

丙烯的热解炭沉积机理建模

方文放¹, 袁经超¹, 王梦千¹, 彭雨晴¹, 张 丹^{2,*}, 李爱军¹

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072;

2. 上海大学 机电工程与自动化学院, 上海 200072)

摘 要: 使用热壁式化学气相渗透 (CVI) 反应器在丙烯分压 3 kPa 到 7 kPa, 温度 1173 到 1273 K, 停留时间为 1.1 s 的条件下研究了丙烯的本征热解炭沉积速率。在恒定的丙烯分压下研究了不同温度下氢气 (H₂) 分压对碳沉积速率的影响。建立了丙烯的沉积机理模型。结果表明, 丙烯沉积速率随着丙烯分压升高, 沿程距离增加以及温度上升而增大。H₂ 对丙烯的碳沉积起抑制作用。沉积机理模型表明, 丙烯沉积速率的倒数与丙烯浓度的倒数成线性关系; 丙烯沉积速率的倒数与 H₂ 浓度成线性关系。对照丙烯沉积速率的实验结果, 证明了该模型的合理性, 并计算得到了动力学参数。

关键词: 本征沉积速率; 丙烯分压; 氢气分压; 沉积动力学

中图分类号: TQ127.1¹

文献标识码: A

1 前言

碳纤维增强的碳基 (C/C) 复合材料具有密度小、高热导率、高模量、高强度、热膨胀系数低、耐热冲击、耐腐蚀、吸振性好以及摩擦磨损性能优异等特点, 主要应用于飞机工业和航空航天领域, 同时其还具有优异的生物相容性, 在医学领域中被用作骨替代物^[1-4]。目前, 高性能 C/C 复合材料的主要制备方法是碳纤维预制体的化学气相渗透 (CVI) 工艺, 尤其是等温 CVI 工艺^[5-7]。然而, 等温 CVI 工艺的主要缺点是热解炭前驱体以及热解副产物的组分扩散与碳沉积两个过程相互竞争, 控制过程复杂, 使得预制体的致密化渗透率比较差, 因此等温 CVI 过程通常采用很低的工作压力, 导致材料制备时间长, 生产成本增加, 限制了 C/C 复合材料的大规模产业应用^[8-10]。为此, 研究不同热解炭前驱体的热解与沉积的机理, 有利于 CVI 沉积工艺的进一步优化。

热解炭的 CVI 工艺通常包含以下过程: (1) 轻质烃 (通常为甲烷、丙烷和丙烯) 的均相气相热解; (2) 气相反应形成多种烃和烃自由基, 这些中间产物在多孔预制体内的传质; (3) 各种含碳气相中间产物在固体表面吸附脱氢的非均相反应, 使预制体致密化^[11]。为更准确地理解这些化学反应过程, 需要进行详细的化学动力学建模研

究, 考虑的参数包括温度、压强、滞留时间和初始反应物浓度, 以及每种化学反应的动力学参数等^[12,13]。

目前天然气是 CVI 工艺制备 C/C 复合材料的主要原料气体, 主要成分是甲烷^[14]。甲烷在 CVI 工艺温度下相对稳定, 其热解过程表现为气相中间组分逐渐长大成熟, 形成复杂多烃气相组分^[15]。研究表明, 甲烷本身不能直接热解沉积为碳, 其碳沉积过程是气相中的多种热解中间产物的均相反应与各种热解产物在沉积基底表面的非均相反应的竞争过程^[16-19], 然而甲烷热解产生的氢气会占据基底表面的活性位点, 从而抑制气相中间体的吸附。随着甲烷分压、滞留时间或反应器长度的增加, 气相中间体在基底表面逐渐出现饱和吸附, 碳的沉积速率也将受到限制^[20]。因此甲烷的表征热解炭沉积速率受各种气相中间产物本征热解炭沉积速率的影响。

丙烯是甲烷高温裂解中的重要气相中间组分之一, 其高温裂解较快, 也是当前商业化 CVI 工艺制备 C/C 复合材料的另一种主要原料气体^[21,22], 因此研究丙烯的本征热解炭沉积过程, 不仅是理解丙烯热解沉积机理的重要前提也是研究天然气的 CVI 工艺机理重要基础。本文采用可精确控制实验条件的模具设计, 形成等温等压沉积区

