

# CeO<sub>2</sub> 对 RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂湿式氧化降解苯酚性能的影响

Influence of CeO<sub>2</sub> on the Activity of RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst with Wet Air Oxidation of Phenol

杨少霞<sup>1</sup>, 冯玉杰<sup>1</sup>, 蔡伟民<sup>1,2</sup>, 孙晓君<sup>3</sup>, 万家峰<sup>1</sup>

(1 哈尔滨工业大学市政环境学院, 哈尔滨 150001;

2 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200030;

3 哈尔滨理工大学环境化学与工程学院, 哈尔滨 150080)

YANG Shao-xia<sup>1</sup>, FENG Yu-jie<sup>1</sup>, CAI Wei-min<sup>1,2</sup>,

SUN Xiao-jun<sup>3</sup>, WAN Jia-feng<sup>1</sup>

(1 School of Municipal and Environmental Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2 School of Environmental Science and Engineering,

Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China;

3 School of Chemistry and Environmental Engineering,

Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

**摘要:** 采用浸渍法制备了 RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 RuO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 并利用 XRD、SEM 和 XPS 对催化剂进行了表征, 研究了 Ce 的加入对 RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表面分散性和催化剂表面元素 Ru、O 和 Ce 化学态的影响, 同时考察了 RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 RuO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂湿式氧化降解苯酚的活性, 并深入探讨了 Ce 对 RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的助催化作用。结果表明: Ce 掺杂改性后, 使催化剂表面 Ru 的化学态降低、表面氧空位增加, 并且活性组分 Ru 的分散性增加, 从而使 RuO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的活性提高, 因此 Ce 起到了显著的助催化作用。

**关键词:** 苯酚氧化; Ru 系催化剂; CeO<sub>2</sub>; 湿式氧化

**中图分类号:** TG 146.4    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381 (2003) 11-0032-04

**Abstract:** RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and RuO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were prepared by impregnation of -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with RuCl<sub>3</sub> and Ce(N O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. The catalysts were characterized by XRD, SEM and XPS. It was studied that adding Ce influenced of the chemical state of Ru, O and Ce on the surface of the catalysts. Catalytic wet air oxidation of phenol was investigated over RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and RuO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and the Ce-promoted catalyst was very active. Moreover the reason that Ce promoted the activity of RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was studied. The results show that the decrease of the chemical state of Ru, the increase in the surface contents of oxygen vacancies and the better dispersion of RuO<sub>2</sub> are responsible methods for the better activity of RuO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.

**Key words:** phenol oxidation; ruthenium catalyst; CeO<sub>2</sub>; wet air oxidation

高浓度、有毒、有害有机废水是环境污染的一个重要来源, 对于这类废水的处理已经受到世界各国普遍的重视。1958 年 F.J. Zimmermann 首次成功地将湿式氧化技术(Wet Air Oxidation, 简称 WAO) 用于高浓度废水的处理<sup>[1]</sup>。WAO 在高温(125 ~ 320 )、高压(0.5 ~ 20 MPa) 下, 以氧气或空气为氧化剂, 将有机污染物氧化分解为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和无机物或有机小分子等的有效的高级氧化技术, 与焚烧法、生物处理等传统的水处理技术相比, 具有无二次污染、处理时间短等突出优点<sup>[2-4]</sup>。在反应过程中加入催化剂, 可以降

低反应温度、压力, 缩短反应时间, 并降低操作费用, 因此高效、稳定催化剂的研究, 对 WAO 的广泛应用和环境保护有重要的意义。

稀土元素由于特殊的电子结构和物理化学性质而具有多方面的催化和助催化作用。稀土氧化物 CeO<sub>2</sub> 表现出良好的催化和助催化作用, 已引起人们的关注<sup>[5-7]</sup>。在 WAO 催化剂中人们进行了 CeO<sub>2</sub> 为催化剂或载体的研究, 但是对 CeO<sub>2</sub> 作为贵金属催化剂的助剂以及 CeO<sub>2</sub> 在催化剂过程中的作用研究较少<sup>[8-10]</sup>。因此本工作采用 SEM, XRD, XPS, 研究了

CeO<sub>2</sub> 对 RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂湿式氧化降解苯酚活性的影响, 深入探讨了 CeO<sub>2</sub> 对于贵金属 Ru 催化剂的助剂作用。

