

ОБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ, КЛАСТЕРОВ, НАНОТРУБОК И ЧАСТИЦ САЖИ В УГЛЕВОДОРОДНОМ ПЛАМЕНИ

Х. Яндер, Г. Дж. Вагнер

Институт физической химии, 37077 Геттинген, Германия, hjander@gwdg.de

Рассмотрено современное состояние исследований механизма образования ионов, полиароматических углеводородов, нанотрубок, фуллеренов и частиц сажи в пламени предварительно перемешанных смесей. Представлена схема эксперимента для обнаружения и количественного исследования ионов в пламени. Рассмотрено влияние ионов на химию пламени и на образование углеродных частиц в несажеобразующих и сажеобразующих условиях. Проведено исследование канала возникновения фуллеренов, нанотрубок и частиц сажи из полиароматических углеводородов. В этой связи изучены свойства ароматических «аромеров» — метастабильных молекул с высокой реакционной способностью, наиболее вероятных прекурсоров возникновения сажи и фуллеренов. По-видимому, они являются некоторым видом «переключателя», позволяющего производить либо фуллерены, либо частицы сажи в зависимости от условий реакции. При низкой температуре пламени и высокой счетной концентрации малых молекул ненасыщенных углеводородов протекают преимущественно бимолекулярные реакции и преобладает образование частиц сажи по сравнению с фуллеренами. Также показан дальнейший механизм роста частиц сажи, а именно за счет увеличения массы сажи и за счет коагуляционных процессов в пламенах с интенсивным сажеобразованием. Приведены типичные значения объемной доли и диаметра частиц сажи при различных реакционных условиях.

Ключевые слова: ионы, кластеры, частицы углерода, углеводородное пламя.

ВВЕДЕНИЕ

В общем случае пламя представляет собой очень сложную систему, в которой протекают химические и физические процессы. При горении образуется множество различных веществ. Имеются короткоживущие компоненты, такие как радикалы и ионы, и очень стабильные соединения, такие как компоненты синтез-газа CO , CO_2 , H_2 и H_2O . Кроме того, в обогащенном горючим пламени могут быть обнаружены полиароматические углеводороды (ПАУ) и сажа. Среди сотен различных компонентов пламени многие соединения хорошо известны с давних пор. Вместе с тем до 1985 г. не удавалось обнаружить высокоупорядоченные углеродные частицы — фуллерены и нанотрубки [1]. Несмотря на то, что о существовании ионов в пламени стало известно уже после опубликования работы [2], количественные исследования впервые были проведены группой Хомана [3–7]. В сажеобразующем пламени предварительно перемешанной смеси для всех нейтральных молекул углеводородов, а также

для частиц сажи были найдены соответствующие заряженные частицы. Но концентрации углеводородных ионов весьма невелики, чтобы играть заметную роль в химии пламени [8].

Нанотрубки и фуллерены впервые получены не в пламени, а при испарении графита в вакууме [1]. Двумя годами позже фуллерены удалось обнаружить в пламени предварительно перемешанной смеси [3]. Однако генерация высокоупорядоченных кристаллических углеродных частиц происходит только в определенных пламенах при строго определенных условиях горения. Так, частицы могут быть получены при низком давлении в пламени $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ либо $\text{C}_6\text{H}_6/\text{O}_2$ [3, 5, 7], в пиролизном пламени [9] и в противоточном диффузионном пламени [10]. Наиболее просто генерировать многостенные нанотрубки с использованием катализаторов или без них. Но исследователи стремятся к производству одностенных нанотрубок, которые получают добавлением в пламя металлических порошковых катализаторов [5, 9, 11].

