

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ЦЕРИЯ, СФОРМИРОВАННОГО НА ТИТАНЕ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

© 2024 г. И. Г. Тарханова^{а, *}, Е. А. Есева^а, М. О. Лукашов^а, Т. П. Яровая^б,
И. В. Лукиянчук^б

^аМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

^бИнститут химии Дальневосточного отделения РАН, просп. 100-летия Владивостока,
159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: itar_msu@mail.ru

Поступила в редакцию 19.08.2024 г.

После доработки 16.09.2024 г.

Принята к публикации 17.09.2024 г.

Выполнен сравнительный анализ каталитических свойств Ce-содержащих композитов 2.5% Ce-TiO₂/Ti и 10.5% Ce-TiO₂/Ti в реакциях окислительной десульфуризации. Катализаторы с низкой и высокой концентрацией церия (2.4–2.6 и 8.7–12.4 ат. % Ce соответственно) на оксидно-титановом носителе TiO₂/Ti получены методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) в электролитах, содержащих равные (0.05 моль/л) концентрации Ce₂(SO₄)₃ и Ce(SO₄)₂. Установлено, что применение Ce(SO₄)₂ позволяет значительно увеличить концентрацию церия в составе композитов и, соответственно, их активность в окислении метилфенилсульфида и тиюфена пероксидом водорода. Кроме того, использование катализатора 10.5% Ce-TiO₂/Ti дает возможность практически полностью окислить дибензотиофен кислородом воздуха при 130°C за 3 ч.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, оксид церия, пероксидное окисление, аэробное окисление, десульфуризация

DOI: 10.31857/S0453881124030065, EDN: RVPOXZ

ВВЕДЕНИЕ

Метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) – электрохимическое формирование оксидных слоев на металлах и сплавах действием электрических искровых и микродуговых разрядов [1, 2]. Таким способом можно формировать защитные покрытия [3, 4], а также получать каталитически активные комбинации оксидов заданного состава [5–8]. Это является несомненным достоинством предлагаемого метода, поскольку позволяет синтезировать катализатор в одну стадию путем подбора компонентов электролита. Кроме того, между металлом

и активным оксидом образуется промежуточный слой оксидов обрабатываемого металла или сплава, который прочно удерживает активную фазу на внешней поверхности сформированной композиции. Хотя в этом случае величина удельной поверхности меньше, чем у традиционных носителей, таких как кремнезем или оксид алюминия, наличие широких пор, расположение активной фазы в доступных для субстратов областях и ее устойчивость делают указанные системы привлекательными для жидкофазных каталитических процессов с участием объемных органических молекул. К таким процессам относятся окислительное дегидрирование циклогексана в циклогексен [9], переработка биомассы [10], фотокаталитическое разложение органических красителей [11], окисление серо- и азотсодержащих субстратов нефтяного сырья [5–7].

Оксид церия представляет интерес для окислительного катализа прежде всего благода-

Сокращения и обозначения: ПЭО – плазменно-электролитическое оксидирование; i – плотность анодного тока; РФА – рентгенофазовый анализ; СЭМ – сканирующий электронный микроскоп; ЭДА – энергодисперсионный анализ; РСА – рентгеноспектральный анализ; ГЖХ – газожидкостная хроматография; Т – тиюфен; ДБТ – дибензотиофен; МФС – метилфенилсульфид.

ря подвижности решеточного кислорода [12]. Высокая кислородная емкость сочетается со способностью легко менять валентное состояние, что обеспечивает активность оксида церия в окислительных реакциях [13]. Однако в индивидуальном виде этот оксид недостаточно устойчив и склонен к спеканию при высоких температурах, поэтому для его стабилизации применяют оксиды других металлов, в частности, Zr или Ti. В ходе ПЭО на поверхности металлов или сплавов всегда образуется слой оксидов обрабатываемых металлов, который также включает соединения на основе компонентов электролита [14]. Состав и структура покрытий определяется условиями их получения, в том числе составом электролита и параметрами ПЭО-обработки. Так, при ПЭО-обработке титана в электролитах, содержащих соли переходных металлов, в поверхностном слое, как правило, образуется диоксид титана в модификациях анатаз и/или рутил и смешанные оксиды [5–8]. Сочетание TiO_2 с оксидом церия способствует его стабилизации и улучшению каталитических свойств.

