



“十二五”国家重点图书

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

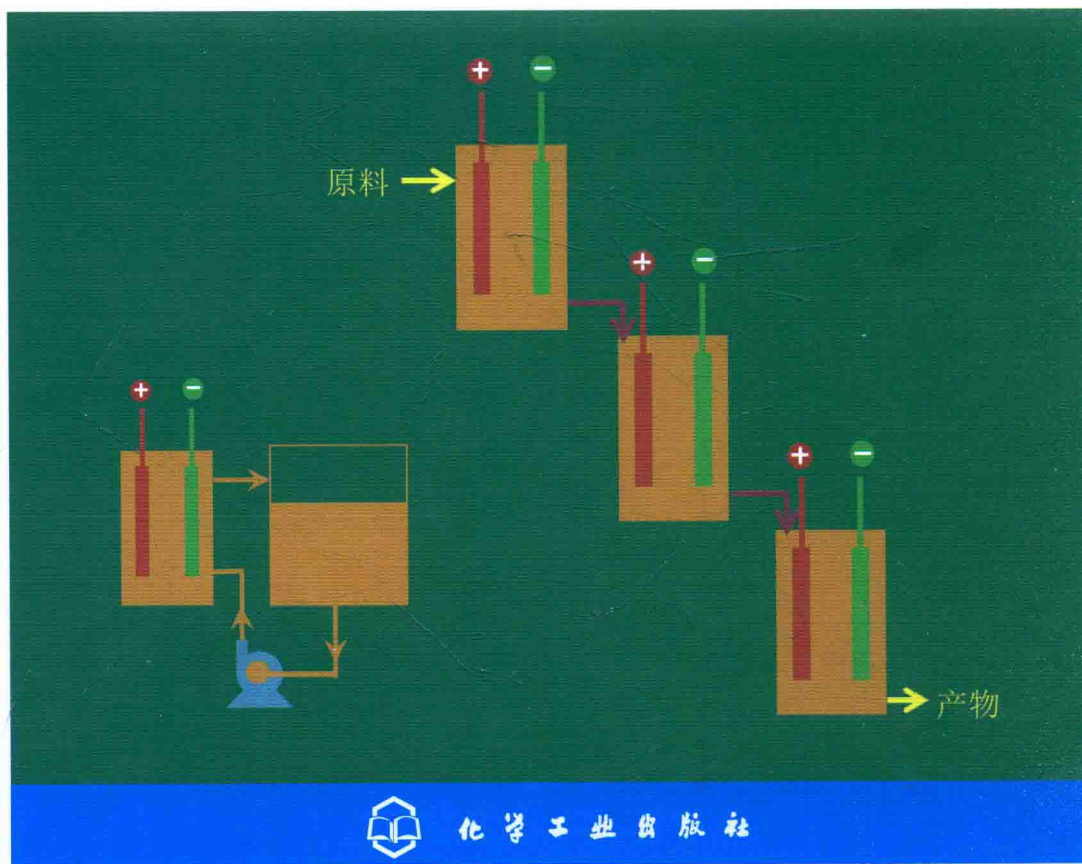
电 / 化 / 学 / 丛 / 书



# 绿色电化学合成

## Green Electrochemical Synthesis

■ 马淳安 等编著



化学工业出版社

“ 十二五 ” 国家重点图书  
国家科学技术学术著作出版基金资助出版

电 / 化 / 学 / 丛 / 书

# 绿色电化化学合成

Green Electrochemical Synthesis

马淳安 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书全面系统地介绍了电化学合成的理论、方法和应用。全书共7章，首先介绍电化学合成的基本理论、研究方法、电合成反应器、电极材料、隔膜材料、性能评价方法等，然后重点阐述了无机电化学合成、有机电化学合成、电化学聚合反应、离子液体中的电化学合成等方面的基本方法及其节能减排特性。

本书可供化学、化工及电化学、有机化学、精细化工、应用化学和药物研究等领域的科研工作者、工程技术人员参考和阅读，同时也可供高校相关专业的师生作为教学参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

绿色电化学合成/马淳安等编著. —北京: 化学工业出版社, 2015. 11  
(电化学丛书)  
ISBN 978-7-122-25158-9

I. ①绿… II. ①马… III. ①电化学-化学合成  
IV. ①O646

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 218090 号

责任编辑: 成荣霞 梁虹  
责任校对: 吴静

文字编辑: 林媛  
装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 13 $\frac{3}{4}$  字数 273 千字 2016 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 78.00 元