## 1 实验

### 1.1 催化剂的制备

采用浸渍法制备 RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。以 -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 小球为载体 (比表面积 175m<sup>2</sup>/g, 平均粒度: 1~2mm)。将预处理后的 -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸渍于 RuCl<sub>3</sub> 溶液中, 在室温下等体积浸渍 12h 后, 110 °C 干燥 12h, 最后在 300 °C 焙烧 3h, 即得负载型 RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。活性组分 Ru 的含量 (以空白载体 -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为基准) 为 1% (质量分数, 下同)。

采用依次浸渍法制备 RuO<sub>2</sub>/ CeO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。将预处理后的 -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸渍于 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液中, 然后在 110 °C 干燥 12h, 之后在 400 °C 焙烧 3h。将载有 Ce 的 -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 再浸渍于 RuCl<sub>3</sub> 溶液中, 经干燥、焙烧后 (与 RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的制备相同), 即得到负载型 RuO<sub>2</sub>/ CeO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。Ce 的含量 (以空白载体 -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为基准) 为 4%。

### 1.2 催化剂的表征

用日本生产的 JEOL-840 型扫描电镜, Oxford I-SIS300 能谱仪观察催化剂表面各组分在表面的分布情况。采用英国 Bade 公司 D<sup>1</sup> 转靶 X 射线衍射仪测定催化剂晶形, X 射线为 Cu 靶 K 射线 ( $\lambda = 0.15418\text{nm}$ )。

用 PHI5700 型 X 射线光电子能谱仪测定催化剂表面元素 Ru, O 和 Ce 的化学态, X 射线源为 Al 靶 K 射线, 半球形窗式分析器, 通能 29.35eV, 分析室真空度为  $6.7 \times 10^{-8}\text{Pa}$ 。将不导电的 -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 小球的球冠涂层高纯天然石墨 (C1s284.30eV), 人工造层污染碳, 以消除荷电效应产生的峰位偏移。曲线采用扣除积分背底后进行 Gaussian-Lorentzian 拟和, 在拟和曲线中高斯含量不低于 80%。

### 1.3 RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂苯酚降解实验

用带有搅拌和控温装置的 1L 高压釜进行催化剂的活性评价。选取苯酚作为目标有机物, 将苯酚浓度为 4200mg/L 的 500mL 苯酚溶液和 1g 的 RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂加入反应釜中, 通入氮气将空气排除后开始升温, 当温度达到 150 °C 时, 开启搅拌, 同时通入氧气, 总压达到 3MPa 后, 停止通氧, 此时定为反应的零点, 以后每隔一定的时间通过取液管取样。反应流程图见文献[11]。苯酚的浓度采用四氨基安替比林分光光度法进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的 SEM 表征结果

图1是 RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 RuO<sub>2</sub>/ CeO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂组分 RuO<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 在催化剂表面分布的 SEM 照片。可以看出, RuO<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 在催化剂表面均匀的分布, 表明采用浸渍法得到了具有较好分散性的催化剂。

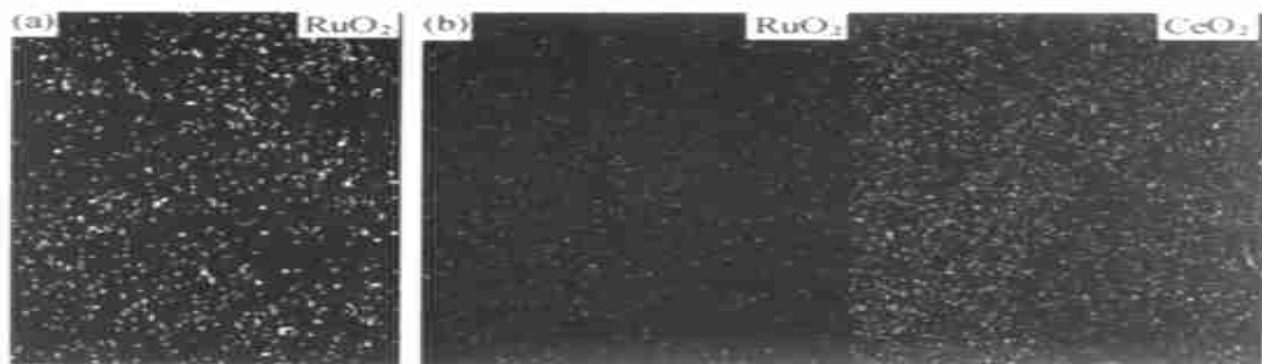


图1 催化剂表面 SEM 照片

Fig.1 SEM of dot mapping of different catalysts (a) RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) RuO<sub>2</sub>/ CeO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 2.2 催化剂的 XRD 表征结果