Ранее в работе [5] для внедрения CeO_2 в покрытия на титане мы использовали электролит, содержащий $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. В результате приготовили серию Ce-Zr оксидных катализаторов, в которых концентрация церия в поверхностном слое не превышала 3 ат. %. В настоящей работе для формирования образцов выбрали $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, что дало возможность в несколько раз увеличить эту величину. Представляло интерес сравнить каталитические свойства образцов, полученных в разных электролитах в окислении серосодержащих производных под действием H_2O_2 . Кроме того, в предыдущей работе [6] мы показали, что при окислении тиофена и метилфенилсульфида пероксидом водорода на катализаторах, содержащих оксид церия, реализуется радикальный механизм процесса. В связи с этим можно предположить, что такого рода композиции будут проявлять активность и в аэробном окислении серосодержащих производных, поскольку подвижность решеточного кислорода в оксиде церия и наличие кислородных вакансий позволяет активировать кислород воздуха за счет образования активного супероксидного радикала [15, 16]. Интерес к кислороду как альтернативе пероксида водорода в окислении серосодержащих субстратов обусловлен, прежде всего, возрастанием стоимости последнего, которое наблюдается в последние несколько лет [16].

Таким образом, целью настоящей работы является сравнительный анализ структуры и каталитических свойств образцов, полученных методом ПЭО в электролитах, содержащих разные валентные формы церия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов

Для формирования ПЭО-покрытий использовали пластины размером $20 \times 20 \times 0.5$ мм, изготовленные из листового титана марки ВТ1-0 (99.9% Ti). Для стандартизации поверхности образцы механически шлифовали и химически полировали в смеси концентрированных кислот HF и HNO_3 в объемном отношении 1 : 3 при 70°C . После предварительной обработки их промывали проточной, затем дистиллированной водой и сушили на воздухе при 70°C .

Электрохимическая ячейка и особенности проведения ПЭО-обработки, включая источник тока, материал катода, охлаждение электролита, подробно описаны в [5]. Се-содержащие оксидные слои на титане формировали в гальваностатическом режиме в течение времени $t = 5$ или 10 мин при плотности анодного тока $i = 0.05$ А/см² в водных растворах, содержащих равные концентрации сульфатов церия(III) (0.05 моль/л $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$) и церия(IV) (0.05 моль/л CeSO_4) (табл. 1). Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду и реактивы $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ марки ХЧ. Полученные образцы с ПЭО-покрытиями промывали водой и сушили на воздухе.

Физико-химические исследования образцов

Толщину ПЭО-покрытий определяли с помощью вихретокового толщиномера ВТ10 (“ООО К. И. Д.”, Россия), выполняя по 10 измерений с обеих сторон каждого образца. Полученные данные усредняли.

Рентгенограммы образцов с ПЭО-покрытиями записывали с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (“Bruker”, Германия) методом Брега-Бретано с вращением образца в CuK_α -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили, используя поисковую программу EVA с банком данных PDF-2.

Морфологию поверхности ПЭО-покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения S5500 (“Hitachi”, Япония). Элементный

состав поверхностной части покрытий на глубину до 1 мкм изучали с помощью приставки для энергодисперсионного анализа (ЭДА) Thermo Scientific (США). Рентгеноспектральный анализ (РСА) покрытий на глубину до 2–5 мкм осуществляли с помощью электронно-зондового рентгеновского микроанализатора JXA-8100 (“JEOL”, Япония). Для создания электропроводящего слоя перед измерениями на поверхность образцов напыляли золото. В обоих случаях сканировали не менее 5 площадок и полученные данные усредняли.

Каталитические испытания

Оксидированные титановые пластины разрезали на фрагменты, которые тестировали в качестве катализаторов.

Каталитические эксперименты по пероксидному окислению проводили в реакторе с обратным холодильником и рубашкой, подсоединенном к термостату. В типичном опыте в реактор помещали 5 мл модельной смеси (1 мас. % тиафена (Т), дибензотиафена (ДБТ) или метилфенилсульфида (МФС) в изооктане) и 0.05 г катализатора. После нагревания раствора до рабочей температуры (60°C) в него быстро добавляли 0.2 мл окислителя – 50% водного раствора H_2O_2 . Содержимое реактора тщательно перемешивали с использованием магнитной мешалки (“Velp Scientifica”, Италия) со скоростью, обеспечивающей кинетический режим, периодически отбирая пробы для анализа.

Реакцию аэробного окисления осуществляли в двугорлой круглодонной колбе объемом 50 мл, снабженной якорной магнитной мешалкой, обратным холодильником и пористой стеклянной трубкой, присоединенной к воздушному компрессору со скоростью подачи воздуха 6 л/ч. В колбу помещали навеску катализатора и 25 мл модельного раствора ДБТ в декалине (0.3 мас. %), затем погружали ее в баню с силиконовым маслом и выдерживали при 130°C, перемешивая содержимое с помощью магнитной мешалки.

