

Академик А. Н. ФРУМКИН, Л. И. БОГУСЛАВСКИЙ и В. С. СЕРЕБРЕННИКОВ

ОБ ЭЛЕКТРОДНОМ ПОВЕДЕНИИ ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННОГО ПОЛИАКРИЛНИТРИЛА

В последнее время было показано (^{1,2,3}), что органические полупроводники являются катализаторами некоторых окислительно-восстановительных реакций. Представляло интерес исследовать их влияние на кинетику электрохимических процессов, учитывая, в частности, что существует известный параллелизм между способностью принимать кислородный потенциал и активностью по отношению к реакции разложения перекиси водорода. В связи с этим мы изучили электрохимическое поведение термически обработанного полиакрилнитрила, который по данным А. В. Топчиева, М. А. Гейдерих и др. (¹) является катализатором реакции разложения перекиси водорода. Все электрохимические характеристики полиакрилнитрила сопоставлялись со свойствами угля, который получался карбонизацией вискозы.

Исследуемые образцы представляли собой пряди из нескольких сот нитей толщиной в 2—3 μ . Особое внимание было уделено тому, чтобы раствор не попадал на контакт полиакрилнитрила с платиновой проволочкой, к которой прикреплялся образец. Для этого средняя часть образца пропитывалась парафином. В щелочи потенциал измерялся относительно нормального окиснортутного, а в кислоте относительно нормального сульфатного электродов.

На рис. 1 приведены кривые, показывающие изменение потенциала в зависимости от логарифма силы тока для образцов из полимера и угля в среде водорода в 1 N H_2SO_4 . Как видно, электрохимическая активность исследуемого материала по отношению к катодному и анодному процессам значительно меньше, чем активность угля. Остается неясным, происходили ли вообще при анодной поляризации ионизация молекулярного водорода или же ток шел на окисление органического вещества или остатков водорода, адсорбированного при катодной поляризации которая предшествовала анодной.

Иная картина получается при поляризации полимера в атмосфере воздуха, как видно из рис. 2 и 3, на которых приведены кривые, полученные в 1 N H_2SO_4 и 1 N $NaOH$. В этом случае активности полимера и угля оказываются величинами одного порядка.

Следует отметить существенно нестационарный характер всех процессов, протекающих на полимере. Потенциал непрерывно изменяется при постоянном токе в сторону возрастания поляризации. Для того, чтобы снизить концентрационную поляризацию по отношению к кислороду, были сняты вольтамперные кривые на вращающемся электроде в 1 N $NaOH$, однако изменение скорости вращения от нескольких сот до нескольких тысяч оборотов в минуту не влияло существенно на вид поляризационных кривых. Нестационарность, наблюдавшаяся в опытах без перемешивания, не устраняется с помощью вращающегося электрода. По-видимому, она связана с обеднением раствора кислородом в микропорах образцов. Наиболее интересные результаты были получены при измерении стационарных потенциалов, принимаемых полимерами в кислородной атмосфере в 1 N $NaOH$. С некоторыми образцами наблюдались потенциалы $+0,280$ — $0,285$ относительно нормального окиснортутного электрода, что лишь на 25—30 мВ

отрицательное обратимого кислородного потенциала для реакции образования воды. Эти потенциалы значительно положительнее кислородных потенциалов, которые наблюдались на электродах из активного угля, гладкой или платинированной платины. Только в ультрарасширенных растворах H_2SO_4 Бокрису и Хуку (4) удалось достичь, по-видимому, значения обра-

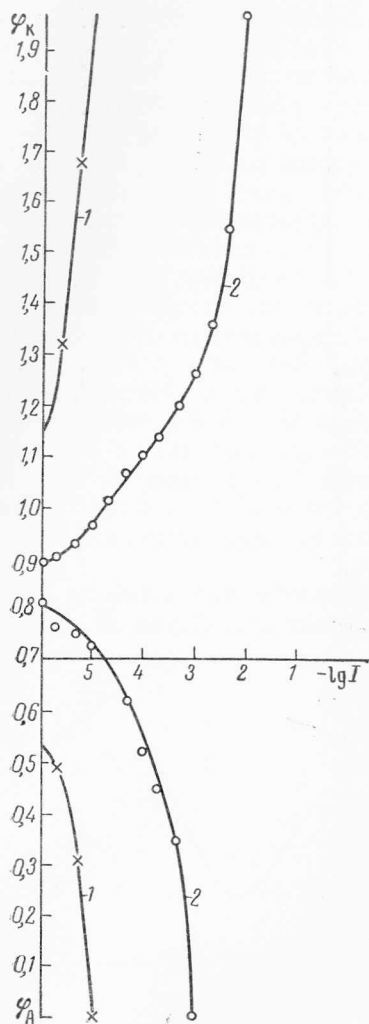


Рис. 1. Зависимость потенциала от логарифма силы тока для образцов из полимера и угля в среде водораствора $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ при анодной и катодной поляризации. 1 — полимер, 2 — уголь

