

Химия

УДК 541.183:547

С. А. САРГИСЯН, К. С. МАРГАРЯН, Ш. М. МАНУКЯН

## ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбЦИИ ВИНИЛИМИДАЗОЛА НА ГЛАДКОМ ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Методом быстрых потенциодинамических импульсов исследованы основные закономерности адсорбции N-винилимидазола (ВИМ) на гладком платиновом электроде в области потенциалов от 0 до 3,0 В. Для ВИМ наблюдается две характерные области адсорбции: область деструктивной адсорбции собственно на платиновом электроде в интервале потенциалов 0–1,25 В с максимумом при 0,4 В и область адсорбции на оксидном слое PtO<sub>2</sub> с максимумом ~2,3 В.

Полимеры на основе N-винилимидазола (ВИМ) обладают рядом полезных свойств. Их используют в качестве биологически активных макромолекул [1], носителей лекарственных веществ [2], закалочных сред и т.д.

Нами показана возможность электросинтеза полимерных покрытий [3] на основе ВИМ и триакрилоилгексагидро-симм-триазина пространственного строения, имеющих высокие физико-механические и антикоррозионные показатели. Электросинтез полимерных покрытий может происходить как в области низких, так и высоких анодных потенциалов, например при электроокислении сульфата в пероксодисульфат. Реакция протекает на платиновом электроде при высоких положительных потенциалах в концентрированных растворах серной кислоты через промежуточную стадию образования оксорадикалов, что обуславливает возможность их радикального инициирования.

Для выяснения механизма электрохимически инициированной полимеризации мономеров необходимы данные по адсорбции этих мономеров. Для этого в настоящей работе впервые было проведено исследование основных закономерностей адсорбции ВИМ на гладком платиновом электроде, который был использован как модельный электрод-подложка в растворе 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при широком интервале потенциалов.

**Эксперименты и результаты.** Все измерения проводились при концентрации мономеров ниже 10<sup>-3</sup> М, т.е. в условиях, когда на поверхности электрода полностью исключалось образование пленок, что проверялось в каждом опыте по полноте десорбции мономеров при их восстановлении и окислении. Образование полимерных пленок при C ≤ 10<sup>-1</sup> М было необратимо, и они при такой обработке с поверхности не удалялись.

Исследования проводились на гладком платиновом электроде, впаян-

ном в стекло, с использованием метода катодных и анодных сложных потенциодинамических импульсов. Измерения проводились на импульсном потенциостате ПО-5122 модель 04 по методике, описанной в [4, 5].

Сложный потенциодинамический импульс состоял из трех частей: очистительной, адсорбционной и измерительной. Очистительная часть импульса выбиралась таким образом, чтобы в изучаемом диапазоне концентраций данного вещества обеспечить получение воспроизводимой чистой поверхности электрода. Обычно она состояла из двух ступеней потенциалов: выдержки при достаточных анодных значениях потенциала ( $E_r=1,4-1,5$  В) для удаления с поверхности окисляемых частиц и выдержки при катодных значениях потенциала ( $E_r=0,05$  В) для десорбции восстанавливающихся примесей и восстановления исходной поверхности.

Скорость наложения измерительного импульса при этом составляла  $10$  В·с<sup>-1</sup>. В качестве электрода сравнения был использован ртутно-сульфатный электрод. Все потенциалы приведены относительно обратимого водородного электрода в том же растворе.

Заполнение поверхности электрода ВИМ определялось в области низких анодных потенциалов по степени снижения адсорбции водорода, а в области высоких потенциалов – по степени уменьшения только второй формы адсорбированного кислорода, так как адсорбция ВИМ в этой области потенциалов не влияет на количество первой формы адсорбированного кислорода. При измерениях в области высоких анодных потенциалов электрод проверялся на отсутствие на его поверхности адсорбции кислорода [6, 7], а при его наличии он подвергался высокотемпературному отжигу.