Органическую фазу реакционной смеси анализировали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на приборе Кристалл 4000 (“НПФ “Мета-хром”, Россия), снабженном капиллярной колонкой Zebron ZB-1 длиной 30 м (жидкая фаза – 100% диметилполисилоксан) и пламенно-ионизационным детектором. Содержание серосодержащих субстратов определяли в режиме линейного программирования при температурах

90–220°C с использованием внутреннего стандарта (нонана или додекана).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние условий синтеза на структуру и состав ПЭО слоев

Условия формирования и характеристики Се-содержащих композитов приведены в табл. 1. В процессе приготовления в электролите № 1 (рН ~4–5) образуется белесый коллоидный осадок в результате гидролиза сульфата церия(III). Электролит № 2 – это истинный раствор ярко-желтого цвета со значением рН ~1. Концентрация ионов церия в нем в 2 раза ниже, а концентрация сульфат-ионов – в 3 раза ниже, чем в электролите № 1. Из-за более высокой растворяющей способности электролита № 2 (вследствие более кислой среды) время ПЭО-обработки титана в нем увеличили. Это позволило в разных электролитах сформировать близкие по толщине покрытия.

СЭМ-изображения поверхности катализаторов показаны на рис. 1. В обоих случаях поверхность имеет вид, типичный для ПЭО-покрытий: оплавленная поверхность, сформировавшаяся в результате резкого охлаждения расплава, разогретого искрами, пронизана порами. Применение кислых сульфатных электролитов для ПЭО-обработки приводит к образованию мелкопористых покрытий. За счет более кислой среды и большей длительности обработки поры в покрытии № 2 шире. Их диаметр составляет около 0.2 мкм против 0.1 мкм в покрытии № 1 (см. табл.1), а число меньше. В отличие от гладкой поверхности покрытий № 1, поверхность покрытий № 2 более развитая, на ней можно увидеть большое число дисперсных частиц. Похожие дисперсные частицы встраиваются в покрытия из электролитов суспензий, содержащих наноразмерные частицы SeO_2 [17].

Согласно данным РСА и ЭДА, в обоих покрытиях имеются Ti, O и Se, причем в покрытии № 2 концентрация церия в 4–5 раз выше, чем в покрытии №1, несмотря на меньшую концентрацию ионов церия в растворе. Как видно из табл. 1, содержание Се в покрытии № 1 составляет 2.6 ат. % по данным РСА и 2.4 ат. % по данным ЭДА, в покрытии № 2 – 12.4 и 8.7 ат. % соответственно. По результатам РФА (рис. 2) в составе покрытий обнаружены диоксид титана в модификациях рутил и анатаз и диоксид церия. Сигналы титана относятся к подложке. Пики,

Таблица 1. Условия формирования и характеристики Ce-содержащих композитов

Катализатор		Условия ПЭО-обработки		Характеристика композита				
№	состав(*)	электролит	режим	h, мкм	фазовый состав покрытий	элементный состав покрытий, ат. %		d _{пор} , мкм
						ЭДА	РСА	
1	2.5% Ce-TiO ₂ /Ti	0.05 M Ce ₂ (SO ₄) ₃ pH 4–5	i = 0.05 A/см ² t = 5 мин U _ф = 133 В	4.6 ± 1.0	TiO ₂ (анатаз, рутил) CeO ₂ (следы)	2.6 ± 0.1 Ce	2.4 ± 0.3 Ce	0.1–1.0
						44.2 ± 1.5 Ti	28.8 ± 0.4 Ti	
						47.0 ± 2.2 O	63.2 ± 0.5 O	
						0.10 ± 0.04 S	0.4 ± 0.02 S	
						6.1 ± 1.1 C	5.2 ± 0.8 C	
2	10.5% Ce-TiO ₂ /Ti	0.05 M Ce(SO ₄) ₂ pH 1	i = 0.05 A/см ² t = 10 мин U _ф = 106 В	4.0 ± 1.0	TiO ₂ (анатаз, рутил) CeO ₂	12.4 ± 0.3 Ce	8.7 ± 0.4 Ce	0.2–3.0
						27.2 ± 0.8 Ti	19.5 ± 0.5 Ti	
						50.1 ± 0.4 O	60.7 ± 0.5 O	
						S не обнаруж.	0.30 ± 0.02 S	
						10.3 ± 1.2 C	10.8 ± 0.7 C	

Примечания: U_ф – конечное напряжение формирования.
*Взята средняя концентрация церия, определенная по двум методам – ЭДА и РСА.

