

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (60)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2017 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2017

Я. А. ВИСУРХАНОВА, Н. М. ИВАНОВА, Е. А. СОБОЛЕВА

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда, Республика Казахстан

СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ ПОЛИАНИЛИНА, ДОПИРОВАННОГО FeO

Аннотация. Введением оксида железа (II) в реакционную среду окислительной полимеризации анилина (окислитель – пероксидисульфат аммония) получены композиты полианилина с FeO и Fe₃O₄. Их строение и морфологические особенности исследованы методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Синтезированные композиты применены для активации катода в электрогидрировании *n*-нитробензойной кислоты в водно-спиртово-щелочной среде католита. Установлена их электрокаталитическая активность в этом процессе, обусловленная формированием кристаллических фаз нуль-валентного железа.

Ключевые слова: железосодержащие композиты полианилина, оксид железа (II), электрокаталитическое гидрирование, *n*-нитробензойная кислота.

В последнее время интенсивно развиваются исследования по разработке методов получения металлополимерных композиционных систем на основе проводящих полимеров, позволяющих совместить свойства полимера со свойствами металла. Введение металлсодержащих неорганических соединений в виде оксидов, гидроксидов, солей металлов и их наночастиц в полимерные матрицы позволяет получать новые композитные материалы, обладающие специфическими физико-химическими свойствами: оптически, электропроводными, магнитными, каталитическими и др. [1, 2]. Полианилин (ПАни) является одним из наиболее перспективных электропроводящих полимеров в силу простоты получения, низкой стоимости исходного мономера и способности изменять свои физико-химические свойства в зависимости от кислотности среды, степени окисления основной цепи полимера и морфологии частиц [3]. Железосодержащим композитам ПАни уделяется пристальное внимание благодаря возможности создания на их основе материалов с уникальными магнитными и электропроводными свойствами. Эти свойства во многом зависят как от химического строения полимерной матрицы, так и от природы и размерности формирующихся в матрице микро- и наночастиц железа или его оксидов.

В отличие от композитов ПАни с наночастицами оксидов железа (Fe₂O₃, Fe₃O₄), которым в литературе посвящено довольно много работ, например [4-7], получение ПАни-композитов с наночастицами железа (Fe⁰), особенно химическими методами, является трудоемкой задачей, так как железо легко окисляется. Применение современных методов создания полимер-металлических композитов, таких как магнетронное распыление под действием постоянного тока, позволило получить композиты HCl-ПАни-Fe,

содержащие наночастицы чистого железа и изучить их структурные, магнитные и электрические [8] свойства.

В работе исследовано строение композитов ПАни с введенным оксидом железа (II) и его электрокаталитические свойства в электрогидрировании *n*-нитробензойной кислоты (*n*-НБК). Как было установлено, после применения синтезированных композитов в электрогидрировании органического соединения они приобретают фазовый состав ПАни+Fe+FeO+Fe₃O₄, и появление именно кристаллических фаз железа придает этим композитам электрокаталитическую активность. Следует отметить, что железосодержащие композиты состава Fe+FeO+Fe₃O₄, согласно [9], проявляют стабильные и высокие электрохимические показатели при применении их в качестве анодного материала в литий-ионных батареях.

Экспериментальная часть

Железосодержащие композиты ПАни были получены введением оксида железа FeO в реакционную среду окислительной полимеризации анилина (окислитель – пероксидисульфат аммония) в солянокислой среде. Соотношение анилин/FeO составляло 1:0,2, 1:0,4, 1:0,6, 1:0,8, 1:1 и 1:1,5. Оксид железа предварительно обрабатывали ультразвуком в дистиллированной воде в течение 20 мин. Затем вводили его в реакционную смесь после того, как ее рН поднимали до 8 добавлением 1М раствора NH₄OH. Полученную смесь оставляли на сутки. Осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой, затем ацетоном. Композиты высушивали при T = 80 °C до постоянной массы.

В фильтрах после синтеза ПАни-композитов содержание железа было определено методом атомно-эмиссионной спектроскопии, затем по разнице с первоначальным содержанием металлов в оксидах оно было определено в полученных порошковых композитах.