图2是两种催化剂的XRD谱图。由图可知, 两种催化剂中载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶型均为 -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中 Ru 以 RuO<sub>2</sub> 形式存在; RuO<sub>2</sub>/ CeO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中出现了较尖锐的 CeO<sub>2</sub> 峰, 但是没有检测到 Ru 物相, 说明 Ce 的加入, 提高了 Ru 的分散性, RuO<sub>2</sub> 晶粒变细小。

### 2.3 催化剂的 XPS 表征结果

图3是结合能在 950~840eV 范围内 RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 RuO<sub>2</sub>/ CeO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表面 XPS 谱。对比两图可以看出, RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 XPS 谱为噪声, 即没有存在 Ce; 而 RuO<sub>2</sub>/ CeO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中在结合能为 883.2eV 明显出现 Ce3d<sub>5/2</sub>峰, 这与文献[12]一致, 表明 Ce 存在。此结果与 XRD 测试一致,

说明制备的  $\text{RuO}_2/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂中有 Ce 存在。

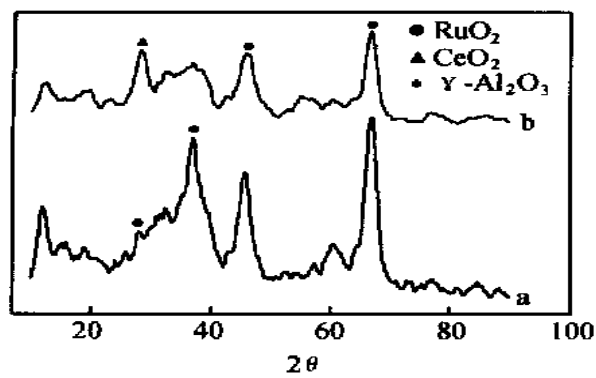


图 2 催化剂的 XRD  
(a:  $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  
b:  $\text{RuO}_2/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )  
Fig. 2 XRD patterns of different catalysts

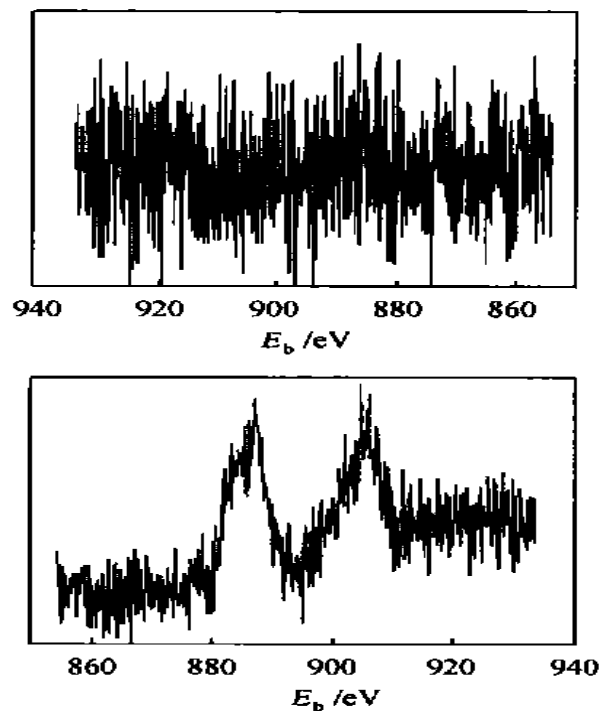


图 3 催化剂的 XPS 谱图  
(a)  $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  
(b)  $\text{RuO}_2/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   
Fig. 3 XPS profiles of different catalysts