版权所有 违者必究

# 《电化学丛书》编委会

顾 问 田昭武 查全性 曹楚南

主 任 田中群

副主任 孙世刚 马淳安 万立骏

委 员 (按姓氏汉语拼音排序)

陈胜利 林昌健 林海波 卢小泉 陆天虹

马淳安 孙世刚 田中群 万立骏 吴祖成

杨汉西 杨 勇 张鉴清

# 序

《电化学丛书》的策划与出版，可以说是电化学科学大好发展形势下的“有识之举”，其中包括如下两个方面的意义。

首先，从基础学科的发展看，电化学一般被认为是隶属物理化学（二级学科）的一门三级学科，其发展重点往往从属物理化学的发展重点。例如，电化学发展早期从属原子分子学说的发展（如法拉第定律和电化学当量）；19世纪起则依附化学热力学的发展而着重电化学热力学的发展（如能斯特公式和电解质理论）。20世纪40年代后，“电极过程动力学”异军突起，曾领风骚四五十年。约从20世纪80年代起，形势又有新的变化：一方面是固体物理理论和第一性原理计算方法的更广泛应用与取得实用性成果；另一方面是对具有各种特殊功能的新材料的迫切要求与大量新材料的制备合成。一门以综合材料学基本理论、实验方法与计算方法为基础的电化学新学科似乎正在形成。在《电化学丛书》的选题中，显然也反映了这一重大形势发展。

其次，电化学从诞生初期起就是一门与实际紧密结合的学科，这一学科在解决当代人类持续性发展“世纪性难题”（能源与环境）征途中重要性位置的提升和受到期待之热切，的确令人印象深刻。可以不夸张地说，从历史发展看，电化学当今所受到的重视是空前的。探讨如何利用这一大好形势发展电化学在各方面的应用，以及结合应用研究发展学科，应该是《电化学丛书》不容推脱的任务。另一方面，尽管形势大好，我仍然期望各位编委在介绍和讨论发展电化学科学和技术以解决人类持续发展难题时，要有大家风度，即对电化学科学和技术的优点、特点、难点和缺点的介绍要“面面俱到”，切不可“卖瓜的只说瓜甜”，反而贻笑大方。

《电化学丛书》的编撰和发行还反映了电化学科学发展形势大好的另一重要方面，即我国电化学人才发展之兴旺。丛书各分册均由该领域学有专攻的科学家执笔。可以期望：各分册将不仅能在较高水平上梳理各分支学科的框架与发展，同时也将提供较系统的材料，供读者了解我国学者的工作与取得的成就。

总之，我热切希望《电化学丛书》的策划与出版将使我国电化学科学书籍跃进至新的水平。

查全性

（中国科学院院士）

二〇一〇年夏于珞珈山

# 前 言

随着能源与环境问题的日益严峻，一场以节约资源和能源，保护生态环境平衡为主的绿色工业革命正在蓬勃兴起，人们都在设想用原子经济性的科学方法来重新设计新的合成路线，从而在源头上防止污染的产生。这种以绿色合成为目标的方法和技术除化学催化合成和酶催化合成以外，最引人瞩目的合成方法当属电化学合成技术。目前，世界上许多先进的工业国都采用该方法陆续研究和开发各类环境友好、高附加值的产品及其相应技术，发展速度非常迅速。

近年来，我国电化学合成领域的发展也比较快，形成了若干独立的工业部门，如氯碱工业、无机及有机电合成工业等，在国民经济中居重要地位。我国在这一领域的研究队伍正在不断壮大，研究单位日趋增多。至今，召开了十八次全国电化学会议和十四次全国有机电化学和工业学术会议，并在每次会议中都出版了论文集，大大推动了我国电化学合成和工业领域的技术进步和发展。但与发达国家相比，我国仍有较大差距，尤其是这一领域的知识传播还比较薄弱，许多高校化学化工类的本科生和研究生在这一领域的培养和训练比较欠缺，大部分学生很少涉及该领域的理论知识和应用技术。同时，许多从事化学化工教学、研究和开发的科技工作者对这一领域的了解也相对较少。

为了使读者更好地了解电化学合成的发展情况，传播这一领域的知识和技术，促进我国绿色电化学合成的技术进步和发展，笔者根据掌握的国内外在这一领域的最新研究进展以及在教学和研究工作中的一些积累特编写成此书，以满足广大化学化工读者的需要。

