



Redukcja fluorowanego grafitu $(CF)_n$ w fali spalania i charakterystyka produktów reakcji

STANISŁAW CUDZIŁO, ANDRZEJ HUCZKO*, MATEUSZ SZALA,
MICHAŁ BYSTRZEJEWSKI*

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii,
02-093 Warszawa, ul. L. Pasteura 1

Streszczenie. Badano proces spalania mieszanin fluorowanego grafitu $(CF)_n$ z różnymi reduktorami: NaN_3 , B, Ti, ZrTi, Si, $CaSi_2$, AlSi, TiSi, $MoSi_2$ i $CrSi_2$. Okazało się, że reakcje pomiędzy tymi substratami są dostatecznie szybkie i egzotermiczne, aby proces redukcyjnego defluorowania przebiegał w reżimie samopodtrzymującej się, wysokotemperaturowej syntezy. Wykonano pomiary ciepła reakcji oraz zbadano skład fazowy i mikrostrukturę skondensowanych produktów spalania. Obserwacje mikroskopowe ujawniły obecność rozwarstwowanego grafitu we wszystkich próbkach. Nanometryczne struktury w formie włókien, prętów i krystalitów 3D także wykryto w większości produktów reakcji.

Słowa kluczowe: synteza spalenkowa, rozwarstwiony grafit, nanostrukturalne węgliki i krzemki
Symbole UKD: 536.46

1. Wprowadzenie

Kompozycje pirotechniczne zawierające sproszkowane metale (np. Mg, Al, Ti) i polimery fluorowęglowe (głównie politetrafluoreten, PTFE) charakteryzują się dużymi wartościami ciepła i temperatury spalania, a skondensowane produkty ich spalania są wydajnymi emiterami promieniowania z zakresu podczerwieni. Dzięki temu znajdują szerokie zastosowanie w technice wojskowej, przede wszystkim jako inicjatory procesu spalania oraz generatory pułapek termicznych [1-4]. Mniej znany jest natomiast fakt, że proces ich spalania może być źródłem nowych nanowymiarowych materiałów węglowych i ceramicznych, które powstają w ultra-

szybkich reakcjach chemicznych zachodzących w bardzo wysokich temperaturach na froncie fali spalania. W szczególności dotyczy to układów, w których w roli reduktora występuje krzem lub jego związki i stopy. Produkty spalania zawierają wówczas duże ilości monokryształów węgla krzemu o morfologii nanowłókien oraz sferoidalne, wielościennie cząstki węgla [5-12].

Poszukując efektywnych utleniaczy halogenoorganicznych E-Ch, Koch zaproponował wykorzystanie w tej roli fluorowych pochodnych związków zawierających naprężone, klatkowe szkielety węglowe (np. przyznanu, kubanu czy fulerenów) i fluorowanych grafitów [13]. Ze względu na dodatkową energię zawartą w naprężonych strukturach i mniejszą niż w PTFE energię wiązania fluor-węgiel, reakcje tych związków z metalami zachodzą z uwolnieniem większej ilości ciepła i w wyższej temperaturze. O ile praktyczne zastosowanie klatkowych fluorowęglowodorów jest na razie sprawą przyszłości (niektóre z nich nie zostały dotychczas otrzymane), o tyle fluorowane grafity są od dawna znane i względnie łatwo dostępne. Otrzymuje się je w bezpośredniej reakcji grafitu z fluorem [14].

Zależnie od warunków syntezy, stosunek atomowy fluoru do węgla w produktach reakcji może się zmieniać w od ok. 0,08 do ok. 1,17. Produkt o wzorze sumarycznym $(CF)_n$ jest ciemnoszarą, krystaliczną substancją o gęstości $2,65 \text{ g/cm}^3$, ulegającą rozkładowi w temperaturze 480°C [13]. Głównymi gazowymi produktami termicznego rozkładu $(CF)_n$ w próżni są: niezwykle reaktywny difluorokarben (CF_2) i tetrafluoroeten (C_2F_4).

Pierwsze propozycje zastosowania fluorowanego grafitu w roli utleniacza [15] lub modyfikatora procesu spalania [16] pochodzą z lat 80. i 90. ubiegłego wieku, jednak dopiero w 2005 roku E-Ch. Koch opublikował pełne wyniki analizy termodynamicznej reakcji magnezu z $(CF)_n$, zaproponował mechanizm tej reakcji, a także przedstawił rezultaty badań eksperymentalnych najważniejszych charakterystyk procesu inicjowania i spalania mieszaniny zawierającej 55% $(CF)_n$, 40% Mg i 5% Vitonu (kopolimer fluorku winilidenu i perfluoropropylenu) [17]. Ważnym spostrzeżeniem autora było wykrycie w produktach spalania tej kompozycji jednościennych nanorurek węglowych oraz nanorulonów węglowych (carbon nano carpet rolls). Odkrycie to zostało zastrzeżone patentem [18] jako nowa metoda otrzymywania cząsteczkowych odmian alotropowych węgla (fulerenów, nanorurek węglowych) oraz różnych enkapsulatów węglowych.