收稿日期: 2019-04-09; 修回日期: 2020-06-16

通讯作者: 张 丹. E-mail: Dan.Zhang@shu.edu.cn

作者简介: 方文放. E-mail: fwf2191@i.shu.edu.cn

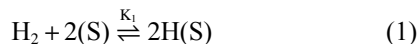
域,研究了实验温度、丙烯分压和氢气分压对丙烯热解炭沉积的影响,提出了丙烯的本征热解炭沉积机理模型并利用实验求解出了相关动力学常数。

2 沉积机理模型

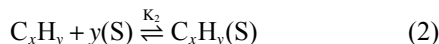
Huettinger 等最早认识到了氢气对烃的碳沉积起抑制作用,指出碳原子序数为 2~6 的烃的碳沉积速率会随着氢气浓度的增加而减少,烃分子的氢碳比越大,氢抑制越弱^[20]。本文借鉴 Huettinger 等的试验方法,对不同分压下热解炭沉积速率随入口气体沿程距离的曲线进行外推处理,得到了滞留时间为零的热解炭沉积速率^[15],将其定义为该气体的本征沉积速率。源气体进入等温沉积区域后会发生显著裂解,测量得到的碳沉积速率代表的是多种气相中间产物的混合沉积速率。而本征沉积速率与气相中间产物无关,代表的是源气体自身的沉积速率。

H₂ 对烃类的碳沉积起抑制作用,可以从两方面来解释。(1) 烃的分解会产生氢气,因此氢气浓度的升高会抑制烃的分解;(2) H₂ 会占据沉积基底表面的活性位,而基底表面的活性位密度是一定的^[20],因此氢气浓度的升高会抑制烃在基底表面的吸附。基于以上两点,本文提出了测量本征沉积速率的反应机理模型。假设烃类气体 C_xH_y 和 H₂ 在基底表面都为单分子层吸附,且达到吸附平衡;基底表面各个位置的吸附能力都相同,吸附和脱附的难易与邻近有无吸附分子无关;热解炭沉积速率低,不影响表面组分的吸附平衡。

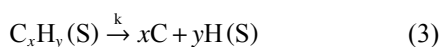
假设 H₂ 吸附在基底表面占据 2 个活性位,其中 H₂ 浓度记为 C₁,覆盖率记为 θ₁,吸附/解吸附平衡常数记为 K₁:



假设 C_xH_y 吸附在基底表面占据 y 个活性位,其中 C_xH_y 浓度记为 C₂,覆盖率记为 θ₂,吸附/解吸附平衡常数记为 K₂:



吸附在表面上的 C_xH_y 热解生成热解炭 C,其速率常数记为 k:



表面活性位密度为 Γ,那么 C_xH_y(S) 浓度

$$C_{\text{C}_x\text{H}_y}(\text{S}) = \Gamma \frac{\theta_2}{y} \quad (4)$$

参考 R. Lacroix^[11] 的报道,本文 Γ 取 1.4 × 10⁻⁵ mol/m²。

根据 Langmuir 单分子层吸附理论^[23], H₂ 吸附速率 v₁ = k₁(1 - θ₁ - θ₂)2C₁, H₂ 脱附速率 v₋₁ = k₋₁2θ₁,当吸附平衡时, v₁ = v₋₁, 所以有

$$k_1(1 - \theta_1 - \theta_2)2C_1 = k_{-1}2\theta_1 \quad (5)$$

式 (1) 中 K₁ = k₁/k₋₁

C_xH_y 吸附速率 v₂ = k₂(1 - θ₁ - θ₂)yC₂, C_xH_y 脱附速率 v₋₂ = k₋₂θ₂,当吸附平衡时, v₂ = v₋₂, 所以有

