

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

А. В. ХРАМЕНКОВА, Д. Н. АРИСКИНА, Е. А. ЯЦЕНКО\*

Проведен сравнительный анализ физико-химических свойств гибридных полимероксидных материалов на твердом носителе в зависимости от типа используемого полимера. В первом случае в качестве полимерной матрицы в разработанных гибридных материалах использовали полимер белкового происхождения (желатин), во втором — синтетический полимер (поливинилпирролидон (ПВП)). Формирование гибридных полимер-оксидных материалов в обоих случаях проводили на поверхности стали марки Ст3 с использованием метода нестационарного электролиза. Методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) установлено, что качественный элементный состав разработанных гибридных материалов одинаков, в его состав входят Co, Ni, Fe, Mo, S, O. Исследование морфологии поверхности как желатин-, так и ПВП-содержащих гибридных материалов с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показало, что она достаточно развита, носит блочный, трещинообразный характер и состоит из отдельных фрагментов. В то же время фазовый состав разработанных гибридных полимероксидных материалов несколько различен. Общими фазами являются оксиды молибдена ( $MoO_3$ ,  $Mo_{18}O_{52}$  и  $MoO_2$ ) и молибдаты кобальта, никеля и железа ( $CoMoO_4$ ,  $NiMoO_4$  и  $FeMoO_4$ ). Однако в случае использования в качестве полимерной матрицы желатина железо присутствует в виде шпинели ( $Fe_3O_4$ ), а при использовании ПВП — в виде оксида железа (III) ( $Fe_2O_3$ ). Имобилизация оксидных соединений переходных металлов в полимерные матрицы подтверждена методом инфракрасной (ИК)-спектроскопии. Путем анализа кривых ДСК/ТГ установлена высокая термическая стабильность гибридных полимероксидных материалов в окислительной среде. Сопоставление значений константы скорости каталитического разложения пероксида водорода, вычисленных по кинетическому уравнению реакции первого порядка, показало усиление каталитической активности при использовании ПВП в составе гибридных материалов по сравнению с содержащими желатин. Это может свидетельствовать о влиянии природы полимера на каталитические свойства разработанных гибридных полимероксидных материалов.

**Ключевые слова:** гибридные полимероксидные материалы, нестационарный электролиз, каталитическая активность, термическая стабильность.

### Введение

Одним из наиболее динамично развивающихся классов новых материалов являются органо-неорганические гибридные материалы, обладающие уникальными физико-химическими свойствами. Композиционная, структурная и функциональная уникальность данного класса материалов обусловлена синергией свойств, полученных вследствие комбинации и взаимодействия органических и неорганических строительных блоков [1]. Последнее позволяет преодолеть структурные ограничения традиционных материалов и достигнуть свойств, не

присущих индивидуальным соединениям. В частности, в гибридных органо-неорганических материалах наличие эластичной полимерной матрицы с иммобилизованными в нее неорганическими компонентами позволяет сочетать в одном материале одновременно более высокие термомеханические и каталитические свойства [2]. Кроме того, архитектурные особенности гибридных материалов подобного рода позволяют формировать их в виде тонких пленок и толстых покрытий, волокон, порошков, пен, монолитов [3, 4]. Таким образом, гибридные органо-неорганические материалы хорошо иллюстрируют роль «интегративной химии» в области современного материаловедения и находят широкое применение в электронике, накопителях энергии и гетерогенном катализе [5].

Одним из перспективных направлений исследований в данной области является синтез высокоэффективных гибридных органо-неорганических катализаторов. В то же время все большее (с экологических позиций) значение приобретает проблема доочистки сточных вод от трудноокисляемых

\*ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова», кафедра «Общая химия и технология силикатов», Новочеркасск, Россия;

канд. техн. наук А. В. Храменкова, доцент;

Д. Н. Арискина, студентка;

докт. техн. наук Е. А. Яценко, профессор, зав. кафедрой;

эл. почта: [anna.vl7@yandex.ru](mailto:anna.vl7@yandex.ru); [ariskina.daria@mail.ru](mailto:ariskina.daria@mail.ru); [e\\_yatsenko@mail.ru](mailto:e_yatsenko@mail.ru)

© Храменкова А. В., Арискина Д. Н., Яценко Е. А., 2020

примесей. Окисление сильными окислителями, в частности пероксидом водорода, позволяет добиться высокой степени очистки воды, однако высокую скорость окисления загрязнителей пероксидом водорода можно обеспечить только при использовании катализаторов его разложения.

