

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 8

АВГУСТ — 1987

TOM LVI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.1+546.26—162

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА

Петров Г. С., Скоропанов А. С., Вечер А. А.

Дан обзор результатов выполненных в последние годы исследований некоторых физико-химических свойств (теплоемкости, энталпии образования, сжимаемости, термического расширения, термической устойчивости) слоистых соединений графита.

Библиография — 126 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|------|
| I. Введение | 1233 |
| II. Термодинамические свойства | 1234 |
| III. Влияние высоких давлений | 1237 |
| IV. Термическое расширение | 1240 |
| V. Термическая устойчивость | 1242 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Многие соединения с анизотропными слоистыми структурами (типичными представителями которых являются графит и дихалькогениды переходных металлов), в которых силы связи между частицами внутри слоя намного больше, чем между слоями, способны образовывать соединения нового типа за счет внедрения различных веществ в межслоевые пространства. Среди подобных соединений главное место занимают соединения графита, что во многом обусловлено возможностью их широкого применения в различных областях.

В настоящее время известно много веществ (металлов, сплавов, галогенидов металлов, оксидов, кислот и др.), способных внедряться в решетку графита с образованием новых соединений. Однако несмотря на то, что синтез таких соединений был описан еще в первой половине прошлого столетия, их систематические исследования начались лишь около сорока лет назад, и только в последние 25 лет они получили широкое развитие.

Отметим, что до настоящего времени в названии подобных соединений нет единой терминологии. Так, в отечественной литературе эти соединения обычно называют слоистыми соединениями графита, соединениями внедрения в графит, соединениями включения в графит, клатратными соединениями графита, интеркаляционными соединениями графита, интеркалированными графитами или просто графитидами. В зарубежной литературе их называют «graphite intercalation compounds», «graphite lamellar compounds», «intercalated graphites», «graphitides», хотя, согласно рекомендациям последней международной конференции по данным соединениям [1], рекомендуется использовать первый термин «graphite intercalation compounds» (сокращенно GICs).

Мы будем в дальнейшем пользоваться в основном термином «слоистые соединения графита» (ССГ), поскольку, на наш взгляд, он подчеркивает слоистый характер структуры данных соединений. Термин «соединения внедрения в графит» (СВГ) представляется нам менее удачным, так как термин «фазы внедрения» обычно используется, например, в металлургической литературе, для обозначения совершиенно других

классов веществ. Термин «графитиды» можно применять только для соединений графита с металлами или сплавами, поскольку он подчеркивает отличие данного класса соединений от карбидов и ацетиленидов соответствующих металлов.

Как отмечалось выше, возрастающий интерес к ССГ во многом обусловлен постоянно расширяющимися сферами их практического применения. Так, ССГ катализируют различные процессы (например, синтез аммиака, искусственных алмазов и др. [2, 3]); они являются хорошими проводниками электричества, могут применяться в качестве катодных материалов в химических источниках тока [4]. Перспективным представляется использование ССГ в системах, предназначенных для хранения «тепловой» энергии [5], применение их в качестве добавок для улучшения физико-механических свойств некоторых видов абразивных материалов и порошковых легированных сталей, а также в качестве сырья для получения нового вида углеродных материалов с регулируемыми физико-химическими свойствами — так называемого термически расщепленного графита [6]. О возрастании интереса к ССГ свидетельствует и создание в США фирмы «Intercal», специализирующейся на практическом применении этих соединений.

Для прогнозирования поведения ССГ в условиях эксплуатации и для оптимизации процессов их получения необходимо располагать сведениями об их физико-химических свойствах. Подобная информация позволяет также понять природу и особенности межчастичного взаимодействия в ССГ, что представляет значительный научный интерес. Однако до последнего времени в литературе содержалось сравнительно мало данных о термодинамических свойствах, сжимаемости, термическом расширении, термической устойчивости ССГ [7—27]; критическое рассмотрение отдельных из перечисленных свойств ССГ проведено в ранних обзорных работах [28—35].

В последние годы резко увеличилось количество работ, посвященных изучению свойств ССГ (см., например, [36—42]). Проводятся регулярные международные конференции по ССГ, организован международный научный журнал «Synthetic Metals», специализирующийся в значительной степени на публикации данных по ССГ. Появилось также значительное число статей, в которых приведены результаты исследования некоторых физико-химических свойств ССГ.

Целью настоящей работы являются систематизация, критическое рассмотрение и обобщение литературных данных последних лет по исследованиям теплоемкости, энталпии образования, влияния высокого давления на свойства, термическому расширению и термической устойчивости ССГ.

II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Систематические исследования, посвященные экспериментальному определению термодинамических свойств ССГ¹, до настоящего времени остаются немногочисленными (см., например, [7—13]), хотя в последние годы предпринято несколько попыток проведения подобных исследований калориметрическими методами.

В работе [43] в интервале 4—300 К исследована теплоемкость (C_p) графитида лития состава C_6Li и обнаружена небольшая аномалия теплоемкости при температуре ~ 200 К, которая, по мнению авторов [43], могла быть связана со структурным фазовым превращением этого соединения. В интервале температур 1,5—6 К измерена теплоемкость ССГ с бромом (содержащих 0,5; 2,2 и 9,6 ат. % брома) и рассчитаны значения электронной составляющей теплоемкости, а также дебаевской температуры [44]. При этом показано, что атомы брома во всех ССГ ионизированы незначительно ($\sim 1\%$).

¹ В зависимости от того, сколько углеродных слоев разделяют два ближайшие слоя внедренного компонента, слоистые соединения графита подразделяются на соединения 1-ой, 2-ой и т. д. степеней внедрения [1]. В зависимости от полноты заполнения слоя внедряемого компонента, ССГ подразделяются на насыщенные (с предельным содержанием аддукта) и ненасыщенные (для которых содержание аддукта меньше предельного значения).

Авторы работы [45] с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в диапазоне 4,2—300 К исследовали ССГ с пентафторидом сурьмы 1-ой ступени; обнаружено фазовое превращение типа «порядок — беспорядок» вблизи 185 К. К сожалению, в работе [45] не приведено ни состава изученного ССГ, ни каких-либо численных значений его термодинамических функций. В [46] измерены значения C_p и магнитной восприимчивости ССГ состава $C_{6,2}FeCl_3$, $C_{17}FeCl_3$, $C_{11,3}NiCl_2$. Обнаружено аномальное поведение теплоемкости соединений соответственно вблизи 4; 1,7 и 20 К, которые авторы [46] связывают с протеканием в изученных соединениях переходов в состояния типа «спиновое стекло». Авторы работы [47] при исследовании ССГ с $NiCl_2$ 2-ой ступени обнаружили две области аномального поведения магнитной восприимчивости при 18,0 и 21,3 К. Однако измерения теплоемкости позволили зафиксировать аномалию только вблизи второй из температур, но никаких заметных изменений теплоемкости при первой температуре не наблюдалось. Авторы работы [51] исследовали ССГ с $CoCl_2$ 2-ой ступени и обнаружили два магнитных перехода при 8,0 и 9,1 К. На температурной зависимости теплоемкости этого соединения наблюдалась аномалия только при второй из температур.

Низкотемпературное ДСК-исследование ССГ с хлоридами титана (IV) [48] и олова (IV) [49] показало, что разложение соединений с $TiCl_4$ наблюдается при 247 ± 1 К (температура плавления $TiCl_4$ составляет $T_{пл}=249$ К [48]), а с $SnCl_4$ — при 237 ± 1 К (для $SnCl_4$ $T_{пл}=240$ К [49]), независимо от ступени соединений, т. е. эти ССГ разлагаются при температурах, близких к температурам плавления внедренного компонента. На основании проведенного ДСК-исследования продуктов восстановления калием ССГ с $SnCl_4$ показано [50], что энталпия разложения соединений (с плавлением внедренного олова) близка к энталпии плавления чистого олова, что свидетельствует о слабом взаимодействии последнего с решеткой графита. К сожалению, ни в одной из работ [48—50] для ССГ не приведено численных значений C_p .

При изучении C_p ненасыщенного ССГ 1-ой ступени состава $C_{32}SbCl_{4,7}$ с помощью ДСК [52] обнаружен фазовый переход при 210 К, связанный с переходом в стеклообразное состояние; для насыщенного же соединения 1-ой ступени данный переход отсутствовал. Исследуя ДСК-методом ССГ 1-ой ступени C_8Cs , авторы работы [53] обнаружили фазовое превращение при температуре ~ 250 К, вид которого в значительной степени зависел от типа использованного для синтеза соединения графита. Там же оценены энталпия и энтропия наблюдаемого фазового превращения, составившие $\sim 111,7$ Дж/г·ат и 0,4 Дж/К·г·ат соответственно.

В [54] проведено исследование теплоемкости графитда $C_{24}Rb$ при температуре ниже комнатной и обнаружено четыре аномалии теплоемкости при 48, 103, 162 и 210—220 К, которые связаны с фазовыми (в том числе и структурными) превращениями. Однако каких-либо численных значений соответствующих термодинамических функций в работе [54] не приведено. В [55] в интервале 120—300 К с помощью ДСК исследована теплоемкость соединения 1-ой ступени $C_{10}AlCl_{3,3}$; найдена аномалия C_p вблизи 226 К, связанная с превращением типа «порядок — беспорядок», энталпия которого составила 900 ± 50 Дж/моль, что находится в тех же пределах, как и для других ССГ; энтропия данного превращения оценена в $4,0 \pm 0,5$ Дж/К·моль (рис. 1). Однако для ССГ 4-ой ступени с $AlCl_3$ вида $C_{50}AlCl_{3,3}$ в поведении C_p в исследованном интервале температур аномалий не обнаружено [55].

Методом ДСК в интервале 298—570 К с погрешностью $\pm 2,8\%$ измерена C_p соединений C_6FeCl_3 (1-ая ступень) и $C_{12}FeCl_3$ (2-ая ступень) [56]; зависимость теплоемкости (Дж/моль·К) исследованных соединений от температуры описывается следующими уравнениями:

$$C_p(C_6FeCl_3) = 141,7 + 0,037T$$

$$C_p(C_{12}FeCl_3) = 176,0 + 0,277T$$

Отметим, что, по данным [27, 57—61], при температуре ~ 573 К начина-

ется разложение ССГ с FeCl_3 , чему должно соответствовать аномальное изменение C_p вблизи 573 К. Однако авторы [56] никаких аномалий на зависимости $C_p(T)$ не наблюдали. Подобное расхождение данных различных исследований, в частности, можно объяснить различными способами получения соединений, составом и типом использованных для синтеза графитов.

