

# 纳米二硫化钼制备现状与发展趋势

胡坤宏<sup>1,2</sup> 沃恒洲<sup>1</sup> 韩效钊<sup>2</sup> 胡献国<sup>2</sup>

(1. 合肥工业大学摩擦学研究所, 安徽 合肥 230009; 2. 合肥工业大学化学工程学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:**从还原法、分解法、氧化法、电化学法等方面入手,评述了化学法制备纳米二硫化钼的现状。介绍了用单层 MoS<sub>2</sub> 重堆积制备纳米插层化合物(层状化合物)的方法,包括制备的机理、客体物质的种类及 MoS<sub>2</sub> 插层化合物的性能与应用等。简要介绍了二硫化钼的结构、性质与功能以及制备纳米 MoS<sub>2</sub> 的物理方法。最后对各种制备方法的优缺点进行了分析与对比,并展望了纳米 MoS<sub>2</sub> 的制备技术与方法的发展前景,强调纳米 MoS<sub>2</sub> 的制备应是多种方法相结合,朝着制备纳米复合材料的观点。

**关键词:**纳米二硫化钼;重堆积法;纳米插层化合物;化学法;纳米材料

中图分类号:TQ136.12;TB383

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)08-0014-04

## Survey of preparing nanoscaled molybdenum disulfide

HU Kun-hong<sup>1,2</sup>, WO Heng-zhou<sup>1</sup>, HAN Xiao-zhao<sup>2</sup>, HU Xian-guo<sup>1</sup>

(1. Institute of Tribology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** The state-of-the-art of preparing nanoscaled molybdenum disulfide is surveyed on the basis of the introduction of reduction, decomposition, oxidation and electro-chemical methods. At the same time, something like the preparation technique of intercalated nanocompound by restacking single layer of molybdenum disulfide, including the preparation mechanism, variety of intercalated substance and performance and application of the molybdenum disulfide intercalated compound is all reported. The structure, property and physical preparation method of nanoscaled molybdenum disulfide are also introduced. The advantages and disadvantages of various methods are evaluated, with the development tendency of preparation technique of nanoscaled molybdenum disulfide shown and it is emphasized that more attention should be paid on the combinations of preparation methods of nanoscaled molybdenum disulfide and nanocomposites.

**Key words:** nanoscaled molybdenum disulfide; restacking method; intercalated nanocompound; chemical method; nano-material

纳米粒子的原子或分子大量处于亚稳态,在热力学上是不稳定的,属于一种新的物理状态<sup>[1]</sup>,其表面原子周围缺少相邻原子,有许多悬空键,易与其他原子结合,故具有很高的化学活性。另外,晶体周期性的边界条件受到破坏,非晶态纳米粒子的颗粒表面层附近原子密度减小,导致声、光、电、磁、热、力学等特性均随尺寸减小而发生显著变化。因而,对纳米材料的深入研究不但可开拓人们认识物质世界的新层次,有助于人们直接探索原子和分子的奥秘,同

时也能为社会提供许多功能奇异的新材料。

## 1 纳米二硫化钼的性能

过渡金属层状二元化合物(MX<sub>2</sub>)因具有良好的光、电、润滑、催化等性能,一直备受人们的关注,二硫化钼便是其中的典型代表之一。MoS<sub>2</sub>属于六方晶系,是一种抗磁性且具有半导体性质的化合物,其Mo-S棱面相当多,比表面积大,层内是很强的共价键,层间则是较弱的范德华力,层与层很容易剥离,

收稿日期:2003-03-19;修回日期:2003-05-19

基金项目:安徽省自然科学基金资助项目(00046103)

作者简介:胡坤宏(1975-),男,博士生;胡献国(1963-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事纳米摩擦学材料研究,通讯联系人,0551-2902956, xghu@hfut.edu.cn。

具有良好的各向异性与较低的摩擦因数,且 S 具有对金属很强的粘附力,使 MoS<sub>2</sub> 能很好地附着在金属表面始终发挥润滑功能,特别是在高温、高真空等条件下仍具有较低的摩擦因数。虽然 MoS<sub>2</sub> 性能优良,但也受到粒度与比表面积的限制,因此 MoS<sub>2</sub> 的超细化是必要的。