На рис. 1 приведена зависимость стационарного заполнения поверхности платинового электрода хемосорбированными частицами от потенциала для ВИМ. Из нее видно, что, как и для адсорбции ряда других органических соединений [5, 8, 9], можно выделить две характерные области адсорбции.

Первая область – при интервале потенциалов от 0 до 1,2 В – это адсорбция собственно на платиновом электроде, которая соответствует в значительной степени деструктивной хемосорбции ВИМ на чистой поверхности платины с образованием хемосорбированных частиц, связанных с

поверхностью С–Pt-связью. В этой области происходит хемосорбция молекул ВИМ с разрывом связей С=C, С–Н и образованием новых связей С–Pt и Н–Pt. Зависимость заполнения ( $\theta_R$ ) от потенциала для ВИМ имеет вид неравнобочной колоколообразной кривой с максимумом при 0,4 В.

При уменьшении потенциала от  $E_r=0,4$  В заполнение поверхности электрода резко падает вследствие того, что при этом наблюдается гидрирование хемосорбированных частиц и их удаление с поверхности электрода.

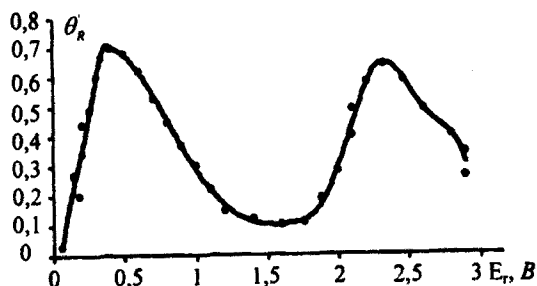


Рис. 1. Зависимость стационарной величины адсорбции ВИМ при  $C=10^{-4}$  М от потенциала платинового электрода, находящегося в 0,5М  $H_2SO_4$ . Время адсорб. 3 мин.

Например, если провести адсорбцию при  $E_r=0,4$  В, т.е. при потенциале максимальной адсорбции, а затем потенциал скачкообразно изменить до  $E_r<0,1$  В, то заполнение поверхности электрода падает в средней части линейно с ростом логарифма времени (рис. 2, кр. 1) пока не достигнет соответствующего значения нового потенциала:

$$\theta_r = B - \frac{1}{f\beta} \ln \tau. \quad (1)$$

При сдвиге потенциала от 0,6 В в анодную сторону заполнение поверхности хемосорбированными частицами падает из-за их окисления и удаления с поверхности. При скачкообразном изменении потенциала электрода от значения  $E_r=0,4$  В, соответствующего потенциалу максимальной адсорбции, до значений потенциалов в области окисления, например при  $E_r=1,3$  В (рис. 2, кр. 2), наблюдается уменьшение заполнения со временем в соответствии с выражением (1) вследствие окисления.

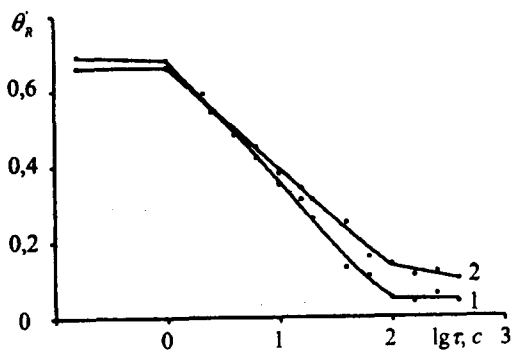


Рис. 2. Кинетика гидрирования при  $E_r^{адс} = 0,05$  В (1) и окисления при  $E_r^{ок} = 1,3$  В (2) хемосорбированных при  $E_r^{ок} = 0,4$  В частиц ВИМ.

Вторая область адсорбции появляется при дальнейшем увеличении потенциала с максимумом при  $E_r=2,3$  В. Увеличение потенциала вызывает глубокое изменение состояния поверхности платинового электрода: при потенциале 1,75 В заканчивается

формирование оксидного слоя  $PtO_2$  [6] и начинается образование нового кислородного соединения  $PtO_3$  (или  $PtO_2[0]$  адс.), которое легко идентифицируется по появлению второго максимума на потенциодинамической кривой восстановления кислорода (появление второй формы адсорбированного кислорода). Следует отметить, что ВИМ, адсорбируясь в области высоких анодных потенциалов, не влияет на количество первой формы адсорбированного кислорода, т.е. на образование слоя оксида  $PtO_2$ , а влияет только на количество второй формы адсорбированного кислорода.

