

# 环境友好氧化消毒剂二氧化氯 发生技术的进展

陈 贇 江燕斌 钱 宇 纪红兵

(华南理工大学化工学院, 广东 广州 510640)

**摘要:**介绍了以亚氯酸盐、氯酸盐为主要原料的二氧化氯发生技术的进展,重点评述以氯离子、甲醇或过氧化氢为还原剂的氯酸盐工艺。指出以过氧化氢为还原剂的二氧化氯发生方法可以从源头上减少氯气和酸性芒硝的生成,建议国内企业和科研机构尽快开发出具有知识产权的特色二氧化氯发生技术,同时制定有关二氧化氯纯度和发生器等相关标准。

**关键词:**二氧化氯;氧化消毒剂;过氧化氢

中图分类号:TQ124.43

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)08-0018-04

## Advances in environmentally benign oxidative disinfectant chlorine dioxide generation technique

CHEN Yun, JIANG Yan-bin, QIAN Yu, JI Hong-bing

(School of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Advances in environmentally benign technology of chlorine dioxide are reported with different chemical precursors including chlorite and chlorate, with emphasis on the chlorate technology with chlorine ion, methanol or hydrogen peroxide as reducer. It is pointed out that the hydrogen peroxide-based chlorine dioxide process can decrease chlorine and acid salt cake from headspring. It is suggested that relevant domestic research institutes and enterprises should exploit critical chlorine dioxide generation techniques and establish correlative standards of purity of chlorine dioxide and chlorine dioxide generators as soon as possible.

**Key words:** chlorine dioxide; oxidative disinfectant; hydrogen peroxide

二氧化氯是一种优良的消毒剂和强氧化剂,被推崇为第 4 代消毒剂,是世界卫生组织(WTO)和世界粮农组织(FAO)推荐的 A1 级广谱、安全和高效消毒剂<sup>[1-6]</sup>。二氧化氯以其独特的氧化性能在纸浆漂白、水处理和杀菌消毒等领域的应用不断增长。作为纸浆的漂白剂,其应用越来越普遍,至今还未发现一种在成本、纸浆白度与强度方面超过稳定性二氧化氯的替代品。二氧化氯是强氧化剂,是取代氯气的最佳水处理剂;也是理想的化学消毒杀菌剂。许多国家已先后颁布法令,推荐或强制在食品添加剂、医疗卫生、水产养殖、饮用水处理或其他水处理领域等诸多行业中使用稳定性二氧化氯。

二氧化氯在带压情况下极易爆炸,压缩或储存二氧化氯的诸多尝试,无论是单独或同其他气体结合,在商业上均未成功,因而通常在使用地点现场制造。二氧化氯发生技术分为化学法和电解法,电解法由于其经济性的原因发展缓慢,而化学法已趋成熟,根据主要原料的不同又可分为亚氯酸盐法和氯酸盐法。笔者主要介绍亚氯酸盐法和氯酸盐法发生二氧化氯的技术进展。

### 1 亚氯酸盐法

该法以亚氯酸钠为主要原料,尽管价格昂贵,但在酸性等温和条件下极易释放出二氧化氯,因而广

收稿日期:2003-03-24;修回日期:2003-04-18

基金项目:国家自然科学基金(20025620)、教育部跨世纪人才基金、广东省教育厅人才基金资助

作者简介:陈贇(1976-),男,博士生;钱宇(1957-),博士,教授,博导,研究方向为化工产品设计和流程设计、化工过程模拟和优化,通讯联系人,020-87112046,ceyuqian@scut.edu.cn。