Однако остаются еще открытыми вопросы, связанные с пониманием механизма образования фуллеренов и нанотрубок в пламенах, особенно в части влияния катализаторов на их рост. На основе проведенных эксперименталь-

H. Jander, H. Gg Wagner.
Institut für Physikalische Chemie, 37077, Göttingen,
Germany.

ных исследований [6, 11] были предположены пути образования фуллеренов. В отличие от образования углеродных наночастиц, генерация сажи в предварительно перемешанных пламенах изучена лучше, проведены измерения объемной доли сажи, количества и диаметра частиц при различных составах смеси, температуре пламени и давлении [12]. Рост частиц сажи в продуктах горения газов характеризуется увеличением массы сажи и эффективностью коагуляции [13]. В последние годы изучено образование агрегатов сажи в различных видах пламени [14–16]. Рассмотрим более подробно современное состояние исследований ионов в пламени, нанотрубок, образующихся из ПАУ, фуллеренов и частиц сажи.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДИКИ

Экспериментальная установка включает систему отбора газовой пробы на основе молекулярного пучка, соединенную с линейным времяпролетным масс-спектрометром (TOF-MS). Плоское, предварительно перемешанное ламинарное ацетиленокислородное или бензолкислородное пламя исследовалось при низком давлении, обычно при 0.027 атм. В случае детектирования ионов пламени молекулярный пучок, содержащий ионы, был коллимирован скиммером в модифицированный ионный источник Бендикса, не содержащий электронной пушки [3]. В случае детектирования нейтральных компонентов (в высокомолекулярных ПАУ) газовые продукты горения в реальном времени ионизировались методом резонансно-усиленной многофотонной ионизации на длине волны 208 нм [4]. Затем ионы разделялись в отражателе и детектировались микроканальными пластинами, имеющими шевронное расположение [3, 4].

Исследовались также частицы сажи, полученные в предварительно перемешанном пламени C_2H_4 /воздух при атмосферном давлении [12]. Пламя стабилизировалось на охлаждаемой пористой спеченной пластине или на стальной капиллярной горелке. Оно было окружено кольцом несажеобразующего пламени. Спектры поглощения регистрировались в интервале длин волн $488 \div 850$ нм. Для измерений рассеяния света использована линия аргоновой холодной плазмы с длиной волны 488 нм. Если размер частицы превышал рэлеевский порог ($\pi d/\lambda < 0.1$), применялась поправка теории Ми. Объемная доля сажи f_v , концентрация частиц N

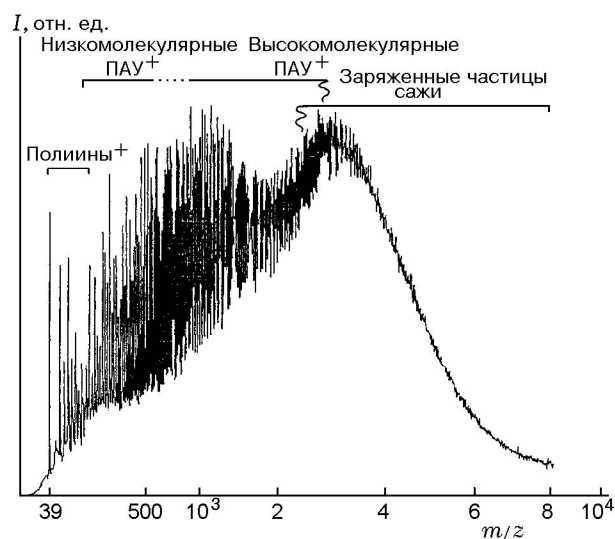


Рис. 1. Сжатый масс-спектр заряженных частиц в коптящем пламени C_2H_2/O_2 ($C/O = 1.0$, скорость подачи газа 24 см/с, $p = 0.027$ атм [4])

и их диаметр d были оценены по сигналам рассеяния и поглощения света. Комплексный коэффициент преломления ($1.57 - 0.56i$) взят из работы [17]. Температура пламени измерена методом Курлбаума [18]. Пробы для газового анализа отбирались кварцевым пробоотборником, перемещаемым вдоль оси пламени. Газовые продукты горения анализировались газовым хроматографом. ПАУ конденсировались в охлаждаемой жидким азотом ловушке и анализировались хромато-масс-спектрометром с использованием двух стандартов.