В работах [58, 59, 62—64] методом тройного теплового моста (с погрешностью $\leqslant 3\%$) исследована при температуре выше комнатной теплоемкость ССГ с хлоридами некоторых 3d-металлов: $\text{C}_{4,68}\text{CuCl}_2$ (1-ая ступень), $\text{C}_{6,35}\text{CuCl}_2$ (1-ая ступень), $\text{C}_{7,73}\text{CuCl}_2$ (1-ая ступень с примесью 2-ой ступени) [62, 63], $\text{C}_{6,97}\text{CoCl}_2$ (1-ая ступень), $\text{C}_{16,8}\text{CoCl}_2$ (2-ая ступень)

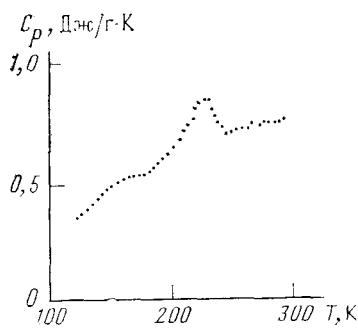


Рис. 1

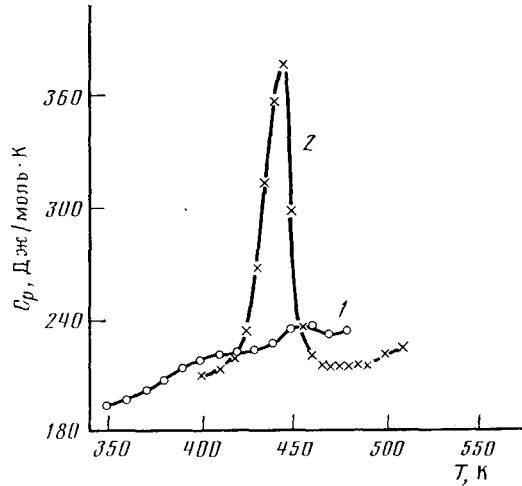


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости соединения $\text{C}_{10}\text{AlCl}_{3,3}$ [55]

Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости ССГ с FeCl_3 [58, 59, 62—64]: 1 — 1-ая ступень, 2 — 2-ая ступень

пень) [63], $\text{C}_{7,7}\text{FeCl}_3$ (1-ая ступень [58—59], $\text{C}_{11,83}\text{FeCl}_3$ (2-ая ступень) [58], $\text{C}_{16,2}\text{NiCl}_2$ (2-ая ступень), $\text{C}_{5,5+6,5}\text{MnCl}_2$ (1-ая ступень) [64]. Экспериментальные результаты приведены на рис. 2 и 3. Обработкой экспериментальных результатов по методу наименьших квадратов получены значения коэффициентов a , b , c , входящих в уравнение зависимости теплоемкости исследованных ССГ от температуры (табл. 1). Для соедине-

Таблица 1

Значения коэффициентов a , b , c , входящих в уравнение зависимости теплоемкости от температуры: C_p , Дж/моль·К = $a + 10^{-3} bT + 10^6 cT^{-2}$ [58—59, 62—64]

| Соединение | a | b | c | $T, \text{К}^{**}$ |
|-------------------------------------|-----------|-----------|------------|--------------------|
| $\text{C}_{4,68}\text{CuCl}_2$ | 104,729 | 95,4342 | -2,01471 | 350—550 |
| $\text{C}_{6,35}\text{CuCl}_2$ | 72,9829 | 121,622 | 1,00163 | 370—520 |
| $\text{C}_{7,73}\text{CuCl}_2$ | 190,694 | -37,0157 | -5,68839 | 370—500 |
| $\text{C}_{6,97}\text{CoCl}_2$ | 130,236 | 97,2574 | -2,23586 | 350—600 |
| $\text{C}_{16,8}\text{CoCl}_2$ | 244,854 | 209,482 | -8,54369 | 350—600 |
| $\text{C}_{7,7}\text{FeCl}_3$ | -157,539 | 815,818 | 7,94588 | 350—410 |
| $\text{C}_{16,2}\text{NiCl}_2^*$ | 0,721254 | 0,561208 | -0,0226657 | 350—600 |
| $\text{C}_{5,5+6,5}\text{MnCl}_2^*$ | -0,323501 | 2,18667 | 0,0315135 | 350—400 |
| | 0,969003 | 0,0680034 | -0,0426992 | 480—600 |

* Для $\text{C}_{16,2}\text{NiCl}_2$ и $\text{C}_{5,5+6,5}\text{MnCl}_2$ величина C_p выражена в Дж/г·К; для $\text{C}_{5,5+6,5}\text{MnCl}_2$ значения a , b , c рассчитаны нами на основании данных [64].

** Температурный интервал.

ний $C_{7,7}FeCl_3$, $C_{11,83}FeCl_3$, $C_{5,5 \pm 6,5}MnCl_2$ авторы работ [58, 59, 64] обнаружили аномалии теплоемкости с максимумами при 455 ± 5 , 445 ± 5 и 450 ± 2 К соответственно, связанные с обратимыми твердофазными превращениями ССГ. Величина энталпии данных превращений составила соответственно $0,13 \pm 0,03$; $2,78 \pm 0,41$ кДж/моль и $1,33$ Дж/г.

Отметим, что в работе [56] для насыщенных ССГ с $FeCl_3$ состава C_6FeCl_3 и $C_{12}FeCl_3$ никаких аномалий теплоемкости обнаружено не было. Одной из причин расхождения результатов работ [58, 59] и [56] для ССГ состава $C_{7,7}FeCl_3$ и C_6FeCl_3 могло быть то обстоятельство, что, как и в случае ССГ с $SbCl_5$ [52], в ненасыщенных соединениях, в отличие от насыщенных, переходы внутри слоя с изменением строения внедренного компонента пространственно не затруднены. Следует учитывать также и различные способы получения соединений в [58, 59] и [56], а также различия в типе графитовой матрицы.

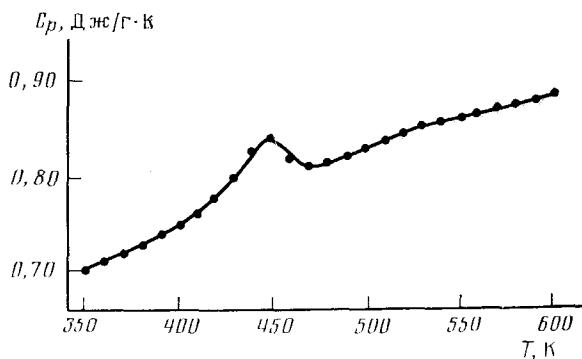
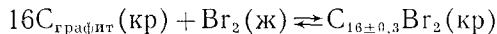


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости соединения $C_{5,5 \pm 6,5}MnCl_2$ [64]

Калориметрическое определение энталпии реакции



при $308,0 \pm 0,5$ К проведено в работе [65]; была рассчитана энталпия образования соединения $C_{16 \pm 0,3}Br_2$, составившая $-(16,43 \pm 0,76)$ кДж/моль.

Авторы [56] на основании изобарно-термоаналитических исследований рассчитали стандартную энталпию образования ССГ с $FeCl_3$ 1-ой и 2-ой ступеней:

$$\Delta H_{f,298}^0(C_6FeCl_3) = -(491 \pm 13) \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(C_{12}FeCl_3) = -(456 \pm 10) \text{ кДж/моль}$$

III. ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Исследование ССГ при высоких давлениях представляет значительный теоретический и практический интерес, особенно в связи с возможностью использования ССГ при синтезе искусственных алмазов [3]. Однако большинство работ посвящено изучению влияния давления на электронные или электрические свойства ССГ, а также на их структуру. Вместе с тем существенный интерес представляют данные по сжимаемости и фазовым превращениям ССГ под действием высоких давлений.

Так, в работах [66, 67] исследовано влияние гидростатического давления до 0,8 ГПа на свойства ССГ с HNO_3 (3-я ступень) и $SbCl_5$ (2-ая ступень). В табл. 2 приведены значения сжимаемости вдоль осей c и a для исследованных соединений, а также графита, из которого были синтезированы ССГ. Как видно из табл. 2, сжимаемость вдоль оси c для ССГ с HNO_3 в $\sim 1,7$ раза больше, чем для исходного графита, а сжимаемость вдоль оси a в обоих случаях намного меньше, чем вдоль оси c . При этом на зависимости электросопротивления от давления для ССГ с

Таблица 2

Сжимаемость ССГ с HNO_3 и SbCl_5 [66, 67]

| Соединение | Ступень | $K_c \cdot 10^{-3}$, кбар $^{-1}$ | $K_d \cdot 10^{-3}$, кбар $^{-1}$ |
|-----------------------|---------|------------------------------------|------------------------------------|
| Графит | — | $2,9 \pm 0,3$ | $0,1 \pm 0,3$ |
| ССГ с HNO_3 | 3 | $5,0 \pm 0,7$ | $0,0 \pm 0,3$ |
| ССГ с SbCl_5 | 2 | $2,0 \pm 0,5$ | $0,0 \pm 0,5$ |

Обозначения: $K_c = (dc/dp)/c$, $K_d = (da/dp)a$, где a и c — параметры элементарной ячейки, p — давление.

HNO_3 обнаружена аномалия при 0,5 ГПа, которая, по мнению авторов [66, 67], может быть связана со структурным переходом соединения (однако природа данного перехода в [66, 67] не объясняется). К сожалению, в работах [66, 67] отсутствует точный состав исследованных соединений.

Проведено рентгеноструктурное исследование при высоком гидростатическом давлении (до 1,2 ГПа) и комнатной температуре соединений Cs_8Cs и Cs_{36}Cs [68]. Для Cs_8Cs была определена сжимаемость вдоль оси c , равная $K_c = (dc/dp)_{p=0}/c = (1,57 \pm 0,05) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$, которая оказалась значительно меньше соответствующих величин для соединений Cs_8K ($2,1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$) и Cs_8Rb ($2,25 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$). Повышенная «жесткость» соединения цезия по сравнению с аналогичными соединениями калия и рубидия означает, по мнению авторов [68], что в этом ССГ имеется сильное перекрывание вдоль оси c волновых функций $6s$ -электронов цезия и π -электронов графита. При этом никакого структурного фазового превращения, инициируемого давлением, для соединения Cs_8Cs не наблюдалось. Для соединения Cs_{36}Cs авторы [68] обнаружили наличие обратимого фазового превращения (с образованием ССГ 4-ой ступени), т. е. превращения с изменением ступени ССГ.

Авторы работы [69] провели нейтронографическое исследование графита калия состава Cs_8K (1-ая ступень) при гидростатических давлениях до 2 ГПа. Обнаружен обратимый фазовый переход в диапазоне давлений 1,5—1,9 ГПа, приводящий к образованию ССГ с нецелочисленной ступенью насыщения (3/2).