$$k_2(1 - \theta_1 - \theta_2)yC_2 = k_{-2}\theta_2 \quad (6)$$

式 (2) 中 K₂ = k₂/k₋₂

根据式 (5) 和式 (6), 得出

$$\theta_2 = \frac{yK_2C_2}{1 + K_1C_1 + yK_2C_2} \quad (7)$$

反应 (3) 的速率

$$r_3 = kC_{\text{C}_x\text{H}_y(\text{S})} \quad (8)$$

热解炭的沉积速率

$$r = xr_3 = \frac{xk\Gamma}{y} \frac{yK_2C_2}{1 + K_1C_1 + yK_2C_2} \quad (9)$$

如果反应过程中不通入 H₂, 即 C₁ = C_{H₂} = 0, 则有

$$\frac{\Gamma}{r} = \frac{y}{xk} + \frac{1}{xkK_2} \frac{1}{C_2} \quad (10)$$

如果反应过程保持 C_xH_y 浓度不变,在通入不同浓度的 H₂ 的情况下,则有

$$\frac{\Gamma}{r} = \frac{1 + yK_2C_2}{xkK_2C_2} + \frac{K_1}{xkK_2C_2} C_1 \quad (11)$$

3 动力学实验

本实验使用的沉积反应器为 CVI-1200 热壁反应器^[22]。如图 1a 所示,气体流量由各自的质量流量控制器(MFC)控制,气体经过混气阀均匀混合后经由导管进入反应器内。反应器内放置圆柱形石墨模具,其直径为 22 mm,高 80 mm,形成沉积空间。反应器的入口导管和出口导管直径为 6 mm,通过锥形入口和出口喷嘴连接到沉积空间,在石墨模具两端都放置一定厚度的隔热陶瓷,使得沉积空间温度恒定,确保前驱体有效预热,如图 1b 所示为等温区设定为 1 223 K 时反应器内从入口到出口的温度分布曲线。基于该温度分布曲线,根据文献^[20]报道的裂解反应机理可估算出本研究实验条件下丙烯进入等温区前的

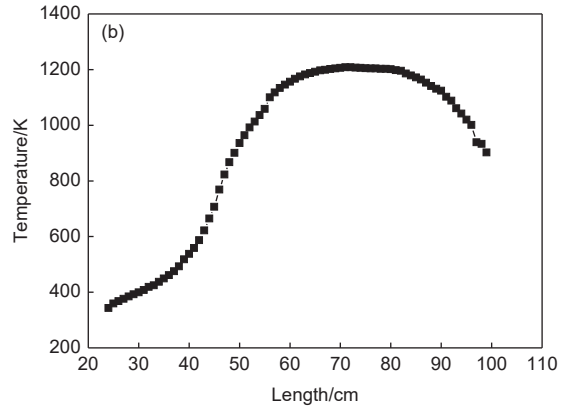
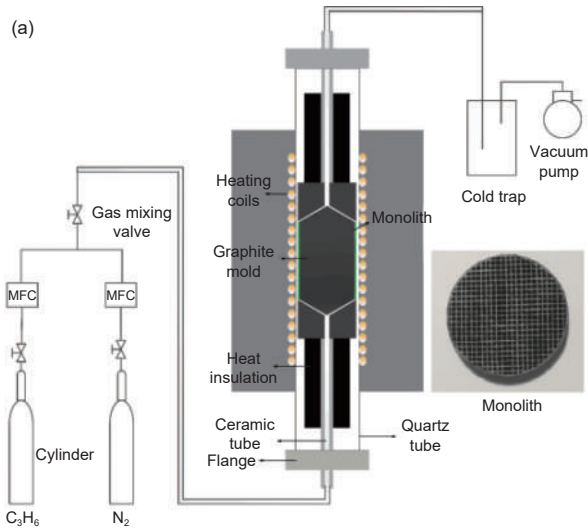


图 1 (a)CVI-1200 热壁反应器^[22]; (b)等温区设定为 1223 K 时反应器内从入口到出口的温度分布曲线

Fig. 1 (a) CVI-1200 hot wall reactor^[22]; (b) Temperature profile from inlet to outlet in the reactor when the isothermal zone is set to 1223 K