纳米 MoS<sub>2</sub> 包括纳米微粒、纳米复合物、纳米薄层、富勒烯状纳米微粒以及纳米管。与普通 MoS<sub>2</sub> 相比,纳米 MoS<sub>2</sub> 在许多性能上得到了进一步提升,突出地表现在以下几个方面:比表面积大,吸附能力更强,反应活性高,催化性能尤其是催化氢化脱硫的性能更强,可用来制备特殊催化材料与贮气材料;纳米 MoS<sub>2</sub> 薄层的能带差接近 1.78 eV<sup>[2]</sup>,与光的能量相匹配,在光电池材料上有应用前景;随着 MoS<sub>2</sub> 的粒径变小,它在摩擦材料表面的附着性与覆盖程度都明显提高,抗磨、减摩性能也得到成倍提高<sup>[3-4]</sup>;更有趣的是 MoS<sub>2</sub> 层间插入有机基团后,可形成二维纳米复合物,这些复合物并不是无机物性质与有机物性质的简单相加,而是表现出许多奇异的特性。

## 2 纳米二硫化钼的制备

现在国内外出现了很多制备纳米 MoS<sub>2</sub> 的方法,一般可分为化学法、物理法以及最近兴起的单层 MoS<sub>2</sub> 重堆积法;另外,根据制备体系的状态不同,还可分为固相法、液相法、气相法。笔者将主要对化学法与重堆积法进行介绍,同时也简单提及物理法。

### 2.1 化学法

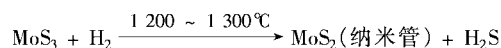
化学法是通过化学反应制备 MoS<sub>2</sub>,并在制备过程中通过控制反应条件达到降低粒度的目的,从而制备出超细 MoS<sub>2</sub>,甚至纳米 MoS<sub>2</sub>;化学方法种类繁多,根据反应类型来分主要包括还原法、分解法、氧化法、电化学方法等。

#### 2.1.1 还原法

适宜的还原剂能将 Mo(VI)与 Mo(V)还原成 Mo(IV),通过控制反应条件,生成的 MoS<sub>2</sub> 的粒度可达到纳米级,可用的还原剂包括联氨类(如 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、羟胺类(如 NH<sub>2</sub>OH)和氢气等。N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 除了可直接还原(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> 成 MoS<sub>2</sub> 外<sup>[5]</sup>,在吡啶溶液中,利用热溶剂合成法<sup>[6]</sup>,N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 还可将 MoO<sub>3</sub> 还原成 MoO<sub>2</sub>,再加入 S 便可制备出 100 nm 左右的晶态 MoS<sub>2</sub>。羟胺盐<sup>[5,7]</sup>能将 MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup> 或 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 中的 Mo(VI)还原成 Mo(IV),可制备出小于 100 nm 的 MoS<sub>2</sub>。另外,利用浸渍技术<sup>[2]</sup>,用 NH<sub>4</sub>SCN 的甲醇溶液也可将 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

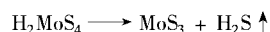
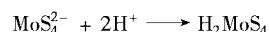
还原成 MoS<sub>2</sub>,此法得到的是均匀的且具有六方结构的纳米 MoS<sub>2</sub> 薄膜,薄膜能带差是 1.79 eV,利用 X 射线衍射分析发现,在 300℃ 下制备的膜是非晶态的,但在 360℃ 与 450℃ 时制备的是晶态的,且 450℃ 时的结晶比 360℃ 好。上述液固相非均相反应中,表面活性剂的选择尤其重要,曾颖峰等<sup>[7]</sup>研究了不同类型表面活性剂对制备纳米 MoS<sub>2</sub> 的影响,包括阴离子型的二烷基二硫代磷酸铵盐、阳离子型的十六烷基三甲基氯化铵、非离子型的聚乙烯醇,结果发现,3 种表面活性剂均可降低颗粒间的团聚程度,对纳米颗粒的生成都产生有利的影响,其中阳离子型表面活性剂改性的效果最好,获得粒径在 100 nm 左右且较为均一的 MoS<sub>2</sub>,颗粒同时呈现亲油疏水性,在有机相中有较好的分散性。