В качестве катализаторов разложения пероксида водорода обычно используют оксиды и сложные оксиды переходных металлов, обладающие большой удельной поверхностью и, как следствие, высокой реакционной способностью. В то же время они имеют ряд недостатков, одним из существенных является агломерация частиц катализатора, что приводит к снижению каталитической активности. В случае же использования гибридных материалов полимерный массив служит стабилизатором частиц оксидов металлов, что существенно позволит влиять на их размерные характеристики.

В настоящее время гибридные органо-неорганические материалы получают в основном химическими методами: золь-гель-технологией, дегидратацией коллоидных растворов, химическим осаждением из газовой фазы [6–8]. Однако они многостадийны и не позволяют управлять фазовым составом, морфологией поверхности и распределением полимера в порах материала. В этом плане большой интерес представляет использование метода нестационарного электролиза, основанного на периодически переменных (симметричных, асимметричных и пульсирующих) токах. При соответствующей форме и параметрах его применения он позволяет чисто электрическим путем регулировать свойства получаемых материалов, проводить процесс в одну стадию, а также уменьшить затраты электрической энергии.

В данной работе приведена сравнительная характеристика каталитической активности и термической устойчивости гибридных материалов на основе оксидов переходных металлов (Co, Ni, Fe, Mo), иммобилизованных в матрицу природного полимера (желатина) и полимера синтетического происхождения (поливинилпирролидона), полученных на поверхности твердого носителя методом нестационарного электролиза.

#### Методы и материалы исследования

Формирование гибридных полимероксидных покрытий проводили на предварительно подготовленной по методике [9] поверхности стали марки Ст3 при поляризации переменным асимметричным током промышленной частоты, представляющим собой две полусинусоиды разной амплитуды. Электрохимической ячейкой служил стеклянный термостатированный электролизер емкостью 200 мл, в который помещали рабочий электрод, противоэлектрод и магнитную мешалку. В качестве рабочего электрода использовали макроэлектроды из Ст3

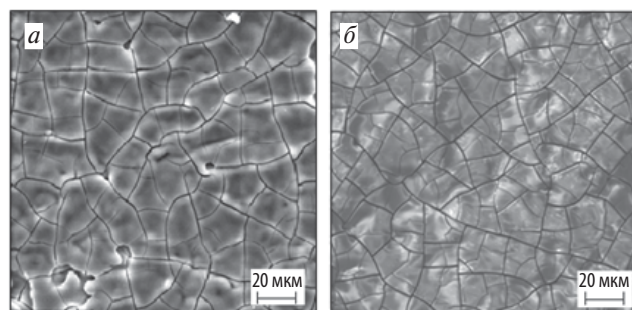


Рис. 1. СЭМ-изображения гибридных полимероксидных материалов при использовании в качестве полимерной матрицы желатина (а), ПВП (б)

30×20×2 мм (с обеих сторон). Основными компонентами электролита являлись: сульфат железа (II) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ); сульфат кобальта ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ); гептамолибдат аммония ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); сульфат никеля ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ); борная ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) и лимонная ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) кислоты; желатин или поливинилпирролидон (ПВП). Режимы электролиза были следующими: температура 65–70 °С; pH 4–5; время нанесения 60 мин; коэффициент асимметрии составил 1,5 и 1,3 в случае введения в состав электролита желатина и ПВП соответственно. Анализ вещества гибридных полимероксидных покрытий методом рентгенофазового анализа (РФА) осуществляли с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра ARL X'tra (2007). Съемку проводили при  $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ -излучении (длина волны 1,5406 Å) со скоростью 5 град·мин<sup>-1</sup>. Расшифровку дифрактограмм осуществляли с использованием базы данных PDF-2. Исследование микроструктуры и элементного состава поверхности образцов гибридных полимероксидных материалов проводили с помощью СЭМ на двухлучевой станции (FIB-SEM) Zeiss Crossbeam 540 и растрового электронного микроскопа Vega–Tescan с аналитической опцией (энергодисперсионный спектрометр (EDX) с программным обеспечением INCA Energy). Кривые термogravиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) гибридных полимероксидных были получены на приборах синхронного термического анализа STA 449 F5 Jupiter (NETZSCH, Germany) и STA 449 C в окислительной среде (воздух) при скорости съемки 10 °С/мин. Верхний предел температуры составил 800 °С.