С помощью рентгеноструктурных исследований и измнений спектров комбинационного рассеяния изучено поведение графитидов состава Cs_8M и Cs_{12n}M ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, n = 2, 3, 4$) при гидростатических давлениях до 1 ГПа [70]. Для всех ССГ с $n \geq 2$ обнаружены инициируемые давлением фазовые превращения с изменением ступени, для которых характерны обратимость, наличие гистерезиса и зависимость от природы образца. При этом наблюдались следующие переходы: ССГ (2-ая ступень) \rightarrow ССГ (3-я ступень); ССГ (3-я ступень) \rightarrow ССГ (4-ая ступень) + ССГ (5-ая ступень); ССГ (4-ая ступень) \rightarrow ССГ (4-ая ступень) + ССГ (5-ая ступень) \rightarrow ССГ (6-ая ступень). Обнаружено также, что давление перехода с изменением номера ступени выше для Cs_{24}Cs , чем для Cs_8K и Cs_8Rb ; это означает, по мнению авторов [70], что отталкивательные внутрислоевые взаимодействия для цезия более сильные, чем для калия и рубидия (возможно, вследствие большего размера ионов цезия). Кроме того, в [70] измерена сжимаемость $K_d = (\partial d/\partial p)_{p=0}/d_0$, (где d — толщина упаковки при давлении p , d_0 — толщина упаковки при $p=0$) соединений Cs_8Cs и Cs_8Rb , составившая $(1,56 \pm 0,05) \cdot 10^{-12}$ и $(2,42 \pm 0,12) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$ соответственно (для исходного графита $K_d = (2,73 \pm 0,09) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$, а для аналогичного соединения калия Cs_8K $K_d = (2,13 \pm 0,09) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$).

В [71] измерена сжимаемость вдоль оси c графитида 1-ой ступени состава Cs_4KHg , равная $(4,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$, что в ~ 2 раза выше, чем для аналогичного ССГ 1-ой ступени Cs_8K , т. е. соединение Cs_4KHg является значительно более «мягким» в направлении оси c , чем Cs_8K . Поэтому, согласно [71], тройное соединение может допускать существенное уменьшение объема без образования сверхплотных островков интеркалянта,

а также «коридоров», что является движущей силой инициируемых давлением превращений с изменением ступени в соединении C_8K .

Методом ЯМР-спектроскопии при 232 и 293 К и внешних давлениях $p \leq 0,5$ ГПа исследовано ССГ 1-ой ступени состава C_6Li [72]. Показано, что константа квадрупольного взаимодействия для исследованного графита не зависит от температуры, но линейно растет (со скоростью 1,5 кГц/бар) с повышением давления. При этом оцененная авторами [72] степень переноса заряда на каждый атом углерода составила $-e/12$, что согласуется с результатами зонных расчетов. В [72] также оценена сжимаемость вдоль оси c соединения C_6Li , составившая $K_c = 1,7 \cdot 10^{-12}$ см²/дин, что находится в соответствии с аналогичными величинами для графитидов C_8M ($M = K, Rb, Cs$).

В работе [73] предложена термодинамическая модель, позволяющая удовлетворительно объяснить, в частности, переходы с изменением ступени под действием высокого давления, образование ССГ нецелочисленных ступеней при высоких давлениях, а также некоторые другие экспериментально наблюдаемые эффекты в графитидах щелочных металлов.

С помощью исследования эффекта Шубникова — де Гааза у ССГ 2-ой ступени состава $C_{16}ICl$ при комнатной температуре и гидростатическом давлении $\sim 1,2$ ГПа обнаружен фазовый переход с изменением (некратным образом) ступени внедрения от второй к третьей [74]. Характерной чертой этого перехода являлось монотонное (и, по всей вероятности, беспороговое по давлению) увеличение содержания областей 3-ей ступени (состава $C_{24}ICl$) и уменьшение содержания областей 2-ой ступени (состава $C_{16}ICl$) с сохранением монокристалличности соответствующих областей. Данный переход объяснен авторами [74] на основе доменной модели ССГ.

Исследовано влияние высоких гидростатических давлений (до 2,2 ГПа) на электрические свойства графитидов C_xKHg (1-ая ступень), а также C_8KHg и C_8RbHg (2-ая ступень) [75—77]. При этом для ССГ 2-ой ступени обнаружены переходы в сверхпроводящее состояние, имеющие место (при атмосферном давлении) при температурах 1,88 и 1,41 К для соединений C_8KHg и C_8RbHg соответственно. Наложение гидростатического давления понижало температуру перехода в сверхпроводящее состояние со скоростью $-6,3 \cdot 10^{-5}$ и $5,3 \cdot 10^{-5}$ К·бар⁻¹ для соединения калия и рубидия соответственно [77].

В работах [78—80] обобщены и обсуждены результаты измерения зависимости от давления температур перехода в сверхпроводящее состояние графитидов C_xMHg , C_8MHg ($M = K, Rb$), а также соединений $C_4KTI_{1,5}$, C_8K и C_2K . Показано, что главную роль в сверхпроводимости материалов данного класса играют электроны в зоне интеркалянта, а не электроны в зоне графита, при этом важное значение имеет двумерная анизотропия свойств исследованных ССГ.

В [81] изучено влияние (при комнатной температуре) твердофазных давлений (до 8,5 ГПа) на ряд ССГ с d -элементами и их хлоридами; показано, что структура исследованных соединений не претерпевает изменения после их обработки давлением до 8,5 ГПа.

Заметим, что во всех рассмотренных выше работах исследовалось влияние высоких давлений на свойства различных ССГ при комнатной или ниже комнатной температурах, тогда как поведение ССГ при высоких давлениях и температурах не рассматривалось, хотя именно такие данные представляются весьма важными и необходимыми, в частности, при рассмотрении возможности синтеза искусственных алмазов из ССГ. Лишь в работе [82] рассмотрено поведение ССГ с $FeCl_3$ 1-ой ступени в условиях квазигидростатических давлений (2–8 ГПа) и высоких температур (до 2000 К). Показано, что при $T < 700$ К во всем исследованном интервале давлений изучаемое соединение не претерпевает никаких изменений, однако с ростом температуры наблюдается его разложение, протекающее с образованием смеси ССГ высших ступеней и хлоридов железа(II) и железа(III). Образования же алмазов из изученного ССГ в условиях эксперимента авторами [82] не наблюдалось.

IV. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ

Для некоторых ССГ в последние годы определены коэффициенты термического расширения (КТР), знание которых необходимо, в частности, при рассмотрении возможности получения искусственных алмазов из соответствующих ССГ.

В работах [83, 84] в интервале температур 10—300 К рентгенографическим методом измерены КТР вдоль осей a и c некоторых графитидов щелочных металлов. Показано, что термическое расширение вдоль оси c сильно зависит от плотности расположения атомов щелочного металла в межплоскостных пространствах ССГ, а также от ступени соединения, причем оно наибольшее для графита калия C_8K . Обнаружено также, что термическое расширение вдоль оси a для соединений калия C_8K и $C_{24}K$, а также для высокоориентированного пиролитического графита отрицательно в исследуемом интервале температур. Полученные в [83, 84] результаты приведены в табл. 3.

В интервале температур 83—303 К рентгенографическим методом измерены температурные зависимости периода идентичности ССГ с серной кислотой четырех ступеней (от 1 до 4) [85]. При этом для всех соединений при температуре от 173 до 213 К обнаружено аномальное термическое расширение, величина которого постепенно уменьшалась (от 0,097 Å для соединения 1-ой ступени до 0,040 Å для соединения 4-ой ступени). Для двух температурных интервалов (83—173 и 223—303 К) в [85] приведены значения коэффициентов линейного термического расширения (α) всех исследованных ССГ, которые оказались в 1,5—3 раза больше соответствующих величин для исходного графита. Некоторые из полученных в [85] данных сведены в табл. 4 (отметим, что, к сожалению, в [85] отсутствуют сведения о химическом составе исследованных соединений, что в известной мере затрудняет трактовку полученных результатов).

Авторы [86] рентгенографически определили значение α_a для ССГ 1-ой ступени с $AlCl_3$, $GaCl_3$ и высокоориентированного пиролитического

Таблица 3

**Коэффициенты термического расширения вдоль оси a (α_a)
и оси c (α_c) графита и ССГ со щелочными металлами [83, 84]**

| Соединение | $\alpha_a \cdot 10^5$, K^{-1} | T , К | $\alpha_c \cdot 10^5$, K^{-1} | T , К |
|------------|----------------------------------|---------|----------------------------------|---------|
| Графит | 0,20 | 200—280 | $2,4 \pm 0,4$ | 200—300 |
| C_8K | 0,40 | 170—285 | $4,5 \pm 0,8$ | 250—300 |
| $C_{24}K$ | 0,40 | 165—280 | $3,6 \pm 0,4$ | 250—300 |
| $C_{36}K$ | — | — | $3,0 \pm 0,6$ | 230—300 |
| C_8Rb | — | — | $3,0 \pm 0,7$ | 250—300 |
| $C_{24}Rb$ | — | — | $3,3 \pm 0,5$ | 240—300 |
| C_8Cs | — | — | $2,8 \pm 0,6$ | 240—300 |

Таблица 4

**Коэффициенты термического расширения ССГ с серной кислотой
и графита [85]**

| Номер ступени соединения * | $\alpha \cdot 10^8$, K^{-1} | |
|----------------------------|--------------------------------|------------|
| | 83—173 К | 223—303 К |
| 1-ая | 48,4 ± 1,1 | 64,7 ± 1,1 |
| 2-ая | 37,8 ± 0,2 | 72,3 ± 2,9 |
| 3-я | 30,7 ± 0,8 | 55,3 ± 0,8 |
| 4-ая | 27,6 ± 1,4 | 47,7 ± 1,4 |
| Графит | 19,14 | 25,6 |

* В статье указаны только номера ступеней соединений, но не приведен их химический состав.