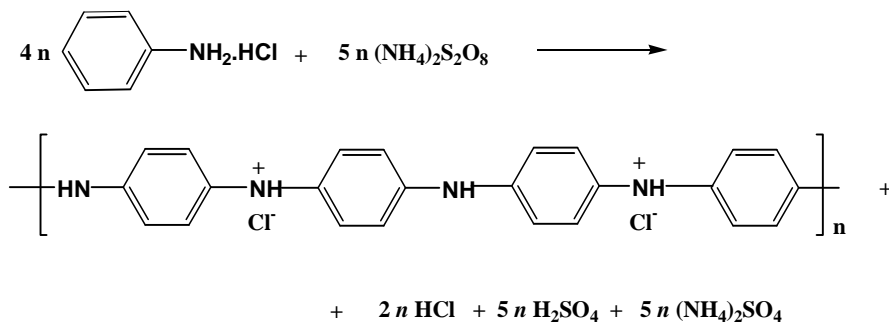
Измерение сопротивления образцов композитов ПАни+FeO проводили с помощью мультиметра GW Instek GDM-8245. Из образцов этих композитов массой 1 г при давлении 20 Бар были изготовлены таблетки диаметром 2,0 см. Полученная таблетка помещалась между двумя медными пластинами. К поверхности медных пластин присоединялись электроды мультиметра. Сверху на медную пластину устанавливали груз, и измерялось сопротивление таблеточного образца. Электропроводность образцов ПАни-композитов рассчитывалась по формуле: $\sigma = h/RS$, где *h* – высота образца, *R* – сопротивление образца, *S* – площадь образца.

Строение и фазовый состав синтезированных композитов ПАни+FeO изучены методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-2, морфологические особенности ПАни и его железосодержащих композитов – электронной микроскопией на растровом сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU.

Эксперименты по электрокаталитическому гидрированию *n*-НБК проводили в диафрагменной электрохимической ячейке. В качестве анода использовали платиновую сетку, катода – медную пластину, плотно прилегающую ко дну электролизера и служащую подложкой для наносимого полимер-металлического композита как катализатора (масса 1 г). Сила тока составляла 1,5 А, температура 30°C поддерживалась с помощью термостата. В качестве анолита использовали 50 мл 20 %-го раствора NaOH, католита – 60 мл 2%-ного NaOH с добавлением 15 мл этилового спирта (т.е. в соотношении 4:1). По объемам выделившихся газов (кислорода и водорода) вычисляли количество поглощенного водорода (V_1), скорость реакции гидрирования (W) и степень превращения гидрируемого вещества (α). Продукты гидрирования экстрагировали из католита хлороформом, полученную вытяжку анализировали с помощью хроматографа “Кристалл-5000.1” с пламенно-ионизационным детектором на колонке Zebtron-50 (носитель – 50%-фенил-50%-диметилполисилоксан).

Обсуждение результатов

Окислительная полимеризация анилина с применением пероксида-сульфата аммония описывается следующим уравнением [10]:



С целью уменьшения присутствия непрореагировавшего анилина и получения ПАни с лучшим выходом по данной реакции рекомендуется стехиометрическое соотношение персульфата аммония к анилину, равное 1,25 [10]. В результате этой реакции получается полианилин в виде его солянокислой соли (соль эмеральдина) темно-зелёного цвета. В данной работе оксид железа FeO вводился в реакционную среду полимеризации после доведения её pH до 8, поэтому полианилин во всех синтезированных композитах имеет форму основания эмеральдина, обладающего слабыми электропроводными свойствами, или они отсутствуют вовсе.

Согласно данным таблицы 1, общее содержание железа в синтезированных композитах ПАни+FeO определяется введенным исходным количеством оксида железа (II). Его содержание в 1 г композита зависит также от масс синтезированных композитов.