Измерение оптических спектров в ИК-области проводили с использованием лабораторного инфракрасного спектрометра Фурье Vertex 70 (Bruker, USA) и прибора Varian 3100 FT – IR Exalibur Series. Каталитическую активность полученных гибридных полимероксидных материалов на твердом носителе исследовали газометрическим методом при температуре 20±2 °С на лабораторной установке в процессе каталитического разложения пероксида водорода.

Таблица 1 Данные ИК-спектров поглощения гибридных полимероксидных материалов		
Вид связи	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	Литература
<i>Желатин-иммобилизованный гибридный материал</i>		
N–H, O–H	3259	[10]
C=O	1616	[10]
C–N	1535	[10]
Mo–O при MoO <sub>3</sub>	946	[11]
Mo–O–Mo	718	[12]
<i>Чистый желатин</i>		
N–H, O–H	3285	[10]
C=O	1653	[10]
C–N	1563	[10]
N–H, C–H	1453	[10]
<i>ПВП-иммобилизованный гибридный материал</i>		
C=O	1629	[13]
$\delta$ -CH <sub>2</sub>	1384	[13]
Co–O	1096	[14]
Fe–OH	668	[14]
<i>Чистый ПВП</i>		
C=O	1665	[13]
$\delta$ -CH <sub>2</sub>	1421	[13]
C–N	1286	[13]

### Результаты исследований и их обсуждение

Данные рентгеноспектрального анализа с поверхности полимероксидных гибридных материалов, содержащих как желатин, так и ПВП, показали, что их основными элементами являются углерод, кислород, железо, никель, кобальт, молибден. СЭМ-изображения разработанных гибридных материалов приведены на **рис. 1**.

Как видно из рис. 1, *a* и *b*, в случае желатин- и ПВП-иммобилизованных гибридных материалов их поверхность имеет блочную структуру, состоящую из отдельных фрагментов размерами 10–30 мкм. Это согласуется с литературными данными, так как такая трещинообразная микроструктура поверхности характерна для кислородных соединений молибдена.

РФА гибридных полимероксидных материалов в обоих случаях показал, что вещество гибридных материалов находится в рентгеноаморфном состоянии, и это значительно затрудняет идентификацию фаз, и только после термообработки при температуре 650 °С оно становится хорошо окристаллизованным. Согласно данным РФА, общими фазами для желатин- и для ПВП-иммобилизованных гибридных материалов являются оксиды молибдена (MoO<sub>3</sub>, Mo<sub>18</sub>O<sub>52</sub> и MoO<sub>2</sub>) и молибдаты кобальта, никеля и железа (CoMoO<sub>4</sub>, NiMoO<sub>4</sub> и FeMoO<sub>4</sub>). Однако в случае использования в качестве полимерной матрицы желатина железо присутствует в виде шпинели FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), а при использовании ПВП — в виде оксида железа (III) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

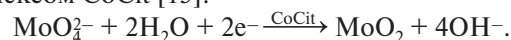
Об иммобилизации оксидных соединений переходных металлов в структуру полимерных массивов свидетельствуют сдвиги характерных полос

поглощения при сопоставлении ИК-спектров чистых полимеров и гибридных полимероксидных материалов (**табл. 1**).

Как видно из табл. 1, на спектрах гибридных полимероксидных материалов присутствуют характеристические полосы поглощения, которые соответствуют полосам поглощения чистых полимеров, но смещены в сторону низких частот на 20–10 см<sup>-1</sup>.

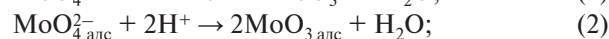
Известно, что молибденовые электролиты стабильны только при pH = 3,5...5,0, именно поэтому в их состав наряду с элементами переходных металлов вводят оксикислоты или их соли. В водном растворе происходит диссоциация солей кобальта, никеля и железа с образованием сложных гидрокомплексов. В катодный полупериод наряду с водородом из них выделяются металлические железо, кобальт и никель.