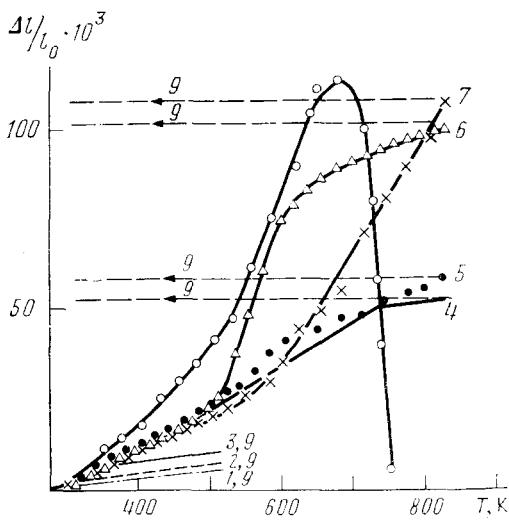


Рис. 4

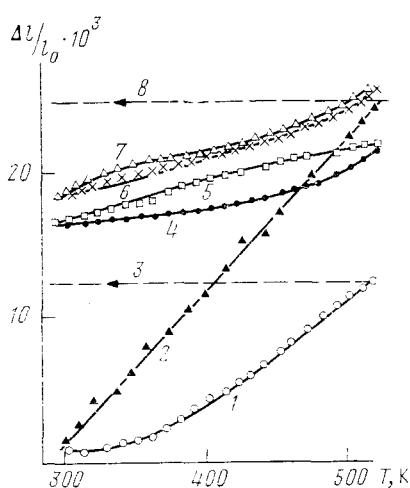


Рис. 5

Рис. 4. Температурная зависимость относительного удлинения в осевом направлении ($\Delta l/l_0$) прессованных цилиндрических образцов графита Завальевского месторождения (1), дихлоридов кобальта (2) и меди (3), соединений $C_{9,5}CuCl$ (4), $C_{6,97}CoCl_2$ (5), $C_{6,35}CuCl_2$ (6), $C_{16,8}CoCl_2$ (7), $C_{7,7}FeCl_3$ (8) при нагревании (1–8) и охлаждении (9) [58, 59, 63, 88, 89]

Рис. 5. Влияние термической и барической предыстории на термическое расширение ССГ с $CoCl_2$ [63]: 1, 2, 4, 6 — нагревание, 3, 5, 7, 8 — охлаждение; 1, 3, 6, 7 — $C_{6,97}CoCl_2$; 2, 4, 5, 8 — $C_{16,8}CoCl_2$; «нагревание — охлаждение»: 6 и 7, 4 и 6 — второй и последующие циклы; «нагревание — охлаждение — прессование»: 1 и 3, 2 и 8 — четвертый цикл

графита и получили значения (α_\perp, K^{-1}): $38,0 \cdot 10^{-6}$ (интервал $\sim 0 \div -300$ K); $29,4 \cdot 10^{-6}$ (интервал $\sim 0 \div 100$ K); $26,5 \cdot 10^{-6}$ (интервал $\sim 100 \div -300$ K).

В работе [87] нейтронографически исследована структура ССГ 2-ой ступени состава $C_{11,3}NiCl_{2,13}$. Оказалось, что при изменении температуры от 5 до 300 K период идентичности вдоль оси c увеличивается на $0,078 \text{ \AA}$, что сравнимо с аналогичной величиной ($0,071 \text{ \AA}$) для ССГ с $FeCl_3$ 1-ой ступени. Авторы [87] нашли, что при комнатной температуре величина КТР соединения $C_{11,3}NiCl_{2,13}$ составляет $\sim 4 \cdot 10^{-5} K^{-1}$.

Отметим, что исследования выполнены в [83—87] при температуре ниже комнатной, а для области температур выше комнатной данные по КТР появились для ССГ лишь в последнее время. Результаты изучения особенностей термического расширения при температуре до 820 K прессованных цилиндрических образцов некоторых ССГ (полученных из графита Завальевского месторождения) с хлоридами кобальта(II), меди(II) и меди(I), железа(III) приведены в [58, 59, 63, 88, 89] и обобщены на рис. 4 и в табл. 5. Показано, что КТР для ССГ существенно больше, чем для соответствующих смесей графита и солей, зависит от типа внедренной соли и номера ступени ССГ, характеризуется анизотропией, а также возможностью реализации гистерезиса. В [63] показано, что применение циклической холодной подпрессовки до (0,2 ГПа) при формировании цилиндрических образцов ССГ с $Co(Cu)Cl_2$ ведет к увеличению линейных КТР, причем влияние подпрессовки на ССГ 1-ой и 2-ой ступеней носит противоположный характер (рис. 5): с увеличением номера цикла «нагрев до 523 K — охлаждение до 300 K — прессование образца до первоначальных размеров» линейный КТР для ССГ 1-ой ступени уменьшается, а для 2-ой ступени — увеличивается.

Установлено также, что на собственно термическое расширение материалов накладывается процесс удаления из них внедренных компонентов, что в случае ССГ с $FeCl_3$ 1-ой ступени при температуре выше 660 K ведет к полному разрушению первоначальной формы исследуемо-

Таблица 5

Коэффициенты термического расширения (α) некоторых ССГ с хлоридами металлов [58, 59, 63, 88, 89]

| Соединение | Ступень | $\alpha \cdot 10^5, \text{ К}^{-1}$ | $T, \text{ К}$ |
|------------------|---------|-------------------------------------|----------------|
| $C_{6,35}CuCl_2$ | 1 | 9,9 | 290—440 |
| | 1 | 13,5 | 450—520 |
| | 1 | 70,0 | 530—590 |
| | 1 | 19,7 | 600—820 |
| $C_{6,97}CoCl_2$ | 1 | 11,7 | 290—540 |
| | 1 | 26,5 | 550—590 |
| | 1 | 8,0 | 600—800 |
| $C_{14,8}CoCl_2$ | 2 | 10,2 | 300—580 |
| | 2 | 31,1 | 590—820 |
| $C_{9,5}CuCl$ | 1 | 7,2 | 300—370 |
| | 1 | 14,0 | 380—715 |
| | 1 | 1,5 | 725—820 |
| $C_{7,7}FeCl_3$ | 1 | 20,7 | 310—540 |
| | 1 | 66,7 | 560—640 |

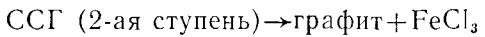
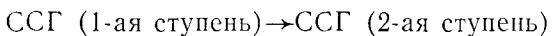
го образца [58, 59]. Высказано предположение, что большее увеличение размеров образца при нагревании до 820 К для ССГ с $CoCl_2$ 2-ой ступени по сравнению с соединением 1-ой ступени обусловлено, вероятно, преимущественным изменением в ССГ 2-ой ступени расстояний между углеродными сетками графитового каркаса (там, где отсутствует внедренный компонент) вследствие понижения электронной плотности из-за донорно-акцепторного взаимодействия между слоями углерода и хлоридом кобальта (причем углеродные слои являются донорами электронов), тогда как расстояние между слоями углерода и соли в ССГ с $CoCl_2$ обеих ступеней увеличивается менее значительно.

V. ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

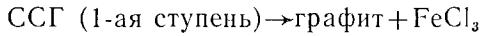
Несмотря на большую практическую ценность данных по термической устойчивости ССГ, для большинства из них (даже для наиболее охарактеризованных с этой точки зрения соединений с $FeCl_3$ [20—27]) вопрос о поведении материалов при нагревании окончательно не решен.

Авторы работы [90] методом КР-спектроскопии исследовали поведение ССГ чистой (1-ой) и смешанных (1-ой+2-ой) ступеней состава графит + $FeCl_{3-y}$ (где $0 \leqslant y < 1$) при нагревании и нашли, что после выдерживания соединений при 648 К появлялась некоторая доля соединения 3-ей ступени. Возрастание y (т. е. доли внедренного $FeCl_2$) после нагревания подтверждено также путем измерения эффекта Мессбауэра.

Проведено изобарно-термоаналитическое исследование процессов разложения в атмосфере азота, гелия и аргона ССГ с $FeCl_3$ первой (C_6FeCl_3) и второй ($C_{12}FeCl_3$) ступеней в интервале температур 298—750 К и давлений 10—700 мм рт. ст. [56]. Показано, что процесс термического разложения этих соединений протекает ступенчато. Так, при малом давлении соединение 1-ой ступени разлагалось в две стадии:



В области более высоких давлений на термограммах фиксировался единственный пик, отнесенный авторами [56] к процессу:



Отметим, что образования ССГ с $FeCl_2$ или $FeCl_2$ при разложении изу-

ченных соединений в работе [56] не наблюдалось, что противоречит результатам работ [22, 24, 57—60, 90].

При ДСК-исследовании ССГ с хлоридами титана(IV) и олова(IV) различных ступеней обнаружено, что независимо от состава эти соединения разлагаются при температурах ниже комнатной, вблизи температуры плавления соответствующего чистого внедренного компонента (249 К для $TiCl_4$, 240 К для $SnCl_4$) [48, 49].

Методом дифференциального термогравиметрического анализа (нагревание до 1173 К в атмосфере сухого азота при давлении 10^5 Па со скоростью 10 К/мин) исследовано поведение ССГ 2-ой ступени с бромидом алюминия состава $C_{20.8}AlBr_{3.5}$ (рис. 6) [91]. Потеря массы образца проходила в три этапа: 1) спачала (при 343—473 К), вероятно, терялся избыточный бром (потеря массы 7%); 2) затем имел место постепенный переход от соединения 2-ой ступени к соединению, по составу отвечающему 6-ой ступени (при 693 К потеря массы составляла 38,5% и скорость разложения материала резко замедлялась); 3) при дальнейшем нагревании до 1173 К потеря массы достигала 43—47% (в случае же полного разложения вещества потеря массы образца должна составлять 55%). Это авторы [91] объяснили низкой скоростью десорбции продуктов разложения ССГ, относительно малым временем разложения, а также образованием остаточных соединений графита.

Исследовано [92] термическое поведение графитидов C_xKHg и $C_xKTI_{1.5}$, которое оказалось существенно различным для этих соединений. Так, температуры плавления чистых и внедренных в графит сплавов одинакового состава оказались равными 449 К для KHg , ~ 673 К для KHg и C_xKHg , ~ 593 К для $KTI_{1.5}$, ~ 603 К для $KTI_{1.5}$ в $C_xKTI_{1.5}$. Это дало авторам работы [92] основание полагать, в соответствии с кристаллографическими данными, что взаимодействие между слоем внедренного «сплава» и соседними слоями графита намного слабее для соединений таллия, чем для соединений ртути.

В работе [93] приведены результаты исследования ССГ с фторидами металлов состава $C_xF(MgF_2)_{0.08}$, $C_xF(MgF_2)_{0.14}$ и $C_xF(AlF_3)_{0.09}$, а также фторида графита (C_xF)_{*n*} методом дифференциального термического анализа на воздухе. При этом для соединений состава $C_x(MgF_2)_y$, начиная с 463 К, наблюдался широкий экзотермический пик (при этих же температурах начиналось и уменьшение массы образцов). Для соединения $C_xF(AlF_3)_{0.09}$ широкий экзотермический пик начинался с 503 К. Природа этих пиков авторами работы [93] не выяснена. Пики же вблизи 1103 К, наблюдавшиеся для всех трех соединений, отнесены ими к реакции окисления графитового остатка. В случае фторида графита наблюдалось два экзотермических пика при температурах 846 и 970 К, первый из которых соответствовал разложению соединения, а второй — окислению остаточного углерода.