Таблица 1– Некоторые характеристики композитов ПАни+FeO

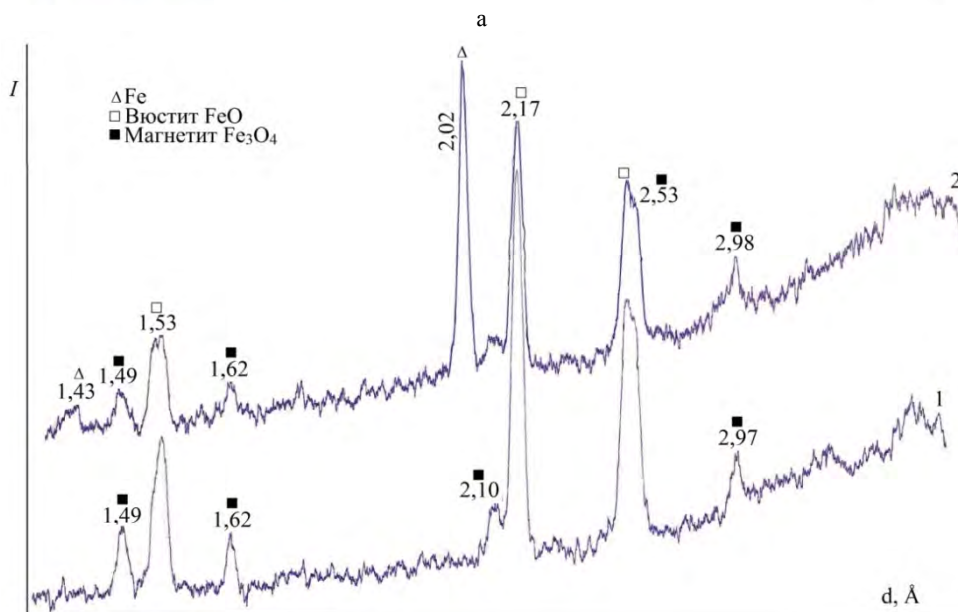
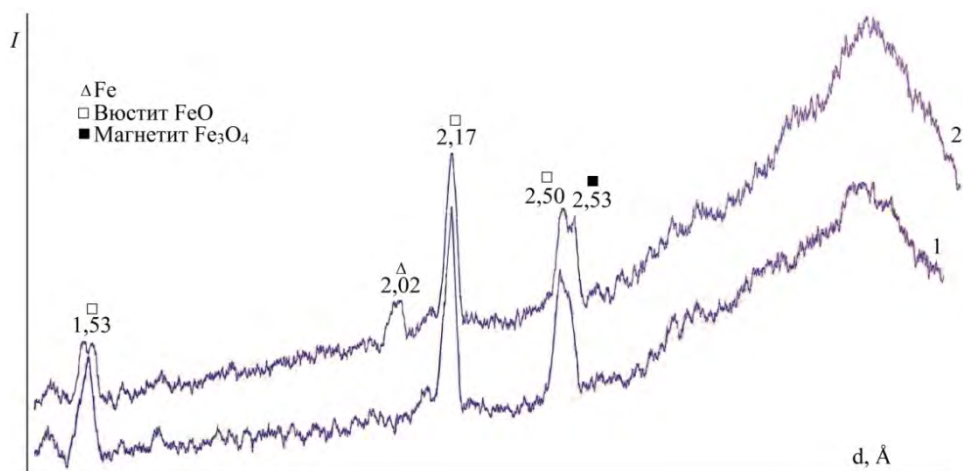
Композит	Масса композита, г	Общее содержание железа в композите, г	Содержание железа в 1 г композита	R, Ом	σ , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹
ПАни + FeO (1:0,2)	5,91	0,79	0,134	25,13·10 ⁴	3,80·10 ⁻⁵
ПАни + FeO (1:0,4)	5,56	1,58	0,284	25,04·10 ⁴	3,94·10 ⁻⁵
ПАни + FeO (1:0,6)	8,21	2,39	0,291	26,06·10 ⁴	3,30·10 ⁻⁵
ПАни + FeO (1:0,8)	9,23	3,18	0,344	26,52·10 ⁴	3,00·10 ⁻⁵
ПАни + FeO (1:1)	9,67	3,97	0,410	26,13·10 ⁴	2,56·10 ⁻⁵
ПАни + FeO (1:1,5)	12,24	5,95	0,486	26,99·10 ⁴	2,36·10 ⁻⁵

Значения удельной электропроводности синтезированных композитов, вычисленные по измеренным значениям электросопротивления их таблечных образцов, изменяются в диапазоне $2,36\text{--}3,94 \cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹·м⁻¹, причем их снижение происходит с повышением содержания оксида железа в композитах. Это указывает на то, что электропроводные свойства этих композитов определяются не введенным оксидом железа, а полимерной основой – ПАни в форме основания эмеральдина.