Ионы углеводородного пламени в различных условиях горения

Существование ионов в пламени хорошо известно, опубликовано много данных об ионах в пламени [3, 7, 8]. В пламенах предварительно перемешанных газов положительные и отрицательные ионы, а также электроны образуются в передней части главной зоны окисления. Пламя в целом является электрически нейтральным. Положительные ионы возникают благодаря химической ионизации. Отрицательно заряженные ионы генерируются в результате диссоциации или ассоциативного присоединения электронов [8].

Абсолютные концентрации каждого вида ионов могут быть оценены из общей чувствительности детектирования μ_i — отношения интенсивности сигнала I_i i -го иона к его абсо-

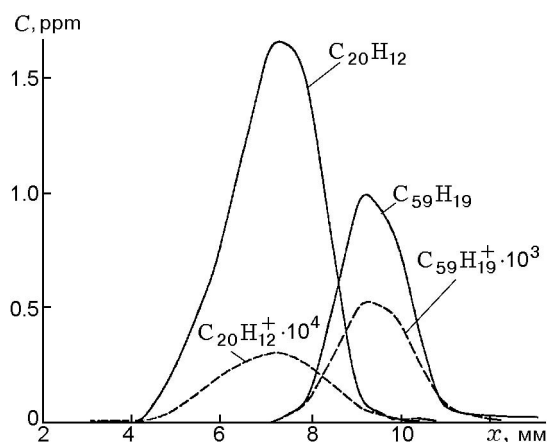


Рис. 2. Подобие профилей мольных концентраций нейтральных и положительно заряженных частиц ПАУ $C_{20}H_{12}^+/C_{20}H_{12}$ и $C_{59}H_{19}^+/C_{59}H_{19}$ [7] в пламени C_6H_6/O_2

лютной концентрации n_i в пламени. Этот параметр зависит от геометрии пробоотборника и молекулярного пучка во времяпролетном масс-спектрометре [3, 19]. В обедненном или слегка обогащенном горючим пламени количество ионов весьма невелико. В то же время концентрация иона H_3O^+ с чувствительностью детектирования $\mu_{H_2O} = 0.54 \cdot 10^{-10} \text{ В} \cdot \text{см}^{-3}$ относительно высока. Ионы полиина и положительно заряженные ПАУ с молекулярными массами в интервале $179 \div 289$ имеют чувствительность детектирования $\mu_{\text{ПАУ}} = 0.54 \times 10^{-10} \text{ В} \cdot \text{см}^{-3}$, а для C_{60}^+ она равна $\mu_{C_{60}^+} = 0.38 \cdot 10^{-10} \text{ В} \cdot \text{см}^{-3}$ [3]. В обогащенном горючим и коптящем пламени преобладают углеродородные ионы, что обусловлено высокой чувствительностью детектирования μ_i и большим количеством ионов, которые видны на сжатом масс-спектре, представленном на рис. 1, где почти каждый пик появляется как ион. В области молекулярных масс $2 \cdot 10^3$ наблюдается минимум в распределении, изображенном на рис. 1. Этот эффект можно объяснить коагуляцией ПАУ^+ в этой области масс с близкими по массе нейтральными ПАУ, что затем дает первичные заряженные частицы сажи. С другой стороны, если коагуляция происходила бы только благодаря добавлению маленьких углеводородных молекул, можно было бы наблюдать гладкий рост пика ПАУ^+ .

Рис. 2 демонстрирует распределения двух ПАУ ($C_{20}H_{12}$ и $C_{59}H_{19}$) в нейтральном и заряженном состояниях. Профили сдвигаются на

большее расстояние от горелки при увеличении числа атомов углерода. Степень ионизации увеличивается примерно от $0.2 \cdot 10^{-4}$ для $C_{20}H_{12}$ до $0.5 \cdot 10^{-3}$ для $C_{59}H_{19}$, что находится в качественном согласии с вероятным ростом потенциала ионизации.