Методом термогравиметрического анализа исследован [94] процесс разложения на воздухе смешанных ССГ с гексафторидом урана и фреоном 113 состава $C_x[UF_6 \cdot (фреон\ 113)]$. Показано, что тройные соединения разлагались в четыре стадии: 1) при 313—473 К, 2) при 448—523 К, 3) при 473—723 К, 4) при 703—988 К. На первых трех стадиях разложения получаются продукты фторирования графита с внедренными молекулами UF_6 (аналогичные продуктам, образующимся при термическом разложении ССГ с UF_6), а уран из соединений не удаляется. Во время четвертой (экзотермической) стадии выделяется остаток внедренного фреона при одновременной потере углерода, которая пропорциональна содержанию урана. При этом количество фреона в исходных

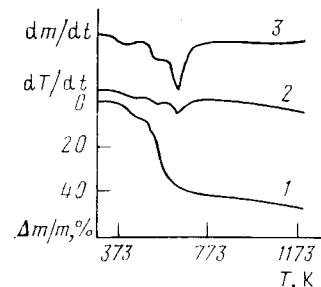


Рис. 6. Кривые термического анализа для соединения $C_{20.8}AlBr_{3.5}$: 1 — потеря массы образцов, 2 — ДТА, 3 — ДТГА [91]

ССГ и промежуточных продуктах их разложения не коррелирует с содержанием урана, но пропорционально количеству графита. В наиболее устойчивых промежуточных продуктах, образующихся после третьей стадии разложения, на одну молекулу фреона 113 приходится примерно 12 атомов углерода.

В [95] методами химического и рентгенофазового анализа изучено удаление аммиака из тройных ССГ состава $C_{12}M(NH_3)_2$ (где М — литий, натрий, калий, рубидий, цезий, кальций, стронций, барий). По поведению соединений при удалении из них аммиака ССГ классифицированы в [95] на три группы: 1) ССГ с цезием, рубидием, из которых удаляется весь аммиак; 2) ССГ с натрием и калием, которые выделяют большую часть аммиака и сами превращаются в новые ССГ; 3) ССГ с литием и щелочноземельными металлами, при разложении которых образуются амиды, а сам процесс разложения носит весьма сложный характер.

Показано [96], что новый тип соединений графита состава $C_xF_y\cdot zR$, имеющих клеточное строение (молекулы фторидов в них как бы находятся в клетках, образованных углеродными слоями и атомами фтора), обладает довольно высокой, по нашему мнению, термической устойчивостью (до 573—673 К). С помощью ДТА установлено, что разложение соединения состава $C_2F\cdot 0,35BrF_3\cdot 0,17SnF_4$ протекает при 553—623 К в несколько стадий (хотя сами эти стадии не описаны). В [98] показано, что ССГ состава $C_{10,3}MoF_6$ устойчиво до 523 К, а соединение $C_{53,7}WF_6$ — до 503 К, при этом оба ССГ разлагаются при нагревании до 823 К с образованием чистого графита.

Исследования соединений графита состава $(CF_{0,97}\cdot 0,05HSO_3F)_n$ и $(CF_{1,23\pm 1,25})_m$ показали [99], что их термическая устойчивость зависит как от типа исходного графита, так и от условий получения соединений, и изменяется в пределах от 533 до 733 К. В работе [100] с помощью ДТА показано, что при нагревании до 373 К из соединения $C_xF\cdot yNO_3\cdot zHF$ эндотермически выделяется фтористый водород, а в области температур 623—673 К происходит полное экзотермическое разложение соединения. В [101] исследована термическая устойчивость соединений $[C_xF_y(NH_3)_z]_n$ и $C_xF_xCl_y\cdot zN_2O_4$. Показано, что аминофториды графита термически устойчивы до 373 К, а их разложение протекает с образованием углерода, азота и фтористого водорода. При нагревании соединения $C_xF_yCl_z\cdot zN_2O_4$ в области температур ~473 К происходит выделение NO_2 в газовую фазу (однако состав твердого остатка не указан). Авторы [102] обнаружили определенную корреляцию между термической устойчивостью фторидов графита (по данным ДТА) и величиной межплоскостного расстояния этих соединений: температуры начала разложения выше для соединений с меньшим межплоскостным расстоянием.

При исследовании термической устойчивости оксифторида графита состава $C_8O_{0,8}F_{3,6}$ [103] на дериватограмме обнаружены два экзоэффекта: при 453 К (этот пик характерен для кислородсодержащих соединений графита) и при 673 К (в этой области температур обычно разлагаются фториды графита). В масс-спектре газообразных продуктов разложения соединения найдены ионы CF^+ , CF_2^+ , CF_3^+ , COF_2^+ , CO^+ , CO_2^+ . В работе [104] исследована термическая устойчивость ССГ с пентафторидами металлов состава C_8MoF_5 , $C_{22,9}NbF_5$ и $C_{13,6}TaF_5$. Показано, что соединение C_8MoF_5 разлагается в области температур 443—608 К. Разложение сопровождается большим количеством накладывающихся друг на друга экзо- и эндоэффектов, что, по мнению авторов [104], можно объяснить диспропорционированием внедренного MoF_5 . При разложении других ССГ наблюдалась плавная потеря массы в области температур 673—763 К (в случае $C_{22,9}NbF_5$) и 563—683 К (для $C_{13,6}TaF_5$); в этом случае диспропорционирования NbF_5 и TaF_5 , по-видимому, не происходило.

В [105] исследованы аминопроизводные графита состава $C_3O(NH_2)_{1,3}$ и $C_3(NH)_{1,3}$. Найдено, что первое соединение практически полностью превращается в летучие продукты в области 673 К в инертной атмосфере.

ре. По данным масс-спектрометрии, соединение $C_3(NH)_{1,3}$ устойчиво до 573 К, в области 773 К наблюдается его разложение с выделением газообразного цианистого водорода, аммиака и водорода. Методом ЯМР ^{19}F показано [106], что в интервале температур 253—373 К внутри кристаллической структуры соединения $C_{3,65}F_{2,17}Cl_{0,42}$ происходит обратимое диспропорционирование ClF_3 с образованием ClF и ClF_5 . С помощью дериватографических исследований фторидов углерода (CF_x)_n авторы [107] показали, что, в зависимости от содержания фтора и условий предварительной обработки образцов, температура начала их разложения находится в интервале 543—653 К, а максимальная скорость разложения достигается при температурах 753—833 К. Взаимосвязь структуры исходного углеродного материала и термической устойчивости фторуглеродных материалов отмечалась и в [108]: при фторировании материалов с более совершенной структурой получались менее термостойкие образцы.

Исследовано [109] термическое разложение соединения состава $C_{16,1}BrF_{9,3}$ при нагревании со скоростью 10 К/мин в аргоне и при выдерживании образца в течение 1 ч в азоте при температурах 513, 573 и 713 К. Показано, что разложение соединения протекает ступенчато. На первой стадии происходят процессы окислительного фторирования графитового каркаса, приводящие к расширению решетки в направлении оси *c*. На второй стадии (при 713 К и выше) образуется новая фаза, которая деструктивно разлагается при 833—863 К и выше с образованием газообразных фторпроизводных углерода непредельного и предельного состава [110] и аморфного углеродного остатка.

Изучению кинетики, термодинамики и механизма пиролиза ССГ и слоистых соединений углеродных волокон (ССУВ) с хлоридами железа(III), меди(II) и других металлов методами динамической термогравиметрии (ТГ), количественного ДТА с привлечением рентгенофазового и химического анализов, время-пролетной масс-спектрометрии и гамма-резонансной спектроскопии посвящены работы [57—60, 111—114]. Показано, что ССГ с $CuCl_2(FeCl_3)$ начинают подвергаться терморазложению при относительно невысоких температурах (соответственно 460—500 и 320—350 К), причем физико-химические параметры процесса линейного пиролиза зависят от ряда экспериментальных факторов: дисперсности частиц ССГ, массы навески, скорости нагрева образцов, газового окружения (вакуум, инертный газ, воздух), внешнего давления, природы углеродной матрицы (Завальевский графит, углеродные волокна на основе гидратцеллюлозы и поликарбонитрила (ПАН) и т. д.) (рис. 7—11, табл. 6). При нагреве ССГ из них первоначально удаляются хлористый водород и вода, которые присутствуют в материалах (на дефектах графитового каркаса и на краевых молекулах внедренных хлоридов) в силу методических особенностей их синтеза [115] (чему для ССГ с $FeCl_3$ соответствует участок *A*—*B* на рис. 8). Оказалось, что ССГ 2-ой ступени обладают несколько большей термической стабильностью, чем соединения 1-ой ступени, однако их основная термодеструкция происходит приблизительно в тех же температурных пределах, что и в случае чистой соли, что свидетельствует о малой прочности связи между слоями графитовой матрицы и внедренного компонента. При переходе от ССГ к ССУВ термоустойчивость соединений несколько снижается, причем для ССУВ на основе гидратцеллюлозы она ниже, чем для ССУВ на основе ПАН (ср. рис. 9 и 11). Установлено, что при нагреве ССГ с $FeCl_3$ до 800 К из них при $T > 370$ К $FeCl_3$ (участок *C*—*D* на рис. 8), а при более высоких температурах происходит диссоциация $FeCl_3$ в межплоскостном пространстве графитового каркаса на $FeCl_2$ и Cl_2 с образованием ССГ с $FeCl_2$ и удалением Cl_2 (участок *E*—*F* на рис. 8). Это заключение согласуется с данными работ [22, 24, 90, 116, 117], однако находится в противоречии с результатами [56]. Возможными причинами расхождения данных [57—60] и [56] могут, в частности, быть различные условия эксперимента, тип и дисперсность исходного графита и др.