Таким образом, ВИМ адсорбируется на сформированном слое первого кислородного соединения и препятствует дополнительной адсорбции на нем кислорода, т.е. переходу его в новое кислородное соединение. Следовательно, заполнение поверхности ВИМ в области высоких анодных потенциалов необходимо рассчитывать не по общему уменьшению количества кислорода, а только второй его формы.

Как следует из наших предварительных исследований, адсорбция ВИМ в этой области потенциалов носит хемосорбционный характер, по-видимому происходит частичное или полное размыкание двойных связей с образованием новых связей С—О—Pt. Более глубокой деструкции адсорбирующей молекулы обычно не происходит, так как в полимерных продуктах не удается обнаружить осколки молекул ВИМ.

Зависимость стационарного заполнения поверхности от объемной концентрации как в области низких (рис. 3, 1), так и высоких (рис. 3, 2) анодных потенциалов удовлетворительно описывается логарифмической изотермой Темкина:

$$\theta_R = a + \frac{1}{f} \ln C. \quad (2)$$

Адсорбция ВИМ происходит замедленно во времени и определяется кинетикой собственно процесса адсорбции. Как видно из рис. 4, заполнение поверхности хемосорбированными частицами в растворах ВИМ возрастает линейно с ростом логарифма времени адсорбции и затем выходит на стационарное значение заполнения. Кинетика адсорбции ВИМ хорошо описывается уравнением Рогинского–Зельдовича:

$$V_{adc} = K_{adc}^{E_r} \cdot c \exp(-\alpha f \theta_R'). \quad (3)$$

Следует отметить, что адсорбируемость при высоких анодных потенциалах выше (вероятно это связано с более сильным взаимодействием кратных связей с положительно заряженной поверхностью платины), а предельное заполнение ниже, т.е. адсорбционный слой менее плотно упакован.

Таким образом, высокая адсорбируемость ВИМ как в области низких, так и высоких анодных потенциалов позволяет предположить (как для платины, так и для других металлов восьмой группы), что стадия инициирования процесса полимеризации и роста цепи локализована на поверхности.

Таким образом, высокая адсорбируемость ВИМ как в области низких, так и высоких анодных потенциалов позволяет предположить (как для платины, так и для других металлов восьмой группы), что стадия инициирования процесса полимеризации и роста цепи локализована на поверхности.

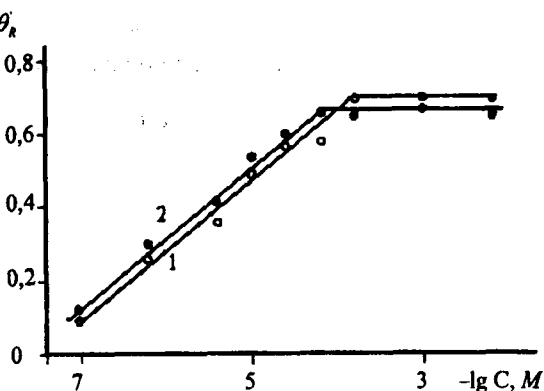


Рис. 3. Стационарные изотермы адсорбции ВИМ при различных потенциалах  $E_r^{adc}$  (1 – 0,4 В, 2 – 2,3 В).