Фактически (в пределах ошибки измерений) нет разницы в относительной форме и положении профилей нейтральных и ионизированных ПАУ. Это было проверено также для тяжелых ПАУ. Отсюда ясно видно, что уровни концентрации ионов ПАУ намного меньше, но ведут себя подобно своим нейтральным копиям. В коптящем пламени мольная доля ионов обычно около $10^{-9} \div 10^{-10}$. Мольная доля нейтральных копий составляет примерно $10^{-3} \div 10^{-6}$. Это означает, что концентрация ионов в пламени ниже в $10^4 \div 10^6$ раз по сравнению с нейтральными ПАУ. Предположение о незначительной роли ионов высших ПАУ в химии пламени основывается на этом результате [8].

Рост ПАУ

В настоящее время хорошо известно, что прекурсорами кристаллических углеродных кластеров являются высокомолекулярные ПАУ и ароматы [6]. ПАУ образуются в главной окислительной зоне пламени, где они растут за счет последовательного добавления блоков C_2H_2 , образуя высокомолекулярные соединения в результате химической реакции объединения (прямая реакция двух ПАУ) [6]. Это ПАУ с четырьмя и пятью углеродными группами и/или с пентагонами, несущими группы CH_2 . В этом процессе обогащенные водородом ПАУ наиболее химически активны.

Открытие прямых прекурсоров фуллеренов стало возможным потому, что в одном и том же диапазоне масс фуллерены легко образуют отрицательные ионы в противоположность ПАУ [6]. Рис. 3 показывает существование непрерывного фонового спектра наряду с пиками отрицательно заряженных фуллеренов. Этот непрерывный спектр масс появляется всегда как переходная форма, когда образуются фуллерены или сажа.

На основе этих результатов было сделано предположение о существовании нового класса углеродных соединений, которые назвали ароматами (производное от слов «ароматический» и «олигомер») [6, 20]. Ароматы являются метастабильными компонентами с высокой

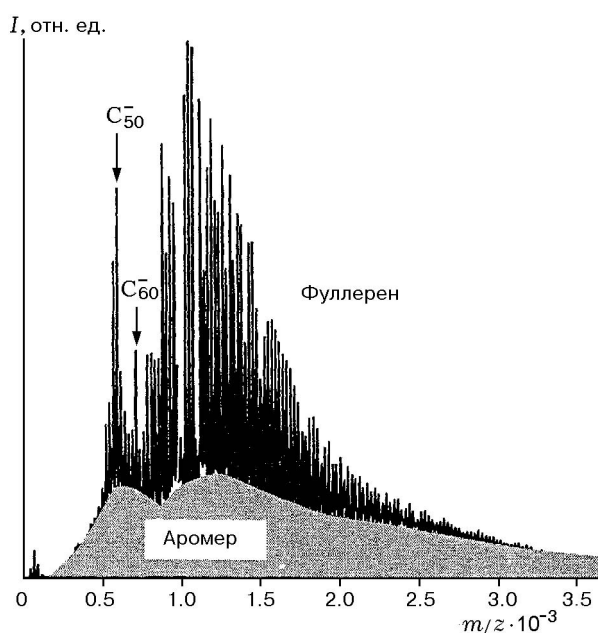


Рис. 3. Общий вид масс-спектра отрицательных ионов фуллеренов с непрерывным фоном отрицательно заряженных аромеров [6]

химической активностью, которые легко обнаруживаются в непрерывных масс-спектрах. Вид последних отличается от спектра плоских ПАУ отсутствием дискретных пиков. Аромеры с их ароматическими структурами являются прямыми прекурсорами фуллеренов и сажи. Это означает, что аромеры служат «переключателем» для упомянутых выше путей, зависящих от условий горения, ведущих к образованию фуллеренов либо частиц сажи.