В то же время известно, что Co, Ni, Fe оказывают каталитическое действие на процесс электрохимических реакций молибдатов-ионов. Образование оксидов молибдена катализируется цитратными комплексами металлов группы железа, например комплексом CoCit [15]:



Восстановление большого оксиона MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> — очень сложный процесс, который включает перенос электронов и протонов. Он протекает поэтапно, т. е. отдельными элементарными стадиями.

Авторы [16] предлагают следующий механизм суммарных электродных реакций:



Приведенная схема отражает последовательную взаимосвязь электрохимических (1), (3) и окислительно-восстановительной (2) реакций, а также начальной стадии фазового перехода (4). Необходимо также учитывать, что одновременно с процессами формирования оксидов молибдена за счет неполного восстановления молибдат-ионов имеет место совместное циклирование оксидов на поверхности, т. е. они подвергаются окислительным и восстановительным процессам при изменении направления тока. Вследствие этого и может происходить образование сложных оксидных фаз в составе гибридного материала.

Многообразие свойств и явлений, наблюдаемое в системах оксиды переходных металлов — вода, связанное с существованием у переходных металлов ряда степеней окисления, полиморфными превращениями, активными состояниями, обуславливает и сложность исследования термических свойств этих систем.

Анализ кривых ДСК/ТГ разработанных гибридных полимероксидных материалов (**рис. 2, a** и **b**) показал, что большинство пиков соответствуют

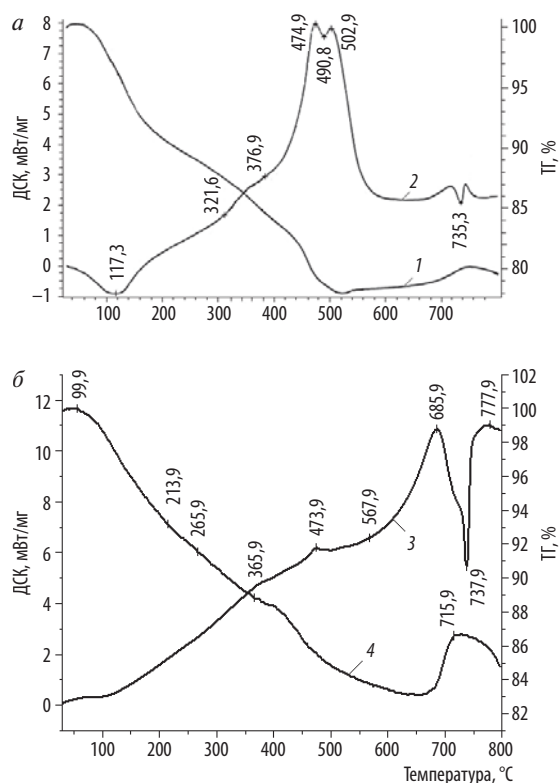


Рис. 2. Результаты дифференциально-термического анализа гибридных желатин-иммобилизованных (а) и ПВП-иммобилизованных (б) материалов в окислительной среде; 1, 3 и 2, 4 — кривые ДСК и ТГ соответственно

структурным превращениям оксидных фаз, связанных с процессами их окристаллизации.

Так, пики в диапазоне температур 470–510 °C на спектрах как желатин-, так и ПВП-иммобилизованных гибридных полимероксидных материалов соответствуют экзотермическим эффектам кристаллизации и структурных изменений оксидных фаз в результате окислительных процессов, так как известно, что в кислородной системе могут существовать следующие фазы оксида молибдена:  $\alpha$ -фаза  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ ,  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  [17]. Кроме того, в этом же температурном диапазоне может происходить кристаллизация кубической модификации шпинели  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [18]. Экзотермический пик, наблюдаемый на кривой ПВП-иммобилизованного гибридного материала при температуре 685,9 °C (см. рис. 2, б, кривая 3), может соответствовать смеси орторомбической и гексагональной модификации  $\text{MoO}_3$  [18].