泛用于小型二氧化氯发生器中。目前,以亚氯酸钠为原料发生二氧化氯的方法主要有酸化法、氯气氧化法、过硫酸盐氧化法、二氧化碳法等,不同方法的化学反应方程式见表1。

表1 亚氯酸盐法制备二氧化氯的主要技术

方法	主要反应
酸化法 <sup>[4]</sup>	$4\text{HCl} + 5\text{NaClO}_2 \longrightarrow$ $4\text{ClO}_2(\text{aq}) + 5\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{NaClO}_2 \longrightarrow$ $4\text{ClO}_2(\text{aq}) + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
氯水溶液氧化法 <sup>[4]</sup>	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HOCl} + \text{HCl}$ $\text{HOCl} + \text{HCl} + 2\text{NaClO}_2 \longrightarrow$ $2\text{ClO}_2(\text{g}) + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
次氯酸氧化法 <sup>[4]</sup>	$\text{NaClO} + \text{HCl} \longrightarrow \text{HOCl} + \text{NaCl}$ $\text{HCl} + \text{HClO} + 2\text{NaClO}_2 \longrightarrow$ $2\text{ClO}_2 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
气体氯氧化法 <sup>[4]</sup>	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{NaClO}_2 \longrightarrow 2\text{ClO}_2 + 2\text{NaCl}$
二氧化碳法 <sup>[7]</sup>	$2\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2 + 5\text{NaClO}_2 \longrightarrow$ $4\text{ClO}_2 + 4\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$
ECF™技术 <sup>[8]</sup>	$\text{NaClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ClO}_2 + 0.5\text{H}_2 + \text{NaOH}$
过硫酸盐氧化法 <sup>[11]</sup>	$2\text{NaClO}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \longrightarrow 2\text{ClO}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$
乳酸氧化法 <sup>[9]</sup>	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH} + \text{ClO}_2^- + \text{H}^+ \longrightarrow$ $\text{CH}_3\text{COCOOH} + \text{HOCl} + \text{H}_2\text{O}$

采用亚氯酸盐法的二氧化氯发生器的产品纯度高,反应速度易于控制。酸化法是实验室合成二氧化氯的常用方法,工艺简单,但反应缓慢,如德国 Pro Minent® Bello Zon 和法国德格雷蒙公司的二氧化氯发生器。Olin 自来水公司采用氯水溶液-亚氯酸盐技术,法国 CIFEC 和美国里约林达(Rio Linda)公司采用气体氯-亚氯酸盐技术。而二氧化碳法需要催化剂,其中 NaClO<sub>2</sub> 的转化率大于 85%,产品超纯。加拿大斯特林纸浆化学品(Sterling Pulp Chemicals)公司开发的 ECF™ 技术,比普通二氧化氯发生器发生的二氧化氯纯度高,达 98.4%,并且仅用 NaClO<sub>2</sub> 为原料,易于调节和控制。

## 2 氯酸盐法

氯酸盐法以氯酸钠为主要原料,还包含其他氯酸盐或氯酸。氯酸钠价格相比亚氯酸钠便宜许多。在酸性条件下与不同的还原剂生产得到二氧化氯,常用的还原剂有二氧化硫、氯离子、甲醇和过氧化氢等,其中氯离子被认为是直接还原剂,其他则为间接还原剂。加拿大斯特林纸浆化学品公司和瑞典 Eka

化学品公司是目前生产二氧化氯产品的主要公司。斯特林公司与 Rapson 教授共同开发了 ECRO 二氧化氯 R2~R12 系列法和 ECRO Mathieson 法,其高效率和安全经济的生产程序在国际享有盛名。Eka 公司开发了一系列以单容器法(single vessel process, SVP 法)为基础并结合 R 系列的二氧化氯组合性工艺<sup>[10]</sup>,如 SVP-LITE 法、SVP-HP 法、SVP-HPA 法、SVP-SCW 法、SVP-SCS 法、SVP-GLS 法、SVP-GAP/S 法。

### 2.1 氯离子为还原剂

使用含氯离子的盐酸和氯化钠为还原剂生产二氧化氯,反应速度较快,转化率也高,但会产生大量的氯气,每生产 1 mol 二氧化氯就伴随有 0.5 mol 的氯气产生,这是该类方法的致命缺点。具体化学反应方程式和反应器类型见表2。