用联氨与羟胺类化合物作还原剂制备纳米 MoS<sub>2</sub> 过程中,反应条件相对较为温和,易于控制粒径大小,氧化产物一般是气体,容易脱离体系,对产品影响小。但使用的溶剂与还原剂对环境与人均有一定的毒性,有些反应中还有毒性很强的硫化氢产生,尾气与废液需要处理,同时反应过程复杂,对反应条件的控制要求很高。氢气在纳米二硫化钼的制备上是另一种重要的还原剂,可克服上述部分缺点,如操作简单无须有机溶剂。H<sub>2</sub> 除了可用来制备普通纳米微粒<sup>[8]</sup>外,还可在高温下用来制备纳米管<sup>[9]</sup>与无机富勒烯状纳米微粒<sup>[10]</sup>,如:

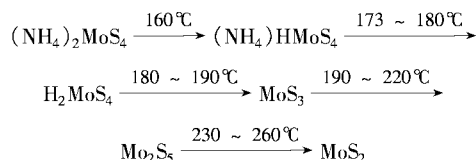


#### 2.1.2 分解法

分解法是用热分解或其他高能物理手段将硫代钼酸铵或三硫化钼分解成二硫化钼,一般需要惰气保护。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> 与 MoS<sub>3</sub> 的制备可通过以下离子反应:



Wang 等<sup>[11]</sup>在高纯氩气流中用适当的升温速率热解(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>,借助差热分析(DTA)等热分析手段,得出了(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>,具体分解步骤为:



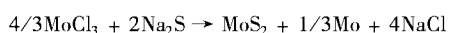
由于 MoS<sub>3</sub> 是非晶态物质,粒径很小,热解得到的 MoS<sub>2</sub> 粒径也相对较小,同时制备过程中的操作与

设备均较简单,因而热解  $\text{MoS}_3$  方法目前应用较广。但方法中的温度控制很重要,温度较低可能得到非晶态  $\text{MoS}_2$ ,温度较高晶体则容易生长,同时产生的单质硫对设备腐蚀较严重。

除了简单的热分解外,高能物理手段促分解法也是制备纳米  $\text{MoS}_2$  的有效方法,该法是在化学制备过程中借助  $\gamma$  射线、超声波等高能物理手段来获得纳米微粒,也算物理法与化学法的结合。利用此法可弥补单一使用化学法的不足,具有较高的应用价值。文献[12]报道了用  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  作反应物,蒸馏水作溶剂,聚乙烯醇或十二烷基硫酸钠作表面活性剂,异丙醇作清净剂,用氨水调节 pH 值,通入高纯  $\text{N}_2$  于溶液中除去氧,然后用  $\gamma$  射线照射,最后得到的  $\text{MoS}_2$  粒径可达 10 nm,该纳米  $\text{MoS}_2$  是热稳定性很高的非晶态微粒,经 650℃ 热处理后晶体化程度仍较低。

### 2.1.3 氧化法

Bonneau 等<sup>[13]</sup>利用  $\text{MoCl}_3$  自身氧化反应制备出  $\text{MoS}_2$ ,其反应式为:



用单质硫也可以直接将金属钼氧化成  $\text{MoS}_2$ ,如 Ivanov 等<sup>[14]</sup>采取自蔓延高温合成法,用 0.03  $\mu\text{m}$  的钼粉和 45  $\mu\text{m}$  的硫粉生产出粒径小于 1.0  $\mu\text{m}$  的二硫化钼粉末。但金属钼的熔、沸点及硬度均很高,反应活性相当低,直接氧化化合需要温度较高且产物粒径较大,氧化  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  等低价配合物的方法克服了上述缺点,易于生成小粒径颗粒或沉积成薄膜。金属钼生成羰基配合物后,形成  $\sigma-\pi$  键( $\sigma$  配键与  $\pi$  反馈键),改变了钼原子的电子分布,使其活化,反应活性增强。同时羰基配合物的熔点、沸点与硬度能大幅度降低,容易脱离原来含杂质的体系,产物纯度很高,且反应可在液相或气相中进行,如:  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  与 S 能在有机溶剂中反应可制备出纯度很高的纳米  $\text{MoS}_2$ ,产物粒径可达 10~30 nm<sup>[15]</sup>。该方法的不足是羰基钼毒性强,其中的 CO 易与人体血红蛋白结合,甚至还可把金属带入体内,对环境与人有不利影响。