停留时间小于 0.1 s, 因此丙烯的预裂解对所测沉积速率影响可控。模具中放置 7 块直径 20 mm, 高 10 mm, A/V 比为 3.45 mm^{-1} 的陶瓷片, 用以研究沉积速率随沿程距离的变化。石英管顶部和底部各有一个法兰, 内有循环水用以冷却气体。尾气经过冷阱被进一步冷却后由真空泵排出。

沉积实验在等温和等压条件下进行, 稳态沉积速率由连续 15 h 的沉积实验后陶瓷片质量增加确定。本实验使用丙烯作为源气体, 滞留时间 τ 使用等式 (12) 确定。在本实验中, 滞留时间均控制为 $\tau=1.1 \text{ s}$ 。

$$\tau = \frac{V_R T_0 P}{Q T P_0} \quad (12)$$

其中 V_R 是沉积空间的体积, Q 是前驱气体体积流量, T 是实验温度, P 是沉积压力。 P_0 为大气压力取 100 kPa, T_0 为室温取 298 K。

4 结果与讨论

Becker 和 Antes 在过去的报道中提出了沉积速率会随着碳原子数的增大、滞留时间以及沿程距离的增加而增加^[15,24]。本实验沉积速率随沿程距离的变化如图 2 所示, 其实验温度为 1223 K, 丙烯分压为 3 kPa 至 7 kPa。实验结果再次验证了该实验条件下随着沿程距离增加而沉积速率增加的规律, 这是由于气相反应中逐渐生成了大的碳氢化合物气相组分, 大分子组分的碳氢比大, 式 (10) 表明沉积速率 r 随着 C/H 增大而增大。另外, 图 2 也显示随着丙烯分压增加, 热解

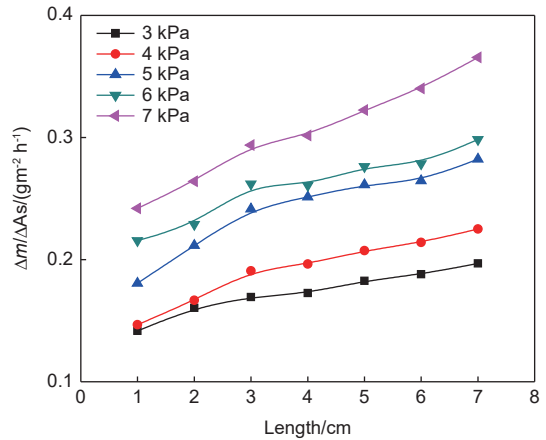


图 2 温度为 1223 K, 丙烯分压为 3 kPa-7 kPa 时, 丙烯的沿程沉积速率
Fig. 2 The deposition rate along the path of propylene at a temperature of 1223 K and a partial pressure of propylene of 3 kPa-7 kPa

炭沉积速率逐渐增加, 符合式 (10) 中沉积速率 r 与 C_2 的关系。

在入口气体不含 H_2 的情况下, 分别控制沉积温度为 1173、1198、1223、1248、1273 K, 通入不同分压的 C_3H_6 , 得到不同 C_3H_6 分压下热解炭的沿程沉积速率, 将沿程沉积速率曲线外延至 0 cm 处, 得到该丙烯分压的本征沉积速率。根据理想气体状态方程, 可以由 C_3H_6 分压求出 C_3H_6 浓度 C_2 , 再对本征沉积速率与 C_3H_6 浓度取倒数, 绘制出 $1/r$ 与 $1/C_2$ 的关系曲线, 如图 3 所示。可以看出, 本征沉积速率的倒数与 C_3H_6 浓度的倒数成线性关系, 与式 (10) 中 $1/r$ 与 $1/C_2$ 的线性关系相符。随着温度升高, 式 (10) 中的 $1/kK_2$ 项和 y/xk 项都减小, 在图 3 中表现为直线斜率和截距都减小。