РФ-анализы синтезированных композитов ПАни+FeO с различными соотношениями анилин/FeO были выполнены до и после их применения в электрогидрировании *n*-НБК. Рентгенограммы этих композитов приведены на рисунках 1, 2.

Как следует из приведенных рентгенограмм, фазовые составы всех синтезированных композитов представлены, помимо аморфной фазы полимера, кристаллическими фазами вюстит (FeO) и магнетита (Fe₃O₄). При этом интенсивность пиков, соответствующих вюститу, на рентгенограммах всех композитов, включая композит ПАни + FeO (1:1,5) с наибольшим введенным количеством исходного оксида железа (рентгенограмма здесь не приведена), но кроме композита ПАни + FeO (1:0,8), выше интенсивности пиков магнетита, что указывает на большее содержание FeO по сравнению с Fe₃O₄. Следует отметить, что в составе исходного порошка оксида железа (II) также содержится магнетит и в меньшем количестве, чем вюстит. В составе композита ПАни + FeO (1:0,8) интенсивность пиков обоих оксидов, во-первых, сравнительно невысокая, во-вторых, почти одинаковая. Чем вызвано такое отклонение в составе этого композита, пока определить не удалось.

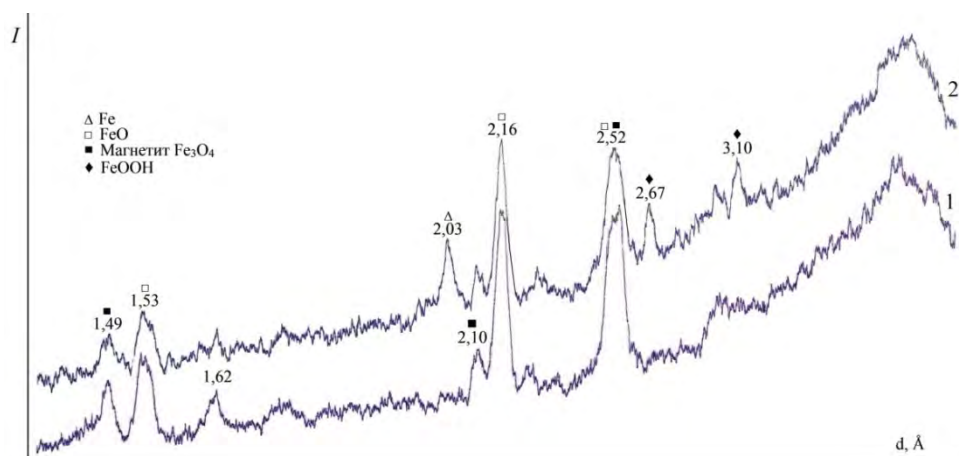
Кристаллические фазы оксидов железа FeO и Fe₃O₄ сохраняются в композитах ПАни+FeO и после применения их в электрогидрировании *n*-НБК (рисунки 1 и 2, кривые 2). Дополнительно появляются кристаллические фазы металлического железа Fe⁰, формирующегося в результате электрохимического восстановления катионов железа, главным образом, из оксида FeO, что следует из снижения интенсивности его пиков на рентгенограммах.