Области генерации кластеров, нанотрубок и фуллеренов

Как уже отмечалось выше, фуллерены и нанотрубки впервые были обнаружены в 1985 г. при лазерной абляции графита [1]. Два года спустя удалось идентифицировать фуллерены в пламени низкого давления предварительно перемешанной смеси в форме отрицательных ионов [3]. В 1991 г. фуллерены были обнаружены в пламени предварительно перемешанной смеси низкого давления с концентрациями, достаточными для извлечения их из частиц сажи и анализа в жидкостном хроматографе высокого давления [11].

Продолжительное время ученые не исследовали кластеры, хотя этот вид соединений является промежуточным между молекулами и

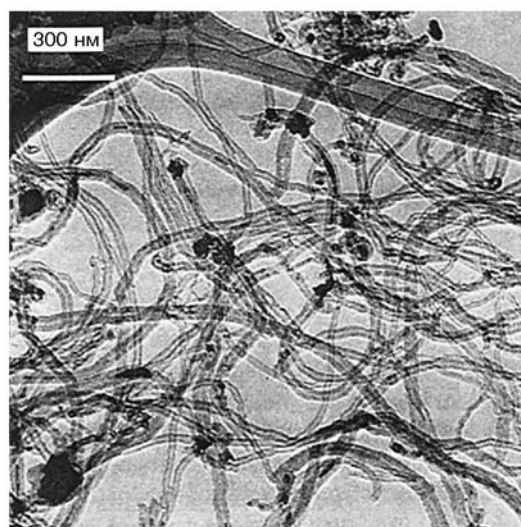


Рис. 4. Многостенные нанотрубки, образовавшиеся в пиролизном пламени с катализатором (зарегистрировано при слабом увеличении) [9]

соединениями с высокой молекулярной массой, такими как частицы сажи или кристаллы. Начиная с 1985 г. исследования кластеров стали энергично развиваться благодаря открытию синтеза кристаллических углеродных частиц в виде нанотрубок и фуллеренов. Фуллерены и нанотрубки возникают только в пламенах специального типа с особыми условиями горения. Два типа пламени являются наиболее перспективными для синтеза нанотрубок и фуллеренов без катализирующих металлических частиц, а именно пламена низкого давления C_2H_2 (или C_6H_6)/ O_2 /Ar [6, 11, 21] и противоточные диффузионные пламена [10]. В пиролизных пламенах нанотрубки удается получить только в присутствии катализирующих частиц [9].

В пламени предварительно перемешанной смеси углеводород/воздух/кислород с присутствием катализирующих металлических частиц или в их отсутствие ни нанотрубок, ни фуллеренов при атмосферном давлении обнаружить не удалось. Были найдены только гиперфуллерены [22]. Очевидно, что время жизни до окончания процесса роста частиц и, соответственно, начала зоны сажеобразования является коротким для построения высокоорганизованных углеродных частиц. Рис. 4 показывает при малом увеличении вид многостенных нанотрубок, возникающих в пиролизном пламени C_2H_2 с нитратом кобальта в качестве катали-

тического прекурсора [9]. Многие трубки слабо изогнуты, имеют длину несколько микрометров и примерно однородную в сечении площадь. Некоторые трубки частично заполнены кобальтом, другие остаются незаполненными.

В литературе представлено много экспериментальных и теоретических данных по механизму возникновения нанотрубок. В большинстве работ сообщается о результатах, полученных методом испарения графита в вакууме [1, 22, 23]. Хороший обзор по нанотрубкам представлен в статье [24]. В работе [6] подробно обсужден механизм возникновения фуллеренов на основе экспериментальных данных генерации фуллеренов в пламенах. Кристаллизованные частицы углерода возникают в пламенах из высокомолекулярных ПАУ и из ароматов с небольшими по массе добавками углеводородов в обогащенной водородом среде. Предложено замыкать кристаллическую решетку быстрым отщеплением атомов водорода на периферии ароматов, а именно путем мономолекулярных реакций, называемых «зиппер-механизмом». Если температура пламени не очень высока, то в присутствии большого количества ненасыщенных углеводородов предпочтительным является образование частиц сажи посредством бимолекулярных реакций. Возможно, что нанотрубки образуются подобным образом (как и фуллерены). До настоящего времени нет ответа на вопрос, как металлические катализаторы влияют на возникновение и механизм роста нанотрубок или фуллеренов в пламени.