本书共分7章，前3章分别介绍电化学合成的基本理论、研究方法、电合成反应器、电极材料、隔膜材料和性能评价方法等内容；第4章介绍无机电合成；第5章重点介绍有机电合成；第6章介绍电化学聚合反应；第7章主要介绍离子液体中的电化学合成。

本书是马淳安教授20多年来在电化学合成基础研究和工程应用领域的实践经验与成果总结，其中徐颖华副研究员参与了第2、3章的编写，赵峰鸣副教授参与了第4章的编写，褚有群副教授参与了第5章的编写，李美超教授参与了第6章的编写，毛信表副教授参与了第7章的编写，最后由马淳安教授统稿。

本书旨在使读者能熟悉和了解电化学合成的基本知识、相应技术及其在绿色化学合成领域中的应用前景，并根据研究的实际体系设计出实验室规模的研究方案及操作方法，从而能达到开发一般电化学合成产品的目的；同时希望本书对拓宽本科生和研究生的视野，传播这一学科领域的知识，促进我国绿色化



学合成领域的进步和发展，能起到积极的推动作用。感谢国家科学技术学术著作出版基金和浙江工业大学出版基金的资助。鉴于电化学合成领域发展速度很快，加上笔者学识有限，书中的疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

编著者

2016年2月

# 目 录

## 第1章 绪论

1.1 电化学合成与环境 .....	1
1.1.1 人类生存的物质需求与环境之间的矛盾 .....	1
1.1.2 绿色电化学合成的意义 .....	3
1.2 绿色电化学合成的主要对象 .....	4
1.3 电化学合成的主要优点 .....	5
参考文献 .....	5

## 第2章 电化学合成的理论基础

2.1 电化学热力学 .....	7
2.1.1 电动势与理论分解电压 .....	7
2.1.2 平衡电极电位 .....	9
2.2 不可逆电极过程 .....	10
2.2.1 电极的极化 .....	11
2.2.2 电化学反应的工作电压 .....	11
2.2.3 电极过程的基本历程与速率控制步骤 .....	12
2.2.4 电极反应过程的特征 .....	13
2.2.5 电极反应速率的表示方法 .....	13
2.3 电化学合成的质量因素 .....	14
2.3.1 电流效率 .....	14
2.3.2 电解槽工作电压和电压效率 .....	15
2.3.3 电解能耗及电能效率 .....	18
2.3.4 转化率和产物收率 .....	19
2.3.5 比电极面积和时空产率 .....	21
参考文献 .....	22

## 第3章 电化学合成技术

3.1 电解装置和电解方式 .....	23
---------------------	----



3.1.1	电解装置 .....	23
3.1.2	电解方式 .....	24
<b>3.2</b>	<b>电化学反应器 .....</b>	<b>28</b>
3.2.1	电解槽的基本特征和要求 .....	28
3.2.2	电解槽的分类 .....	29
3.2.3	电解槽的联结与组合 .....	40
3.2.4	电化学反应器的设计 .....	42
<b>3.3</b>	<b>电极材料 .....</b>	<b>46</b>
3.3.1	电化学合成中所用的电极材料 .....	46
3.3.2	电极材料对有机电合成反应选择性的影响 .....	51
3.3.3	电极材料选用的依据 .....	52
<b>3.4</b>	<b>隔膜材料 .....</b>	<b>55</b>
3.4.1	隔膜种类及要求 .....	55
3.4.2	多孔性隔膜 .....	56
3.4.3	离子交换膜 .....	58
<b>3.5</b>	<b>介质 .....</b>	<b>64</b>
3.5.1	溶剂 .....	65
3.5.2	支持电解质 .....	68
	<b>参考文献 .....</b>	<b>70</b>

## 第4章 无机电化学合成

<b>4.1</b>	<b>氯碱工业 .....</b>	<b>73</b>
4.1.1	生产原理及工艺 .....	73
4.1.2	离子膜法制碱生产技术 .....	76
4.1.3	中国氯碱工业的发展及高新(节能)生产技术 .....	80
<b>4.2</b>	<b>无机电氧化合成 .....</b>	<b>82</b>
4.2.1	臭氧 .....	82
4.2.2	次氯酸盐、氯酸盐和二氧化氯 .....	87
4.2.3	高氯酸盐 .....	95
4.2.4	二氧化锰 .....	96
4.2.5	高锰酸钾 .....	98
4.2.6	过氧化氢 .....	99
4.2.7	氟 .....	101
<b>4.3</b>	<b>无机电还原合成 .....</b>	<b>102</b>