We wspomnianym patencie przewiduje się teoretyczną możliwość wykorzystania kilkudziesięciu różnych metali i metaloidów, ich stopów i związków do redukcji fluorowanego grafitu, jednak dotychczas opublikowano jedynie wyniki badań układu $Mg/(CF)_n$. Niniejsza praca poświęcona jest sprawdzeniu celowości wykorzystania w roli reduktora następujących substancji: NaN_3 , B, Ti, ZrTi, Si, $CaSi_2$, AlSi, TiSi, $MoSi_2$ i $CrSi_2$. Wybierając je, kierowaliśmy się naszymi wcześniejszymi doświadczeniami w badaniu syntezy spaleniuwej w układach reduktor-PTFE. Licznie reprezentowaną grupą są reduktory zawierające krzem,

ponieważ obecność prekursora krzemowego w mieszaninie reakcyjnej skutkowała syntezą nanowłókien węgla krzemu. Bor, tytan i cyrkon tworzą twarde i odporne termicznie węgliki, a w warunkach syntezy spaleniowej możliwe jest formowanie nanometrycznych cząstek tych związków. Azydek sodu rozkłada się w fali spalania z uwolnieniem wolnego sodu, który powinien gwałtownie karbonizować fluorowany grafit, wytwarzając przy tym duże ilości aktywnych cząstek węgla, zdolnych do dalszych przekształceń — w tym prowadzących do fulerenów i nanorurek węglowych.

Skondensowane produkty wszystkich reakcji poddaliśmy badaniom mającym na celu określenie ich składu fazowego (analizy dyfraktometryczne, XRD) i morfologii (skaningowa mikroskopia elektronowa, SEM). Ponadto wyznaczyliśmy skład pierwiastkowy i powierzchnię właściwą materiału węglowego otrzymanego w wyniku karbonizacji (CF)_n za pomocą azydku sodu.

2. Część eksperymentalna

Skład wyjściowych mieszanin obliczano na podstawie założonego równania reakcji prowadzącej do odpowiedniego fluorku pierwiastka-reduktora na najwyższym stopniu utlenienia, węgla oraz węglików niektórych pierwiastków (SiC, TiC) (tab. 1). W celu sprawdzenia, czy założone reakcje mogą przebiegać samorzutnie w kierunku tworzenia produktów, obliczono standardowe entalpie

TABELA 1

Wyjściowe składniki mieszanin, przewidywane równania i $\Delta_r G^\circ$ reakcji

Skład mieszaniny [% mas.]	Przewidywane równanie reakcji	Standardowa entalpia swobodna reakcji, $\Delta_r G^\circ$ [kJ/kg]
NaN ₃ (67,8)/CF (32,2)	2NaN ₃ + 2CF = 2C + 2NaF + 3N ₂	-2297
B (36,7)/CF (63,3)	5B + 3CF = B ₄ C + BF ₃ + 2C	-3762
Ti (34,0)/CF (66,0)	Ti + 3CF = TiF ₃ + 3C	-3856
ZrTi (42,8)/CF (57,2)	ZrTi + 7CF = ZrF ₄ + TiF ₃ + 7C	brak danych
Si (31,2)/CF (68,8)	2Si + 4CF = SiF ₄ + SiC + 3C	-4874
AlSi (26,6)/CF (73,4)	AlSi + 7CF = AlF ₃ + SiF ₄ + SiC + 6C	brak danych
CaSi ₂ (66,0)/CF (34,0)	CaSi ₂ + 6CF = CaF ₂ + SiF ₄ + SiC + 5C	-8292
TiSi (38,1)/CF (61,9)	2TiSi + 11CF = TiF ₃ + 2SiF ₄ + TiC + 10C	brak danych
MoSi ₂ (45,0)/CF (55,0)	MoSi ₂ + 6CF = MoF ₂ + SiC + 5C + SiF ₄	brak danych
CrSi ₂ (66,7)/CF (33,3)	CrSi ₂ + 7CF = CrF ₃ + 6C + SiC + SiF ₄	brak danych

swobodne, wykorzystując wartości standardowych entalpii i entropii reagentów [19]. W przypadkach, dla których udało się znaleźć potrzebne dane, obliczone standardowe entalpie swobodne reakcji są dużo mniejsze od zera, a zatem przewidywany kierunek reakcji jest termodynamicznie uprzywilejowany.