Образование частиц сажи при различных параметрах пламени

В начале зоны сажеобразования, приблизительно на высоте $4 \div 5$ мм над горелкой, при атмосферном давлении в углеводородном пламени образование частиц сажи детектируется по желтому свечению продуктов горения. В этой области пламени присутствуют частицы малого размера ($d \approx 2$ нм) и в достаточно большой концентрации ($N \approx 10^{12}$ см⁻³), что дает объемную долю сажи $f_v < 10^{-8}$. Размеры частиц при движении в пламени увеличиваются за счет коагуляции и процессов роста с поверхности. В конце зоны горения диаметр частиц в сажеобразующем пламени равен $30 \div 50$ нм, в то время как концентрация частиц снижается до $\approx 10^9$ см⁻³, а объемная доля

Углеродсодержащие продукты горения смеси C₂H₄/воздух

Продукты горения	Доля углерода, %
CO + CO ₂	82.5
CO ₂	25.0
Сажа	1.7
ΣHC	15.8
CH ₄	4.0
C ₂ H ₂	11.0
ПАУ	≈0.02

Примечание. Углерод отнесен к общему содержанию углерода в пламени.

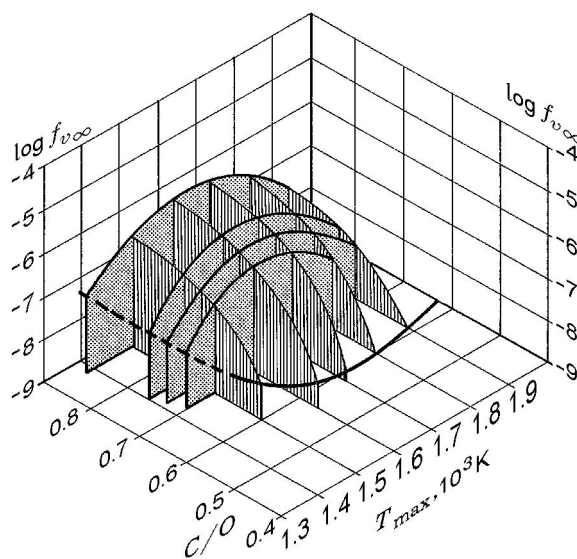


Рис. 5. Область образования сажи в координатах температура — состав:

C₂H₄/воздух, C/O = 0.68, $p = 1$ атм, $f_{v\infty}$ — объемная доля сажи в конце зоны горения [12, 13]

сажи увеличивается до $f_v > 10^{-7}$. Содержание углерода в саже по отношению к углероду несгоревшего газа в горящем при атмосферном давлении пламени C₂H₄/воздух приближается к 1.7 %, в то время как суммарное содержание всех углеводородов в этом пламени составляет около 15.8 %. Главная часть углеродного горючего трансформируется в соединения CO и CO₂ (см. таблицу).

Сажеобразующая область углеводородного пламени в координатах температура — со-

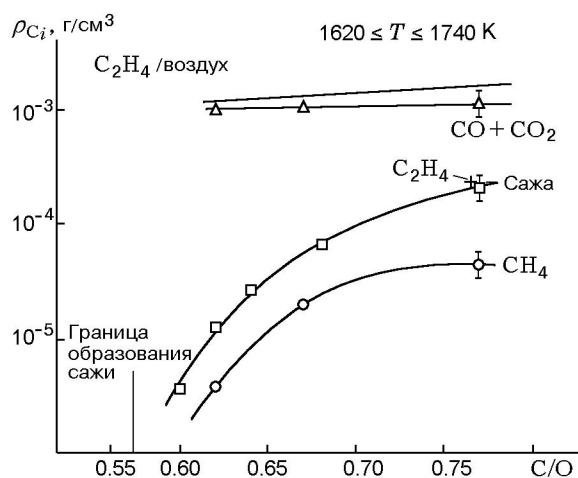


Рис. 6. Баланс углерода в продуктах горения углеводородов для различных соотношений C/O: $p = 70$ атм; ρ_{C_i} — содержание углерода в i -м компоненте; верхняя линия соответствует начальному содержанию углерода в газовой смеси