表2 氯离子为还原剂的二氧化氯发生技术

发生器类型	主要反应
R2、R3(SVP)、R3H、R4 <sup>[1]</sup>	$\text{NaClO}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$ $\text{ClO}_2 + 1/2\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
R5(盐酸法、Kesting 法)	$\text{NaClO}_3 + 2\text{HCl} \longrightarrow$ $\text{ClO}_2 + 1/2\text{Cl}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
日曹法	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 4\text{HCl} \longrightarrow$ $2\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
R6(凯密迪组合工艺) <sup>[11]</sup> 、勒季组合工艺 <sup>[11]</sup> 、Chemetics 法 <sup>[11]</sup>	$\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaClO}_3 + 3\text{H}_2;$ $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$ $\text{NaClO}_3 + 2\text{HCl} \longrightarrow$ $\text{ClO}_2 + 1/2\text{Cl}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
R7 法 <sup>[1]</sup>	$2\text{NaClO}_3 + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$ $2\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$

表2中,R3、R3H、R5和R7法是低酸耗过程,R2、R3法副产很多芒硝,R2、R3、R3H、R5和R7法副产氯气。除R6外,其他的R系列都是低投资、高化学品消耗技术。R3法反应原理同R2法,但改进了设备和溶液的循环,转化率提高到97%;R3H法用部分或全部次氯酸或盐酸取代R3中氯化钠,以减少硫酸和硫酸钠的量。R4法通过复分解反应时滤饼转变为氯化钠并将酸循环到发生器。R6法(凯密迪组合工艺)、勒季组合工艺、Chemetics法和R7法都是从清洁生产角度出发的组合集成工艺,主要目的就是减少氯气的产生,并且加以利用。

### 2.2 甲醇为还原剂

以甲醇为还原剂的发生方法,尤其是R8法,是工业化生产应用最多的二氧化氯发生技术。但它副

产的甲醛、甲酸等有机物给工厂带来二次水污染问题, 化学反应方程式及相应的发生技术见表 3。

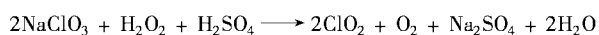
表 3 甲醇为还原剂的二氧化氯发生技术

过 程	反应方程式
Solvay 法 <sup>[12]</sup>	$4\text{NaClO}_3 + \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$ $4\text{ClO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{HCOOH} + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$
R8/SVP-LITE、SVP-SCW、 SVP-GAP/S <sup>[10]</sup> 、R9 <sup>[13]</sup> 、R10 <sup>[13]</sup>	$12\text{NaClO}_3 + 3\text{CH}_3\text{OH} + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$ $12\text{ClO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 3\text{HCOOH} + 4\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

Solvay 法的生产设备简单, 操作方便。R8 法是 Solvay 法与 R3 法的结合, 它与 SVP-LITE 的最大区别是反应中酸度的不同。SVP-SCW 是将 SVP-LITE 二氧化氯发生器的酸性芒硝产品洗涤转变为中性芒硝、硫酸和甲醇的水溶液, 并将后两者重新返回发生器使用。SVP-GAP/S 主要针对 SVP-LITE 法产生的酸性芒硝, 经过滤、洗涤回收氯酸钠后再溶解, 经具有吸收树脂填充床的酸净化单元回收硫酸, 获得中性芒硝, 也适用于其他二氧化氯发生系统。R9 法是将 R8 法排出的盐经电解生产出酸和碱, 从而将废物消化, 其中硫酸返回发生器重新利用。R10 法是将其他工艺产生的副产品酸性芒硝转变成中性芒硝, 分离出酸送回发生器。SVP-SCW、SVP-LITE、SVP-GAP/S、R9 和 R10 法的目的是采用电解或物理洗涤酸性芒硝的方法回收硫酸, 得到中性芒硝的清洁生产集成过程。

### 2.3 过氧化氢为还原剂

以过氧化氢为还原剂, 氯酸钠在硫酸中还原为二氧化氯, 该法产品高纯, 过程高效, 没有氯气产生, 已引起人们的重视, 是一种很有前途的工艺。以过氧化氢为还原剂生产二氧化氯有以下优点: 产生的盐大量减少; 消除有机还原剂; 反应速度比甲醇法快; 能够用在现有的许多装置上。此外, Edward<sup>[14]</sup>对比了二氧化硫、甲醇和过氧化氢等还原剂, 以同样的氯酸盐制备二氧化氯, 发现过氧化氢法能获得最高的产量和效率, 氯酸钠的目标转化率达到 95% 以上, 而其他方法一般在 70% ~ 85%。其主要代表技术有 R11 法<sup>[11]</sup>、SVP-HP 法<sup>[10]</sup>、SVP-HPA 法<sup>[10]</sup>、SVP-GLS 法<sup>[10]</sup>, 其化学反应方程式为:



SVP-HP 法采用  $\text{H}_2\text{O}_2$  为还原剂, 副产中性  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 生产能力提高 30% ~ 100%。SVP-HPA 法与 SVP-HP 法的区别是, 前者常压下反应, 后者为负压。SVP-GLS 法采用 SVP-HP 技术, 将过程产生的芒硝电

解为硫酸和烧碱, 硫酸循环回发生器。R12、R13 和 SVP-SCS 法可以使用以上所述的任何还原剂。R12 法电解出氯酸和氯酸钠混合液代替氯酸钠原料, 减少副产芒硝, 副产 NaOH。R13 法利用 R12 过程中的氯酸代替氯酸钠作原料, 无芒硝生成<sup>[11]</sup>。SVP-SCS 法则选择一定量副产芒硝电解转化为 NaOH 和硫酸, 酸循环回发生器<sup>[10]</sup>。

其他的还有使用含碳材料、硫酸铬和以甲酸、乙酸为代表的有机还原酸为还原剂的方法(见表 4), 在工业上并没有大规模应用。HJL 法采用蔗糖为还原剂, 成本低、生产的二氧化氯纯度高, 是非常有发展前途的二氧化氯发生工艺<sup>[15]</sup>。

表 4 其他物质为还原剂的二氧化氯发生技术

过 程	反应方程式
炭化法	$4\text{NaClO}_3 + \text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$ $4\text{ClO}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
Presson 法	$6\text{NaClO}_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ $6\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{SO}_2 \longrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
甲酸法 <sup>[16]</sup>	$2\text{NaClO}_3 + \text{HCOOH} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$ $2\text{ClO}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{NaHSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
草酸法 <sup>[17]</sup>	$2\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$ $2\text{ClO}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{NaHSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
HJL 法 <sup>[15]</sup>	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 48\text{NaClO}_3 + 25\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$ $48\text{ClO}_2 + 12\text{CO}_2 + 35\text{H}_2\text{O} + 24\text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{葡萄糖}) + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{果糖})$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 24\text{NaClO}_3 + 12\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$ $24\text{ClO}_2 + 6\text{CO}_2 + 18\text{H}_2\text{O} + 12\text{Na}_2\text{SO}_4$

综上所述, 由于价格和反应特点的不同, 亚氯酸盐法常用于小型二氧化氯发生器中, 因此操作简单, 易于控制, 产品纯度高; 而氯酸盐法生产二氧化氯则普遍用于工业化大规模生产中。目前国内外大多使用氯化钠、甲醇和二氧化硫作为还原剂, 氯化钠法发生二氧化氯的产品中氯气含量占整个发生气体的 1/3, 且产生大量硫酸钠; 二氧化硫法由于使用气体二氧化硫同样会使产生的二氧化氯纯度不高, 并且同样会有氯气杂质产生。甲醇法虽然不会产生氯气, 但由于过程氧化程度的不同, 产生的甲醛、甲酸及自身挥发的甲醇都会污染产品, 同时发生系统的高酸度会产生大量酸式废盐倍半硫酸钠。自氯酸盐法制备二氧化氯系统问世以来, 系统中的酸性芒硝处理和减少产品中的氯气问题一直是个难题。力求降低芒硝产量的努力已取得长足进步, 如在 R2 法

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.

(上接第 17 页)

[18] Simon Fraser University. Forms of transition metal dichalcogenides[P]. US 4822590, 1989-04-18.

[19] Golub A S, Prosenko G A, Gumileva I V, et al. [J]. Russian Chemical Bulletin, 1993, 42(4): 632-634.

[20] Golub A S, Shumilova I B, Novikov Y N, et al. [J]. Solid State Ionics, 1996, 91(3-4): 307-314.

[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,

[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] 陈赞. 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. ■

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. ■