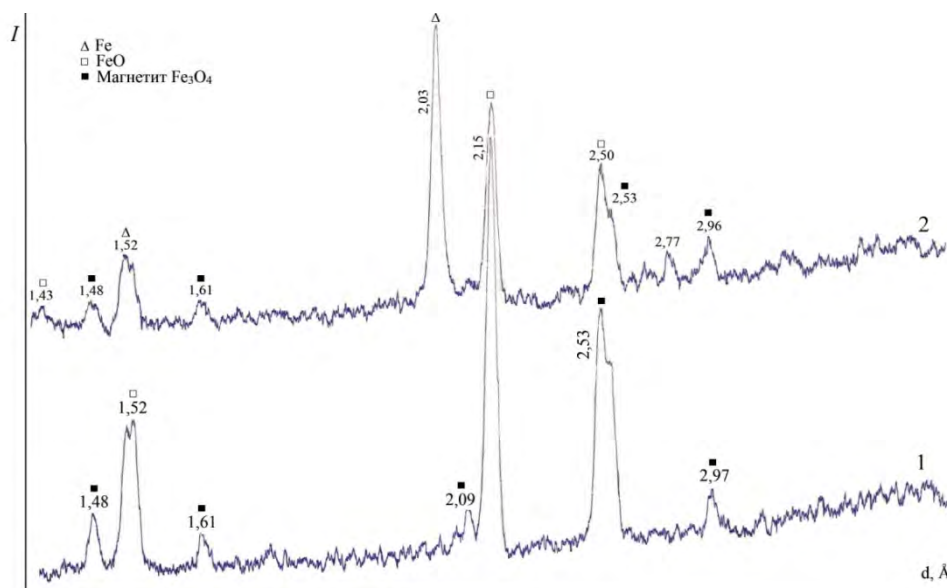
б

Рисунок 1 – Рентгенограммы композитов ПАни + FeO(1:0,2) (а) и ПАни + FeO(1:0,6) (б) до (1) и после (2) электрогидрирования *n*-НБК

Однако корреляции между возрастанием количества введенного оксида железа (II) и увеличением кристаллических фаз металлического железа не наблюдается. Наиболее высокое содержание восстановленного железа, согласно интенсивности пиков на рентгенограммах композитов, имеют композиты ПАни + FeO (1:1) (рисунок 2,б) и ПАни + FeO (1:0,6) (рисунок 1, б). Увеличение количества введенного в полимер оксида железа (II) до соотно-



а

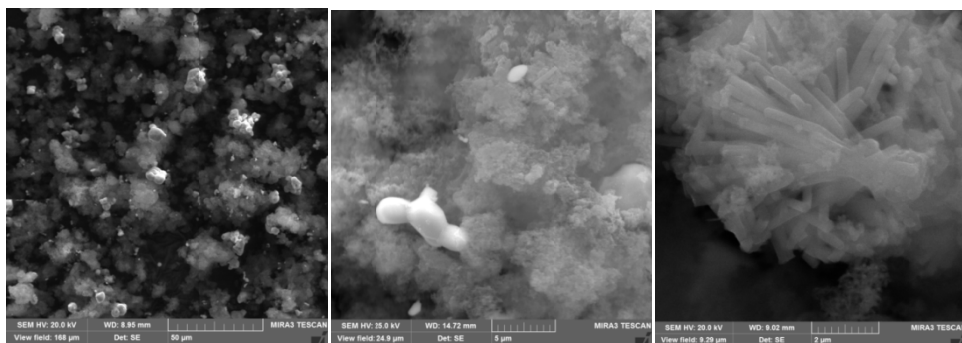


б

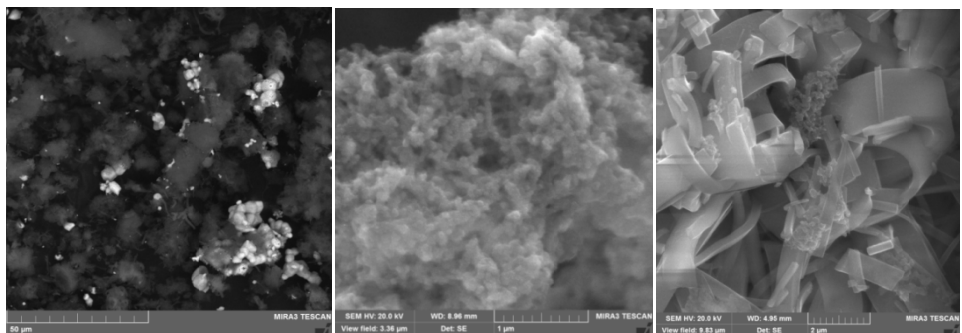
Рисунок 2 – Рентгенограммы композитов ПАни + FeO(1:0,8) (а) и ПАни + FeO(1:1) (б) до (1) и после (2) электрогидрирования *n*-НБК

шения к анилину 1:1,5 приводит к формированию кристаллических фаз нуль-валентного железа с пиками значительно меньшей интенсивности. Так как именно частицы металлического железа Fe^0 катализируют электрогидрирование исследуемого нитроароматического соединения, электрокаталитическая активность синтезированных композитов должна зависеть от его содержания.