став изображается в виде купола (рис. 5). Трехмерный график для объемной доли сажи f_v в конце зоны горения демонстрирует ее зависимость от температуры и состава смеси (отношение C/O). Область сажеобразования ограничена порогом образования сажи (толстая линия). На рис. 5 можно различить области параметров, соответствующие горению с образованием и без образования сажи. Если давление в пламени повысить до 10 атм и более, то поле сажеобразования становится больше, т. е. «сажевый купол» становится выше и шире.

Рост объемной доли сажи с давлением, приблизительно пропорциональный p^2 , зарегистрирован в интервале давлений $1 \div 10$ атм. В противоположность этому при $p > 10$ атм величина f_v пропорциональна p . Другой результат получен для C_2H_2 . При атмосферном давлении C_2H_2 является основным компонентом в остаточных газах после сжигания для всех обсуждаемых углеводородов, тогда как при увеличении давления его доля быстро снижается. При $p = 70$ атм концентрация C_2H_2 становится ниже предела обнаружения (≈ 1 ppm). Суммарное содержание углерода в ПАУ примерно на два порядка меньше содержания углерода в саже [25].

Продукты горения после сжигания C_2H_4 в воздухе при высоком давлении содержат преимущественно пары воды, метан и сажу (рис. 6).

ВЫВОДЫ

Ионы всегда возникают как в сажеобразующем, так и в несажеобразующем пламени. Практически каждое нейтральное углеводородное соединение представлено в пламени также и в ионной форме. Обычно молярное содержание ионов составляет около $10^{-9} \div 10^{-10}$, что примерно в сотни раз ниже, чем содержание их исходных нейтральных соединений. Отметим, что при низком уровне концентрации ионы ведут себя так же, как исходные нейтральные соединения. В частности, ионы не приводят к более быстрому росту углеродных частиц.

Исследование кластеров получило интенсивное развитие благодаря обнаружению фуллеренов и нанотрубок, т. е. высокоупорядоченных кристаллических соединений. Этот класс соединений может быть обнаружен в пламени низкого давления при горении C_2H_2/O_2 и C_6H_6/O_2 в пиролизном или противоточном диффузионном пламени в присутствии или в отсутствие каталитических добавок, таких как $Fe(CO)_5$ или ферроцен. В этих условиях могут синтезироваться одностенные и многостенные нанотрубки. Тип нанотрубок, генерируемых в пламени, зависит от условий горения и каталитических добавок. Часто длина трубок составляет несколько микрометров при диаметре, варьируемом в интервале $10 \div 100$ нм.

В конце зоны генерации образуются частицы сажи. Свежие частицы диаметром около 2 нм имеют высокую подвижность. Они быстро укрупняются в начальной зоне продуктов горения, в конечной зоне их рост прекращается. В конечной зоне пламени частицы достигают диаметров $d = 30 \div 50$ нм и объемная фракция сажи приближается к значению $f_v > 5 \cdot 10^{-7}$. Объемная доля сажи зависит от состава смеси, температуры пламени и давления. Для пламени при постоянном давлении область параметров, определяющих генерацию сажи, представлена в виде купола на диаграмме температура — состав смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang Q. L., O'Brien S. L., Heath J. R., et al. Reactivity of large carbon clusters: spherical carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 525.
2. Haber F. Ueber die Stickoxydbildung bei der Kohlenoxydverbrennung // Z. Phys. Chem. 1909. S. 337–388.