图 4 为两种催化剂表面 Ru 元素的 XPS 谱。由谱图看出, 由于样品污染 C 的影响使  $\text{Ru}3\text{d}_{3/2}$  峰高于  $\text{Ru}3\text{d}_{5/2}$  峰。 $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{RuO}_2/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂表面的  $\text{Ru}3\text{d}_{5/2}$  峰分别位于 280.562eV 和 280.751eV, 与  $\text{Ru}^{4+}$  的  $3\text{d}_{5/2}$  峰结合能( 280.70 eV )基本一致<sup>[13]</sup>, 表明 Ru 主要以  $\text{Ru}^{4+}$  形式存在。但是 Ce 的加入后,  $\text{Ru}3\text{d}_{5/2}$  峰向高结合能方向移动了 0.189eV, 说明 Ru 的化学态发生了变化。为了更深入分析表面

Ru 化学态的变化, 对曲线进行拟和。在拟和时扣除一个污染 C 分量, 然后计算价态含量。从拟合曲线发现, Ce 的加入, Ru 出现了新的化学态— $\text{Ru}^0$ , 从两种化学态  $\text{Ru}^{4+}$  和  $\text{Ru}^{3+}$  变为  $\text{Ru}^0$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{4+}$  三种化学态。表

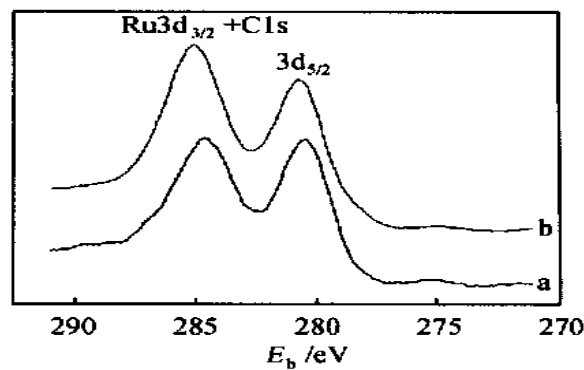


图 4 催化剂表面 Ru 的 XPS 谱图  
(a)  $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  
(b)  $\text{RuO}_2/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   
Fig. 4 Ru of XPS profiles of different catalysts

1 为两种催化剂表面不同化学态 Ru 所占的原子比。随着结合能的增加, Ru 依次为  $\text{Ru}^0$ ,  $\text{Ru}^{4+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ <sup>[11]</sup>。由表 1 可知, Ce 的加入,  $\text{Ru}^{4+}$  相对含量降低, 而低化学态 Ru ( $\text{Ru}^0$  和  $\text{Ru}^{3+}$ ) 相对含量增加。这是因为  $\text{CeO}_2$  氧存储能力, 在氧化还原反应中表现为  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  的相互转化, 从而使催化剂活性中心离子的价态降低。这有利于表面吸附氧将低化学态 Ru 氧化为高价 Ru, 而吸附氧活化为氧化性更强的氧自由基 ( $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$  等), 因此低化学态 Ru 可能是吸附氧的活性中心。

表 1 不同催化剂样品表面上 Ru 原子比的 XPS 数据

Table 1 XPS data of the Ru atom ratio on the surface of different catalysts

Sample	$E_b/\text{eV}$		
	$\text{Ru}^0$	$\text{Ru}^{4+}$	$\text{Ru}^{3+}$
$\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	280.51 (81%)	281.85 (19%)
$\text{RuO}_2/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	297.28 (7%)	280.58 (60%)	281.64 (33%)

$\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{RuO}_2/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂表面氧元素的 XPS 谱如图 5 所示。两个样品的  $\text{O}1\text{s}$  峰没有移动, 但是加入 Ce 的催化剂  $\text{O}1\text{s}$  峰较宽且不对称, 因此可以推测催化剂表面存在不同形式的氧。为了深入分析表面氧的化学态组成, 对曲线进行拟和。表 2 为两种催化剂表面不同化学态 O 所占的原子比。由表 2 可以看出, 两种催化剂的表面氧的化学态相同, 随着结合能的增加依次为: 晶格氧、羟基氧和吸附氧<sup>[14]</sup>。催化剂用高比表面积且有良好吸附性的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体, 并且热处理温度较低( 300 ) , 因此催化剂表面应具有羟基氧。Ce 的加入, 三种氧在表面原