Следует отметить, что на спектре желатин-иммобилизованного гибридного материала (см. рис. 2, а, кривая 1) данный пик отсутствует. Эндотермические эффекты при 735,3 и 737,9 °C (см. рис. 2, а и б соответственно) можно отнести к образованию  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  при взаимодействии оксидов  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoO}_3$ . Плавление смеси  $\text{MoO}_{3\text{ортомб}} + \text{Mo}_4\text{O}_{11}$  в температурном интервале 775–900 °C сопровождается образованием  $\text{Mo}_4\text{O}_{23}$  и  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  [19], чему, вероятно, и соответствует

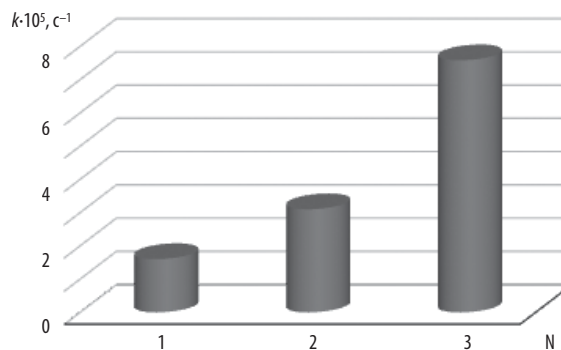


Рис. 3. Сравнительная каталитическая активность оксидного материала (1), желатин-иммобилизованного (2) и ПВП-иммобилизованного (3) гибридных материалов в реакции разложения пероксида водорода при температуре 20 °C; N — номер образца

экзотермический пик при 789,0 °C (см. рис. 2, б, кривая 3).

Как видно из термогравиметрических кривых (см. рис. 2, а и б, кривые 2 и 4), потери массы обусловлены только удалением физически адсорбированной, свободно- и химически связанной воды, фазовыми превращениями оксидных фаз вследствие процессов их окристаллизации и окислительной деструкции полимеров.

Сопоставление величин константы скорости каталитического разложения пероксида водорода, вычисленное по кинетическому уравнению реакции первого порядка, разработанных гибридных полимероксидных материалов и аналогичного оксидного материала в отсутствие полимера показало, что наличие полимерной матрицы позволяет повысить каталитическую активность за счет увеличения неоднородности поверхности и избыточной поверхностной энергии (рис. 3).

Кроме того, как видно из рис. 3, природа полимерной матрицы также оказывает значительное влияние на каталитическую активность гибридных полимероксидных материалов.

### Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что разработанные гибридные полимероксидные материалы на основе оксидов молибдена ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$  и  $\text{MoO}_2$ ) и молибдатов кобальта, никеля и железа ( $\text{CoMoO}_4$ ,  $\text{NiMoO}_4$  и  $\text{FeMoO}_4$ ), оксидов железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), иммобилизованных в полимерную матрицу желатина и ПВП, обладают каталитическими свойствами в реакции разложения пероксида водорода. Полученные гибридные полимероксидные материалы могут быть потенциально использованы в черной металлургии, так как известно, что до 30–40 % сточных вод промышленных металлургических предприятий



загрязнены различными примесями, в том числе и органическими. Так, например, прокатное производство является источником загрязнения маслами и эмульсиями, сточные воды ферросплавного производства содержат, помимо взвешенных частиц, фенолы. Проведенные расчеты экономической эффективности показали, что повышение константы скорости разложения пероксида водорода в 5–7 раз позволяет уменьшить число циклов регенерации, что снижает себестоимость эксплуатации, а использование переменного асимметричного тока позволяет уменьшить энергозатраты за счет использования низких напряжений. **ЧМ**