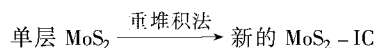
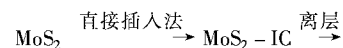
### 2.1.4 电化学法

在溶液中能进行的氧化还原反应,可通过适当的装置与电解质溶液构成原电池,使化学反应能在电极上进行;当然,在外加电压的作用下,原本不能自发进行的电极反应或许也能在电极上发生电镀或电解。电极反应生成的沉淀可沉积在电极表面,若

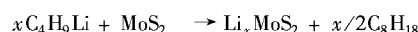
选择适当的材料作为电极,则可在材料上获得  $\text{MoS}_2$  沉积膜,如浸镀法与电化学沉积法。Ray 等<sup>[16]</sup>用浸镀法获得均匀的且具有六方结构的  $\text{MoS}_2$  薄膜,从光吸收测量中获得的能带差是 1.79 eV。Lévy-Clément 等<sup>[17]</sup>利用电化学沉积法在水溶液中获得硫化钼薄膜,阴极反应为  $\text{Na}_2\text{MoS}_4$  的还原反应,产物沉积在阴极表面获得固体膜,经测定,该硫化物为非晶态,组成十分接近  $\text{MoS}_2$ ,若经热处理后可得较高结构的薄膜,该膜的能带差是 1.78 eV。

### 2.2 单层二硫化钼重堆积法

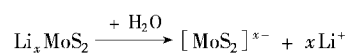
单层二硫化钼重堆积法(简称重堆积法)是最近发展较快的一种特殊化学方法,是制备二维纳米复合材料——二硫化钼插层化合物( $\text{MoS}_2\text{-IC}$ )的有效方法,重堆积法一般分 3 步:



第一步中目前较成熟的是正丁基锂还原  $\text{MoS}_2$  法:



生成的  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  在离层试剂(如水)中可以发生离层<sup>[18-19]</sup>:



离层试剂中的 H 元素转化为氢气,气体膨胀导致层与层的剥离,以至得到稳定的单分子层悬浮液,实质上是单层  $[\text{MoS}_2]^{x-}$ 。单层二硫化钼在一定条件下可以发生重堆积,重堆积时可混入适当客体物质,利用客体物质难溶于离层试剂或改变条件可以沉淀的性质,使客体物质与单层二硫化钼共同沉积在载体(如氧化铝)上,便可获得多种  $\text{MoS}_2$  插层化合物( $\text{MoS}_2\text{-IC}$ ),这些化合物的晶体结构特征很不明显。由于离层后表面带负电,阳离子与亲电性基团更易插入到二硫化钼层间。可以用作二硫化钼插层的客体物质很多,包括  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ <sup>[18]</sup>、 $\text{R}_4\text{N}^+$ <sup>[19]</sup>、1,10-菲咯啉<sup>[20]</sup>、萘及其衍生物<sup>[21-22]</sup>、 $\text{Fe}(\text{III})$ -卟啉<sup>[23]</sup>、聚氧化乙烯<sup>[24]</sup>等众多无机、有机阳离子或有机小分子及高分子。

由于客体物质的插入使二硫化钼的物理性能发生了巨大的改变,激发出许多特异的光、电、磁、催化、润滑等功能,因而  $\text{MoS}_2\text{-IC}$  是一类前景极其广阔的新功能材料。许多有机基团可以插入到  $\text{MoS}_2$  层间,形成无机-有机复合物,在纳米复合材料的制备上存在着较大的潜力。二硫化钼插层化合物非常有用但制备复杂且成本高,特别是在第一步中,插层试