соответствующие CeO₂, отчетливо видны только на рентгенограмме образца № 2, тогда как в образце № 1 имеется лишь один небольшой пик, который можно отнести этой фазе.

Разная концентрация церия в покрытиях, вероятно, связана с разным механизмом включения частиц и ионов из коллоидных электролитов и истинных растворов [18]. В обоих электролитах в начале анодного процесса на поверхности образцов образуется диоксид титана. В электролите № 1 в процессе гидролиза появляются коллоидные частицы Ce(OH)₃. Попад в зону действия электрических искровых и микродуговых разря-

дов, эти частицы подвергаются термопревращениям, формируя в конечном счете смешанные оксиды Ce(III)–Ce(IV):

$$2\text{Ce}(\text{OH})_3 \xrightarrow{T = 400-500^\circ\text{C}} \text{Ce}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O},$$
$$4\text{Ce}(\text{OH})_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{T = 100^\circ\text{C}} 4\text{CeO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}.$$

Наличие Ce⁴⁺ и Ce³⁺ в поверхностных слоях аналогичных покрытий ранее установлено методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии [19].

При ПЭО-обработке титана в электролите № 2 возможно протекание тех же процессов, что

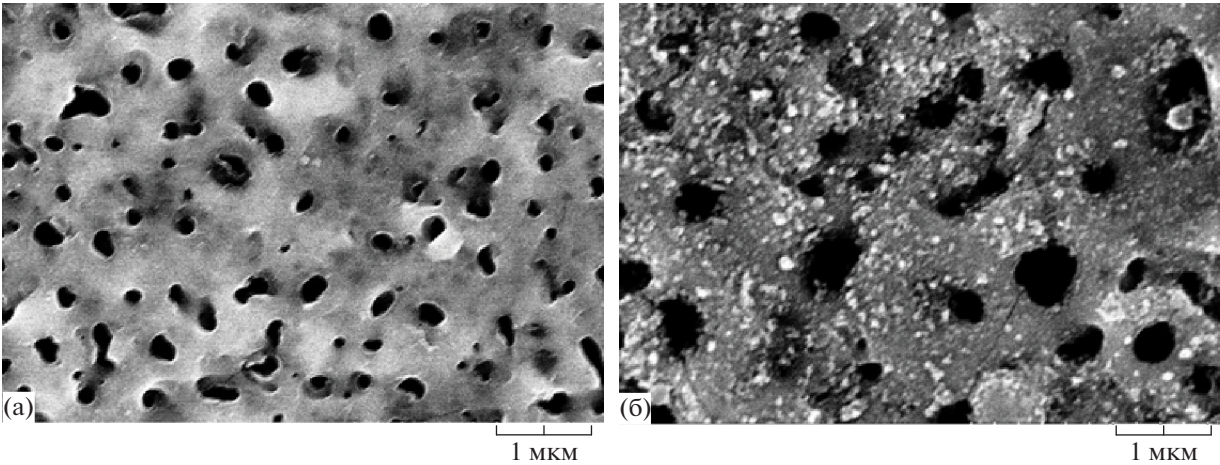


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности образцов 1 и 2.

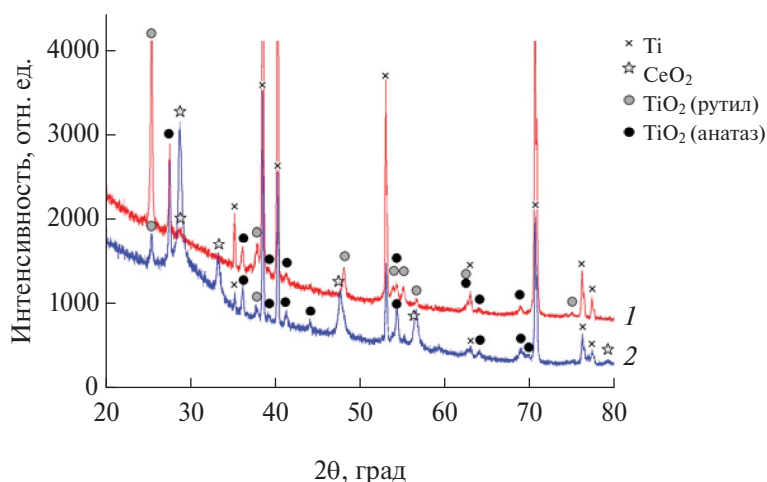


Рис. 2. Рентгенограммы титановых образцов с ПЭО-покрытиями, сформированными в электролитах 0.05 М $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (1) и 0.05 М $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (2).