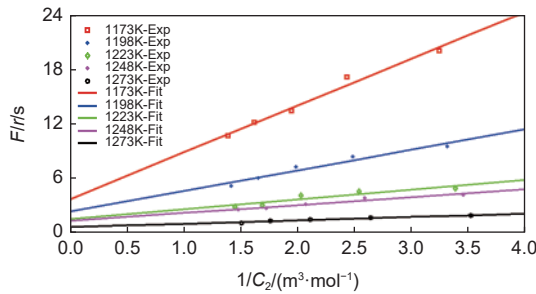


图 3 温度为 1173、1198、1223、1248、1273 K 时, 沉积速率倒数与丙烯浓度倒数的关系

Fig. 3 The relationship between the reciprocal of deposition rate and the reciprocal of propylene concentration at temperatures of 1173, 1198, 1223, 1248 and 1273 K

为研究 H_2 对丙烯本征热解炭沉积速率的影响, 首先控制温度为 1223 K 以及丙烯分压为 3 kPa, 通入分压为 3 kPa~7 kPa 的 H_2 , 研究丙烯的沉积速率变化。实验结果如图 4 所示, 随着 H_2 分压的增加, H_2 对丙烯的碳沉积起到了明显抑制作用, 热解炭沉积速率降低。

进一步研究, 控制丙烯分压为 7 kPa, 温度为 1173、1198、1223、1248 K, 通入分压分别为 3 kPa、4 kPa、5 kPa、6 kPa 和 7 kPa 的 H_2 , 研究丙烯的沉积速率变化。结果如图 5 所示, 随着 H_2 分压的增加, 丙烯沉积速率明显降低。这是因为一方面 H_2 抑制了丙烯在气相中的分解, 另一方面 H_2 占据了部分基底表面的活性位, 影响了丙烯在基底表面的吸附, 从而抑制了丙烯的碳沉积。

对图 4 与图 5c 中不同 H_2 分压下, 丙烯的沿程沉积速率曲线做外延处理, 得到该 H_2 分压下

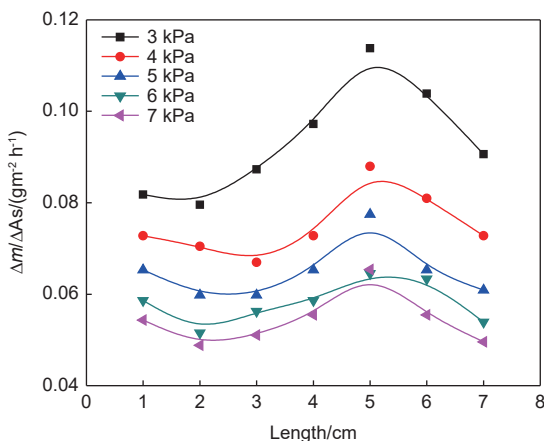


图 4 温度为 1223 K, 丙烯分压为 3 kPa, 氢气分压为 3 kPa~7 kPa 时丙烯的沿程沉积速率

Fig. 4 The deposition rate along the path of propylene at a temperature of 1223 K, a partial pressure of propylene of 3 kPa and a partial pressure of hydrogen of 3 kPa~7 kPa