На микроснимках композита ПАни + FeO (1:1) до гидрирования (рисунок 3, а) хорошо видны частицы введенного готового порошка FeO, обработанного ультразвуком, в виде отдельных округлой формы частиц диаметром ~ 1,0–3,0 мкм и в виде агломератов из двух и более моночастиц.



а



б

Рисунок 3 – Микроснимки композита ПАни+FeO (1:1) до (а) и после (б) гидрирования

Полимер – основание ПАни – представляет собой хаотично расположенные короткие нанотрубы (диаметром 80–100 нм), в целом образующие довольно рыхлую структуру полимера. Среди частиц этого композита встречаются также палочки или нанотрубы (диаметром 250–270 нм), собранные в пучки и имеющие другую, отличную от полимера, молекулярную природу. Следует отметить, что такие надмолекулярные образования встречаются на микроснимках композитов, при синтезе которых использовалась аммиачная вода, как и при приготовлении композитов ПАни + FeO.

Микроснимки данного композита после применения в электрокаталитическом процессе (рисунок 3, б) показывают, что присутствующие железосодержащие кластерные образования состоят как из крупных частиц, так и более мелких округлой формы частичек. Кроме того, в этом композите присутствуют частицы полимера, покрытые выросшими из его поверхности пучками «травы», а также спутанные между собой «ленты» разной длины

(до 8–9 мкм) и ширины (200 нм – 2 мкм). Выполненные ЭДС-микроанализы показали, что все эти причудливые формы состоят из гидроксида натрия. Сам полимер (в виде основания ПАни), как и в композите до гидрирования, имеет рыхлое сетчатое строение и состоит из коротких нанотрубок диаметром ~ 40–90 нм. При этом на его поверхности также обнаружены химические элементы S и Cl, но в меньших количествах, чем в композите до гидрирования.

Синтезированные композиты ПАни + FeO были использованы в качестве катализаторов при нанесении их на поверхность катода в процессах электрогидрирования *n*-НБК. Для сравнения здесь же приведены результаты электрохимического восстановления *n*-НБК на Cu-катоде, которое проходит со сравнительно невысокой скоростью процесса и степенью превращения гидрируемого вещества, не превышающей 70,1%. Основным продуктом электрогидрирования *n*-НБК является *n*-аминобензойная кислота, имеющая широкое практическое применение в различных отраслях промышленности, включая фарминдустрию.

В таблице 2 приведены результаты электрогидрирования *n*-НБК на композитах ПАни + FeO с различными соотношениями анилин/оксид железа.

Таблица 2 – Электрокаталитическое гидрирование *n*-НБК на композитах ПАни + FeO

Композиты	Содержание железа в 1 г композита, г	W, мл H ₂ /мин ($\alpha = 0,25$)	η , % ($\alpha = 0,25$)	α , %
Cu-катод	–	3,7	34,6	70,1
ПАни + FeO (1:0,2)	0,134	4,6	41,4	67,4
ПАни + FeO (1:0,4)	0,284	4,3	38,0	73,1
ПАни + FeO (1:0,6)	0,291	6,4	47,0	96,0
ПАни + FeO (1:0,8)	0,344	3,9	37,6	78,8
ПАни + FeO (1:1)	0,410	6,0	52,2	87,4
ПАни + FeO (1:1,5)	0,486	3,6	30,4	90,3

В таблице 2 обозначены: W – средняя скорость гидрирования за период превращения *n*-НБК, равный 25% ($\alpha = 0,25$), коэффициент использования водорода η за этот же период прохождения процесса и степень превращения исходного вещества (α), определяемая отношением объема поглощенного водорода к требуемому теоретически.