и в растворе $\text{Zr}_2(\text{SO}_4)_3$. Повышенные концентрации циркония в ПЭО-слоях на титане, сформированных в кислом растворе $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, связали с образованием сложных анионных комплексов типа $[\text{Zr}(\text{OH})(\text{SO}_4)_2]^-$, $[\text{Zr}(\text{OH})_3\text{SO}_4]^-$ [20]. По аналогии с [21] сульфату церия можно приписать формулу $\text{H}_2[\text{CeO}(\text{SO}_4)_2]$, которая легко объясняет кислую реакцию раствора, а также миграцию анионных комплексов $[\text{CeO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ к титановому аноду, их адсорбцию на поверхности TiO_2 и встраивание в состав оксидных покрытий под действием электрических разрядов.

Таким образом, если в электролите с $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ на титане образуются довольно гладкие мелкопористые покрытия, содержащие 2.4–2.6 ат. % Се (катализатор 1), то в электролите с $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ формируются покрытия с более развитой поверхностью и более крупными порами, включающие ~10–12 ат. % Се в составе кристаллического CeO_2 (катализатор 2).

Каталитические свойства образцов

Тестирование образцов в модельных смесях, содержащих типичные серосодержащие соединения нефтяного сырья — тиофен, дибензотиофен или метилфенилсульфид, показало, что при пероксидном окислении наблюдается порядок активности субстратов, характерный для радикального механизма процесса: МФС > Т >> ДБТ [6]. Действительно, в присутствии катализатора 2, содержащего наибольшее количество оксида церия, за 3 ч наблюдается примерно 30%-ная конверсия тиофена (рис. 3а), МФС превращается практически полностью (рис. 3б), а степень удаления ДБТ не превышает 15%. На катализаторе 1 конвер-

сия Т и МФС заметно ниже, а ДБТ практически не расходуется. При этом катализаторы стабильны в нескольких последовательных циклах окисления. Так, потеря массы после пятого цикла для катализатора 2 составляет менее 0.5% при окислении МФС и около 0.2 % в реакции с тиофеном.

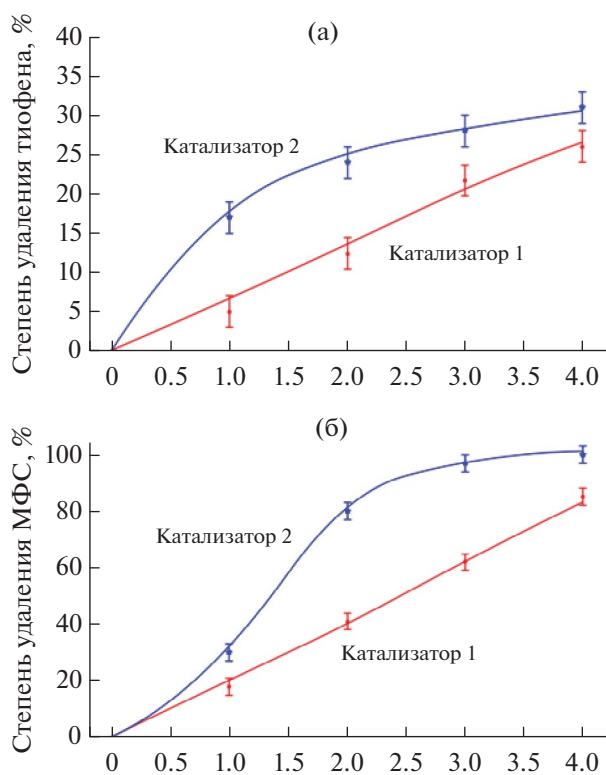


Рис. 3. Зависимость степени удаления тиофена (а) и метилфенилсульфида (б) от времени на разных катализаторах. Условия: 60°C, 5 мл модельного раствора, 0.05 г катализатора, 0.2 мл 50% H_2O_2 .

