

7. Hsu S. L., Flygare W. H. // J. Chem. Phys.—1970.—V. 52.—P. 1053.
 8. Durig J. R., Bucy W. E., Cole A. R. H. // Canad. J. Phys.—1975.—V. 53.—P. 1832.
 9. Cox J. D., Pilcher G. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds.—London; New York, 1970.

УДК 541.11

А. С. СКОРОПАНОВ, И. А. БУЛГАК, Т. А. КИЗИНА,
 А. А. ВЕЧЕР, Ю. Н. НОВИКОВ, М. Е. ВОЛЬПИН

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛОИСТОГО СОЕДИНЕНИЯ ГРАФИТА $C_{7,73}CuCl_2$

Задачи оптимизации процесса синтеза искусственных алмазов, получения термически расщепленного графита и слоистых соединений углеродных волокон определяют необходимость физико-химического изучения особенностей поведения слоистых соединений графита (ССГ) при повышенных температурах.

Цель настоящей работы — продолжение исследования ССГ с хлоридами *d*-элементов в качестве компонентов внедрения, в том числе и с дихлоридом меди [1—3, 5, 6]. Ранее нами были детально изучены свойства ССГ составов $C_{6,35}CuCl_2$, $C_{6,97}CoCl_2$, $C_{16,8}CoCl_2$, $C_{7,7}FeCl_3$ и $C_{11,83}FeCl_3$ [1—6].

Синтез и идентификацию соединения выполняли, как и ранее в [7]: $C_{7,73}CuCl_2$ содержит 59,15 мас. % $CuCl_2$ и представляет собой ССГ (согласно результатам рентгенофазового анализа) преимущественно первой ступени с примесью (8—10 %) второй.

Исследования проводили до 1300 К методами динамической термогравиметрии (ТГ), количественного дифференциального термического анализа (ДТА), термодилатометрией и рентгенофазовым анализом (РФА), экспериментальные особенности применения которых сообщались в [3, 4]. Отметим, что термодилатометрия прессованных образцов $C_{7,73}CuCl_2$ проводилась через 5—10 мин после их формирования (рис. 1—3).

Как следует из рис. 1, при скорости нагрева 5 К/мин в вакууме (1,2—1,5 Па) порошкообразных образцов ССГ— $CuCl_2$ (дисперсностью менее 0,25 мкм) изменение их массы фиксируется при температуре выше 460—480 К. С ростом температуры степень разложения α и скорость убыли массы da/dT резко возрастают: к 1200 К из ССГ практически полностью удаляется хлорид меди, при этом da/dT при 720—730 К достигает максимума в 0,23 %/К. В эксперименте визуально наблюдалось появление в холодной зоне сосуда налета, интенсивность которого увеличивалась по мере продолжения опытов, а цвет менялся от светло-серого к желтому, а затем и к коричневому. РФА углеродного остатка фикси-

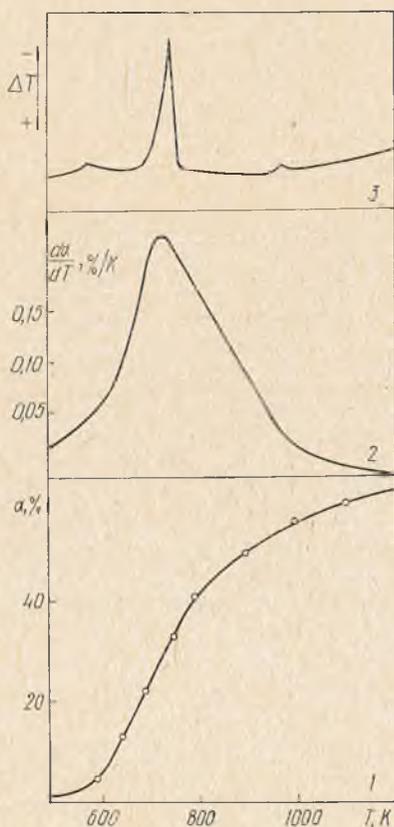


Рис. 1. ТГ (1), ДТГ (2) и ДТА (3) кривые для нагрева в вакууме соединения $C_{7,73}CuCl_2$

рует наличие в нем только графита, а в возгоне присутствуют ди- и моноклориды меди, соотношение между которыми изменяется в зависимости от температурной стадии процесса и внешних экспериментальных условий.

Процессу нагрева $C_{7,73}CuCl_2$ до 1300 К в вакууме соответствуют кривые ДТА (см. рис. 1, 3), характеризующиеся наличием трех эндозффектов: растянутого по шкале температур эндопика с T^1 при 590 ± 15 К, а также двух ярко выраженных эндопиков с T^2 при 748 ± 1 К и с T^3 при 976 ± 2 К. Наличие эндозффекта с T^1 обусловлено, по-видимому, удалением из ССГ краевых молекул хлорида, а также воды и хлористого водорода, которые присутствуют в материале в силу особенностей его синтеза [7]. Эндозффект с T^2 (это значение согласуется с температурой, при которой da/dT максимальна) связан с основным термодеструкционным процессом, а эндозффект с T^3 — вероятно, с протеканием в пиролизированном остатке твердофазного превращения, которое воспроизводится при повторных нагревах вещества.

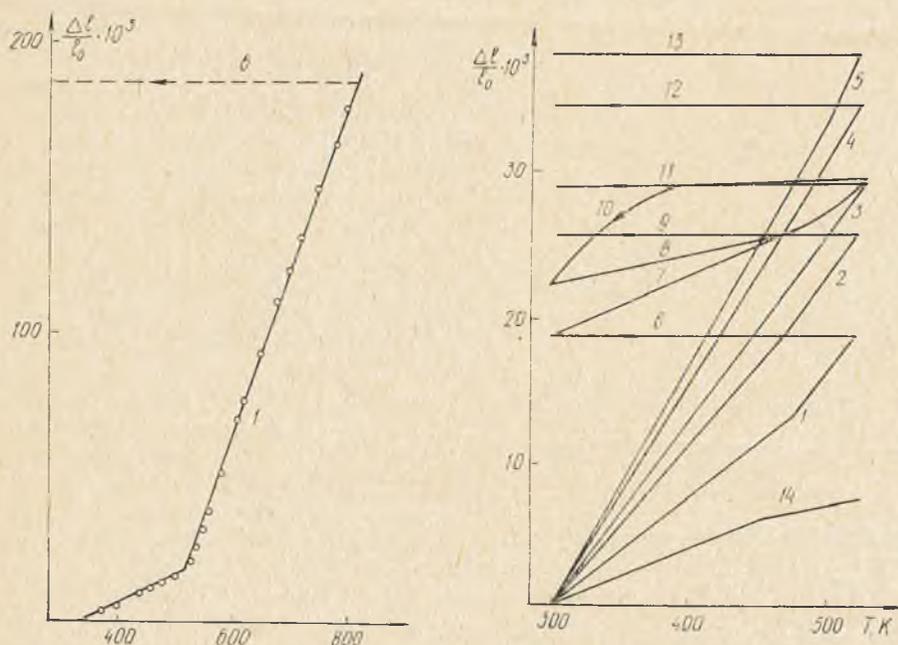


Рис. 2 Температурная зависимость относительного удлинения прессованных образцов $C_{7,73}CuCl_2$:

1—13 — эксперимент; 14 — аддитивные значения; 1—5, 7, 8, 14 — нагрев; 6, 9—13; 14 — охлаждение; циклы «нагрев до 523 К — охлаждение до 300 К» — 1 и 6 (первый), 7 и 10 (второй), 8 и 10 (третий и последующие); циклы «нагрев до 523 К — охлаждение до 300 К — прессование» — 1 и 6 (первый), 2 и 9 (второй), 3 и 11 (третий), 4 и 12 (четвертый), 5 и 13 (пятый)

Изменение внешних условий эксперимента (скорости нагрева, массы навески и ее дисперсности, переход от вакуума к инертной среде), не ведет к изменению формы ТГ и ДТА кривых, однако их характеристики изменяются в направлении, отмеченном нами ранее для ССГ — $FeCl_3$ [4].

Указанные термодеструкционные процессы накладывают свой отпечаток на термическое расширение прессованных образцов ССГ — $CuCl_2$. Как видно на рис. 2, нагрев $C_{7,73}CuCl_2$ до 523 К ведет к увеличению в осевом направлении относительного удлинения $\Delta l/l_0$ на 1,9 %, причем это увеличение сохраняется при охлаждении материала до 300 К. При этом диаметр остывших образцов увеличился на 0,7 % и зафиксирована потеря массы в 0,1—0,2 мас.%. Отмеченные особенности характера теплового расширения вещества полностью проявляются и с увеличением нагрева ССГ до 823 К: высота образца необратимо увеличивается (на 18,6 %), превышая соответствующий показатель в радиальном направлении (4,6 %), при этом зафиксирована существенно большая потеря мас-

сы образцами (2, 3 мас. %). Как следует из сравнения кривых 1 и 14 на рис. 2, экспериментальные величины $\Delta l/l_0$ для ССГ — CuCl_2 значительно больше соответствующих аддитивных значений, вычисленных по $\Delta l/l_0$ прессованных цилиндрических образцов графита Завальевского месторождения и безводного хлорида меди (II). Удалением из материала воды, хлористого водорода и хлорида меди объясняется, по-видимому, необратимость термического расширения материала и его «сверхаддитивность». Отмеченная анизотропия в расширении для $\text{C}_{7,73}\text{CuCl}_2$ фиксировалась нами и для других ССГ и вызвана, очевидно, преимущественной ориентацией кристаллитов материала при их твердофазном прессовании в процессе формирования образцов для исследования.

В [3] нами установлено наличие зависимости термического расширения ССГ от термической и барической предыстории материала, поэтому для $\text{C}_{7,73}\text{CuCl}_2$ нами изучалось влияние и этих факторов на его $\Delta l/l_0 = f(T)$.

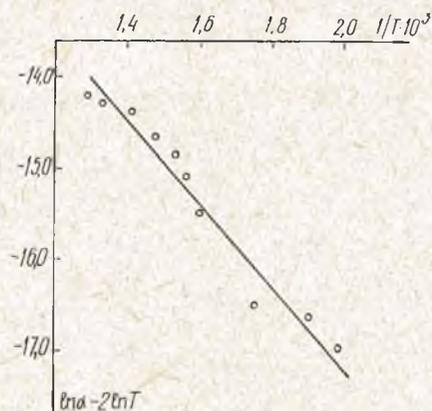


Рис. 3. Зависимость $\ln \alpha - 2 \ln T = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для процесса линейного пиролиза $\text{C}_{7,73}\text{CuCl}_2$ в вакууме

Повторные дилатометрические исследования ССГ — CuCl_2 , подвергшихся ранее термообработке до 523 К (до температуры, при которой еще не начинается протекать основной термодеструкционный процесс) в процессе их термомеханического анализа, приводят к получению результатов по $\Delta l/l_0$, существенно отличающихся от приведенных на рис. 2 для первого нагрева. Второй цикл «нагрев до 523 К — охлаждение до 300 К» дает вторую серию экспериментальных данных: нагрев ведет к дальнейшему увеличению $\Delta l/l_0$ (до 3 %), остаточные $\Delta l/l_0$ повышаются до 2,2 % (для осевого направления) и до 1,3 % (для радиального направления). Третий цикл дает данные (см. рис. 2, кривые 8 и 10), различающиеся по «ветви нагрева», но совпадающие по «ветви охлаждения» с данными второго цикла (при этом дальнейшее увеличение размеров образцов после их остывания не наблюдалось).

Последующие опыты дают такую же картину температурных изменений $\Delta l/l_0$, что и для третьего цикла, т. е. реализуется гистерезис в $\Delta l/l_0 = f(T)$. Следует отметить, что в этом случае тепловое расширение $\text{C}_{7,73}\text{CuCl}_2$ сравнимо в пределах погрешности измерений и расчетов с соответствующими величинами для механической смеси: графит (7,73) — CuCl_2 .

К получению третьей серии данных по $\Delta l/l_0$ для $\text{C}_{7,73}\text{CuCl}_2$ ведет применение приема «нагрев — охлаждение — прессование» до первоначальных размеров. Как видно из рис. 2, барическая обработка ССГ — CuCl_2 дает более высокие значения $\Delta l/l_0$ по сравнению с первым нагревом, причем, чем больше номер цикла, тем выше $\Delta l/l_0$. Отметим, что с помощью электронной сканирующей микроскопии в термобарообработанных образцах зафиксированы новые фазы до 1 мкм октаэдрической формы.

Установление причин реализации гистерезиса в $\Delta l/l_0$ и влияния на $\Delta l/l_0$ барической обработки вещества требует проведения дополнительных исследований, в частности, выяснения механизма возможных механохимических процессов, протекающих в материале при его холодном твердофазном прессовании.

С помощью результатов ТГ-анализа проводилась оценка, как и ранее в [8], значения кажущейся энергии активации пиролиза ССГ (см. рис. 3), которая для температурного интервала 500—850 К оказалась равной 30 ± 2 кДж/моль (для скорости нагрева 5 К/мин). По данным ДТА для термодеструкционного процесса определены величины теплот разложе-

ния (при температуре разложения): 170 ± 10 , 115 ± 10 , 75 ± 7 кДж/моль для вакуума, воздуха и стальной запаянной ампулы соответственно. Используя эти величины, а также данные по теплоемкости ССГ и веществ, его образующих [6, 9], устанавливали изменения энтальпии и энтропии в ходе реакции разложения ($C_{7,73}CuCl_2 \rightarrow 7,73C + CuCl_2$): $\Delta H_{298}^0 = 133 \pm 17$ кДж/моль; $\Delta S_{298}^0 = 69 \pm 5$ Дж/моль·К. По значению ΔH разложения на воздухе определены стандартные термодинамические характеристики $C_{7,73}CuCl_2$: ΔH_{298}^0 ССГ = -349 ± 25 кДж/моль; S_{298}^0 ССГ = 83 ± 15 Дж/моль·К.

Математическая обработка данных по тепловому расширению ССГ представлена в таблице.

Линейные коэффициенты термического расширения (ЛКТР) в осевом направлении прессованных цилиндрических образцов слоистого соединения графита $C_{7,73}CuCl_2$

Температурный интервал, ТК	ЛКТР·10 ⁶ , К ⁻¹	Условия эксперимента
290—450	86 ± 6	Первый нагрев
460—520	119 ± 8	—»—
530—820	560 ± 30	—»—
290—450	42 ± 3	Второй нагрев без подпрессовки
460—520	50 ± 4	—»—
290—450	16 ± 1	Третий и последующие нагревы без подпрессовки
460—520	50 ± 4	—»—
300—460	90 ± 6	Второй нагрев с подпрессовкой
470—520	105 ± 7	—»—
300—460	97 ± 6	Третий нагрев с подпрессовкой
470—520	150 ± 9	—»—
300—460	120 ± 8	Четвертый нагрев с подпрессовкой
470—520	160 ± 10	—»—
300—500	120 ± 10	Пятый нагрев с подпрессовкой
500—520	170 ± 10	—»—

Отмеченные особенности термического поведения ССГ, а также полученные нами данные для чистой первой ступени ССГ — $CuCl_2$ состава C_6CuCl_2 [3] позволяют заключить, что присутствие в графитовом материале второй ступени несколько повышает его термическую стабильность и существенно изменяет характер термического расширения.

Список литературы

1. Вечер А. А., Вольпин М. Е., Новиков Ю. Н., Самаль Г. И., Скоропанов А. С. // Материалы VIII Всесоюз. совещ. по термическому анализу.— Куйбышев.— 1982.— С. 65.
2. Вечер А. А., Вольпин М. Е., Новиков Ю. Н., Петров Г. С., Самаль Г. И., Скоропанов А. С. // Термический анализ и фазовые равновесия.— Пермь.— 1984.— С. 92.
3. Skoropanov A. S., Bulgak I. A., Petrov G. S., Gusev E. A., Vecher A. A., Novikov Yu. N., Volpin M. E. // Synth. Met.— 1984.— V. 9.— P. 361.
4. Skoropanov A. S., Kizina T. A., Samal G. I., Vecher A. A., Novikov Yu. N., Volpin M. E. // Synth. Met.— 1984.— V. 9.— P. 355.
5. Булгак И. А., Скоропанов А. С., Вечер А. А., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е.— ИФЖ.— 1984.— Т. 46.— № 4.— С. 694.
6. Петров Г. С., Скоропанов А. С., Вечер А. А., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е. // ЖФХ.— 1984.— Т. 58.— № 11.— С. 3121.
7. Petrov G. S., Skoropanov A. S., Vecher A. A., Novikov Yu. N., Volpin M. E. // Thermochem. Acta.— 1985.— V. 90.— P. 339.
8. Пилюян Г. О., Новикова О. С. // ЖНХ.— 1967.— № 3.— С. 602.