Из табличных данных следует, что содержание железа в 1 г композитов ПАни + FeO довольно высокое, но зависимость исследуемых характеристик процесса электрогидрирования *n*-НБК от содержания железа не является прямолинейной. Наиболее высокую электрокаталитическую активность в электрогидрировании *n*-НБК проявили два композита ПАни + FeO с соотношениями анилин/FeO, равными 1:0,6 и 1:1. Причем при использовании композита ПАни + FeO (1:0,6) с меньшим содержанием железа в 1 г скорость гидрирования *n*-НБК и степень ее превращения превышают данные

характеристики при проведении этого процесса на композите ПАни + FeO (1:1), в 1 г которого содержание железа выше (таблица 2). Можно предположить, что образующиеся частицы Fe⁰ в случае композита с соотношением 1:0,6 имеют меньшие размеры и являются каталитически более активными. С другой стороны, из полученных результатов по электрогидрированию *n*-НБК и РФ-анализов (рисунки 1, 2) следует, что скорость гидрирования *n*-НБК в присутствии композитов ПАни + FeO определяется, прежде всего, содержанием в них нуль-валентного железа, которое зависит не только от введенного в полимер количества оксида железа (II), но и от благоприятных условий для его электрохимического восстановления.

Таким образом, введением оксида железа (II) в реакционную среду окислительной полимеризации анилина (методом *in situ*) получены композиты ПАни + FeO + Fe₃O₄. Определена их электропроводность, изменяющаяся в диапазоне значений 2,36–3,94·10⁻⁵ Ом⁻¹·м⁻¹ и обусловленная электропроводными свойствами ПАни в форме основания. Выявлена электрокаталитическая активность синтезированных композитов в электрогидрировании *n*-нитробензойной кислоты, обусловленная образованием частиц железа в нуль-валентном состоянии в результате электрохимического восстановления катионов железа Fe²⁺ из его оксида FeO в ходе катодной поляризации током. Композиты ПАни + Fe + FeO + Fe₃O₄, полученные комбинированным химическим и электрохимическим способом, могут применяться также как катализаторы в различных каталитических реакциях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (Научно-техническая программа Ф.0746).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
- [2] Металлополимерные нанокompозиты (получение, свойства, применение) / Под ред. Н. З. Ляхова. – Новосибирск: СО РАН, 2005. – 259 с.
- [3] Сапурина И.Ю., Стейскал Я. Влияние pH на окислительную полимеризацию анилина, морфологию и свойства продуктов // Усп. хим. – 2010. – Т. 79, № 12. – С. 1218-1239.
- [4] Deng J., Ding X., Zhang W., Peng Y., Wang J., Long X., Li P., Chan A.S.C. Magnetic and conducting Fe₃O₄-cross-linked polyaniline nanoparticles with core-shell structure // Polym. – 2002. – Vol. 43, N 8. – P. 2179-2184.
- [5] Wang Zh., Bi H., Liu J., Sun T., Wu X. Magnetic and microwave absorbing properties of polyaniline/γ-Fe₂O₃ nanocomposite // J. Mag. Mag. Mater. – 2008. – Vol. 320, N 16. – P. 2132-2139.
- [6] Shen W., Shi M., Wang M., Chen H. A simple synthesis of Fe₃O₄ nanoclusters and their electromagnetic nanocomposites with polyaniline // Mater. Chem. Phys. – 2010. – Vol. 122, N 2-3. – P. 588-594.
- [7] Bashir T., Shakoор A., Ahmad E., Saeed M., Niaz N.A., Tirmizi S.K. Structural, morphological, and electrical properties of polyaniline – Fe₂O₃ nanocomposites // Polymer Sci. Ser. B. – 2015. – Vol. 57, N 3. – P. 257-263.
- [8] Liu R., Qiu H., Zong H., Fang Ch. Fabrication and characterization of composite containing HCl-doped polyaniline and Fe nanoparticles // J. Nanomater. – 2012. – Article ID 674104. – 7 p.

[9] Shi L., He Y.D., Xia X.H., Jian Z.M., Liu H.B. High rate capability of Fe/FeO/Fe₃O₄ composite as anode material for lithium-ion batteries // J. Iran. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 7, N 3. – P. 721-726.

[10] Stejskal J., Gilbert R.G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer // Pure Appl. Chem. – 2002. – Vol. 74, N 5. – P. 857-867.

REFERENCES

[1] Pomogailo A.D, Rosenberg A.S., Uflyand I.E. Metal nanoparticles in polymers. M.: Khimiya, 2000. 672 p.

[2] Metallopolimernye nanokompozity (poluchenie, svoystva, primeneniye) / Pod. red. N. Z. Lyadova. Novosibirsk: SORAN, 2005. 259 p.