Полученные результаты можно объяснить с привлечением литературных данных о радикальном ингибировании окисления на Се-катализаторах [6, 22]. Они подтверждают радикальную природу процесса с участием супероксид-ионов. Такое поведение CeO_x обусловлено легкостью перехода $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$ в сочетании с кислородными вакансиями в кристаллической решетке [23]. Аналогичное поведение характерно для катализаторов на основе других переходных металлов, способных легко менять степень окисления [22, 24–26]. Такие свойства обуславливают активность каталитических композиций не только в пероксидном, но и в аэробном окислении серосодержащих соединений. Этот процесс требует более жестких условий проведения (температуры и давления), поэтому можно ожидать повышения активности выбранных нами образцов. Поскольку образец 2 обладал большей активностью в тестовых реакциях пероксидного окисления, его использовали и для проведения аэробного процесса. На рис. 4 представлены зависимости степени удаления ДБТ от времени в экспериментах с разной массой загрузки катализатора. Как видно, повышение температуры до 130°C позволяет практически полностью окислить ДБТ кислородом воздуха за 3 ч.

Сравнительный анализ двух катализаторов показывает, что применение электролитов, содержащих равные концентрации сульфатов Ce^{3+} и Ce^{4+} , дает возможность формировать слои оксидов с разным содержанием металла и имеющих разную структуру. В результате катализатор 2, содержащий 10.5% церия, проявляет активность как в пероксидном, так и аэробном окислении

серосодержащих соединений нефтяного сырья, т.е. является бифункциональным. При этом окисление ДБТ пероксидом водорода протекает крайне медленно в отличие от аэробного процесса. Таким образом, этот катализатор позволяет проводить селективное удаление сульфидов в мягких условиях пероксидом водорода, а гетероциклических серосодержащих соединений, в частности, ДБТ – в реакции с участием кислорода воздуха при повышенных температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены катализаторы $\text{Ce-TiO}_2/\text{Ti}$ с разной концентрацией церия (2.5 и 10.5 ат. %) в составе CeO_2 и с разной морфологией поверхности, полученные плазменно-электролитическим окислением титана в электролитах 0.05 М $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ и 0.05 М $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Установлено, что в электролите на основе $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ на титане формируются ПЭО-покрытия с повышенной концентрацией церия, с более крупными порами и более развитой поверхностью. Такой катализатор проявляет активность как в пероксидном, так и аэробном окислении серосодержащих соединений нефтяного сырья, т.е. является бифункциональным. В отличие от аэробного процесса, пероксидное окисление дибензотиофена на таком катализаторе протекает крайне медленно. Следовательно, полученный методом ПЭО катализатор с повышенной концентрацией церия обладает селективностью: в мягких условиях (60°C) удаляет легкие субстраты – сульфиды – пероксидом водорода, а в жестких условиях (130°C) аэробно окисляет тяжелые полициклические субстраты, в частности, дибензотиофен.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Синтез Се-содержащих ПЭО-слоев на титане и их исследование методами РФА, СЭМ, ЭДА, и РСА выполнено в рамках Государственного задания Института химии ДВО РАН (проект № FWFN(0205)-2022-0001). Сравнительный анализ каталитических свойств образцов в окислительной десульфуризации, а также исследование продуктов реакций выполнены в рамках Государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова (проект № АААА-А21-121011590090-7).

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование фазового состава катализаторов выполнено с использованием оборудования

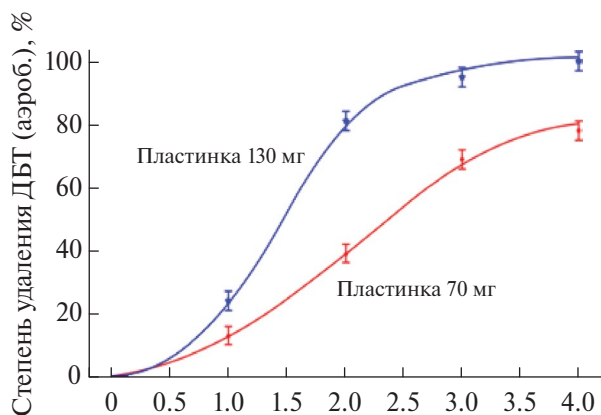


Рис. 4. Степень удаления ДБТ от времени при аэробном окислении с разной массой загрузки катализатора 2. Условия: 25 мл модельного раствора (0.3 мас. %) в декалине, 130°C .