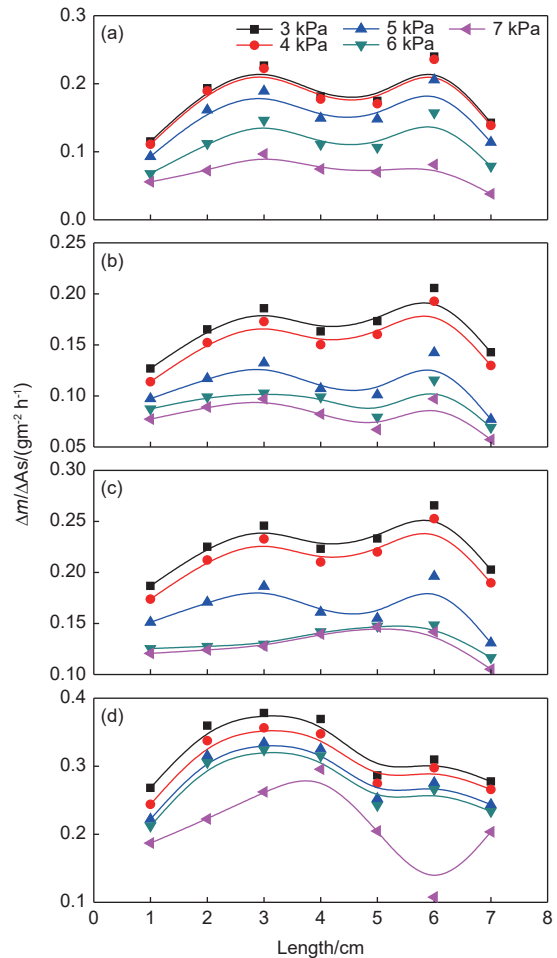


图 5 温度为 (a)1173 K, (b)1198 K, (c)1223 K, (d)1248 K, 丙烯分压为 7 kPa, 氢气分压为 3 kPa~7 kPa 时丙烯的沿程沉积速率

Fig. 5 The deposition rate along the path of propylene at a temperature of (a) 1173 K, (b) 1198 K, (c) 1223 K, (d) 1248 K, a partial pressure of propylene of 7 kPa and a partial pressure of hydrogen of 3 kPa~7 kPa

的丙烯的本征热解炭沉积速率。根据理想气体状态方程, 可以由 H_2 分压求出 H_2 浓度 C_1 , 再对本征沉积速率取倒数, 绘制出 $1/r$ 与 C_1 的关系曲线, 如图 6 所示。可以看出, 本征沉积速率的倒数与 H_2 浓度成线性关系, 与式 (11) 中 $1/r$ 与 C_1 的线性关系相符。丙烯分压为 7 kPa 时, 式 (11) 中的 K_1/xkK_2C_2 项和 $(1+yK_2C_2)/xkK_2C_2$ 项都较小, 在图 6 中表现为直线斜率和截距都较小。

对图 5 进行类似的数据处理后, 也可以绘制出 $1/r$ 与 C_1 的关系曲线, 如图 7 所示。可以看出, 在不同的温度下, 本征沉积速率的倒数与 H_2 浓度依旧表现为线性关系, 与式 (11) 中 $1/r$ 与 C_1 的线性关系相符。随着温度升高, 式 (11) 中的 K_1/xkK_2C_2 项和 $(1+yK_2C_2)/xkK_2C_2$ 项都减小, 在图 7 中表现为直线斜率和截距都减小。

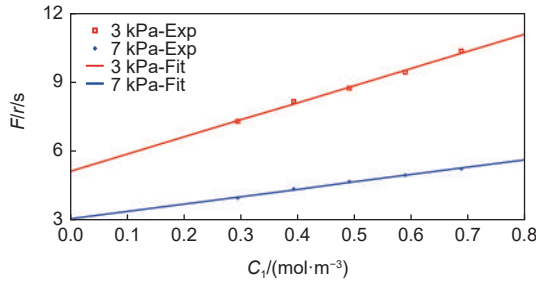


图 6 温度为 1223 K, 丙烯分压为 3 kPa 和 7 kPa 时, 沉积速率的倒数与 H₂ 浓度的关系

Fig. 6 The relationship between the reciprocal of the deposition rate and the hydrogen concentration at a temperature of 1223 K and a partial pressure of propylene of 3 kPa and 7 kPa

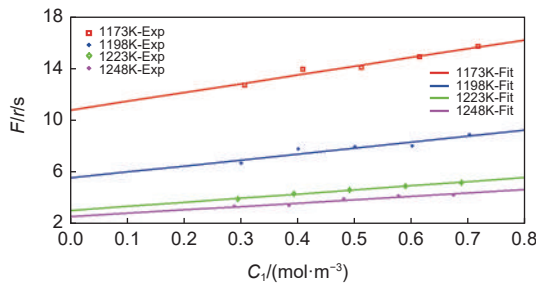


图 7 丙烯分压为 7 kPa, 温度 1173、1198、1223、1248 K 时, 沉积速率的倒数与 H₂ 浓度的关系

Fig. 7 The relationship between the reciprocal of deposition rate and hydrogen concentration when the partial pressure of propylene is 7 kPa and the temperature is 1173, 1198, 1223 and 1248 K