и затем выходит на стационарное значение заполнения. Кинетика адсорбции ВИМ хорошо описывается уравнением Рогинского–Зельдовича:

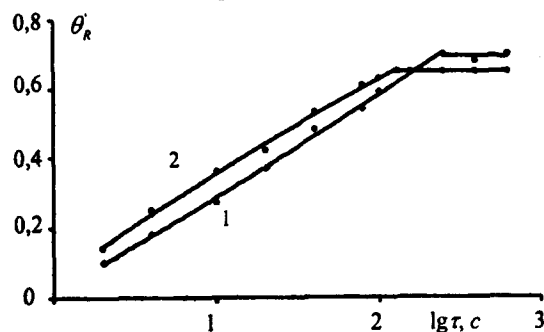


Рис. 4. Кинетика адсорбции ВИМ (из  $10^{-4}$  М раствора) в 0,5М  $H_2SO_4$  на платиновом электроде при различных потенциалах  $E_r^{adc}$  (1 – 0,4 В, 2 – 2,3 В).

полимеризации и роста цепи локализована на поверхности.

ЕГУ, ГИУА

Поступила 03.04.2006

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Overberger C.G. and Podstadly C.J. – J. Bioorg. Chem., 1974, № 3, p. 16.
2. Ludwick A.G. and Overberger C.G. – Rev. Roum. Chem., 1980, v. 25, p. 1011.
3. Саргисян С.А., Аветисян С.А., Маргарян К.С. – БСА (спец. выпуск), 2001, № 2, с. 46.
4. Багоцкий В.С., Васильев Ю.Б. Успехи электрохимии органических соединений. М.: Наука, 1968, с. 38.

5. Саргисян С.А., Сибатян А.Г., Маргарян К.С., Васильев Ю.Б. – Электрохимия, 1997, т. 33, с. 108.
6. Лушников В.И., Хазова О.А., Громыко В.А., Васильев Ю.Б. – Электрохимия, 1981, т. 17, с. 176.
7. Vasiliev Yu.B., Bagotzky V.S., Gromyko V.A. – J. Electroanal. Chem., 1984, v. 178, p. 247.
8. Хризолитова М.А., Миркин Л.А., Васильев Ю.Б., Фиошин М.Я., Багоцкий В.С. – Электрохимия, 1972, т. 8, с. 1004.
9. Аксментьева Е.И., Миркин Л.А., Ковальчук Е.П., Богословский К.Г. – Электрохимия, 1986, т. 22, с. 684.

Ս. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Կ. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Ը. Մ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

ՀԱՐԹ ՊԼԱՏԻՆԵ ԷԼԵԿՏՐՈԴԻ ՎՐԱ ՎԻՆԻԼԻՄԻԴԱԶՈՒԼԻ ՍՈՐՔՄԱՆ  
ՀԻՄՆԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶՍՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ամփոփում

Արագ պոտենցնոդինամիկ իմպուլսների եղանակով ուսումնասիրվել են հարթ պլատինե էլեկտրոդի վրա պոտենցիալների 0–3,0 Վ տիրույթում N-վինիլիմիդազոլի սորբման օրինաչափությունները: Վինիլիմիդազոլի համար դիտվում են սորբման երկու բնութագրական մարզեր. դեսորպցիոն սորբման մարզը զուտ պլատինե էլեկտրոդի վրա պոտենցիալների 0–1,25 Վ տիրույթում (մաքսիմումը 0,4 Վ-ի դեպքում) և PtO<sub>2</sub> օքսիդային շերտի վրա սորբման մարզը առավել բարձր անոդային պոտենցիալների տիրույթում (մաքսիմումը ~2,3 Վ-ի դեպքում):

S. H. SARGSYAN, K. S. MARGARYAN, Sh. M. MANUKYAN

MAIN PECULIARITIES OF THE IMIDAZOLE SORPTION  
ON THE SMOOTH PLATINUM ELECTRODE

Summary

The peculiarities of the N-imidazole sorption on the smooth platinum electrode have been studied in the 0–3,0 V potentials range by means of the fast potentiodynamic impulses method. The two characteristic fields of the sorption have been observed for imidazole: the first – destructive sorption field on the namely platinum electrode within the 0–1,25 V potentials range (maximal values under 0,4 V), and sorption on the PtO<sub>2</sub> oxide layer under higher anodic potentials (maximal values under ~2,3 V).