Дальневосточного центра структурных исследований (Институт химии ДВО РАН).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aliofkhaezrai M., Macdonald D.D., Matykina E., Parfenov E.V., Egorkin V.S., Curran J.A., Troughton S.C., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., Lampke T., Simchen F., Nabavi H.F. Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications, and limitations // *Appl. Surf. Sci. Adv.* 2021. V. 5. Art. 100121. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100121>
2. Clyne T.W., Troughton S.C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals // *Int. Mater. Rev.* 2019. V. 64. № 3. P. 127. <https://doi.org/10.1080/09506660.8.2018.1466492>
3. Serdechnova M., Mohedano M., Kuznetsov B., Mendis C.L., Sarykevich M., Karpushenkov S., Tedim J., Ferreira M.G.S., Blawert C., Zheludkevich M.L. PEO coatings with active protection based on in-situ formed LDH-nanocontainers // *J. Electrochem. Soc.* 2017. V. 164. № 2. P. C36. <https://doi.org/10.1149/2.0301702jes>
4. Ražny N., Dmitruk A., Naplocha K. Anticorrosive PEO coatings on metallic cast heat enhancers for thermal energy storage // *Surf. Eng.* 2023. V. 39. № 6. P. 641. <https://doi.org/10.1080/02670844.2023.2236363>
5. Tarkhanova I.G., Bryzhin A.A., Gantman M.G., Yarovaya T.P., Lukiyanichuk I.V., Nedozorov P.M., Rudnev V.S. Ce-, Zr-containing oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on titanium as catalysts for oxidative desulfurization // *Surf. Coat. Technol.* 2019. V. 362. P. 132. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.101>
6. Брыжин А.А., Руднев В.С., Лукияничук И.В., Васильева М.С., Тарханова И.Г. Влияние состава оксидных слоев, полученных методом ПЭО, на механизм пероксидного окисления сероорганических соединений // *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. № 2. С. 262. <https://doi.org/10.31857/S0453881120020021>
7. Lukiyanichuk I.V., Vasilyeva M.S., Ustinov A.Yu., Bryzhin A.A., Tarkhanova I.G. Ti/TiO₂/NiWO₄ +WO₃ composites for oxidative desulfurization and denitrogenation // *Surf. Coat. Technol.* 2022. V. 434. P. 128200. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128200>
8. Lukiyanichuk I.V., Tarkhanova I.G., Vasilyeva M.S., Yarovaya T.P., Ustinov A.Yu., Vyalyi I.E., Kuryavyi V.G. Plasma electrolytic formation of TiO₂-VO_x-MoO_y-P₂O₅ coatings on titanium and their application as catalysts for the oxidation of S- and N-containing substances // *Mater. Chem. Phys.* 2024. V. 311. Art. 128520. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128520>
9. Patcas F., Krysmann W. Efficient catalysts with controlled porous structure obtained by anodic oxidation under spark-discharge // *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. V. 316. № 2. P. 240. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.09.028>
10. Jiang X., Zhang L., Wybornov S., Staedler T., Hein D., Wiedenmann F., Krumm W., Rudnev V., Lukiyanichuk I. Highly efficient nanoarchitected Ni₅TiO₇ catalyst for biomass gasification // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. V. 4. № 8. P. 4062. <https://doi.org/10.1021/am3008449>
11. Vasilic R., Stojadinovic S., Radic N., Stefanov P., Dohcevic-Mitrovic Z., Grbic B. One-step preparation and photocatalytic performance of vanadium doped TiO₂ coatings // *Mater. Chem. Phys.* 2015. V. 151. P. 337. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.077>
12. Huang X., Beck M.J. Size-dependent appearance of intrinsic O_x[•] “activated oxygen” molecules on ceria nanoparticles // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. № 17. P. 5840. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02426>
13. Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 10. P. 5987. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00603>
14. Руднев В.С. Рост анодных оксидных слоев в условиях действия электрических разрядов // *Защита металлов.* 2007. Т. 43. № 3. С. 296. <https://doi.org/10.1134/S0033173207030125>
15. Shi Y., Liu G., Zhang B., Zhang X. Oxidation of refractory sulfur compounds with molecular oxygen over a Ce–Mo–O catalyst // *Green Chem.* 2016. V. 18. № 19. P. 5273. <https://doi.org/10.1039/C6GC01357K>
16. Liu X.-Y., Li X.-P., Zhao R.-X. Ce₂(MoO₄)₃ as an efficient catalyst for aerobic oxidative desulfurization of fuels // *Pet. Sci.* 2022. V. 19. № 2. P. 861. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.10.029>
17. Aliofkhaezrai M., Gharabagh R.S., Teimouri M., Ahmadvadeh M., Darband G.B., Hasannejad H. Ceria embedded nanocomposite coating fabricated by plasma electrolytic oxidation on titanium // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 685. P. 376. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.315>
18. Tsai D.-S., Chou C.-C. Influences of growth species and inclusions on the current–voltage behavior of plasma electrolytic oxidation: A Review // *Coatings.* 2021. V. 11. P. 270. <https://doi.org/10.3390/coatings11030270>
19. Rudnev V.S., Tyrina L.M., Lukiyanichuk I.V., Yarovaya T.P., Malyshev I.V., Ustinov A.Yu., Nedozorov P.M., Kaidalova T.A. Titanium-supported Ce-, Zr-containing oxide coatings modified by platinum or nickel and copper oxides and their catalytic activity in CO oxidation // *Surf. Coat. Technol.* 2011. V. 206. P. 417. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.07.041>
20. Руднев В.С., Килин К.Н., Яровая Т.П., Недозоров П.М. Оксидные цирконийсодержащие плен-