### Библиографический список

1. *Saveleva M. S., Eftekhari K., Abalymov A., Douglas T. E. L., Volodkin D. et al.* Hierarchy of Hybrid Materials-The Place of Inorganics-in-Organics in it, Their Composition and Applications // *Frontiers in Chemistry*. 2019. Vol 7. Article 179. DOI: 10.3389/fchem.2019.00179
2. *Gul S., Kausar A., Mehmood M.* Progress on Epoxy/Polyamide and Inorganic Nanofiller-Based Hybrids: Introduction, Application, and Future Potential (Review) // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2016. Vol 55, Iss. 17. P. 1842–1862.
3. *Faustini M., Nicole L., Ruiz-Hitzky E., Sanchez C.* History of Organic-Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications // *Advanced Functional Materials*. 2018. Vol. 28. P. 1704158. DOI: 10.1002/adfm.201704158
4. *Яценко Е. А., Рябова А. В., Гольцман Б. М.* Разработка стеклокомпозиционных покрытий для защиты стальных нефтепроводов от внутренней и внешней коррозии // *Черные металлы*. 2019. № 12. С. 46–51.
5. *Pena V. E., Arrieta J. B., Mucoz M., Tamez L. M., Acevedo N. M. M. et al.* Metal nanoparticle-carbon nanotubes hybrid catalysts immobilized in a polymeric membrane for the reduction of 4-nitrophenol // *SN Applied Sciences*. 2019. Vol. 1, Iss. 4. P. 347. DOI: 10.1007/s42452-019-0357-z
6. *Кремлев К. В., Обьедков А. М., Семенов Н. М., Каверин Б. С., Кетков С. Ю. и др.* Синтез гибридных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок, декорированных нанопокрытиями WC<sub>1-x</sub> различной морфологии // *Письма в Журнал технической физики*. 2019. Т. 45. № 7. С. 41–44.
7. *Бочкарева С. С.* Синтез гибридных композитов золь-гель методом // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2016. Т. 6. № 3. С. 81–93.
8. *Футько С. И., Шулицкий Б. Г., Лабунов В. А., Ермолаева Е. М.* Моделирование самоорганизующегося синтеза гибридных наноструктур при химическом парофазном осаждении углеводов на переходных металлах // *Инженерно-физический журнал*. 2020. Т. 93. № 1. С. 100–113.
9. *Грихилес С. Я., Тихонов К. И.* Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. — Л.: Химия, 1990. — 288 с.
10. *Михайлов О. В.* Желатин-иммобилизованные металлокомплексы. — М.: Научный мир, 2004. — 236 с.
11. *Юрченко Э. Н., Кустова Г. Н., Бацанов С. С.* Колебательные спектры неорганических соединений. — Новосибирск: Наука, 1981. — 144 с.
12. *Орешкина А. В., Казиев Г. З., Стебловский А. В.* Получение и исследование кислых гексамолибденометаллатов (III) с кобальт-аммиачным катионом // *Журнал неорганической химии*. 2009. Т. 54. № 7. С. 1081–1085.
13. *Koczur K. M., Mourdikoudis S., Polavarapu L., Skrabalak S. E.* Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticles synthesis // *Dalton Transactions, Royal Society of Chemistry*. 2015. Vol. 44. No. 41. P. 17883–17905.
14. *Атанасян Т. К., Горичев И. Г., Якушева Е. А.* Неорганическая химия: Часть I. Поверхностные явления на границе оксид/электролит в кислых средах: учеб. пособие. — М.: Прометей, 2013. — 165 с.
15. *Gomez E., Pellicer E., Valles E.* Detection and characterization of molybdenum oxides formed during the initial stages of cobalt – molybdenum electrodeposition // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2003. Vol. 33. P. 245–252.
16. *Tusyachny V. P., Shembel E. M., Apostolova R. D. et al.* Chronovoltammetry of Electrolytic Molybdenum Oxides at the Electrochemical Intercalation / Deintercalation of Lithium Ions // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2003. Vol. 8. No. 1. P. 20–22.
17. *Зеликман А. Н.* Молибден. — М.: Металлургия, 1970. — 440 с.
18. *Самсонов Г. В., Борисова А. Л., Житкова Г. Г., Знатокова Т. Н.* Физико-химические свойства окислов: справочник. — М.: Металлургия, 1978. — 472 с.
19. *Мартиросян В. А., Закарян Э. З., Сасунян М. Э.* Фазовые превращения дисульфида молибдена при механохимическом и термическом воздействии на молибденитовый концентрат // *Черные металлы*. 2019. № 1. С. 16–20.

### “CHERNYE METALLY”, 2020, № 10, pp. 39–44

#### CATALYTIC PROPERTIES AND THERMAL STABILITY OF HYBRID MATERIALS ON THE STEEL SURFACE OBTAINED BY NON-STATIONARY ELECTROLYSIS

**A. V. Khramenkova**<sup>1</sup>, Cand. Eng., Associate Prof., “General Chemistry and Technology of Silicates” Dept.;  
**D. N. Ariskina**<sup>1</sup>, Student, “General Chemistry and Technology of Silicates” Dept.;  
**E. A. Yatsenko**<sup>1</sup>, Dr. Eng., Prof., Head of “General Chemistry and Technology of Silicates” Dept.