利用图 3 与图 7 中不同沉积温度下各直线的斜率与截距, 定量的计算出了不同温度下 H₂ 的吸附/解吸附平衡常数 K_1 , C₃H₆ 的吸附/解吸附平衡常数 K_2 和 C₃H₆ 的本征热解炭沉积速率常数 k 。结果如式 (13, 14, 15) 和图 8 所示。

$$\ln(k) = 17.6256 - \frac{177346}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (13)$$

$$\ln(K_1) = 13.2839 - \frac{129291}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (14)$$

$$\ln(K_2) = 10.2118 - \frac{119730}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (15)$$

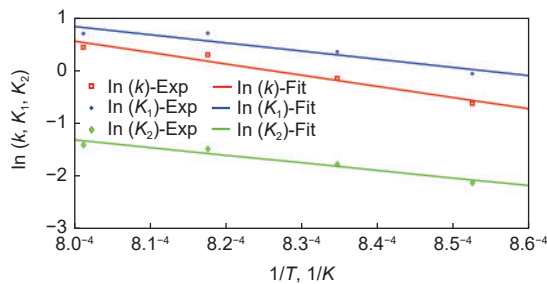


图 8 动力学参数 k, K_1, K_2 与温度的关系

Fig. 8 The relationship between kinetic parameters k, K_1, K_2 and temperature

5 结论

碳的 CVI 是指烃类气体在受热分解过程中, 经过复杂的气相反应和表面反应, 在多孔预制体内孔隙表面沉积固体碳的过程, 其本质是气-固表面的多相反应。沉积过程的总体动力学由气相和表面反应的动力学决定, 特别是气相和表面反应的相互作用。为了更好地研究 C/C 复合材料 CVI 致密化规律, 本文扩展了对总括型碳沉积动力学的理解, 提出探求源气体本征沉积速率的方法, 建立了沉积机理模型, 推导出了相关沉积动力学数据计算公式。

针对丙烯气体采用实验验证了该机理, 并计算得到了氢气吸附/解吸附平衡常数、丙烯吸附/解吸附平衡常数和丙烯的本征热解炭沉积速率常数等动力学参数。在不通入 H₂ 时, 碳沉积速率随着丙烯分压的增加、沿程距离的增加、反应温度的升高而增加。沉积速率的倒数与丙烯浓度的倒数成线性关系。当通入 H₂ 时, 丙烯分压为 3 kPa 和 7 kPa 时都表现出了沉积速率随 H₂ 分压增加而降低的规律, 沉积速率的倒数与 H₂ 浓度成线性关系。

致谢

感谢国家自然科学基金 (21676163, 51602189); 航空科学基金 (2016ZFS6001, 2017ZFS6001)。

参考文献

- [1] Lacroix R, Fournet R, Ziegler-Devin I, et al. Kinetic modeling of surface reactions involved in CVI of pyrocarbon obtained by propane pyrolysis[J]. Carbon, 2010, 48(1): 132-144.
- [2] Hu Y, Lin Y, Yang L, et al. Additive manufacturing of carbon fiber-reinforced composites: A review[J]. Appl Compos Mater, 2024, 31(2): 353-398.
- [3] Dubey D, Singh S P, Behera B K. Review: additive manufacturing of fiber-reinforced composites[J]. Journal of Materials Science, 2024, 59(27): 12219-12256.
- [4] 黄清波, 张丹, 白瑞成, 等. 炭/炭复合材料热解炭基体微观结构转变动力学[J]. 新型炭材料 (中英文), 2016, 31(2): 167-175 (Huang Q, Zhang D, Bai R, et al. Simulation of the kinetics of pyrolytic carbon deposition in C/C composites[J]. New Carbon Materials, 2016, 31(2): 167-175.)
- [5] Delhaes P. Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials[J]. Carbon, 2002, 40(5): 641-657.
- [6] Albano M, Pastore R, Delfini A, et al. Densification of high thickness C/C composites by chemical vapor infiltration[J]. Procedia Eng, 2015, 109(0): 381-389.
- [7] 李艳, 崔红, 赵新来, 等. 不同预制体结构 C/C 复合材料的