4.3.1	氧阴极电还原制过氧化氢 .....	102
4.3.2	水电解制氢 .....	103
4.3.3	金属的电解提取与精炼 .....	106
	参考文献 .....	111

## 第5章 有机电化学合成

5.1	有机电氧化合成 .....	114
5.1.1	电化学阳极卤化反应 .....	115
5.1.2	烯烃的阳极氧化反应 .....	118
5.1.3	芳香族化合物的阳极反应 .....	118
5.1.4	杂环化合物的氧化反应 .....	121
5.1.5	羰基化合物的氧化反应 .....	122
5.1.6	醇和脂肪族醚的阳极氧化反应 .....	123
5.1.7	含硫化合物的氧化反应 .....	123
5.1.8	阳极氧化反应的工业应用实例 .....	124
5.2	有机电还原合成 .....	125
5.2.1	不饱和烃的阴极还原反应 .....	125
5.2.2	芳香族化合物的阴极还原 .....	125
5.2.3	杂环化合物的阴极还原 .....	126
5.2.4	羰基化合物及其衍生物的阴极还原反应 .....	127
5.2.5	含氮化合物的阴极还原反应 .....	128
5.2.6	阴极还原电合成工业应用实例 .....	130
5.3	间接电化学合成 .....	132
5.3.1	间接电化学合成基本原理 .....	132
5.3.2	金属媒质间接电合成 .....	134
5.3.3	非金属媒质间接电合成 .....	136
5.3.4	有机化合物媒质间接电合成 .....	137
5.3.5	过氧化物媒质间接电合成 .....	139
5.3.6	间接有机电合成工业应用实例 .....	139
5.4	有机电氟化合成 .....	140
5.4.1	概述 .....	140
5.4.2	电化学全氟化合成 .....	141
5.4.3	电化学选择性氟化合成 .....	141
5.4.4	有机电氟化合成实例 .....	142

<b>5.5 金属有机化合物的电合成</b> .....	143
5.5.1 概述 .....	143
5.5.2 金属有机化合物的阴极还原反应 .....	144
5.5.3 金属有机化合物的阳极氧化反应 .....	145
5.5.4 金属有机化合物电合成工业应用实例 .....	146
<b>5.6 有机电合成技术进展</b> .....	147
5.6.1 成对有机电化学合成 .....	147
5.6.2 固体聚合物电解质电合成 .....	149
5.6.3 电化学不对称合成 .....	151
5.6.4 生物资源的电化学转化 .....	152
5.6.5 自发电化学合成 .....	154
5.6.6 C1化合物的电化合成 .....	154
5.6.7 特殊有机电合成技术应用实例 .....	155
<b>参考文献</b> .....	156

## 第6章 电化学聚合反应

<b>6.1 概述</b> .....	158
<b>6.2 聚吡咯的电化学聚合</b> .....	159
6.2.1 聚吡咯的制备方法 .....	159
6.2.2 电聚合机理 .....	161
6.2.3 影响电聚合的因素分析 .....	162
<b>6.3 聚苯胺的电化学聚合</b> .....	165
6.3.1 聚苯胺的制备方法 .....	165
6.3.2 电聚合机理 .....	166
6.3.3 电聚合影响因素 .....	167
<b>6.4 聚噻吩的电化学合成</b> .....	169
6.4.1 聚噻吩的制备方法 .....	170
6.4.2 电聚合机理 .....	171
6.4.3 影响因素 .....	171
<b>参考文献</b> .....	172