子比改变, 高结合能的表面吸附氧增加, 这可能促进氧在催化剂表面的吸附, 从而形成强氧化物种 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, 这有利于催化剂活性的提高。

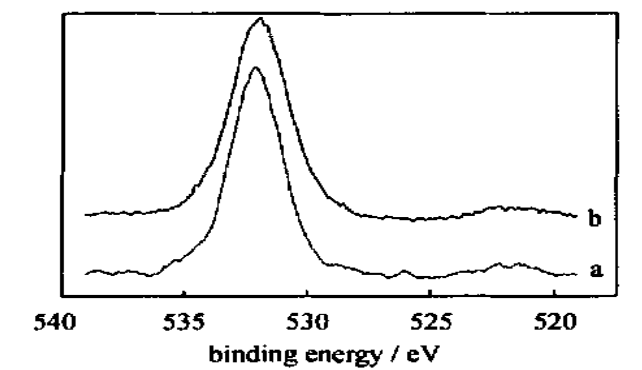


图5 催化剂表面 O 的 XPS 谱图  
(a: RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b: RuO<sub>2</sub>/ CeO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
Fig. 5 O of XPS profile of different catalysts

表 2 不同催化剂样品表面上氧物种原子比的 XPS 数据  
Table 2 XPS data of the O atom ratio on the surface of different catalysts

Sample	E <sub>b</sub> / eV		
	O <sub>L</sub>	O <sub>OH</sub>	O <sub>ad</sub>
RuO <sub>2</sub> / -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530. 5 (10. 5%)	532. 07 (72. 4%)	533. 24 (17. 1%)
RuO <sub>2</sub> / CeO <sub>2</sub> / - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530. 48 (14. 1%)	531. 85 (61. 3%)	532. 86 (25. 6%)

O<sub>L</sub>: Lattice oxygen; O<sub>OH</sub>: Hydroxy oxygen; O<sub>ad</sub>: Adsorbed oxygen

### 2.4 RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 RuO<sub>2</sub>/ CeO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂降解苯酚的活性

图 6 是在 150 ℃, 3MPa、进水 pH 值为 5.6 时, 苯

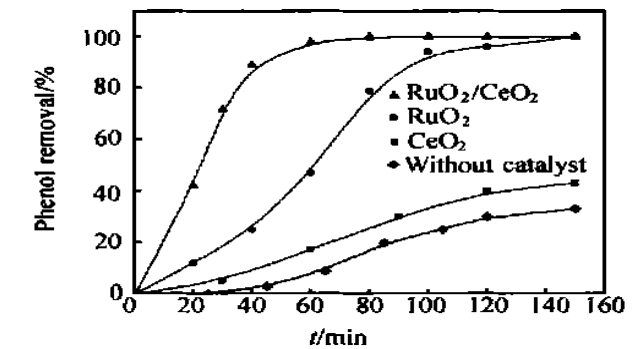
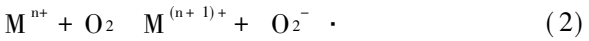
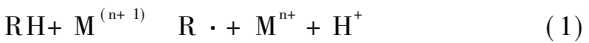


图 6 不同催化剂湿式氧化苯酚去除率与时间的关系  
(150 ℃, 3MPa, 溶液 pH 值 5.6)  
Fig. 6 Phenol removal with different catalysts in WAO at 150 ℃, 3MPa and the initial pH of 5.6

酚随时间的降解曲线。CeO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应 150min 后苯酚去除率为 46%, 略高于无催化剂的苯酚去除率

(约 30%)。RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂反应 120min 后, 苯酚被完全降解。说明 CeO<sub>2</sub> 有一定的催化活性, 但是其活性要远低于低 RuO<sub>2</sub>。Ce 掺杂改性后的 RuO<sub>2</sub>/ CeO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 在相同的操作条件下, 反应 60min 后苯酚去除率为 98%。由此可知, Ce 的加入, 明显地提高了 RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的活性, 起到了显著的助催化作用。

WAO 氧化有机物是自由基反应, 催化剂的加入促进了自由基的产生<sup>[15, 16]</sup>。HO·和 HO<sub>2</sub>·自由基是强氧化基<sup>[17]</sup>, 但 HO·自由基只有在强氧化剂(如 O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等)存在时才能形成, 而 HO<sub>2</sub>·自由基可以由以下反应生成:



(1) — (3) 是自由基的产生过程。其中反应 (3) 是产生 HO<sub>2</sub>·自由基的控制步骤<sup>[18]</sup>。Ce 的加入, 使表面氧空位增加, 有利于氧的吸附和表面吸附氧与低化学态 Ru 生成氧自由基 O<sub>2</sub><sup>-</sup>·的过程, 从而加快了反应 (1) 的进行; WAO 降解苯酚的过程中, 产生有机酸中间产物, 反应 (2) 是快速过程; 因此 Ce 的加入, 加快了控制步骤反应 (3) 的进行。另外, 稀土 CeO<sub>2</sub> 的加入, 提高了贵金属 Ru 在表面分散度, 且晶粒变小, 从而增加了催化剂表面的活性点。因此 Ce 的加入, 提高了 RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的活性, 起到了显著的助催化作用。

### 3 结论

Ce 加入提高了 RuO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂贵金属的分散度; 并且非化学计量氧化物 CeO<sub>x</sub> 的氧存储能力, 在氧化还原反应中表现为 Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> 的相互转化, 使催化剂活性中心 Ru 降低和表面吸附氧增加, 从而促进了自由基的产生, 因此 Ce 掺杂改性后的 RuO<sub>2</sub>/ CeO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的催化活性提高, 在 150 ℃, 3MPa, 进水 pH 值为 5.6 时, 反应 60min 后苯酚去除率为 98%。Ce 对 RuO<sub>2</sub>/ CeO<sub>2</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂活性起到了明显的助催化作用。

#### 参考文献

[1] Zimmermann F J. New waste disposal process [J]. Chem Eng, 1958, 65 (8): 117—121.  
[2] Randall T L, Knopp P V. Detoxification specific organic substances by wet oxidation [J]. J Wat Pollut Control Fed, 1980, 52: 2117—1151.

(下转第 39 页)

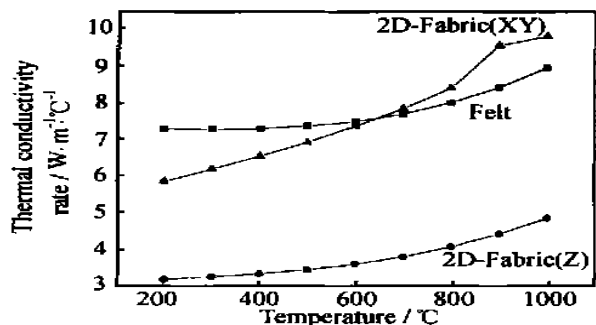


图3 热导率随温度变化曲线

Fig. 3 Curve of temperature and thermal conductivity rate

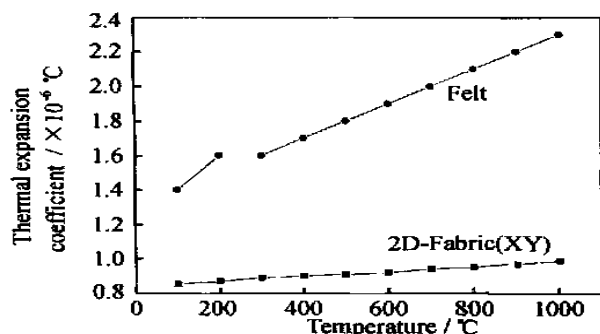


图4 热膨胀系数随温度变化曲线

Fig. 4 Curve of temperature and thermal expansion coefficient

### 3 结论

直热式化学气相渗是一种建立在热梯度法基础上制备 C/C 复合材料和其它陶瓷基复合材料的新工艺, 解决了沉积过程的扩散问题和表面动力学问题。此工艺在 25h 左右制备出的 C/C 复合材料, 微观结构均为光滑层, 具有良好的力学性能和热物理性能。