剂为价格很高且不宜贮存与运输的正丁基锂,另外,插层反应时间也相对过长(40 h左右),这难免限制它的工业化生产。

### 2.3 物理法

物理法是借助机械研磨、高能物理等手段对 MoS<sub>2</sub> 进行粉碎、切割或喷涂从而达到细化或获得涂层的目的。天然矿物提纯法是利用含 MoS<sub>2</sub> 的矿物为原料,通过浮选、化学浸取等方法,尽可能地去除矿物中的各种杂质,然后再经粉碎加工可达到细化目的<sup>[25]</sup>,所得产物仍保持着 MoS<sub>2</sub> 的天然晶格,但粒径较大。机械研磨法<sup>[26]</sup>根据研磨方式,可分为搅拌磨、振动磨、球磨、环形间隙磨、气流喷射磨等,其中在气流喷射磨方面,我国的林春元<sup>[27]</sup>对其进行了改造,生产出粉末粒度超过 Climax 标准(0.55 ~ 0.8 μm)的二硫化钼超细粉末。高压电弧法可以制备富勒烯状<sup>[28]</sup>的纳米二硫化钼薄层,在局部高压氮气存在的条件下,用电弧切割固态二硫化钼靶,沉积得到纳米二硫化钼薄膜。而在氩气保护下用激光法切割可得到不同形状的纳米二硫化钼粉末<sup>[29]</sup>。采用溅射法让靶材原子从表面蒸发出来形成超微粒子,并在附着面上沉积下来,比如 Wang 等<sup>[30]</sup>用两极直流磁溅射的方法制备出 MoS<sub>x</sub> 涂层。

### 3 展望

综上所述,上述方法各有优缺点。其中化学法灵活性强,产物纯度高,能制备出符合不同功能需求的 MoS<sub>2</sub>,如自润滑薄层、插层电池、高效氢化脱硫催化剂。但也存在不足,如原料要求高,工艺流程长,生产成本低,废液需要处理等。物理法可弥补化学法的不足,且一般不破坏 MoS<sub>2</sub> 的天然晶格,但设备要求高,方法不够灵活,获得的产物较为单一。因而 MoS<sub>2</sub> 超细化的走向,应是朝着化学法与物理法相结合的方向发展,如在反应中引入高能物理射线、超声波等,或用化学法制备出 MoS<sub>2</sub> 后再用物理法如机械研磨法等进行处理。随着金属有机化学、金属配位化学理论的逐步完善成熟,在化学法中,应多考虑钼的有机化合物及钼的配合物作为反应前体,因为这些反应物的活性高,反应条件较为温和,具有很强的选择性,反应易于控制,往往出现意想不到的结果。

MoS<sub>2</sub> 是一种优良的固体润滑剂,但纳米 MoS<sub>2</sub> 的容易团聚和难分散等问题一直困扰着摩擦学家,使得纳米 MoS<sub>2</sub> 的抗磨、减摩特性不能充分发挥出来,甚至有时还不如普通颗粒尺寸的二硫化钼。利

用单层 MoS<sub>2</sub> 重堆积法可将有机基团插入到二硫化钼的层间,能对 MoS<sub>2</sub> 表面进行改性,得到的无机-有机复合物综合了无机物与有机物的特性,具有很好的油性、分散性、减摩抗磨性,在解决二硫化钼分散问题方面存在很大潜力。另外,钼还可形成许多油性金属有机化合物,这些化合物同样具有很好的油性与分散性,可作为润滑油的高效抗磨添加剂,且具有环保节能功效。国外发达国家已能生产多种此类添加剂,但国内生产工艺相对落后且产品粗糙。因此,纳米 MoS<sub>2</sub> 的制备还要同二硫化钼插层化合物与有机钼化合物的研究相结合。

我国的钼矿储备十分丰富,是主要的钼矿出口国,但我国的钼矿利用水平较低,技术相对落后;对 MoS<sub>2</sub> 或其他钼化合物的研究可发掘出高性能材料,能迎合科技发展需求。因而需要我们增加资金投入,到 MoS<sub>2</sub> 或其他钼化工的研究中,同时更需要我们加倍努力,争取尽快赶上发达国家的钼化工水平。