## 第7章 离子液体中的电化合成

<b>7.1 离子液体在电化学氧化体系中的应用</b> .....	176
7.1.1 醇的电化学氧化 .....	176

7.1.2	单质的电化学氧化 .....	177
7.1.3	醛、醚等电化学氧化 .....	178
7.1.4	其他一些物质的电化学氧化 .....	178
7.2	离子液体在化学还原反应体系中的应用 .....	179
7.2.1	离子液体在硝基化合物电化学还原中的应用 .....	179
7.2.2	离子液体在 CO <sub>2</sub> 电化学还原反应中的应用 .....	180
7.2.3	离子液体在电化学脱卤反应中的应用 .....	181
7.2.4	离子液体中氧气的电还原 .....	182
7.2.5	离子液体中 C—C 键形成的还原反应 .....	183
7.2.6	离子液体中其他一些物质的还原反应 .....	184
7.3	离子液体在电化学氟化反应中的应用 .....	184
7.3.1	在含有离子液体的有机溶液中的电化学氟化 .....	185
7.3.2	在纯离子液体中的电化学氟化 .....	187
7.3.3	通过辅助手段在离子液体中的电化学氟化 .....	193
7.4	离子液体在电化学聚合反应中的应用 .....	194
7.4.1	吡咯的电化学聚合 .....	194
7.4.2	噻吩的电化学聚合 .....	195
7.4.3	聚苯胺的合成 .....	196
7.4.4	聚苯的合成 .....	196
	参考文献 .....	197
	索引 .....	203



# 第 1 章

## 绪 论

### 1.1 电化学合成与环境<sup>[1~14]</sup>

#### 1.1.1 人类生存的物质需求与环境之间的矛盾

至今，通过化学方法已给人类创造了优厚的物质基础和物质文明，并已渗透到人类物质社会的各个领域。尤其是进入 21 世纪以后，人们想进一步提高生活质量、促进人类健康长寿，所以人类社会对物质需求提出了更高的愿望与要求。但是，人们在获得化学所带来的物质享受的同时，地球上的大气、江河湖海和各种食物都不同程度地受到污染，人类社会对此已付出沉重的代价，其生存已受到严重的威胁。

众所周知，在地球表面上引起水体污染的主要来源有自然污染和人为污染两方面。自然污染主要由自然因素造成，例如由于特殊的地质原因使某些区域某种有害化学元素大量富集，天然植物腐烂所产生的毒物，降雨过程大气中淋洗下来的有害物质等。人为污染是人类在工业生产过程中的废气、废水和废渣，农业生产过程中喷洒的农药和使用的化肥，生活过程中排出的生活污水和垃圾，医院在治疗过程中排放的有毒物质等。例如农药、药物、皮革、染料、化肥、橡胶、油漆、洗涤剂等传统化工产品生产过程中都或多或少地排出废水和废渣，这些废水和废渣若无控制地排入江、河、湖、海，就会污染水体。又如农药、药品、化肥、染料、洗涤剂等在应用过程中除应用所需部分以外大部分都没有控制地进入水体，如图 1.1 所示。

所以，这些化工品在人类生存过程中若没有控制地大规模生产和应用，最终都将进入地球表面的水体系统，而这些有害物质进入水体后比较稳定难以降解，直接毁坏农田、危及渔业、影响工业产品质量，尤其是对人类生存所必需的食物造成严重污染（如图 1.2 所示），给人们的生命和健康带来严重的威胁。