#### 参考文献

- [1] Dupel P, Bourratx, Pailier R. Structure of pyrocarbon infiltrated by pulse-CVI [J]. Carbon, 1995, 33 (9): 1193—1204.
- [2] Spatz M S, Skamser D J, Johnson D L, et al. Thermal-stability of ceramic materials in microwave-heating [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78 (4): 1041—1048.
- [3] Lachter A, Trinqucoste M, Delhaes P, et al. Fabrication of carbon/carbon composites by d.c. plasma enhanced CVD of carbon [J]. Carbon, 1985, 23 (1): 111—116.
- [4] Xiao P, Xu Y, Zhang L, et al. New technology for fabrication of C/SiC composites reinforced by continuous carbon tows [J]. Mater Sci & Tech, 2001, 17 (8): 1012—1017.
- [5] Li R Z, Su J M, Cui H, et al. Exploratory applied research of polyaryacetylene on C/C material [A]. Int Conf on Carbon [C]. 2002. 60—61.
- [6] Pierson H O, Lieberman M L. The chemical vapor deposition of carbon on carbon fibers [J]. Carbon, 1975, 13 (3): 159—166.

- [7] Pierson Hugh O, Northrop David A. J Compo Mat, 1975, (4): 118—137.
- [8] Girard H. The preparation and properties of high density carbon-carbon composites [A]. Proceeding of the fifth London international carbon and graphite conference [C]. 1978: 483.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (90205017)

收稿日期: 2003-04-02; 修订日期: 2003-08-20

作者简介: 汤素芳 (1980-), 女, 硕士, 现就读于中国科学院金属研究所, 主要研究方向热结构复合材料, 联系地址: 辽宁沈阳市沈河区文化路72号金属研究所 (110016)。

\*\*\*\*\*

(上接第35页)

- [3] Mishra Vedprakash S, Vijaykumar V, Joshi J B. Wet air oxidation [J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34: 2—48.
- [4] Luck F. Wet air oxidation: past, present and future [J]. Catalysis Today, 1999, 53: 81—91.
- [5] Putna E S, Bunluesin T, Fan X L. Ceria film on zirconia substrates: models for understanding oxygen-storage properties [J]. Catalysis Today, 1999, 50: 343—352.
- [6] 卢冠忠, 汪仁. 氧化铈在非贵金属催化剂中的作用 [J]. 催化学报, 1991, 12 (2): 83—89.
- [7] 卢冠忠, 王幸宜, 汪仁, 等. 氧化铈在非贵金属催化剂中的作用 (V) [J]. 高等学校化学学报, 1994, 6: 895.
- [8] Oliviero L, Barbier J, Duprez D, et al. Catalytic wet oxidation of phone and acrylic acid over Ru/C and Ru-CeO<sub>2</sub>/C catalyst [J]. Applied Catalysis, 2000, 25: 267—275.
- [9] Barbier J Jr, et al. Total Oxidation of Acetic in Aqueous Solutions over Noble Metal Catalysts [J]. J Catal, 1998, 177: 378.
- [10] Lin S S, Chen C L, Chang D J, Chen C C. Wat Res, 2003, 37: 793.
- [11] 万家峰, 冯玉杰, 杨少霞, 蔡伟民. CeO<sub>2</sub> 稳定 RuO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 湿式氧化催化剂的研究 [J]. 分子催化, 2002, 16: 345.
- [12] Mullins D R, Overbury S H, Huntley D R. Electron Spectroscopy of Single Crystal and Polycrystalline Cerium Oxide Surfaces [J]. Surface Science, 1998, 409: 307.
- [13] Moulder J F, Stickle W B, Sobol P E, Bomben K D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [M]. Minnesoda: Physical Electronics Inc Press, 1995. 215.
- [14] Jing L Q, Xu Z L, Sun X J, Shang L, Cai W M. The Surface Properties and Photocatalytic Activities of ZnO ultrafine Particles [J]. Appl Serf Sci, 2001, 180: 308.
- [15] Willms S R, Balinsky A M, Reible D D, Harrison D P. Aqueous-phase Oxidation: The Kinetics of Signal Organic Compounds [J]. Ind Eng Chem Res, 1987, 26: 148.
- [16] Rivas F J, et al. Chem Eng Sci, 1998, 53: 2575.
- [17] Leitner N K V, Dore M. Wat Res, 1997, 31: 1383.
- [18] Debellefontaine H, Foussard J N. Wat Manag, 2000, 20: 15.

收稿日期: 2003-04-30; 修订日期: 2003-08-30

作者简介: 杨少霞 (1973-), 女, 博士生, 联系地址: 哈尔滨工业大学 760 信箱 (150001)。