- ки на титане // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 1. С. 69. <https://DOI: 10.1134/S0033173208010086>
21. Елинсон С.В., Петров К.И. Аналитическая химия циркония и гафния. Москва: Наука, 1965. 240 с.
 22. Dong Y., Hang J., Ma, Z., Xu H., Yang H., Yang L., Bai L., Wei D., Wang W. Chen H. Preparation of Co-Mo-O ultrathin nanosheets with outstanding catalytic performance in aerobic oxidative desulfurization // Chem. Commun. 2019. V. 55. № 93. P. 13995 <https://doi.org/10.1039/C9CC07452J>
 23. Abdelkader E., Nadjia L., Naceur B., Boukoussa B., Mohamed A. Fenton-like catalytic degradations of Neutral Red in water using cerium oxide polishing powder // Adv. Sci. Technol. Innov. 2018. P. 129. https://doi.org/10.1007/978-3-319-70548-4_44
 24. Abdullah W.N.W., Bakar W.A.W.A., Ali R., Mokhtar W.N.A.W., Omar M.F. Catalytic oxidative desulfurization technology of supported ceria based catalyst: physicochemical and mechanistic studies // J. Clean. Prod. 2017. V. 162. P. 1455. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.084>
 25. Zou Y., Wang C., Chen H., Ji H., Zhu Q., Yang W., Chen L., Chen Z., Zhu W. Scalable and facile synthesis of V₂O₅ nanoparticles via ball milling for improved aerobic oxidative desulfurization // Green Energy Environ. 2021. V. 6. № 2. P. 169. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.10.005>
 26. Zhang M., Liao W., Wei Y., Wang C., Fu Y., Gao Y., Zhu L., Zhu W., Li H. Aerobic oxidative desulfurization by nanoporous tungsten oxide with oxygen defects // ACS Appl. Nano Mater. 2021. V. 4. № 2. P. 1085. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02639>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Тарханова Ирина Геннадиевна д.х.н., в.н.с. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6347-7346>.

Есева Екатерина Андреевна к.х.н., ст.н.с. кафедры химии нефти и органического катализа, химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7538-9012>.

Лукашов Максим Олегович, аспирант кафедры химии нефти и органического катализа, химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4656-6232>

Яровая Татьяна Петровна, н. с. лаборатории электрохимических процессов Отдела электрохимических систем и процессов модификации поверхности Института химии ДВО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8358-1095>

Лукиянчук Ирина Викторовна к.х.н., ст.н.с. лаборатории электрохимических процессов Отдела электрохимических систем и процессов модификации поверхности Института химии ДВО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>

Catalytic Properties of Cerium Oxide Formed on Titanium by Plasma Electrolytic Oxidation

I. G. Tarkhanova^{1, *}, E. A. Eseeva¹, M. O. Lukashov¹, T. P. Yarovaya²,
I. V. Lukiyanchuk²

¹Department of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, 1/3, Moscow, 119991 Russia

²Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, prosp. 100-letiya Vladivostoka, 159, Vladivostok, 60022 Russia

*e-mail: itar_msu@mail.ru

A comparative analysis of the catalytic properties of Ce-containing composites 2.5% Ce-TiO₂/Ti and 10.5 %Ce-TiO₂/Ti has been performed in oxidative desulfurization reactions. TiO₂/Ti-supported catalysts with low and high cerium concentrations (2.4–2.6 and 8.7–12.4 at. % Ce, respectively) have been obtained by plasma electrolytic oxidation (PEO) in electrolytes containing equal (0.05 mol/L) concentrations of Ce₂(SO₄)₃ and Ce(SO₄)₂. It was found that Ce(SO₄)₂ use can increase the cerium concentration in the composites and respectively their activity in the of methyl phenyl sulfide oxidation by hydrogen peroxide. Moreover, the use of 10.5% Ce-TiO₂/Ti catalyst allows almost complete oxidation of dibenzothiophene with atmospheric oxygen at 130°C in 3 h.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, cerium oxide, peroxide oxidation, aerobic oxidation, desulfurization