另外，大气中的有害污染物浓度已达到破坏生态系统和对人和物造成危害的程度。目前人们已检测到 100 种左右对人类产生危害的大气污染物，其影响面十分

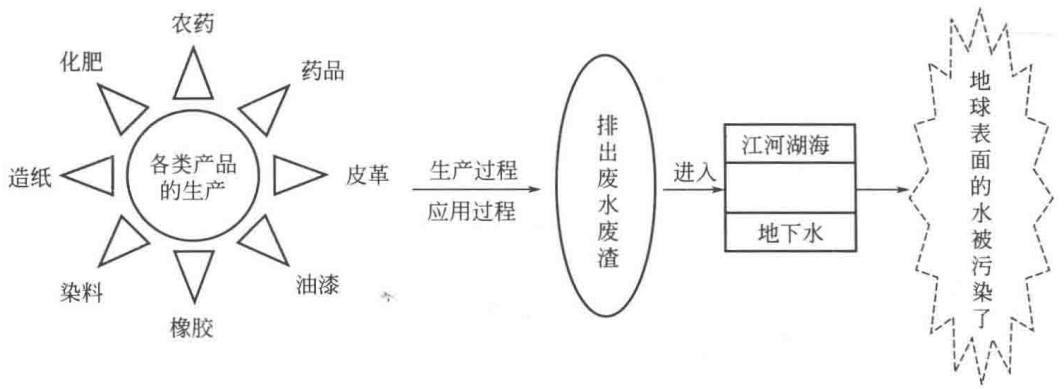


图 1.1 化工产品生产和应用过程发生的水污染

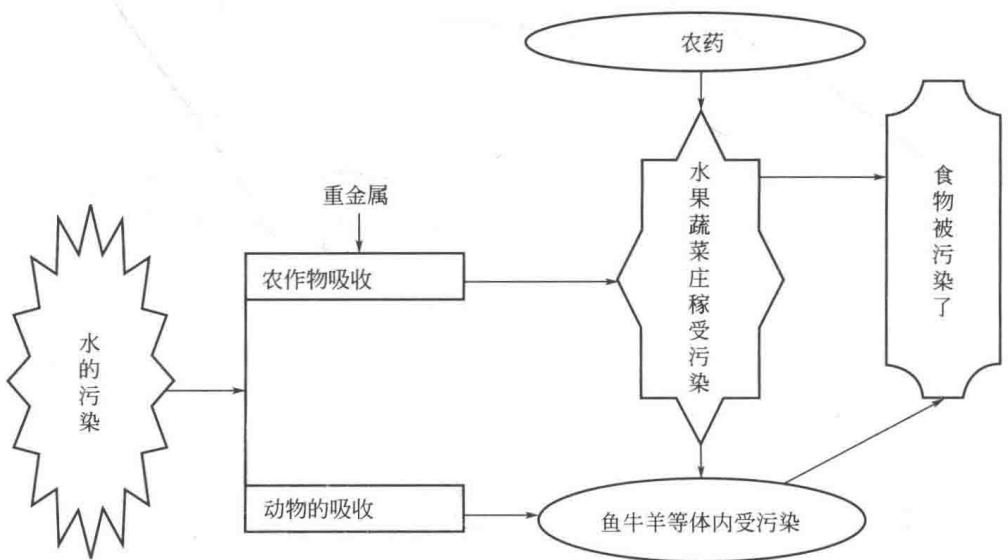


图 1.2 水、农药、重金属等引起的食物污染

广。具有普遍性的污染物包括二氧化碳、氮氧化物、硫氧化物、碳氢化物以及悬浮可吸入的颗粒物等。这些污染物主要来自汽车尾气、炼油过程和化工产品合成过程排出的气体（如图 1.3 所示）。进入 21 世纪后随着地球上人口的急速增加，经济的发展，地球表面的大气污染日趋严重。尤其是有害气体的大量排放，不仅使大气在局部区域内发生严重污染，而且影响到大气的成分与组成以及全球性的气候变化，并出现了温室效应、酸雨和臭氧层耗损等全球性环境问题，严重威胁着人类的生存和发展空间。

总而言之，人类的物质需求与环境污染之间的关系已处于不和谐的一种状态，如何解决物质需求与环境保护这对矛盾已成为全球的当务之急。

目前，人类社会已进入 21 世纪，人们总结以往工业革命过程所走过的道路，已开始觉悟到人类在获取必需的物质基础过程中必须保护环境，必须与自然和谐共处，协调发展，走可持续发展的道路，同时对传统工业系统进行改革、转型、升



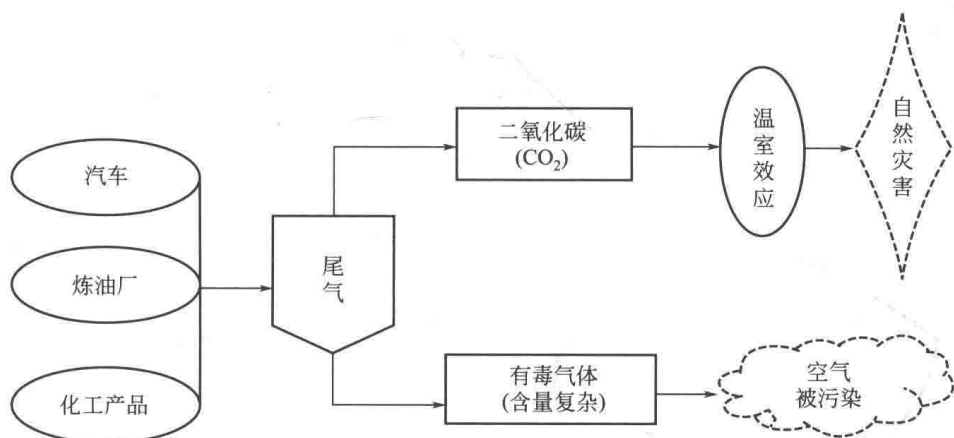


图 1.3 大气中产生的污染物

级，对新上的工业体系从产品设计、生产方法和工艺流程等进行全面创新，走绿色化学和清洁生产的全新道路，真正达到世界可持续发展事务委员会提出的经济增长、环境平衡和社会进步的三大目标。