### 参考文献

- [1] 洪广言.无机固体化学[M].北京:科学出版社,2002.
- [2] Ray S C. [J]. J Mater Sc Let, 2000, 19(9): 803 - 804.
- [3] Cizaire L, Vacher B, Mogne T L, et al. [J]. Surf Coatings Tech, 2002, 160(2 - 3): 282 - 287.
- [4] Higgs C, Heshmat C, Heshmat H. [J]. J Tribo, 1999, 121(3): 625 - 630.
- [5] Afanasiev P, Xia G F, Berhault G, et al. [J]. Chem Mater, 1999, 11(11): 3216 - 3219.
- [6] Zhan J H, Zhan Z D, Qian X F, et al. [J]. J Solid State Chem, 1998, 141(1): 270 - 273.
- [7] 曾颖峰, 蒋晓明, 陈月珠. [J]. 石油学报, 2001, 17(4): 55 - 58.
- [8] Stoffels E. [J]. J Appl Phys, 1999, 186(6): 3442 - 3446.
- [9] Nath M, Govindaraj A, Rao C N R. [J]. Adv Mater, 2001, 13(4): 283 - 286.
- [10] Feldman Y, Wasserman E, Srolovitz D J, et al. [J]. Science, 1995, 267: 222 - 225.
- [11] Wang H W, Skeldon P, Thompson G E. [J]. J Mater Sci, 1998, 33(12): 3079 - 3083.
- [12] Chu G, Bian G, Fu Y, et al. [J]. Mater Lett, 2000, 43(3): 81 - 86.
- [13] Bonneau P R, Jarvis R F J, Kaner R B. [J]. Nature, 1991, 349(6309): 510 - 512.
- [14] Ivanov V G, Leonov S N, Gavriljuk O V, et al. [J]. Fiz Goreniya Vzryva, 1994, 30(5): 54 - 58.
- [15] Duphil D, Bastide S, Lévy-Clément C. [J]. J Mater Chem, 2002, 12(8): 2430 - 2432.
- [16] Ray S C, Karanjai M K, Gupta D. [J]. Surf Coatings Tech, 1998, 102(1 - 2): 73 - 80.
- [17] Lévy-Clément C, Ponomarev F A, Neumann-Spallart M, et al. [J]. Thin Solid Films, 1996, 280(1 - 2): 86 - 89. (下转第 21 页)

基础上发展起来的 R3、R3H、R5 和 SVP 法已大大降低了芒硝产量;R8、SVP-LITE、SVP-MeOH 等工艺都可进一步降低芒硝和氯气,有些还可不含氯气副产物,相对提高了氯酸钠的利用率。凯密迪组合工艺和勒季组合工艺等综合二氧化氯制备系统几乎无芒硝产品,解决了二氧化氯制备存在的难题。

### 3 结语

上面报道的几种方法大多采用末端污染治理的方法,而以过氧化氢为还原剂的二氧化氯发生方法可以从源头上大大降低产品中氯气的含量,减少酸性芒硝的产量。由于以往过氧化氢价格高昂,故影响了该技术的发展。随着过氧化氢制备技术的发展,价格的不断降低,采用过氧化氢法制备二氧化氯的技术已成为该领域中最有前景的研究开发方向。笔者所在的课题组对该过程展开了大量的研究工作<sup>[18-20]</sup>,目前中试设计已经完成,中试试验正在进行之中。并且根据该过程反应高纯高效的特点,提出了生产高纯亚氯酸盐<sup>[19]</sup>和小型二氧化氯发生器的开发技术,将二氧化氯发生技术的国产化推进到工业化和装备化的阶段。

国内二氧化氯企业小而分散,目前尚未形成与国外公司相抗衡的大型企业,多是仿制国外技术,而对生产工艺没有重大改进,因此尽快开发出具有自主知识产权特色的二氧化氯发生技术是目前企业和科研机构面临的重要问题。此外,二氧化氯的相关标准,如对产品纯度、发生器标准等方面的限制也不明朗,应尽快制定一系列科学合理的规范标准。