3. **Gerhardt Ph., Loeffler S., Homann K. H.** Polyhedral carbon ions in hydrocarbon flames // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 137. P. 306.
4. **Loeffler S., Loeffler Ph., Weilmuenster P., Homann K. H.** Growth of large ionic polycyclic aromatic hydrocarbons in sooting flames // Soot Formation in Combustion / H. Bockhorn (Ed.). Springer Verlag, 1992. P. 66–82.
5. **Howard J. B., Mc Kinnon J. T., Makarovsky Y., et al.** Fullerenes C₆₀ and C₇₀ in flames // Nature. 1991. V. 352. P. 139.
6. **Homann K. H.** Fulleren- und Russbildung-Wege zu grossen Teilchen in Flammen // Angew. Chem. 1998. Bd 110. S. 2572–2590.
7. **Weilmuenster P., Keller A., Homann K. H.** Large molecules, radicals, ions, and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames. Part I: Positive ions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in low-pressure premixed flames of acetylene and oxygen // Combust. Flame. 1999. V. 16. P. 63–83.
8. **Baum Th.** Positive Ionen in 1,3-Butadien-Niederdruckflammen: Ph. D. Thesis. Darmstadt, 1996.
9. **Vander Wal R.** Flame synthesis of substrate-supported metal-catalyzed carbon nanotubes // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 324. P. 217–223.
10. **Merchan-Merchan W., Saveliev A. V., Kennedy L. A., Fridman A. A.** Formation of carbon nanotubes in counter-flow oxy-methane diffusion flames without catalysts // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 354. P. 20–24.
11. **Howard J. B.** Fullerenes formation in flames // 24th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1992. P. 933–946.
12. **Boehm H., Hesse D., Jander H., et al.** The influence of pressure and temperature on soot formation in premixed flames // 22nd Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1988. P. 403–411.
13. **Boehm H., Feldermann Chr., Heidermann Th., et al.** Soot formation in premixed C₂H₄-air flames for pressure up to 100 atm // 24th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1992. P. 991–998.
14. **Dobbins R. A., Megaridis C. M.** Morphology of flame-generated soot as determined by thermophoretic sampling // Appl. Opt. 1991. V. 30, N 33. P. 4747.
15. **Koeylue Ue. Oe.** Quantitative analysis of in situ optical diagnostics for inferring particle/aggregate parameters in flames: Implications for soot surface growth and total emissivity // Combust. Flame. 1997. V. 109. P. 488–500.
16. **Stahlberg W.** Aggregatenbildung der Russteilchen in Kohlenwasserstoff/Luftflammen in einem Druckbereich von ein bis fuenf atm: Ph. D. Thesis. Goettingen, 2004.
17. **Dalzell W. H., Sarofim A. F.** Optical constants of soot and their application to heat flux calculations // Trans. ASME. J. Heat Transf. 1969. V. 91. P. 100.
18. **Gaydon A. G., Wolfhard H. G.** Flames: Their Structure, Radiation and Temperature. New York: Chapman and Hall, 1978.
19. **Gerhardt Ph., Loeffler S., Homann K. H.** The formation of polyhedral carbon ions in fuel-rich acetylene and benzene flames // 22nd Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1988. P. 395–401.
20. **Keller A., Kovacs R., Homann K. H.** Large molecules, ions, radicals and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 1667–1675.
21. **Height M. J., Howard J. B., Tester J. W.** Flame synthesis of single-walled carbon nanotubes // 30th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combust. Inst., 2004. P. 2537–2543.
22. **Iijima S.** The 60-carbon cluster has been revealed! // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 3466.
23. **Kraetschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D.** Solid C₆₀: a new form of carbon // Nature. 1990. V. 347. P. 354.
24. **Carbon Nanotubes** // M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris (Eds). Springer Verlag, 2001.
25. **Boenig M., Feldermann Chr., Jander H., et al.** Soot formation in premixed C₂H₄ flat flames at elevated pressure // 23rd Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1990. P. 1581–1587.

Поступила в редакцию 22/V 2006 г.