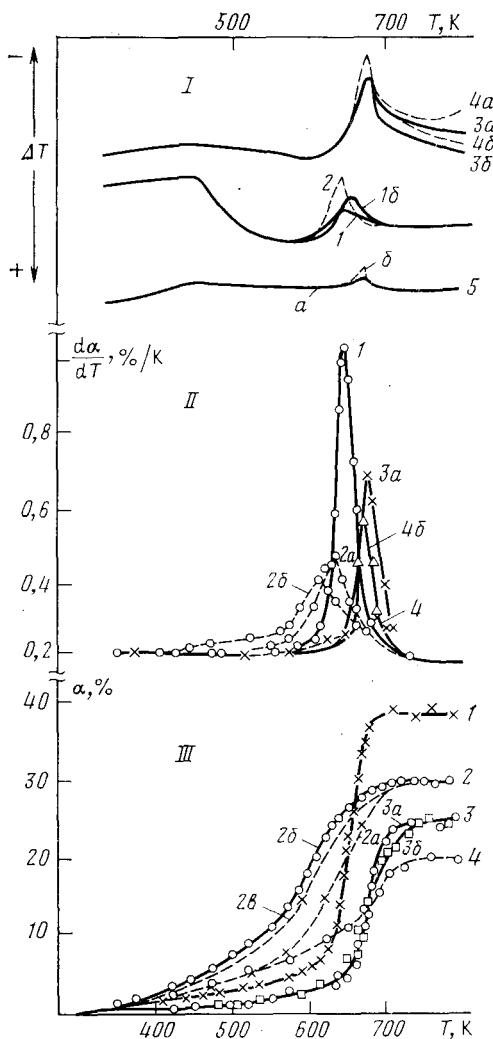


Рис. 7

Рис. 7. Кривые ДТА (I), ДТГ (II) и ТГ (III) для $C_{7.7}FeCl_3$ (1, 3, 5a) и $C_{11.82}FeCl_3$ (2, 4, 5b) в вакууме (1, 2), на воздухе (3a, 4a), в аргоне (3b, 4b), в запаянной стальной ампуле (5) образцов (30 мг) с размером частиц $\leq 0,25$ мм (1, 2a, 2b) и $0,25-0,5$ мм (1b, 2b) при скорости нагревания 1 (2b, 2b) и 5 (1, 2a, 3-5) град/мин (α — степень превращения образца) [58, 59]

Рис. 8. Типичный вид зависимости $\ln \alpha - 2 \ln T$ от $1/T$ для линейного пиролиза в вакууме ССГ с $FeCl_3$, используемой в [58, 59] для оценки значений кажущихся энергий активации

Рис. 9. ТГА-кривые $CuCl_2$ (1), ССУВ с $CuCl_2$ на основе вискозы (2, 5) и ПАН (3, 6), соединения $C_{6.35}CuCl_2$ (4) в вакууме (1—4) и на воздухе (5, 6); α — степень разложения исследуемого образца; скорость нагревания 5 град/мин [112]

В последние годы появилось несколько работ, посвященных изучению свойств ССУВ. Авторы [118] получили ССУВ с $CuCl_2$, представлявшие собой смесь соединений 1-ой и 2-ой ступеней, и методом измерения электросопротивления показали, что ССУВ с $CuCl_2$ устойчивы на воздухе до 450 К.

С помощью методов рентгеноструктурного анализа ЯМР ^{19}F , ТГА и электропроводности [119] изучены соединения, образующиеся при взаимодействии газообразного фтора и фторида лития с графитовыми материалами различной природы (природным и пиролитическим графитом, а также углеродными волокнами), и имеющие состав $C_xF(LiF)_y$ (где x и y для графитов равны 9—13 и 0,1—0,002 соответственно). Тер-

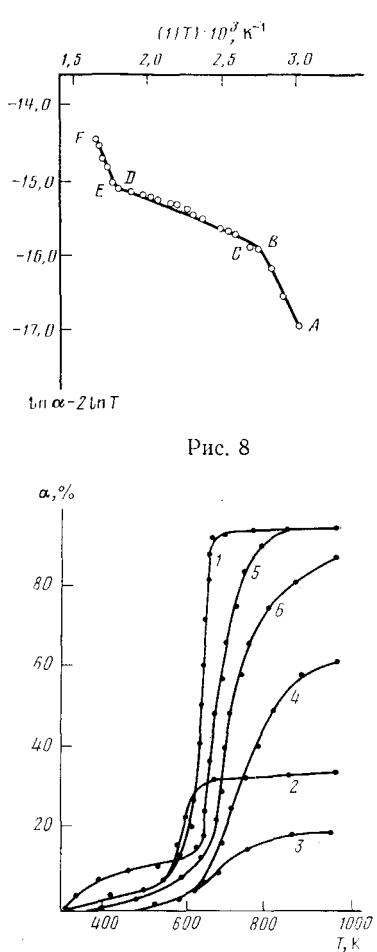


Рис. 8

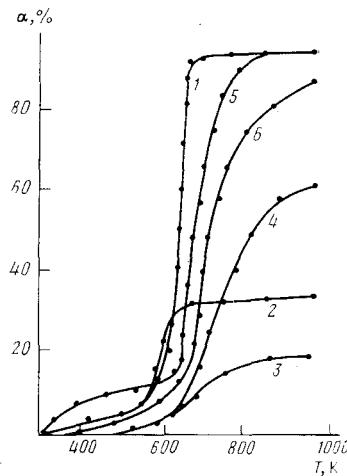


Рис. 9

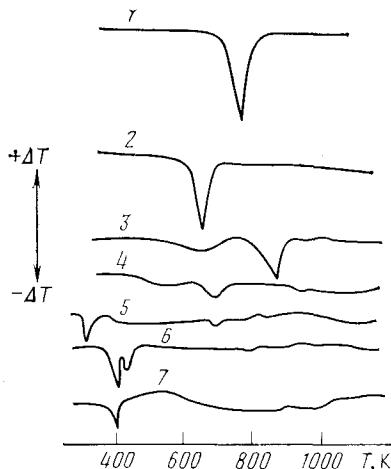


Рис. 10

Рис. 10. ДТА-кривые CuCl_2 (1, 2), соединения $\text{C}_{6,35}\text{CuCl}_2$ (3, 4), ССУВ с CuCl_2 (5, 7—на основе вискозы, 6—ПАН) в вакууме (2, 4, 5), аргоне (1, 3, 6) и на воздухе (7); скорость нагревания 5 град/мин [112]

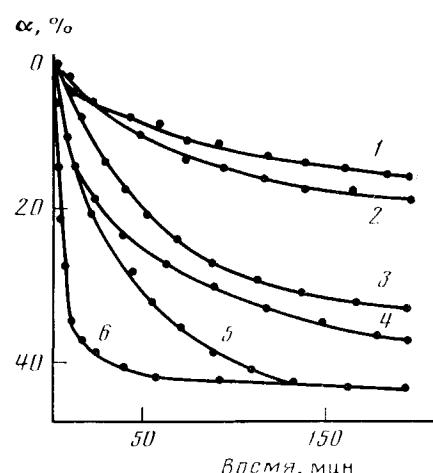


Рис. 11

Рис. 11. Зависимость степени разложения (α , %) образцов ССУВ с CuCl_2 на основе вискозы (1, 2, 5, 6) и соединения $\text{C}_{6,35}\text{CuCl}_2$ (3, 4) от времени их нагревания в вакууме при температурах (К): 523 (1), 548 (2), 573 (3, 5), 623 (4, 6) [112]

мическая устойчивость на воздухе была максимальной у соединений, полученных из углеродных волокон: ССУВ разлагалось при 680 К (при этой температуре регистрировались уменьшение массы и эндотермическая реакция), а соединение на основе природного графита — при 537 К. Отметим, что при длительном выдерживании на воздухе при комнатной температуре образцы, полученные из углеродных волокон, претерпевали необратимые изменения (проявляющиеся, в частности, в уменьшении их удельной электропроводности).

Авторы работы [120] путем измерения температурной зависимости удельного сопротивления ССУВ с FeCl_3 и CuCl_2 ($4 < T < 600$ К) показали, что десорбция внедренного компонента из соединений не наблюдается до температуры ~ 513 К (в случае CuCl_2) и 613 К (в случае FeCl_3). Найдено также, что оба ССУВ устойчивы на воздухе. В [121] синтезирован ССУВ с калием и исследованы их электрические свойства. Авторы [121] установили образование соединений разных степеней в случае ССУВ, а также нашли, что у ССУВ с калием имеются те же фазовые превращения, что и у слоистых соединений калия с синтетическим графитом, хотя температура превращения и их интенсивность могут отличаться для различных материалов.

В работе [122] исследовано внедрение некоторых сильных акцепторов (AsF_5 , SbF_5 , SO_3 , HSO_3F) и их смесей в углеродные волокна и изучены электрические свойства образующихся ССУВ. При этом показано, что ССУВ с AsF_5 , помещенные в тефлоновую оболочку, сохраняли свою термическую устойчивость до 373 К. Авторы [123] исследовали электрические свойства ССУВ с ICl , Br_2 и CuCl_2 ; показано, что ССУВ с CuCl_2 , устойчивые на воздухе, сохраняли термическую стабильность до 373 К. В работе [124] исследованы свойства ССУВ с некоторыми акцепторами (азотной кислотой, AlCl_3 , FeCl_3). При этом в случае обоих хлоридов отмечено образование у ССУВ соединений разных степеней. В противоположность данным [120], авторы [124] отмечают, что ССУВ с AlCl_3 и FeCl_3 чрезвычайно неустойчивы на воздухе (они быстро и необратимо гидратируются, причем высушивание гидратированных продуктов не приводит к образованию исходных ССУВ).

В рассмотренных выше работах изучение соединений проводили при обычных давлениях. Авторы работы [82] исследовали поведение ССГ с

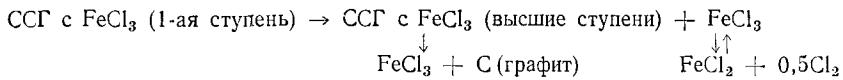
Таблица 6

Энергетические характеристики (каждущиеся энергии активации (E_a), энталпии и энтропии (ΔS) твердофазных превращений, энталпии термического разложения на участке $E-F$ (λH^*) термостимулированных процессов в ССГ [57–60, 111–114]

| Соединение | Среда | E_a , кДж/моль | | Твердофазные превращения | | ΔH^* , кДж/моль |
|--|------------------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| | | участок $C-D$ | участок $E-F$ | ΔH , кДж/моль | ΔS , Дж/моль·К | |
| $C_{6,8}FeCl_3$ (1-ая ступень) | ампула воздух (аргон) вакуум | — — — | — — — | — — — | — — — | 14,4 85 93 |
| $C_{7,7}FeCl_3$ (1-ая ступень) | ампула вакуум | $4,4 \pm 0,7$ | 26 ± 4 | $0,13 \pm 0,03$ | $0,3 \pm 0,1$ | — — |
| $C_{11,83}FeCl_3$ (2-ая ступень) | ампула воздух (аргон) вакуум | — — $12,2 \pm 1,8$ | — — $32,4 \pm 4,2$ | $2,78 \pm 0,41$ — — | $6,1 \pm 1,2$ — — | 49,5 94 106 |
| $C_{6,35}CuCl_2$ (1-ая ступень) | вакуум | — | 23 ± 1 | — | — | — |
| $C_{7,73}CuCl_2$ (1-ая + 2-ая сту- пень) | ампула воздух (аргон) вакуум | — — — | — — 29 ± 2 | — — — | — — — | 75 115 170 |

Примечание. Участки обозначены на рис. 8 и отнесены к определенным термоинициируемым процессам.

FeCl₃ в условиях высоких давлений (2—8 ГПа) и температур (300—2000 К). Показано, что наблюдаемые процессы разложения соединения 1-ой ступени можно описать при помощи следующей схемы:



При этом, как и предполагали авторы [82], разложение ССГ с FeCl_3 в условиях высоких статических давлений и температур протекает по качественно иному механизму, чем в случае высоких динамических давлений.

Отметим, что удаление внедренного компонента из ССГ, согласно данным работ [61, 125, 126], не требует обязательного нагревания, а наблюдается для ряда соединений даже при комнатной температуре. Так, в [125] исследовано поведение соединения 1-ой ступени C_6Cs при выдерживании его в вакууме (10^{-9} мм рт. ст., комнатная температура) в течение недели. Показано, что наблюдается удаление цезия из ССГ, приводящее к возникновению многофазной структуры с размерами доменов ~ 1 мкм. Путем измерения эффекта Мессбауэра показано [126], что при длительном (до 1 года) выдерживании на воздухе образцов ССГ с $FeCl_3$ различных ступеней наблюдались следующие явления: заметное уменьшение содержания железа (и, следовательно, хлорида железа(III)) в образцах; в случае образцов, содержащих некоторое количество вакансий, $FeCl_3$ превращался в ионы $(FeCl_4)^-$; после образования ионов $(FeCl_4)^-$ образцы ССГ индивидуальных ступеней превращались в неупорядоченные.

Авторы [61] методами гравиметрии, рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, мессбауэровской спектроскопии (рис. 12) провели обширное исследование поведения ССГ с FeCl_2 и FeCl_3 в различных условиях (в частности, при их хранении, нагревании, обработке водой и различными растворителями). Наблюдалось два основных типа процессов: постепенное превращение исходных соединений в ССГ более

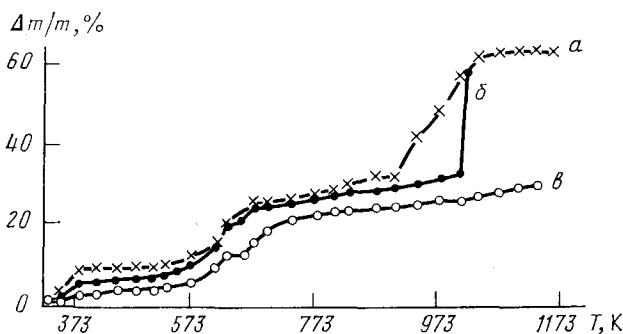


Рис. 12. ТГА-кривые для ССГ с FeCl_3 : *a* — свежеприготовленного, *б* — после хранения на воздухе; *в* — после хранения (максимальная потеря массы для ССГ 1-ой ступени составляет 65%) [61]

высоких ступеней или прямое удаление внедренного в графитовый каркас компонента. В [61] представлена схема возможных реакций, происходящих при выдерживании ССГ на воздухе в течение длительного времени (до 40 дней), и показано, что продуктами разложения соединений являются кристаллогидраты и оксигидраты хлоридов железа (II) и (III), неупорядоченный графит и др.

* * *

Из приведенных выше результатов видно, что, несмотря на кажущуюся многочисленность данных по физико-химическим свойствам ССГ, появившихся в последние годы, систематические данные подобного рода для большинства соединений отсутствуют.

В дальнейшем необходимо проводить систематические исследования физико-химических свойств ССГ в широком диапазоне температур и давлений, причем желательно проводить одновременное комплексное изучение различных свойств на одинаковых образцах, поскольку, как было показано, многие свойства ССГ зависят от предыстории образцов (в частности, от времени и условий их хранения). Последнее обстоятельство заставляет подходить с большой осторожностью к сравнению данных, полученных различными исследователями, и диктует необходимость обязательного учета вида графитовой матрицы соединений.

К сожалению, имеется крайне мало данных по теплофизическим и термодинамическим свойствам ССГ, потребность в которых (особенно в прецизионных) велика. Желательно в работах приводить результаты химического анализа соединений (а не просто указывать номер ступени ССГ, как это делается в настоящее время во многих работах, поскольку некоторые свойства ССГ зависят от того, является ли данное соединение насыщенным или ненасыщенным). Отсутствие же сведений о формульном составе веществ часто затрудняет как трактовку полученных данных, так и сопоставление результатов различных исследований между собой. Накопление надежных данных по физико-химическим свойствам ССГ позволит глубже проникнуть в выявление связи между строением и свойствами ССГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dresselhaus M. S. *Synth. Met.*, 1983, v. 8, p. 351.
2. Вольгин М. Е. *Вестн. АН СССР*, 1980, № 3, с. 21.
3. Kalashnikov Ya. A., Timofeyeva N. V., Farafontov V. I., Goldansky V. I., Stukan R. A., Nejedyev V. A., Vol'pin M. E., Novikov Yu. N., Lapkina N. D. *Synth. Met.*, 1982, v. 4, p. 363.
4. Yazami R., Touzain P. *Solid State Ionics*, 1983, v. 9—10, Pt. 1, p. 489.
5. Touzain P., Michel J., Blum P. *Synth. Met.*, 1983, v. 8, p. 313.

6. Альфер С. А., Скоропанов А. С., Вечер А. А., Малей Л. С., Малей М. Д., Фиалков А. С. Журн. прикл. химии, 1985, т. 58, с. 2142.
7. Saehr D. Bull. Soc. chim. France, 1964, p. 1287.
8. Salzano F. J., Aronson S. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 149.
9. Salzano F. J., Aronson S. Ibid., 1966, v. 45, p. 4551.
10. Aronson S., Salzano F. J., Bellafiore D. Ibid., 1968, v. 49, p. 434.
11. Aronson S., Salzano F. J. Nucl. Sci. Eng., 1969, v. 38, p. 187.
12. Aronson S., Frishberg C., Frankl G. Carbon, 1971, v. 9, p. 715.
13. Sasa T. Ibid., 1973, v. 11, p. 497.
14. Scott A. F., Scheuerman R. F. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 97.
15. Asher R. C. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1959, v. 10, p. 238.
16. Matuyama E. Nature, 1962, v. 193, № 4810, p. 61.
17. Martin W. H., Brocklehurst J. E. Carbon, 1964, v. 1, p. 133.
18. Bottomley M. J., Parry G. S., Ubbelohde A. R. Proc. Roy. Soc., 1964, v. A279, p. 291.
19. Miyauchi K., Takahashi Y. Carbon, 1976, v. 14, p. 35.
20. Rüdorff W., Schulz H. Z. anorg. allgem. Chem., 1940, B. 245, S. 121.
21. Mazieres C., Platzer N., Setton R. Bull. Soc. chim. France, 1961, p. 1982.
22. Stevens R. E., Ross S., Wesson S. P. Carbon, 1973, v. 11, p. 525.
23. Croft R. C. Quart. Rev., 1960, v. 14, p. 1.
24. Hooley J. G., Sams J. R., Liengme B. V. Carbon, 1970, v. 8, p. 467.
25. Hooley J. G., Bartlett M. W., Liengme B. V., Sams J. R. Ibid., 1968, v. 6, p. 681.
26. Hooley J. G., Bartlett M. Ibid., 1967, v. 5, p. 417.
27. Козлов С. П., Петров Е. С. Изв. Сиб. отд. АН ССР. Сер. хим. наук, 1978, вып. 3, № 7, с. 40.
28. Ubbelohde A. R., Lewis F. A. Graphite and Its Crystal Compounds. Oxford: Clarendon Press, 1960.
29. Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е. Успехи химии, 1971, т. 40, с. 1568.
30. Ebert L. B. Annu. Rev. Mater. Sci., 1976, v. 6, p. 181.
31. Hooley J. G. In: Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures/Ed. Lieht R. M. A. Dordrecht: Reidel, 1977, p. 1.
32. Vogel F. L. In: Molecular Metals/Ed. Hatfield W. E. N. Y.: Plenum, 1979, p. 261.
33. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. Adv. Phys., 1981, v. 30, № 2, p. 139.
34. Selig H., Ebert L. B. Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., 1981, v. 23, p. 281.
35. Solin S. A. Adv. Chem., 1982, v. 49, p. 455.
36. Molecular Metals/Ed. Hatfield W. E. N. Y.: Plenum, 1979.
37. Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures/Ed. Levy F. Dordrecht: Reidel, 1979.
38. Proc. Int. Conf. on Layered Materials and Intercalates. Nijmegen (The Netherlands), 1979; Physica, 1980, v. BC99, № 1—4.
39. Proc. Yamada Conference IV on Physics and Chemistry of Layered Materials. Sendai (Japan), 1980; Physica, 1981, v. BC105, № 1—3.
40. Physics of Intercalation Compounds/Eds. Pietronero L., Tosatti E. Berlin: Springer, 1981.
41. Materials Research Society Symposia Proceedings. V. 20. Intercalated Graphite/Eds. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Fischer J. E., Moran M. J. N. Y.: North Holland, 1983.
42. III Conf. Int. Composes Insertion Graphite, Pont-a-Mousson, 1983; Synth. Met., 1983, v. 7, № 1—2, 3—4; v. 8, № 1—2, 3—4.
43. Ayache C., Bonjour E., Lagnier R., Fischer J. E. Physica, 1980, v. BC99, № 1—4, p. 547.
44. Mizutani U., Suganuma M., Kondow T. Solid State Communs., 1982, v. 43, p. 303.
45. Wu T. C., Vogel F. L. Carbon, 1982, v. 20, p. 225.
46. Onn D. G., Alexander M. G., Ritsko J. J., Flandrois S. J. Appl. Phys., 1982, v. 53, № 3, Pt. 2, p. 2751.
47. Suzuki M., Ikeda H., Murakami Y., Matsuura M., Yoshizaki R. J. Magn. and Magn. Mater., 1983, v. 31—34, Pt. 3, p. 1173.
48. Соловьев В. Л., Калашников Я. А., Мишин В. В. Вестн. МГУ, Сер. Химия, 1983, т. 24, с. 183.
49. Соловьев В. Л., Калашников Я. А. Журн. физ. химии, 1983, т. 57, с. 1815.
50. Соловьев В. Л., Архангельский И. В., Гаськов А. М., Калашников Я. А., Плетнева М. В. Там же, 1983, т. 57, с. 2265.
51. Murakami Y., Matsuura M., Suzuki M., Ikeda H. J. Magn. and Magn. Mater., 1983, v. 31—34, Pt. 3, p. 1171.
52. Jones W., Korgul P., Schlögl R., Thomas J. M. Chem. Commun., 1983, p. 468.
53. Ubbelohde A. R., Drummond J. Nature, 1982, v. 300, p. 45.
54. Suematsu H., Suzuki M., Ikeda H. J. Phys. Soc. Japan, 1980, v. 49, p. 835.
55. Baiker A., Habegger E., Sharma V. K., Richarz W. Carbon, 1981, v. 19, p. 327.
56. Solozhenko V. L., Arkhangelsky I. V., Kalashnikov Ya. A., Chernova N. A. J. Therm. Anal., 1983, v. 28, p. 147.
57. Скоропанов А. С., Вечер А. А. В кн.: Тезисы докл. VIII Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму реакций в твердом теле. Черноголовка: ОИХФ АН ССР, 1982, с. 67.
58. Skoropanov A. S., Kizina T. A., Samal G. I., Vecher A. A., Novikov Yu. N., Vol'pin M. E. Synth. Met., 1984, v. 9, p. 355.
59. Скоропанов А. С., Кизина Т. А., Булгак И. А., Петров Г. С., Синорская Н. А.,

- Вечер А. А., Новиков Ю. Н., Вольгин М. Е. Вестн. Белорус. ун-та, Сер. 2, 1984, № 3, с. 15.
60. Скоропанов А. С., Кузина Т. А., Рафальский Н. Г., Вечер А. А., Новиков Ю. Н., Вольгин М. Е. Журн. неорган. химии, 1984, т. 29, с. 2521.
 61. Schlägl R., Bowen P., Millward G. R., Jones W., Boehm H. P. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1983, Pt. 1, v. 79, p. 1793.
 62. Петров Г. С., Вечер А. А., Вольгин М. Е., Новиков Ю. Н., Скоропанов А. С. Журн. физ. химии, 1984, т. 58, с. 2868.
 63. Skoropanov A. S., Bulgak I. A., Petrov G. S., Gusev E. A., Vecher A. A., Novikov Yu. N., Vol'pin M. E. Synth. Met., 1984, v. 9, p. 361.
 64. Петров Г. С., Скоропанов А. С., Вечер А. А., Новиков Ю. Н., Вольгин М. Е. Вестн. Белорус. ун-та, Сер. 2, 1984, № 3, с. 74.
 65. Монякина Л. А., Авдеев В. В., Гаспарян Э. Э., Муханов В. А. В кн. Докл. Х Всесоюз. конф.: «Проблемы калориметрии химической термодинамики». Черноголовка: 1984, т. 1, ч. 1, с. 161.
 66. Iye Y., Takahashi O., Tanuma S., Tsuji K., Minomura S. Physica, 1981, v. BC105, № 1—3, p. 185.
 67. Iye Y., Takahashi O., Tanuma S., Tsuji K., Minomura S. J. Phys. Soc. Japan, 1982, v. 51, p. 475.
 68. Wada N., Solin S. A. Physica, 1981, v. BC105, № 1—3, p. 268.
 69. Fuerst C. D., Fischer J. E., Axe J. D., Hastings J. B., McWhan D. B. Phys. Rev. Letters, 1983, v. 50, p. 357.
 70. Wada N. Phys. Rev. B, Condens. Matter, 1981, v. 24, p. 1065.
 71. Kim H. J., Mertwoy H., Koch T., Fisher J. E., McWhan D. B., Axe J. D. Ibid., 1984, v. 29, p. 5975.
 72. Marinò C., Plesko S., Jonas J., Conard J., Guerard D. Solid State Commun., 1983, v. 47, p. 645.
 73. Hawrylak P., Subbaswamy K. R. Phys. Rev. B, Condens. Matter., 1983, v. 28, p. 4851.
 74. Брандт Н. Б., Кувшинников С. В., Ионов С. Г. Письма в ЖЭТФ, 1983, т. 38, с. 275.
 75. Yeh V., De Long L. E., Eklund P. C. Bull. Amer. Phys. Soc., 1982, v. 27, p. 340.
 76. De Long L. E., Yeh V., Eklund P. C. Solid State Commun., 1982, v. 44, p. 1145.
 77. Iye Y., Tanuma S.-I. Techn. Rept. ISSP, Ser. A, 1982, № 1214, p. 1.
 78. Iye Y., Tanuma S.-I. Synth. Met., 1983, v. 5, p. 257.
 79. Delong L. E., Eklund P. C. Ibid., 1983, v. 5, p. 291.
 80. Iye Y., Tanuma S.-I. Techn. Rept. ISSP, Ser. A, 1982, № 1235, p. 1.
 81. Валеевский Б. Л., Гуринович Н. И., Скоропанов А. С., Вечер А. А. Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2, 1983, № 2, с. 7.
 82. Соложенко В. Л., Калашиков Я. А. Журн. физ. химии, 1982, т. 56, с. 2101.
 83. Hardcastle S. E., Zabel H. J. Phys. (France), 1981, t. 42, № 12, suppl., colloq. № C6, p. 326.
 84. Hardcastle S. E., Zabel H. Phys. Rev. B, Condens. Matter, 1983, v. 27, p. 6363.
 85. Takemoto A., Mizutani Y. J. Chem. Soc. Japan. Chem. and Ind. Chem., 1983, № 8, p. 1124.
 86. Vangelisti R., Nadi N., Lelaurain M. Synth. Met., 1983, v. 7, p. 297.
 87. Flandrois S., Hewat A. W., Hauw C., Bragg R. H. Ibid., 1983, v. 7, p. 305.
 88. Булгак И. А., Скоропанов А. С., Вечер А. А., Проценко Г. А., Новиков Ю. Н., Вольгин М. Е. Инж.-физ. журн., 1984, т. 46, с. 694.
 89. Булгак И. А., Скоропанов А. С., Вечер А. А., Новиков Ю. Н., Вольгин М. Е. Журн. физ. химии, 1985, т. 59, с. 45.
 90. Ohhashi K., Tsujikawa I., Inokuchi H. Physica, 1981, v. BC105, № 1—3, p. 386.
 91. Авдеев В. В., Муханов В. А., Семененко К. Н. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1983, т. 19, с. 174.
 92. Herold A., Billaud D., Guerard D., Lagrange P., El Makrini M. Physica, 1981, v. BC105, № 1—3, p. 253.
 93. Nakajima T., Kawaguchi M., Watanabe N. Carbon, 1980, v. 20, p. 287.
 94. Vachuska J., Klouda K. «TERMANAL-82» IX Celostat. konf. term. anal. (Vysoke Tatry, 1982). Bratislava, 1982, p. 239, 281.
 95. Akuzawa N., Amemiya T., Hakahashi Y. J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1983, № 2, p. 287.
 96. Яковлев И. И., Назаров А. С. В кн.: Тезисы докл. VI Всесоюз. симпоз. по химии неорганических фторидов. Новосибирск: Изд. СО АН СССР, 1981, с. 5.
 97. Ипполитов Е. Г., Опаловский А. А., Уминский А. А., Цветников А. К. Там же, с. 72.
 98. Ипполитов Е. Г., Опаловский А. А., Уминский А. А., Цветников А. К. Там же, с. 73.
 99. Даниленко А. М., Назаров А. С., Яковлев И. И. Там же, с. 100.
 100. Макотченко В. Г., Назаров А. С., Яковлев И. И. Там же, с. 101.
 101. Антипов А. Ф., Назаров А. С., Яковлев И. И. Там же, с. 102.
 102. Даниленко А. М., Назаров А. С., Яковлев И. И. В кн.: Тезисы докл. VII Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1984, с. 120.
 103. Даниленко А. М., Назаров А. С., Яковлев И. И. Там же, с. 121.
 104. Ипполитов Е. Г., Цветников А. К., Уминский А. А. Там же, с. 166.
 105. Лисица В. В., Назаров А. С., Яковлев И. И. Там же, с. 209.
 106. Назаров А. С., Ткачев С. В., Антипов А. Ф., Макотченко В. Г., Яковлев И. И. Там же, с. 235.
 107. Федотов В. А., Лоскутов А. И., Страшко Н. Б. Там же, с. 324.

108. Фиалков А. С., Полякова Н. В., Дубасова В. С., Пономарев В. А., Пономарева Т. А., Тян Л. С., Хорхорин А. В., Савостьянова Н. А. Там же, с. 325.
109. Никоноров Ю. И., Порошина И. А., Жужгов Э. Л. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1984, т. 20, с. 506.
110. Никоноров Ю. И., Марусин В. В. Журн. неорган. химии, 1981, т. 26, с. 2662.
111. Вечер А. А., Вольпин М. Е., Новиков Ю. Н., Самаль Г. И., Скоропанов А. С. В кн.: Тезисы докл. VIII Всесоюз. совещ. по термическому анализу. Куйбышев: Мяги, 1982, с. 65.
112. Скоропанов А. С., Жуйкова Т. Н., Казьмина Т. К., Зайчиков С. Г., Вечер А. А. В кн.: Всесоюз. совещ. «Пути совершенствования технологии электроугольного производства». М.: Информэлектро, 1982, с. 19.
113. Вечер А. А., Вольпин М. Е., Новиков Ю. Н., Петров Г. С., Самаль Г. И., Скоропанов А. С. В кн.: Термический анализ и фазовые равновесия. Пермь: Изд. Пермского ун-та, 1984, с. 24.
114. Скоропанов А. С., Кизина Т. А., Булгак И. А., Вечер А. А., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е. Журн. неорган. химии, 1984, т. 29, с. 2728.
115. Новиков Ю. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС им. А. Н. Несмиянова, 1971.
116. Лечковский В. В., Воробьев Н. И. Журн. неорган. химии, 1964, т. 9, с. 12.
117. Gross R. Ph. D. Thesis. Univ. Nancy, France, 1962.
118. Oshima H., Woollam J. A., Yavrouian A. J. Appl. Phys., 1981, v. 52, p. 9220.
119. Nakajima T., Kawaguchi M., Watanabe N. Synth. Met., 1983, v. 7, p. 117.
120. Endo M., Chieu T. C., Timp G., Dresselhaus M. S. Ibid., 1983, № 8, p. 251.
121. Manini C., Marecke J.-F., McRae E. Ibid., 1983, v. 8, p. 261.
122. Kalnin I. L., Goldberg H. A. Ibid., 1983, v. 8, p. 277.
123. Natarajan V., Woollam J. A., Yavrouian A. Ibid., 1983, v. 8, p. 291.
124. Dziedzianowicz T. S., Forman W. C. Ibid., 1983, v. 8, p. 297.
125. Hwang D. M., Parker N. W., Ultaut M., Grawe A. V. Phys. Rev., B, Condens. Matter., 1983, v. 27, p. 1458.
126. Müllmann S. E. Synth. Met., 1983, v. 5, p. 147.

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета им. В. И. Ленина, Минск