- CVI 致密化行为[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(7): 1031-1036
(Li Y, Cui H, Zhao X, et al. Densification behavior of C/C composites with different preforms by chemical vapor infiltration[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(7): 1031-1036.)
- [8] Kim H gyu, Ji W, Kwon HJ, et al. Full-scale multi-physics numerical analysis of an isothermal chemical vapor infiltration process for manufacturing C/C composites.[J]. Carbon, 2021, 172(1): 174-188.
- [9] Oberlin A. Pyrocarbons[J]. Carbon, 2002, 40(1): 7-24.
- [10] 汤哲鹏, 徐伟, 李爱军, 等. 丙烷 CVI 工艺热解炭沉积非均相反应动力学模拟[J]. 新型炭材料 (中英文), 2016, 31(1): 77-86
(Tang Z, Xu W, Li A, et al. Modeling of carbon deposition from propane in chemical vapor infiltration[J]. New Carbon Materials, 2016, 31(1): 77-86.)
- [11] Li A, Norinaga K, Zhang W, et al. Modeling and simulation of materials synthesis: Chemical vapor deposition and infiltration of pyrolytic carbon[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(5): 1097-1104.
- [12] W Benzinger, KJ Hüttinger. Chemistry and kinetics of chemical vapor infiltration of pyrocarbon-V. Infiltration of carbon fiber felt[J]. Carbon, 1999, 6: 931-940.
- [13] Hu Z, Hüttinger K J. Chemical vapor infiltration of carbon — revised: Part II: Experimental results[J]. Carbon, 2001, 39(7) : 1023-1032.
- [14] 庞菲, 介玉洁, 崔红, 等. 基于正交试验的天然气 CVI 工艺优化[J]. 固体火箭技术, 2018, 41(1): 102-106
(Pang F, Jie Y, Cui H, et al. Processing parameters optimization of CVI of natural gas based on orthogonal test[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2018, 41(1): 102-106.)
- [15] Becker A, Hüttinger K J. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon—II pyrocarbon deposition from ethylene, acetylene and 1, 3-butadiene in the low temperature regime[J]. Carbon, 1998, 36(3): 177-199.
- [16] Zhang W, Hüttinger K J. Chemical vapor infiltration of carbon – revised: Part I: Model simulations[J]. Carbon, 2001, 39(7): 1013-1022.
- [17] Hu Z J, Schoch G, Hüttinger K J. Chemistry and kinetics of chemical vapor infiltration of pyrocarbon: VII: infiltration of capillaries of equal size[J]. Carbon, 2000, 38(7): 1059-1065.
- [18] Dong G L, Hüttinger K J. Consideration of reaction mechanisms leading to pyrolytic carbon of different textures[J]. Carbon, 2002, 40(14): 2515-2528.
- [19] Hu C, Li H, Zhang S, et al. Chemical vapor infiltration of pyrocarbon from methane pyrolysis: kinetic modeling with texture formation[J]. Science China Materials, 2019, 62(6): 840-852.
- [20] Becker A, Hu Z, Hüttinger K J. A hydrogen inhibition model of carbon deposition from light hydrocarbons[J]. Fuel, 2000, 79(13): 1573-1580.
- [21] 汤哲鹏, 李爱军, 李照谦, 等. 丙烯在模型孔中 CVI 过程的热解炭沉积[J]. 新型炭材料 (中英文), 2017, 32(5): 434-441
(Tang Z, Li A, Li Z, et al. Chemical vapor infiltration of pyrocarbon from propene into model capillaries[J]. New Carbon Materials, 2017, 32(5): 434-441.)
- [22] Tang Z, Zhu Z, Li A, et al. The kinetics of chemical vapor infiltration of pyrolytic carbon from propylene using a model array of capillaries[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2024, 33: 6870-6879.
- [23] Liu Y. Some consideration on the Langmuir isotherm equation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 274(1): 34-36.
- [24] Antes J, Hu Z, Zhang W, et al. Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon: VII. Confirmation of the influence of the substrate surface area/reactor volume ratio[J]. Carbon, 1999, 37(12): 2031-2039.