### 参考文献

- [1] 黄君礼. 新型水处理剂: 二氧化氯技术及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [2] Aieta F, Berg J D. [J]. J AWWA, 1986, 78(6): 62-72.
- [3] Gates D J. Chlorine dioxide generation technology and mythology[A]. In: AWWA Conference Proceedings: Advances in water analysis and treatment[C]. Philadelphia, Pennsylvania: AWWA Publishing, 1989. 26.
- [4] EPA 815-99-014. Alternative disinfectants and oxidants guidance manual. Section 4: Chlorine dioxide[S]. Washington DC: USEPA, 1999.
- [5] Gates D. The chlorine dioxide handbook[M]. Denver, Colorado: AWWA Publishing, 1998. 56.
- [6] 邓玉良. [J]. 化学世界, 2002, (1): 46-49.
- [7] ChemTreat, Inc. Method for generating chlorine dioxide[P]. US 6436345, 2002-08-20.
- [8] Cowley G, Znajewski T. ECFTM technology: the chlorine dioxide generation system of the future[EB/OL]. <http://www.clo2.com/water/ECF-Technology-files/frame.htm>, 2003-03-19.
- [9] Larry F G. Novel method of generation of chlorine dioxide[D]. Oxford: Miami University, 1995.
- [10] Eka Chemicals[EB/OL]. <http://www.ekachem.com>, 2003-03-19.
- [11] Owen D, Perot P, Harrington E, et al. [J]. TAPPI J, 1989, 72(11): 87-92.
- [12] ERCO Industries Limited. High efficiency production of chlorine dioxide by Solvay process[P]. US 4081520, 1978-03-28.
- [13] Cowley G, Lipsztain M, Edward J B, et al. Reduction of salt-cake and production of caustic from a chlorine dioxide generator[A]. In: TAPPI 1995 Pulp Conference Proceeding[C]. Chicago, Illinois: TAPPI Press, 1995. 157-164.
- [14] Edward B A. [J]. Pulp & Paper Canada, 1996, 97(5): 161-164.
- [15] 黄君礼, 李海波, 鲁秀国. 一种新的二氧化氯发生方法和装置[P]. CN 1230517, 1999-10-06.
- [16] 胡照, 董桂英, 程颢. [J]. 河北化工, 2000, (1): 39-40.
- [17] 崔广华, 孙晓然. [J]. 河北理工学院学报, 1998, 20(4): 71-73.
- [18] Qian Y, Chen Y, Jiang Y B. A clean production process of sodium chlorite from sodium chlorate[A]. In: Liu H B, Zhan H Y, Xie Y. Emerging Technologies of Pulping & Papermaking[C]. Guangzhou: South China University of Tech Press, 2002. 464-471.
- [19] 华南理工大学. 亚氯酸钠的制备方法[P]. CN 1378973, 2002-11-13.
- [20] 陈赓. 过氧化氢法制备二氧化氯技术开发和过程设计[D]. 广州: 华南理工大学, 2003. ■
- [21] Kosidowski L, Powell A V. [J]. Chem Commun, 1998, (20), 2201-2202.
- [22] Powell A V, Kosidowski L, McDowall A, et al. [J]. J Mater Chem, 2001, (4): 1086-1091.
- [23] Nakagaki S, Mangrich A S, Wypych F. [J]. Inorganica Chimica Acta, 1997, 254(2): 213-217.
- [24] Santa Ana M A, Benavente E, Páeza J, et al. [J]. Boletín de la Sociedad Chilena de Química, 2000, 45(3): 491-498.
- [25] 邹德昌. [J]. 中国铝业, 1994, 18(2): 19-21
- [26] 张文征. [J]. 中国铝业, 2000, 25(4): 23-26.
- [27] 林春元. [J]. 中国铝业, 1994, 18(1): 25-32.
- [28] Chhowalla M, Amaratunga G A J. [J]. Nature, 2000, 407(6801): 164-167.
- [29] Sen R, Govindaraj A, Suenaga K, et al. [J]. Chem Phys Lett, 2001, 340(3-4): 242-248.
- [30] Wang J H, Lauwerens W, Wieers E, et al. [J]. Surf Coatings Tech, 2001, 139(2-3): 143-152. ■

(上接第 17 页)