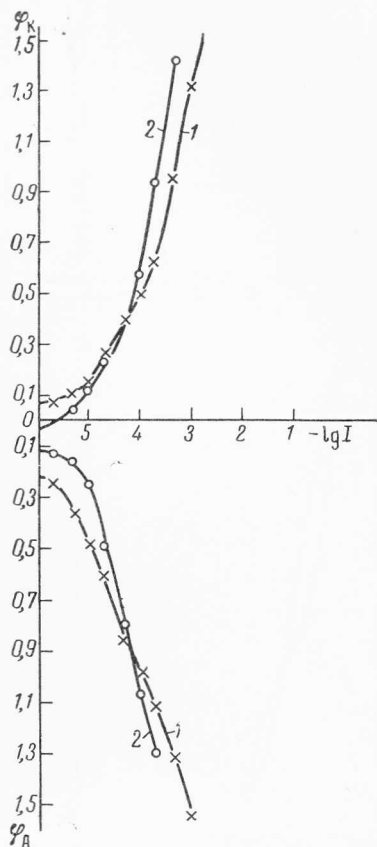


Рис. 2. Зависимость потенциала от логарифма силы тока для образцов из полимера и угля на воздухе в $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ при анодной и катодной поляризации. 1 — уголь, 2 — полимер

тимого кислородного потенциала на платине. С течением времени потенциал электрода из полимера становится отрицательнее, сдвигаясь за 1 час на 90 мВ и за 30 час. на 120 мВ.

Очевидно, что установление обратимого кислородного потенциала предполагает обратимость всех стадий ионизации кислорода, и в первую очередь стадии адсорбции молекулы O_2 . Таким образом, электрохимическое поведение исследованных материалов должно быть связано не только с их способностью катализировать переход от перекиси водорода к воде, но и со способностью образования на поверхности легко отщеп-

появляющихся кислород лабильных перекисей, что действительно характерно для многих полимеров с сопряженными двойными связями. Происходящий постепенно переход от этой первичной стадии окисления к более прочным формам связи кислорода может быть одной из причин неполной обратимости электрода.

В связи с тем, что О. В. Крыловым и С. З. Рогинским⁽⁵⁾ было исследовано влияние ширины запрещенной зоны на скорость реакции разложения изопропилового спирта в ряду $ZnO - ZnTe$ и обнаружено резкое увеличение каталитической активности с уменьшением ширины запрещенной зоны, нами было проведено испытание нитей полимера с плавно меняющейся энергией активации проводимости, определенной из зависимости проводимости от обратной температуры. Величины энергии активации были измерены в Институте полупроводников АН СССР в лаборатории Л. С. Сильбанса. Потенциал, который устанавливается на полимере в 1 N NaOH в атмосфере воздуха зависит от величины энергии активации, как это показано на рис. 4.

Оказалось, что величина максимума потенциала отличается от минимально-

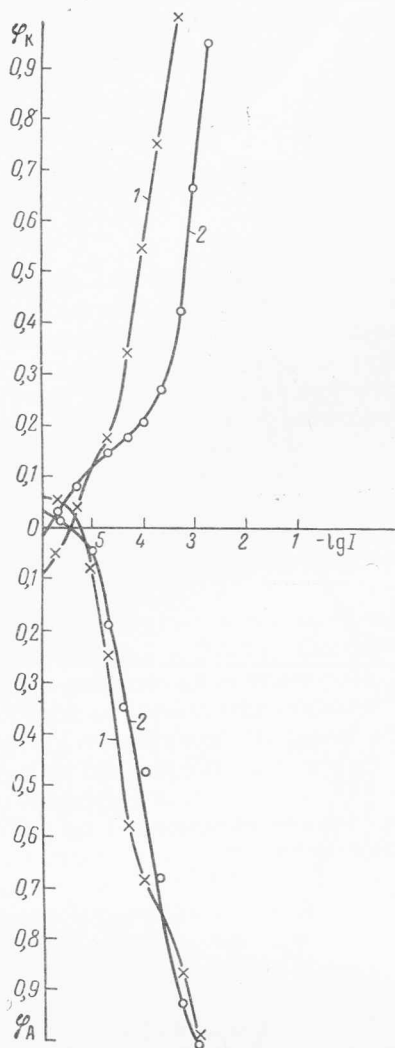


Рис. 3. Зависимость потенциала от логарифма силы тока для образцов из полимера и угля на воздухе в 1 N NaOH при анодной и катодной поляризации. 1 — полимер, 2 — уголь

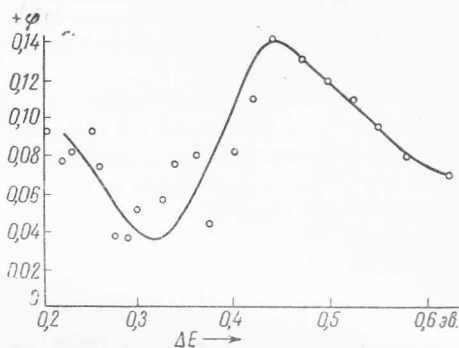


Рис. 4. Зависимость потенциала от энергии активации проводимости ΔE

го значения примерно на 100 мв, что соответствует изменению скорости реакции на 3 порядка, хотя имеется значительный разброс экспериментальных значений. Наблюдаемый максимум каталитической активности, быть может, имеет отношение к специфичности органических катализаторов в биохимических системах.

Институт электрохимии

Академии наук СССР

Институт нефтехимического синтеза

Академии наук СССР

Поступило

31 X 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих и др., ДАН, 128, 312 (1959).
- ² А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, Н. Н. Семенов, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1689.
- ³ Е. С. Докукина, С. З. Рогинский и др., ДАН, 137, 893 (1961).
- ⁴ J. O'M. Bockris, A. K. Shamshulnuq, Proc. Roy. Soc., A237, 277 (1956).
- ⁵ О. В. Крылов, С. З. Рогинский, ДАН, 118, 523 (1958).