Substraty mieszano na sucho w moździerzu porcelanowym. Używano polimerycznego monofluorku węgla $(CF)_n$ (Aldrich) o rozdrobieniu poniżej $5\ \mu\text{m}$. Średni wymiar cząstek składników redukujących zmieniał się w szerokich granicach: od ok. $2\ \mu\text{m}$ w przypadku proszków TiSi, AlSi, Si (Alfa Aesar) oraz B (Fluka) i $MoSi_2$ (Aldrich) do ok. $100\ \mu\text{m}$ dla proszku ZrTi (Avocado) i $CaSi_2$ (Fluka).

Okolo 5-gramowe próbki mieszanin umieszczano w tyglu stalowym i wstawiano do bomby kalorymetrycznej. Proces spalania inicjowano termoelektrycznie w atmosferze argonu, przy ciśnieniu początkowym $1,0\ \text{MPa}$. Zaproponowana technika badań umożliwiła nie tylko otrzymanie produktów syntezy, ale również pomiary wartości efektów cieplnych towarzyszących procesom spalania.

Skondensowane produkty spalania wymywano z bomby kalorymetrycznej wodą, a otrzymaną zawiesinę sączono. Osad przemywano etanolem, suszono i poddawano analizie dyfraktometrycznej (XRD, Dyfraktometr Simens D5000, $CuK\alpha$) oraz badaniom strukturalnym (skaningowa mikroskopia elektronowa, SEM). Ponadto wykonano analizę składu pierwiastkowego (Perkin-Elmer CHNS/O 2400) oraz wyznaczono niskotemperaturową izotermę adsorpcji azotu (Micromeritics Gemini 2360) dla produktów reakcji azydku sodu z fluorowanym grafitem.

3. Wyniki badań i dyskusja

Wyniki analizy składu fazowego produktów reakcji oraz uśrednione z trzech pomiarów (odchylenie standardowe pojedynczego pomiaru nie przekraczało $20\ \text{kJ/kg}$) wartości ciepła reakcji przedstawiono w tabeli 2.

Wszystkie reakcje są dostatecznie egzotermiczne do zapewnienia samopodtrzymującego się charakteru procesu w warunkach eksperymentu. Efekt cieplny reakcji zmienia się w przedziale od ok. $3050\ \text{kJ/kg}$ ($B/(CF)_n$) do ok. $7160\ \text{kJ/kg}$ ($AlSi/(CF)_n$). Zmiany tego parametru dobrze korelują ze zmianami standardowej entalpii swobodnej reakcji, tzn. większemu ciepłu reakcji odpowiada bardziej ujemna wartość $\Delta_r G^\circ$, a zatem przewidywane reakcje są napędzane raczej obniżaniem entalpii niż wzrostem entropii.

Wyniki analizy fazowej stałych produktów syntez wykazały, że zakładane równania stosunkowo dobrze opisują rzeczywisty przebieg reakcji w badanych mieszaninach. We wszystkich próbkach zidentyfikowano wolny węgiel w formie grafitu. Refleksy od płaszczyzn krystalograficznych węgla miały duże natężenie i małą szerokość połówkową, a zatem warstwowa struktura polimerycznego fluorku węgla nie ulega zniszczeniu podczas odrywania fluoru.

TABELA 2

Wyniki pomiarów kalorymetrycznych i skład fazowy produktów reakcji

Skład mieszaniny [% mas.]	Ciepło reakcji Q [kJ/kg]	Skład fazowy produktów reakcji
NaN ₃ (67,8)/CF (32,2)	3780	C(s)* NaF(s)
B (36,7)/CF (63,3)	3052	C(s), B ₄ C(s)
Ti (34,0)/CF (66,0)	4440	C(s), TiC(s), TiF ₃ (s)
ZrTi (42,8)/CF (57,2)	3780	C(s), TiC(w), ZrF ₄ (s), TiF ₃ (s), Fe ₃ Zr(m)
Si (31,2)/CF (68,8)	5030	C(s), Si(s), SiC(s)
AlSi (26,4)/CF (73,6)	7160	C(s), SiC(m), AlF ₃ (s), Si(w), Al _{3,21} Si _{0,47} (m)
CaSi ₂ (66,0)/CF (34,0)	4840	C(s), CaF ₂ (s), SiC(s), Fe ