

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ПАРОФАЗНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕНТАКАРБОНИЛА ЖЕЛЕЗА В АТМОСФЕРЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Васильева Е.С.¹, Насибулин А.Г.², Толочко О.В.^{1*}, Kauppinen Esko I.²

¹ *Санкт Петербургский государственный политехнический университет, Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251, Россия*

² *NanoMaterials Group, Center for New Materials and Laboratory of Physics, Helsinki University of Technology, P.O. Box 1000, 02044, Espoo, Finland.*

Методом парофазного разложения в поточном реакторе синтезированы наночастицы системы железо-углерод. В качестве исходного вещества был использован пентакарбонил железа, который испарялся с контролируемой скоростью в потоке монооксида углерода. Средний размер частиц увеличивался от 15 до 70 нм при увеличении температуры и/или времени реакции. В зависимости от условий эксперимента состав продуктов реакции изменялся в широких пределах: от нанокapsул на базе феррита и аустенита, покрытых углеродом в виде сажи или графита, до цементита или смеси этих фаз в различных соотношениях. Экспериментально определены области получения различных продуктов реакции в зависимости от температуры реактора и расхода монооксида углерода. Установлено, что образование цементита может происходить за счет поверхностной реакции между сконденсированным железом и монооксидом углерода. Предложена полуэмпирическая модель процесса, которая хорошо описывает экспериментально наблюдаемые закономерности процесса образования конечных продуктов.

Введение

В последние годы все больший интерес вызывают исследования, посвященные различным методам получения наноматериалов и изучению их свойств. Благодаря их специфическим особенностям, таким как существенный вклад свойств поверхности, высокие внутренние напряжения, особые магнитные характеристики, возникающие благодаря однодоменности структуры, размерный фактор, определяющий высокий уровень избыточной свободной энергии, высокие каталитические свойства, наночастицы находят все большее число потенциальных применений в металлургии, электронике, биологической, химической и фармацевтической промышленности [1-3]. Основными характеристиками частиц, определяющими их свойства, при одинаковом химическом составе являются размер, форма и состояние поверхности; факторы, сильно зависящие от технологии их получения [4].

Метод парофазного разложения летучих металлоорганических соединений является одним из наиболее многообещающих методов синтеза наночастиц, т.к. позволяет получать продукты практически любого химического состава в широком диапазоне варьирования размеров и концентрации легирующих элементов, позволяя получать существенные количества материала. Кроме того, этот метод, реализованный в поточном реакторе, позволяет получить один непрерывный процесс, включающий ввод реагентов, синтез и сбор продуктов. Этот метод позволяет относительно легко контролировать температуру, состав газовой фазы и время реакции [например, 5-10].

В рамках данного исследования были получены и наноразмерные частицы системы железо-углерод. Исследования структуры и фазового состава полученного нанопорошка проводилось методами просвечивающей электронной микроскопии,

* Автор для переписки: e-mail: oleg@ftim.spbstu.ru

рентгеновского анализа. Показана возможность варьирования фазового состава и размера частиц, получившихся в ходе реакции. На основе анализа возможных механизмов образования продуктов реакции предложена полуэмпирическая модель, позволяющая прогнозировать фазовый состав полученных частиц.

Методика эксперимента

Наночастицы в системе железо-углерод были синтезированы в проточном реакторе путем пиролиза пентакарбонила железа ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) в атмосфере монооксида углерода (CO), который использовался в качестве несущего газа и источника углерода. Монооксид углерода перед использованием подвергался очистке от паров воды и углекислого газа пропусканием через концентрированную серную кислоту и раствор KOH соответственно. Схема экспериментальной установки представлена на рис.1. Эксперименты проводились при атмосферном давлении. Дозированная подача жидкого $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в термостат 1 осуществляется с помощью микронасоса, где при температуре 150°C происходит его испарение. Далее пары пентакарбонила захватываются потоком CO из газового баллона 6, и поступают в трубчатую печь (реактор) 2 длиной 600мм и диаметром 20мм. Расход монооксида углерода регулировался с помощью контроллера расхода газа РРГ-10 с погрешностью регулирования расхода газа не более, чем $\pm 0,25\%$. Известные расходы CO и ПКЖ использовались в качестве исходных данных для расчета концентрации ПКЖ в газовой фазе. В печи 2 при температурах $400 - 1100^\circ\text{C}$ (поле температур и скоростей потока рассчитывалось [6]) происходит разложение пентакарбонила ведущее к образованию железо-содержащих частиц. Атомарный углерод образуется в результате реакции диспропорционирования монооксида:

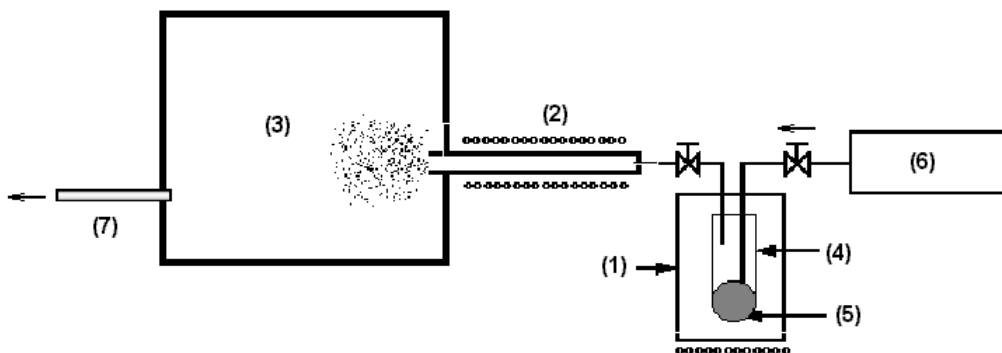
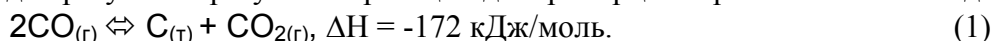


Рис.1. Схема экспериментальной установки. (1) – термостат; (2) – трубчатая печь; (3) рабочая камера; (4) – испаритель; (5) прекурсор; (6) баллон с газом; (7) – фильтр.

Энтальпии всех химических реакций приведены для 600°C и были получены на основе базы данных термодинамических величин, представленных в коммерческой компьютерной программе F*A*C*T [11].

Полученные наночастицы в виде аэрозоли поступали в рабочую камеру 3, откуда, после полного осаждения, и были получены экспериментальные образцы. Фазовый анализ проводился на дифрактометре RIGAKU Giegerflex в монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ излучении. Морфология полученных частиц и их распределение по размерам были изучено методом просвечивающей электронной микроскопии. Средний размер частиц был определен в результате измерения диаметров 300-500 частиц по микрофотографиям и статистической обработки полученных данных.

Кинетика диспропорционирования монооксида углерода была изучена на установке детально описанной в [12]. В качестве катализатора были использованы наночастицы железа, синтезированные по схожей методике в атмосфере аргона, имеющие средний размер 40 нм [13].

Результаты эксперимента и их обсуждение

При проведении эксперимента варьируемыми параметрами являлись расход несущего газа и температура в печи 2 (рис.1). Микрофотографии и результаты рентгенофазового анализа полученных частиц представлены на рис.2,3. При самых низких температурах опыта получены неагломерированные частицы α -железа (т.е. модификации железа, имеющей ОЦК кристаллическую решетку) в виде капсул размером 15-30 нм (рис.2а), заключенного в оболочку из аморфного углерода. Объединение наночастиц в непрерывные «нити» является обычным для ферромагнитных материалов [13,14], которые таким образом стремятся минимизировать свою магнитную энергию. При увеличении температуры опыта размеры частиц увеличиваются, и в структуре появляется существенное количество цементита (Fe_3C). При температурах 700 – 900°C частицы состоят целиком из цементита. Увеличивается также степень агломерации частиц, за счет того, что в точках соприкосновения происходит их коагуляция (рис.2б).

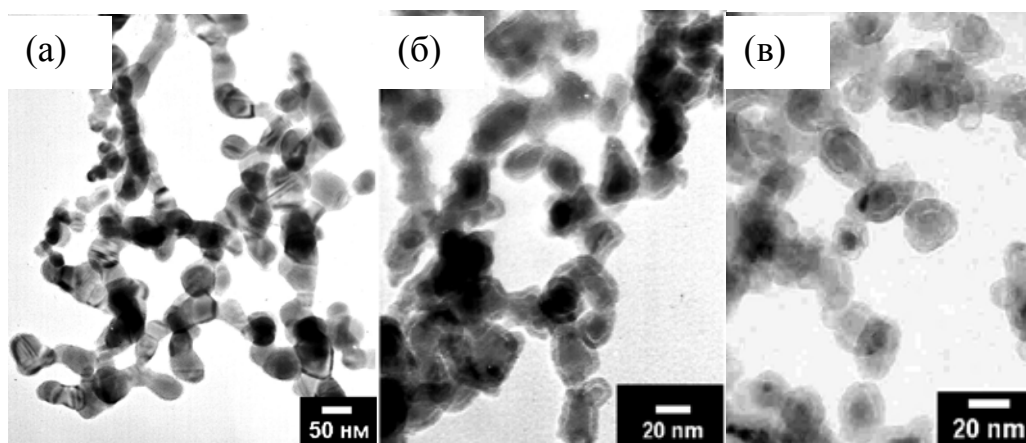


Рис.2. Микрофотографии полученных частиц, полученных при температуре 600°C. (а) расход газа $Q=400 \text{ см}^3/\text{мин}$, Fe_3C ; (б) $Q=1600 \text{ см}^3/\text{мин}$; $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$; (в) $Q=4000 \text{ см}^3/\text{мин}$, $\alpha\text{-Fe}$

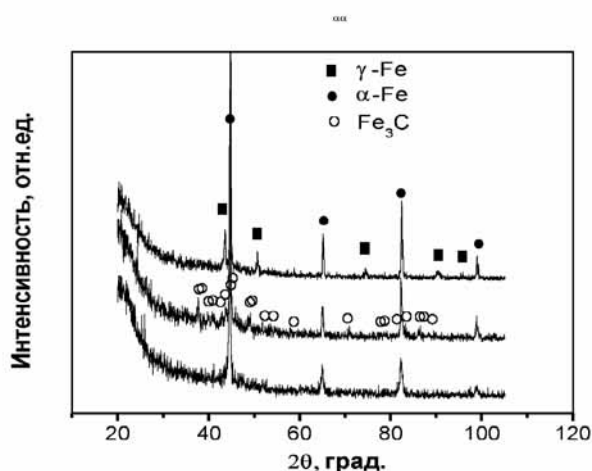


Рис.3. Характерные дифрактограммы продуктов реакции.

При увеличении расхода несущего газа происходит уменьшение размеров частиц, и уменьшение доли цементита в структуре, что связывается с уменьшением времени пребывания частиц при повышенных температурах в печи 2. Распределение по размерам подчиняется логнормальному закону, что характерно для относительно крупных частиц (>15 нм), полученных методом конденсации из газовой фазы, в случае, если их рост происходит за счет коагуляции ранее образовавшихся более мелких; в случае роста частиц за счет поатомного присоединения распределение должно подчиняться нормальному закону [4].

При температурах выше 900 °С рентгеновский фазовый анализ показывает появление при определенных условиях опыта метастабильного твердого раствора на основе ГЦК модификации железа (γ -железа). Размеры частиц существенно увеличиваются. Экспериментальные результаты показывают присутствие обеих кристаллических фаз при $t = 1100$ °С. Это можно объяснить, тем, что процесс образования наиболее устойчивой фазы лимитирован кинетически, а время нахождения потока в реакторе ограничено.

В таблице 1 показано влияние экспериментальных параметров на размер и фазовый состав полученных частиц. Видно, что при одинаковой концентрации паров железа в газовой смеси состав полученного порошка в основном зависит от температуры реактора (определяет термодинамику процессов в реакторе) и расхода монооксида углерода (определяет кинетику).

Табл.1. Фазовый состав полученных наночастиц в зависимости от температуры реактора, состава и расхода несущего газа.

Температура, °С	Расход СО, л/мин	Фазовый состав	Размер частиц, нм
400	0,4	α - Fe+Fe ₃ C (следы)	20-50
	0,8	α -Fe	15-35
	0,4	Fe ₃ C	20-100
500	0,8	α -Fe+Fe ₃ C	20-70
	1,6	α -Fe	15-50
	<1,6	Fe ₃ C	15 - 100
600	2,8	α -Fe+Fe ₃ C	15-55
	4	α -Fe	14-30
700	0,4-2,4	Fe ₃ C	50-170
900	0,4-0,8	Fe ₃ C	
1000	0,8	Fe ₃ C	
1100	0,4-0,8	$\alpha + \gamma$ -Fe + Fe ₃ C	40-350
	2,4	Fe ₃ C	30 - 150

Рассмотрим процессы, которые могут происходить в ректоре и влиять на образование конечного продукта. Первый процесс – это процесс пиролиза карбонила, который происходит при температурах выше 250 °С [15]. Необходимо отметить, что вопрос кинетики разложения пентакарбонила железа все еще остается открытым. Так, Крестинин и сотр. [16], проведя кинетический анализ разложения пентакарбонила железа при низких давлениях (<100 Торр), предположили, что существенный вклад в зародышеобразование вносят фрагменты FeCO. В то время как модель, обсуждаемая в [17, 18], рассматривает полное разложение пентакарбонила до паров железа. В работе

[19] приведен детальный анализ существующих подходов к описанию процессов разложения пентакарбонила железа и установлено, что процесс нуклеации необходимо рассматривать с участием фрагмента FeCO , однако же, дальнейший рост частиц не зависит от выбора нуклеационной модели. Кроме того, расчет размера зародыша новой фазы в приближении классической теории нуклеации показывает, что критическим размером являются димеры железа. Тогда дальнейший рост частиц протекает за счет конденсации и коагуляции частиц [18,20].

В любом случае, так как нуклеация пара в системе происходит при очень высоком пересыщении, можно предположить, что температурах выше $400\text{ }^\circ\text{C}$ зародыши новой фазы постоянно существуют в системе. Процессы столкновения, коалесценции, агломерации и спекания частиц влияют главным образом на размер частицы, но не на химический состав. Тогда можно предположить, что состав кристаллической фазы будет определяться процессами, протекающими на поверхности растущих частиц.

Образование свободного углерода происходит по реакции (1), которая не происходит в газовой фазе, и для протекания этой реакции необходимо присутствие каталитической поверхности. На рис.4 полученные экспериментально кинетические кривые для реакции диспропорционирования монооксида углерода сравниваются с термодинамическими данными: температурной зависимостью свободной энергии ΔG и равновесным содержанием CO в газовой фазе. При атмосферном давлении реакция (1) протекает при температурах меньших, чем $900\text{ }^\circ\text{C}$ и при более высоких температурах равновесие сдвигается влево. При температурах ниже $300\text{ }^\circ\text{C}$ эта реакция также практически не протекает из-за кинетических причин. Приемлемая скорость диспропорционирования достигается при температурах $400\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$.

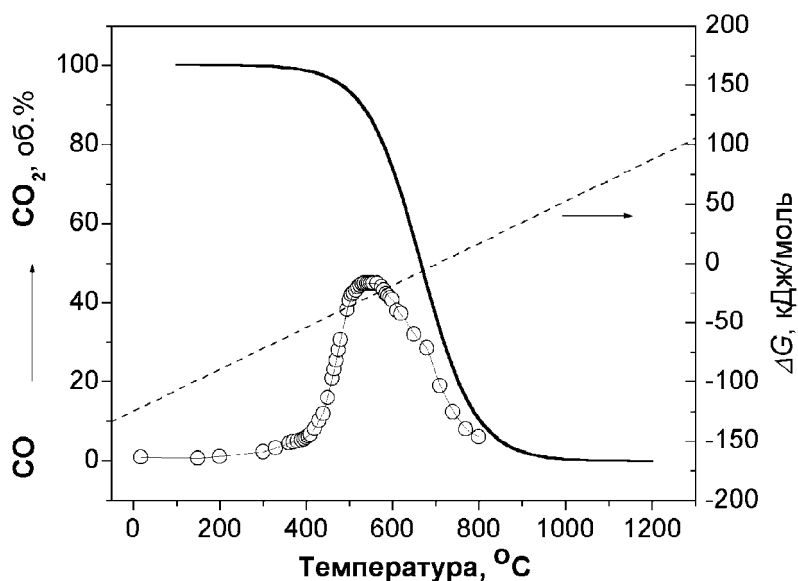
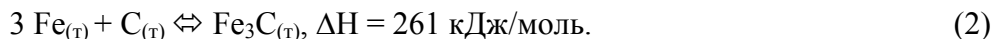


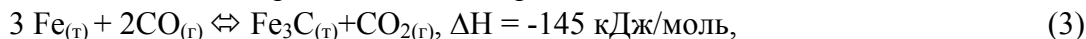
Рис.4. Термодинамические и кинетические данные для реакции диспропорционирования монооксида углерода. ΔG – энергия Гиббса, $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ – объёмное содержание диоксида углерода в газовой фазе. Сплошная кривая – равновесный состав газовой фазы, точки – экспериментальные кинетические данные по составу газовой фазы.

Рассмотрим возможные механизмы образования цементита в экспериментальных условиях. Один из путей его образования может быть представлен

как химическое взаимодействие углерода, выделившегося в результате реакции (1), и железа:



Однако, протекание этой реакции запрещено термодинамически ($\Delta G > 0$) до 820 °С, в то время как образование цементита наблюдается уже при 400 °С. Мы полагаем, что образование цементита протекает за счет реакции между монооксидом углерода и железом сконденсированном на поверхности частиц:



где значение энтальпии приведено для реакции с α -железом с образованием цементита.

При низких температурах реакция между железом и монооксидом углерода термодинамически выгодна, но лимитирована кинетически, как и реакция диспропорционирования (1). С точки зрения термодинамики равновесие реакции (3) достигается при 675 °С, после чего увеличение температуры приводит к увеличению изобарно-изотермического потенциала, т.е. равновесие реакции смещается влево. При температурах выше 800°С равновесие реакции (3) необратимо смещается влево. Однако, как видно из экспериментальных результатов образование цементита наблюдается и при более высоких температурах реактора. Это явление можно объяснить наличием градиента температур в реакторе, когда максимальная температура в реакторе достигается не мгновенно, а поток нагревается постепенно, проходя через условия необходимые для протекания этой реакции. Другими словами, процесс образования цементита при температурах реактора равной или выше 800 °С может происходить при нагревании или охлаждении потока. Кроме того, при больших расходах могут быть реализованы условия, когда газовый поток не достигает максимальной температуры печи.

Построим модель образования продуктов разложения пентакарбонила железа. Необходимо отметить, что принцип построения диаграммы продуктов в поточном реакторе был предложен в [5,6] и подробно обсуждался в [7,21]. Будем полагать, что условием образования цементита будет являться превосходство или равенство потоков окиси углерода (приводящих к образованию цементита) и атомов железа на поверхность частицы с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$3j_{\text{Fe}} \leq 2j_{\text{CO}}, \quad (4)$$

где потоки атомов железа и окиси углерода можно записать как [21,22]

$$j_{\text{Fe}} = \frac{P_{\text{Fe}}}{\sqrt{2\pi m_{\text{Fe}} k_B T}} \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) \text{ и } j_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{CO}}}{\sqrt{2\pi m_{\text{CO}} k_B T}} \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right). \quad (5)$$

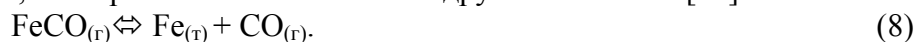
где m_{Fe} и m_{CO} - молекулярные массы, k_B - постоянная Больцмана. E_1 и E_2 - энергетические барьеры для прохождения поверхностной реакции (3). В случае если поток железа на поверхность частицы преобладает над потоком СО, то реализуются условия образования железных частиц, которые впоследствии покрываются углеродом. Необходимо отметить, что уравнения (5) представляют собой запись потоков компонентов в свободномолекулярном режиме, т.е. для условий, когда длина свободного пробега молекул превышает размер частицы. Например, для молекул СО (эффективный радиус молекулы равен 0.1128нм) длина свободного пробега варьируется от 150 до 330 нм в экспериментальном диапазоне температур (400-1200 °С). Далее на основе (4) и (5) получаем

$$\frac{P_{\text{Fe}}}{\sqrt{m_{\text{Fe}}}} = \frac{2}{3} \frac{P_{\text{CO}}}{\sqrt{m_{\text{CO}}}} \exp\left(-\frac{E_o}{k_B T}\right), \quad (6)$$

где $E_0 = E_2 - E_1$. Введем новую постоянную f , которая может быть определена как доля атомов железа, затраченная на образование цементита. Тогда давление пара всего железа, формирующего цементитную фазу должно удовлетворять уравнению:

$$P_{Fe} = fP_{Fe(CO)5}. \quad (7)$$

Здесь нельзя забывать о возможном вкладе $FeCO$ в образование конденсированной фазы. Но в любом случае результатом будет осаждение атомов железа на поверхности частицы. В нашей статье ограничимся рассмотрением роста частиц за счет конденсации паров железа, в то время как не исключен и другой механизм [16]:



Для получения полуэмпирической модели продуктов разложения, сопоставим условия образования цементита с экспериментальными граничными точками. Очевидно, что при заданной температуре реактора условия максимального давления паров железа будут зависеть от расхода. Причем увеличение расхода газа приведет к уменьшению значения максимального давления паров железа, т.к. это приводит к уменьшению концентрации паров прекурсора за счет разбавления. В первом приближении можно считать, что

$$P_{Fe} = k(T)/Q, \quad (9)$$

где k , в общем случае, является функцией от температуры и может быть определена экспериментально на основе граничных условий. В качестве граничной точки образования цементита возьмем условия $Q = 400 \text{ см}^3/\text{мин}$ и $t = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, когда концентрация Fe_3C на уровне чувствительности рентгеновского метода, т.е. порядка 1% ($f = 0.01$). Подставляя (7) в (6), при экспериментально определенном давлении паров прекурсора $P_{Fe(CO)5} = 5000 \text{ Па}$ при $Q = 400 \text{ см}^3/\text{мин}$, оценим величину разности энергий $E_0 = 42.3 \text{ кДж/моль}$. Подставляя (9) в (6), в граничной точке получаем константу равной $k = 9.9 \cdot 10^{-2} \text{ Па} \cdot \text{см}^3/\text{мин}$. Другая граничная точка при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ лежит при расходе между 1200 и $1600 \text{ см}^3/\text{мин}$. Взяв в качестве граничной точки $Q = 1400 \text{ см}^3/\text{мин}$ и $t = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, получаем очень близкое значение $k = 9.5 \cdot 10^{-2} \text{ Па} \cdot \text{см}^3/\text{мин}$. Интересно заметить, что k практически не зависит от температуры - при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ и расходе $3000 \text{ см}^3/\text{мин}$ $k = 9.5 \cdot 10^{-2} \text{ Па} \cdot \text{см}^3/\text{мин}$. Теперь рассчитаем граничную кривую определяющую условия образования цементита с содержанием менее 1%, т.е. условия образования практически чистого α -железа. Эта кривая представлена на рис. 5.

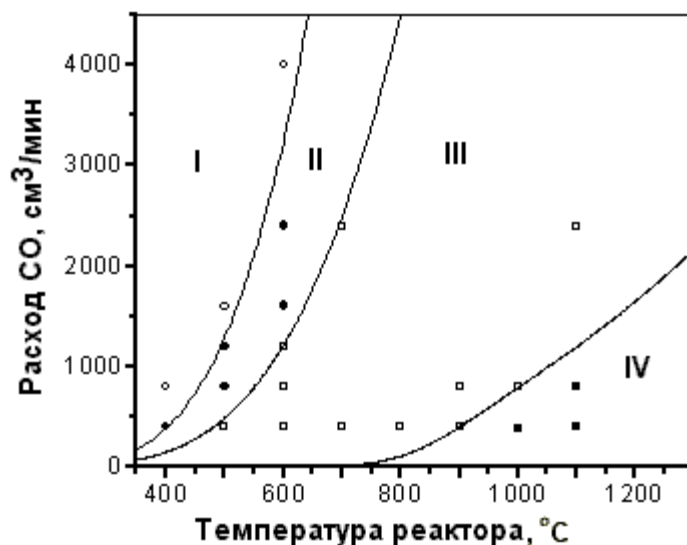


Рис.5. Фазовый состав порошка в зависимости от расхода газа и температуры реактора.

Область I – α -Fe, II – α -Fe + Fe_3C , III – Fe_3C , IV – α -Fe + γ -Fe + Fe_3C .

Точки – эксперимент, сплошные кривые – расчет.

Проделив подобную процедуру для других граничных точек $Q = 600 \text{ см}^3/\text{мин}$ и $t = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ и $Q = 1600 \text{ см}^3/\text{мин}$ и $t = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, когда концентрация железа исчезающе мала, например менее 1% ($f = 0.99$), получаем среднюю $k = 2.0 \cdot 10^{-1} \text{ Па} \cdot \text{см}^3/\text{мин}$. Теперь рассчитаем другую граничную кривую образования чистого (с содержанием более 99%) цементита. Площадь, ограниченная двумя граничными условиями, соответствует смеси α -железа и цементита. Как видно из рисунка модель хорошо согласуется с экспериментом.

Теперь найдем граничные условия образования железа при высоких экспериментальных температурах. В этом случае, как и при низких температурах, продукт реакции будет определяться потоками окиси углерода и атомов железа на поверхность частиц. Как уже отмечалось, при температуре $685 \text{ }^\circ\text{C}$, реакция (3) находится в равновесии и увеличение температуры приводит к образованию железных частиц. Можно предположить одинаковую кинетику для реакций (1) и (3), тогда при температуре $680 \text{ }^\circ\text{C}$ малом расходе, скажем $100 \text{ см}^3/\text{мин}$ реализуются условия образования наиболее термодинамически выгодного продукта – цементита. Выбирая в качестве граничных точек $t = 680 \text{ }^\circ\text{C}$ при довольно малом расходе, скажем, при $Q = 100 \text{ см}^3/\text{мин}$ (когда еще цементит является наиболее устойчивой термодинамической фазой), $Q = 600 \text{ см}^3/\text{мин}$ и $t = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q = 1600 \text{ см}^3/\text{мин}$ и $t = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$, и находим значения константы равной 4.6, 2.1 и 1.47 $\text{Па} \cdot \text{см}^3/\text{мин}$, соответственно. Аппроксимируя полученную зависимость в координатах $k = f(t, ^\circ\text{C})$ отрицательной экспонентой первого порядка, получаем формулу $k = y_0 + A_1 \exp(-t/t_1)$, где $y_0 = 1.47$, $A_1 = 605.96$, $t_1 = 129.17$. Далее используя полученное выражение, подставляя (9) в (6), рассчитаем граничную кривую условия образования цементита более 99%. Кривая представлена на рис.5 и, как видно, очень хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Заключение

Методом парофазного разложения пентакарбонил железа в потоке монооксида углерода синтезированы наночастицы системы железо-углерод. Средний размер частиц увеличивается от 13 до 70 нм при увеличении температуры и уменьшении времени реакции. В зависимости от условий эксперимента состав продуктов реакции изменяется в широких пределах: могут быть получены нанокапсулы на базе твердых растворов углерода в α - и γ -железе, покрытых углеродом в виде сажи или графита, цементита или этих фаз в различных соотношениях. Экспериментально определены области получения различных продуктов реакции в зависимости от температуры реактора и расхода монооксида углерода. Установлено, что образование цементита может происходить за счет поверхностной реакции между сконденсированным железом и монооксидом углерода. Предложена полуэмпирическая модель процесса, которая хорошо описывает экспериментально наблюдаемые закономерности процесса образования конечных продуктов.

Данная работа была частично поддержана Финляндской Академией наук и Европейским Союзом (грант № HPRN-CT-2002-00328).

Литература

1. L. Hu, M. Chen. Preparation of Ultrafine Powder: the Frontier of Chemical Engineering (review) // Materials Chemistry and Physics. 1996. V.43. P.212– 219.
2. А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. 2000. 672 с.

3. I.Nobory, O.Yoshihary, and K.Seiichiro, Superfine Particle Technology. Springer-Verlag, London 1988. p.379.
4. Fine Particles—Synthesis, Characterization and Mechanisms of Growth ed. by T. Sugimoto, Marcel Dekker, New York, 1996.
5. A.G. Nasibulin, P.P. Ahonen, O. Richard, E.I. Kauppinen, I.S. Altman (2001) Copper and Copper Oxide Nanoparticle Formation by Chemical Vapor Nucleation from Copper (II) Acetylacetonate. *J. Nanoparticle Res.* Vol. 3, issue 5-6, pp. 383-398.
6. A.G. Nasibulin, O. Richard, E.I. Kauppinen, D.P. Brown, J.K. Jokiniemi, I.S. Altman. (2002) Nanoparticle Production by Copper (II) Acetylacetonate Vapor Decomposition – The Effect of Carrier Gas Oxygen Concentration. *Aerosol Sci. Tech.* **36**(8), 899-911.
7. А. Г. Насибулин, Л. И. Шурыгина, Е. I. Kauppinen, Синтез наночастиц методом парофазного разложения ацетилацетоната меди (II). Колл. Журнал 67(1), 1-21.
8. P. P. Ahonen, J. Joutsensaari, O. Richard, U. Tapper, D. P. Brown, J. K. Jokiniemi, and E. I. Kauppinen. (2001) Mobility Size Development and the Crystallization Path during Aerosol Decomposition Synthesis of TiO₂ Particles. *J. Aerosol Sci.* 32 (5), 615-630.
9. J. Joutsensaari, P.P. Ahonen, E.I. Kauppinen, D.P. Brown, K.E.J. Lehtinen, J.K. Jokiniemi, B. Pauwels, and G. Van Tendeloo. (2000) Aerosol Synthesis of Fullerene Nanocrystals in Controlled Flow Reactor Conditions. *J. Nanoparticle Res.* 2, 53-74.
10. U. Backman, U. Tapper; J.K. Jokiniemi. An aerosol method to synthesize supported metal catalyst nanoparticles. *Synthetic Metals*, Vol. 142, pp. 169-176, 2004.
11. C. W. Bale, P. Chartrand., S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, Ben Mahfoud R., Melançon J., Pelton A. D., and Petersen S. // *Calphad* 2002. V. 26. 189-228.
12. Л.А. Панюшин, Ю.П. Смирнов. Лабораторный практикум по теории металлургических процессов. Л.: ЛПИ им.Калинина. 1988. 88 с.
13. C.J. Choi, O. Tolochko, B.K. Kim Preparation of iron nanoparticles by chemical vapor condensation // *Materials Letters*. 2002. V.56. P.289– 294
14. Ultra-Fine Particles: Exploratory, Science and Technology ed. by C. Hayashi, R.Ueda, A.Tasaki. 1997. Noyes Publ. Westwood, NJ. USA. 447 p.
15. P.N. Nikolaev P, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith and R.E. Smalley. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide // *Chem. Phys. Lett.* 1999. V.313. No1-2. P.91-97.
16. А.В. Крестинин, В.Н. Смирнов, И.С. Заслонко "Кинетическая модель разложения Fe(CO)₅ и конденсации железа за ударной волной". *Хим.Физ.* 1990. Т.9(3). Сс.418-425
17. M. D. Rumminger, D. Reinelt, V. Babushokand, G. T. Linteris Numerical study of the inhibition of premixed and diffusion flames by iron pentacarbonyl. *COMBUSTION AND FLAME* 116:207–219 (1999)
18. A. Giesen, A. Kowalik, P. Roth Iron-atom condensation interpreted by a kinetic model and a nucleation model approach. *Phase Transitions*(2004) 77 (1-2) 115 - 129
19. C. D. Scott, A. Povitsky, C. Dateo, T. Gökçen, P. A. Willis, R. E. Smalley “Iron Catalyst Chemistry in Carbon Monoxide Modeling a High-Pressure Nanotube Reactor” *J. Nanosci. Nanotech.* (2003), 3, 63-73.
20. П.А. Власов, И.С. Заслонко, Ю.К. Карасевич. Высокотемпературная кинетика с участием кластеров. Математическая модель кинетики конденсации и распада микрочастиц на примере кластеров железа. *Теплофизика высоких температур* (1998) 36 (2) 206-214.
21. A. G. Nasibulin, I. S. Altman, E. I. Kauppinen. Semiempirical Dynamic Phase Diagrams of Crystalline Products During Copper (II) Acetylacetonate Decomposition. *Chemical Physics Letters*, (2003) 367(5-6), 771-777.
22. D.E. Rosner Transport Processes in Chemical Reacting Flow Systems. Dover Publications, INC. Mineola, New York. 2000. 587 pp.