近十年来，人们已开始认识到，在生产物质过程中只有从合成的源头杜绝污染物的产生，才是主动的、高层次的治本举措，也是一种全新的绿色化学清洁生产模式，它遵循“原子经济性”原则、“零排放”原则、“反应物、催化剂、溶剂、助剂无毒或低毒”原则等，这类生产方法主要包括化学催化合成、生物合成与电化学合成（见图 1.4）。这三种合成方法按反应所需分别在合成过程中加入所设计的反应物、选择的催化剂和控制适合的反应条件，都可以合成相应的产物，但哪一种方法能够达到原子经济性目标，符合零排放要求，这需要对这三种合成方法进行优化和选择。本专著只讨论电化学合成方法，对化学催化合成方法和生物合成方法感兴趣的科技人员可选择相关的书籍阅读和参考。

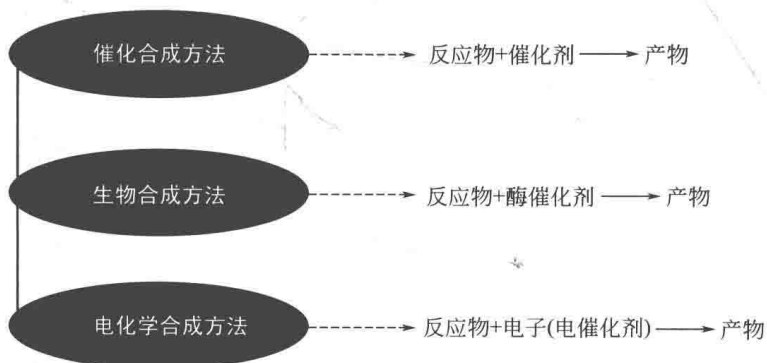


图 1.4 绿色化学合成过程的三种合成方法

### 1.1.2 绿色电化学合成的意义

现今，全世界主要利用煤或石油制品与空气中的氧气反应而获得能量或动力，

在此反应过程中煤或石油制品不但受卡诺循环的限制，热效率很低，而且要排放出大量的二氧化碳和有害物质，如图 1.5 所示。

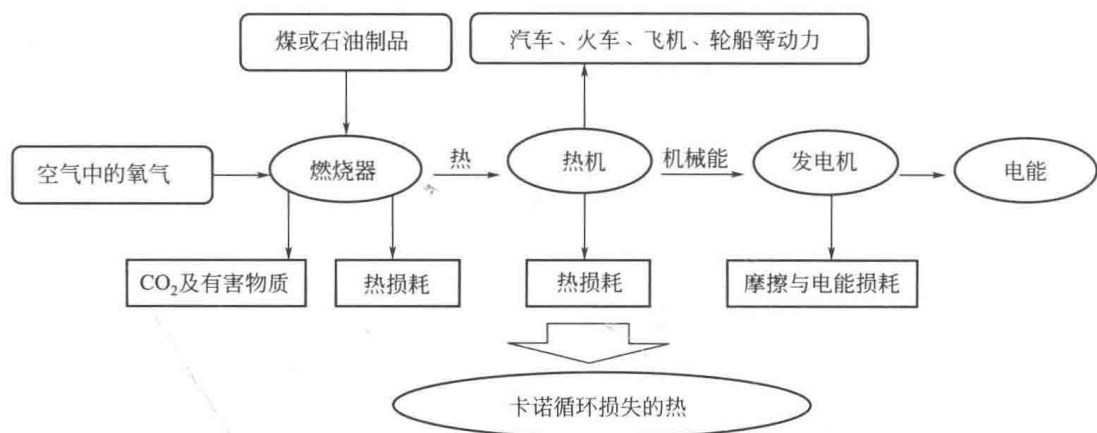


图 1.5 化石燃料在使用过程中的热损失和排出的污染

电化学是电能与化学能之间相互转化的一门科学，其中化学能转化为电能的反应称为电池反应，电能转化为新物质的反应称为电解反应，通过第一种转化过程我们可以开发出人类所需要的新能源，通过第二种转化过程我们可以创造出品种繁多的新物质。与传统的化学合成反应相比，电解合成反应无须使用有毒的试剂，“三废”较少，因此，被认为是一种典型的绿色化学合成技术。电合成技术为科学家们的合成化学研究提供了新思路，为解决人类社会急需的物质需求提供重要的技术支持，对传统化学工业的节能减排具有重要意义。