[3] Sapurina I. Yu., Steyskal Ya. Vliyaniye pH na okislitelnyuyu polimerizatsiyu anilina, morfologiyu i svoystva produktov // Usp. him. 2010. Vol. 79, N 12. P. 1218-1239.

[4] Deng J., Ding X., Zhang W., Peng Y., Wang J., Long X., Li P., Chan A.S.C. Magnetic and conducting Fe₃O₄-cross-linked polyaniline nanoparticles with core-shell structure // Polym. 2002. Vol. 43, N 8. P. 2179-2184.

[5] Wang Zh., Bi H., Liu J., Sun T., Wu X. Magnetic and microwave absorbing properties of polyaniline/ γ -Fe₂O₃ nanocomposite // J. Mag. Mag. Mater. 2008. Vol. 320, N 16. P. 2132-2139.

[6] Shen W., Shi M., Wang M., Chen H. A simple synthesis of Fe₃O₄ nanoclusters and their electromagnetic nanocomposites with polyaniline // Mater. Chem. Phys. 2010. Vol. 122, N 2-3. P. 588-594.

[7] Bashir T., Shakoор A., Ahmad E., Saeed M., Niaz N.A., Tirmizi S.K. Structural, morphological, and electrical properties of polyaniline – Fe₂O₃ nanocomposites // Polymer Sci. Ser. B. 2015. Vol. 57, N 3. P. 257-263.

[8] Liu R., Qiu H., Zong H., Fang Ch. Fabrication and characterization of composite containing HCl-doped polyaniline and Fe nanoparticles // J. Nanomater. 2012. Article ID 674104. 7 p.

[9] Shi L., He Y.D., Xia X.H., Jian Z.M., Liu H.B. High rate capability of Fe/FeO/Fe₃O₄ composite as anode material for lithium-ion batteries // J. Iran. Chem. Soc. 2010. Vol. 7, N 3. P. 721-726.

[10] Stejskal J., Gilbert R.G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer // Pure Appl. Chem. 2002. Vol. 74, N 5. P. 857-867.

Резюме

Я. А. Висурханова, Н. М. Иванова, Е. А. Соболева

FeO ЕНГІЗІЛГЕН ПОЛИАНИЛИН КОМПОЗИТТЕРІНІҢ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИКАЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІ МЕН ҚҰРЛЫМЫ

Анилиннің тотықсыздану полимеризациясының (тотықтырғыш – аммоний пероксидсульфаты) реакциялық ортасына темір (II) оксидін енгізу нәтижесінде FeO мен Fe₃O₄ бар полианилин композиттері алынды. Олардың құрлымы мен морфологиялық ерекшеліктері рентгенофазалық талдау мен электронды микроскопия әдістерімен зерттелінді. Синтезделген композиттер католиктің сулы-спиртті-сілтілі ортасында *n*-нитробензой қышқылының электрогидрлеу кезінде катодты белсендіру үшін қолданылды. Бұл үрдісте олардың электрокаталитикалық белсенділігі анықталып, темір нөл-валентті кристаллдық фазалардың құрылуына әкелді.

Түйін сөздер: полианилиннің темір құрамды композиттер, темір (II) оксиді, электрокаталитикалық гидрлеу, *n*-нитробензой қышқылы.

Summary

Ya.A. Visurkhanova, N. M. Ivanova, E. A. Soboleva

STRUCTURE AND ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF FeO DOPED POLYANILINE COMPOSITES

The polyaniline composites with FeO and Fe₃O₄ was obtained by introduction of iron (II) oxide into the reaction medium of oxidative polymerization of aniline with ammonium peroxydisulphate as an oxidant in aqueous hydrochloric acid. Their structure and morphological features have been studied by X-ray phase analysis and electron microscopy. Synthesized composites have been applied to activate the cathode in the electrohydrogenation of *p*-nitrobenzoic acid in a water-alcohol-alkaline catholyte medium. Their electrocatalytic activity is determined in this process, which caused by the formation of zero-valence iron crystalline phases.

Keywords: iron-containing polyaniline composites, iron (II) oxide, electrocatalytic hydrogenation, *p*-nitrobenzoic acid.