<sup>1</sup>Platov South Russian State Polytechnic University (Novocherkassk, Russia)

E-mail: [anna.vl7@yandex.ru](mailto:anna.vl7@yandex.ru); [ariskina.daria@mail.ru](mailto:ariskina.daria@mail.ru); [e\\_yatsenko@mail.ru](mailto:e_yatsenko@mail.ru)

**Abstract:** The article presents a comparative analysis of those physicochemical properties of hybrid polymer-oxide materials on a solid support that depend on the polymer type. In the first case analyzed, a polymer of protein origin (gelatin) was used as the polymer matrix in the developed hybrid material, and in the second case, a synthetic polymer of polyvinyl pyrrolidone (PVP) was used. In both

cases, hybrid polymer-oxide materials were formed on the surface of St3 steel with polarization by industrial frequency alternating asymmetric current. X-ray microanalysis has revealed that the qualitative elemental composition of the developed hybrid materials is the same in both cases and includes Co, Ni, Fe, Mo, C, O. Scanning electron microscopy has shown that the surface morphology of both gelatin- and PVP-containing hybrid materials is sufficiently developed; it possesses block crack-like character and consists of individual fragments. The phase composition of the developed hybrid polymer-oxide materials, however, is somewhat different. Only molybdenum oxides (MoO<sub>3</sub>, Mo<sub>18</sub>O<sub>52</sub> and MoO<sub>2</sub>) and cobalt, nickel and iron molybdates (CoMoO<sub>4</sub>, NiMoO<sub>4</sub> and FeMoO<sub>4</sub>) constitute the common phases. Yet, when gelatin is used as the polymer matrix, iron is present in the form of spinel (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), and when PVP is used, iron is present in the form of iron (III) oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Transition metals oxide compounds immobilization into polymer matrices is confirmed by IR spectroscopy.

By analyzing the DSC-TG curves, high thermal stability of hybrid polymer-oxide materials in an oxidizing medium has been established. Hydrogen peroxide catalytic decomposition rate constant values comparison, calculated according to the first order reaction kinetic equation, indicated an increase in catalytic activity when polyvinyl pyrrolidone is used in comparison with in the hybrid materials

containing gelatin. This may indicate the influence of polymer's nature on the catalytic properties of the developed hybrid polymer-oxide materials.