## 1.2 绿色电化学合成的主要对象<sup>[2~4, 10~22]</sup>

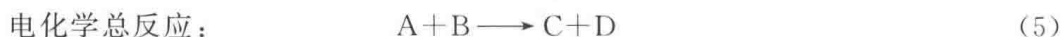
电化学合成最基本的研究对象是各类电化学反应在“电极/溶液”界面上的热力学与动力学性质，探讨这些反应在电化学体系内的反应可能性及其机理。化学反应的本质是反应物外层电子的得失，故任何一个氧化还原反应理论上都可以按照化学和电化学两种本质不同的反应机理来完成。对于任何一个如下式所示的氧化还原反应：



如果通过化学反应实现上述反应，则可以表示为：



化学反应过程中 A 粒子和 B 粒子通过相互碰撞形成一种活化配合物中间态 [AB]，然后转变成产物。如果式(1)的反应在电解装置中进行，则在阴极和阳极分别发生下列电极反应：



对于单个电极而言,电极过程由下列步骤串联而成:①反应物粒子自溶液本体向电极表面传递;②反应物粒子在电极表面或电极表面附近液层中进行某种转化,例如表面吸附或发生化学反应;③在电极与溶液之间的界面上进行得失电子的电极反应;④电极反应产物在电极表面或电极表面附近液层中进行某种转化,例如表面脱附或发生化学反应;⑤电极反应产物自电极表面向溶液本体传递。任何一个电极过程都包括上述①、③、⑤三步,某些电极过程还包括②、④两步或其中一步。电极过程各步骤的速度存在差别,整个过程由其中最慢的一步控制,称为“控制步骤”。电化学合成工艺流程通常包括前处理、电解合成、后处理各步,其中电解合成是最重要的步骤。电化学合成前后处理过程与化学合成相似,通常包括净化、除湿、精制、分离等操作。

### 1.3 电化学合成的主要优点<sup>[2~4]</sup>

与化学合成相比,电化学合成的主要优点如下:

① 可通过调节电极电位去改变电极反应速率。根据计算,过电位改变 1V,活化能降低 40kJ,这可使反应速率增加  $10^7$  倍。因此,电合成工业一般都在常温常压下进行。如果通过升温的办法使反应速率增加  $10^7$  倍,那必须把温度从室温升高到 600K 左右,这将对反应设备的要求大大提高。

② 较易控制电极反应的方向。通过控制电位和选择适当的电极、溶剂等方法,使反应朝着人们所希望的方向进行,减少副反应,从而可以得到较高产率和较纯净的产品,包括许多用一般化学合成法难以制得的物质,如高氧化性或强还原性物质。

③ 环境污染少。电化学反应所用的氧化剂或还原剂是电子,这是清洁而干净的物质。电化学合成过程容易实现自动、连续,电解槽容易密闭,因而排放的“三废”很少,不会给环境造成公害。可以说电化学合成是干净的化学工业。

### 参 考 文 献

- [1] 查全性编著. 电极过程动力学导论. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 1987.
- [2] 马淳安著. 有机电化学合成导论. 北京: 科学出版社, 2003.
- [3] 马淳安, 俞文国. 精细化工, 1995, 12 (1): 39.
- [4] 马淳安. 电化学, 1999, 5 (4): 395.
- [5] 孙彦平. 化工学报, 1993, 44 (4): 389.
- [6] 陈震, 陈日耀, 郑曦等. 化学世界, 2001, 5: 271.
- [7] 黄培强, 高景星. 化学进展, 1998, 10 (3): 265.
- [8] 白新德, 蔡俊, 尤引娟等. 复合材料学报, 1996, 13 (2): 53.
- [9] 廖学红, 朱俊杰, 赵小宁等. 高等学校化学学报, 2000, 21 (12): 1838.
- [10] Mazur M. Electrochemistry Communications, 2004, 6 (4): 400.
- [11] Valizadeh S, George J M, Leisner, et al. Thin solid Films, 2002, 402 (1-2): 262.
- [12] Aranda S D, Lokhande C D. Ceramics International, 2002, 28 (5): 467.
- [13] Matveev A T, Golberg D, Novikov V P, et al. Carbon, 2001, 39 (1): 155.