно  $1,1 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Используя катодные ветви вольтамперограмм для растворов с различной концентрацией тиоцианат-

ионов ( $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-2}$ ,  $5 \cdot 10^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{-1}$  М), по уравнению Мацуды и Аябе [8]:  $E_p/2 - E_p = 0,048/\alpha n a$ , где  $E_p$  и  $E_p/2$  – потенциалы пика и полупика, определяли значения кажущегося коэффициента переноса  $\alpha n a$ , которые приведены в таблице. Рис. 2 – Катодные вольтамперограммы для раствора, М:  $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 - 0,01$ ;  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta} - 0,02$ ;  $\text{KSCN} - 0,005$ ;  $\text{NaNO}_3 - 0,5$ . V, В/с: 0,02(1); 0,05(2); 0,1(3); 0,2(4)

Таблица 1 – Значения гетерогенной константы скорости  $k_{fh}$  и  $\alpha n a$  в зависимости от концентрации тиоцианат-ионов.  $C(\text{Bi}(\text{III})) = 0,01$  М,  $C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta}) = 0,02$  М. V = 0,05 В/с  $C(\text{KSCN})$ , М  $E_p(\text{х.с.э.})$   $\alpha n a$   $k_{fh}$ , см/с

0	0,610	0,8	$0,5 \cdot 10^{-8}$	0,005	0,620	0,82		
$0,3 \cdot 10^{-8}$	0,01	0,642	0,92	$0,3 \cdot 10^{-9}$	0,05	0,645	0,92	$0,2 \cdot 10^{-9}$

Стандартную константу скорости электродного процесса можно рассчитать по уравнению, приведенному в [8], если известен стандартный электродный потенциал. Если этот потенциал неизвестен, то уравнение можно преобразовать в выражение [8]: по которому определяют гетерогенную константу скорости переноса заряда  $k_{fh}$  при потенциале, равном нулю относительно водородного электрода. Значения гетерогенной константы скорости  $k_{fh}$ , рассчитанные в зависимости от концентрации тиоцианат-ионов, приведены в таблице. Рис. 3 – Циклические вольтамперограммы для раствора, М:  $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 - 0,01$ ;  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta} - 0,02$ ;  $\text{KSCN} - 0,005$ ;  $\text{NaNO}_3 - 0,5$ . V, В/с: 0,02(1); 0,05(2); 0,1(3); 0,2(4) Как следует из таблицы 1, с ростом концентрации тиоцианат-ионов наблюдается торможение электродного процесса восстановления этилендиаминтетраацетатных комплексов  $\text{Bi}(\text{III})$ . Известные литературные данные свидетельствуют об обратном: введение тиоцианат-ионов в раствор ускоряет электродный процесс и уменьшает степень необратимости восстановления ионов  $\text{Bi}(\text{III})$  [6, 11, 12], а также  $\text{In}(\text{III})$  [9, 10]. В работе [6] при сочетании электрохимических исследований и квантово-химических расчетов был сделан вывод об ускоряющем влиянии тиоцианат-иона на электровосстановление за счет комплексообразования этого лиганда с ионом  $\text{Bi}(\text{III})$ . При этом не исключался и альтернативный механизм ускорения процесса, в котором тиоцианат-ионы, находящиеся в адсорбированном состоянии, могут играть роль электронного «мостика» в электронном переносе с электрода на разряжающийся комплекс. При небольших концентрациях тиоцианат-иона формирование комплекса  $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_4\text{NCS}]_2^+$  может иметь место не только в объеме раствора, но и за счет поверхностного комплексообразования с адсорбированным тиоцианат-ионом на поверхности висмута. Как отмечалось ранее, в исследуемых нами растворах при совместном присутствии тиоцианат- и этилендиаминтетраацетат-ионов образуется комплекс  $\text{Bi}(\text{III})$  с разнородными лигандами  $[\text{BiEdtaSCN}]_2^-$ . Основываясь на литературных данных [6, 9-12], можно было априори предположить, что эффект ускоряющего действия тиоцианат-ионов на электродный процесс проявится и в этом случае. Противоположное влияние тиоцианат-ионов на электровосстановление комплексов  $\text{Bi}(\text{III})$ , по-видимому, связано с природой второго лиганда – этилендиаминтетраацетат-иона. Нами была сделана попытка объяснить наблюдаемое торможение

электродного процесса восстановления комплексов Bi(III) с разнородными лигандами, используя методы квантовой химии. Основные квантово-химические расчеты выполнены с помощью современного высокоэффективного программного пакета GAUSSIAN 09 [13] методом функционала плотности в версии B3LYP [14-16] с использованием корреляционно-согласованного валентно-расщепленного DZ базиса, оптимизированного для используемого функционала. Электроны внутренних оболочек атома висмута описывались эффективными основными псевдопотенциалами LanL2DZ [17-19]. Структура исследуемых комплексов подробно изучалась в работе [20]. Для оценки возможности разряда изучаемых комплексов необходимо рассмотреть состав их низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО), на которую и происходит перенос электрона с катода. Действительно, анализ состава НСМО комплексов, рассчитанных в газовой фазе, однозначно показал затруднение разряда разнолигандных комплексов по сравнению с этилендиаминтетраацетатным комплексом Bi(III) (рис. 4). В [BiEdta]- основной вклад в НСМО вносят атомные орбитали центрального атома, а также «внутренние» атомы кислорода и азота лиганда, непосредственно связанные с комплексообразователем. Такая форма акцепторной орбитали позволяет ей частично перекрыться с эффективной орбиталью катода, являющегося донором электронов, и принять на себя электрон. Как в [BiEdtaSCN]2-, так и в [BiEdtaNCS]2- основной вклад в НСМО вносят атомы углерода и водорода этилендиаминтетраацетатного фрагмента, то есть происходит практически полное смещение НСМО из центра на периферию комплекса, причем, именно положение тиоцианат-иона в разнолигандных комплексах способствует затруднению их разряда. Рис. 4 – Состав НСМО комплексов: а) [BiEdta]-, б) [BiEdtaNCS]2-, в) [BiEdtaSCN]2-, рассчитанных в газовой фазе