**Keywords:** hybrid polymer-oxide materials, non-stationary electrolysis, catalytic activity, thermal stability.

## References

1. Saveleva M. S., Eftekhari K., Abalymov A., Douglas T. E. L., Volodkin D. et al. Hierarchy of Hybrid Materials-The Place of Inorganics-in-Organics in it, Their Composition and Applications. *Frontiers in Chemistry*. 2019. Vol 7. Article 179.
2. Gul S., Kausar A., Mehmood M. Progress on Epoxy/Polyamide and Inorganic Nanofiller-Based Hybrids: Introduction, Application, and Future Potential (Review). *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2016. Vol 55, Iss. 17, pp. 1842–1862.
3. Faustini M., Nicole L., Ruiz-Hitzky E., Sanchez C. History of Organic-Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. *Advanced Functional Materials*. 2018. Vol. 28. pp. 1704158.
4. Yatsenko E. A., Ryabova A. V., Goltsman V. M. Development of fiber-glass composite coatings for protection of steel oil pipelines from internal and external corrosion. *Chernye Metally*. 2019. No. 12. pp. 46–51.
5. Pena V. E., Arrieta J. B., Mucoz M., Tamez L. M., Acevedo N. M. M. et al. Metal nanoparticle-carbon nanotubes hybrid catalysts immobilized in a polymeric membrane for the reduction of 4-nitrophenol. *SN Applied Sciences*. 2019. Vol. 1, Iss. 4. pp. 347.
6. Kremlev K. V., Obyedkov A. M., Semenov N. M., Kaverin B. S., Ketkov S. Yu. et al. Synthesis of hybrid materials based on multiwalled carbon nanotubes decorated with WC<sub>1-x</sub> nanocoatings of various morphologies. *Pisma v Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 2019. Vol. 45. No. 7. pp. 41–44.
7. Bochkareva S. S. Synthesis of hybrid composites by the sol-gel method. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya*. 2016. Vol. 6. No. 3. pp. 81–93.
8. Futko S. I., Shulitskiy B. G., Labunov V. A., Ermolaeva E. M. Simulation of self-organizing synthesis of hybrid nanostructures during chemical vapor deposition of hydrocarbons on transition metals. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal*. 2020. Vol. 93. No. 1. pp. 100–113.
9. Grikhiles S. Ya., Tikhonov K. I. Electrolytic and chemical coatings. *Teoriya i praktika*. Leningrad: Khimiya, 1990. 288 p.
10. Mikhaylov O. V. Gelatin-immobilized metal complexes. Moscow: Nauchny mir, 2004. 236 p.
11. Yurchenko E. N., Kustova G. N., Batsanov S. S. Vibrational spectra of inorganic compounds. Novosibirsk: Nauka, 1981. 144 p.
12. Oreshkina A. V., Kaziev G. Z., Steblovski A. V. Preparation and study of acidic hexamolybdenum metalates (III) with cobalt-ammonium cation. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*. 2009. Vol. 54. No. 7. pp. 1081–1085.
13. Koczur K. M., Mourdikoudis S., Polavarapu L., Skrabalak S. E. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticles synthesis. *Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry*. 2015. Vol. 44. No. 41. pp. 17883–17905.
14. Atanasyan T. K., Gorichev I. G., Yakusheva E. A. Inorganic chemistry: Part I. Surface phenomena at the oxide / electrolyte interface in acidic media: tutorial. Moscow: Prometey, 2013. 165 p.
15. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Detection and characterization of molybdenum oxides formed during the initial stages of cobalt – molybdenum electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2003. Vol. 33. pp. 245–252.
16. Tsyachny V. P., Shembel E. M., Apostolova R. D. et al. Chronovoltammetry of Electrolytic Molybdenum Oxides at the Electrochemical Intercalation / Deintercalation of Lithium Ions. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2003. Vol. 8. No. 1. pp. 20–22.
17. Zelikman A. N. Molybdenum. Moscow: Metallurgiya, 1970. 440 p.
18. Samsonov G. V., Borisova A. L., Zhitkova G. G., Znatokova T. N. Physical and chemical properties of oxides: a handbook. Moscow: Metallurgiya, 1978. 472 p.
19. Martirosyan V. A., Zakaryan E. Z., Sasuntsyan M. E. Phase transformation of molybdenum disulfide at the mechanochemical and thermal treatment on molybdenite concentrate. *Chernye Metally*. 2019. No. 1. pp. 16–20.

## Теперь в Scopus!

### CIS Iron and Steel Review

Журнал "CIS Iron & Steel Review" издается с 2006 г. и с 2016 г. выходит 2 выпуска ежегодно.

Этот журнал является полностью англоязычным и распространяется за рубежом по подписке и на международных специализированных форумах (конференциях и выставках).

С 2014 г. журнал "CIS Iron & Steel Review" включен в Международную базу данных Scopus — библиографическую и реферативную базу данных, служащую инструментом для отслеживания цитируемости статей, опубликованных в научных изданиях, и признанную Министерством образования и науки РФ в качестве одного из критериев оценки эффективности деятельности высших учебных заведений.

К рассмотрению принимаются только оригинальные статьи на английском языке, не являющиеся переводом ранее изданных статей на русском языке. По желанию авторов присланные ими русскоязычные статьи могут быть переведены на английский язык силами редакции. Для заявки на публикацию авторам необходимо прислать сопроводительное письмо, образец которого можно скачать на сайте Издательского дома "Руда и Металлы":

[http://www.rudmet.ru/media/docs/Covering\\_letter\\_CIS\\_3.doc](http://www.rudmet.ru/media/docs/Covering_letter_CIS_3.doc)

По всем вопросам обращайтесь в редакцию:  
 Главный редактор Е. В. Цирульников  
 Тел.: +7 (495) 955-01-75  
 Эл. почта: tsirulnikov@rudmet.ru



Реклама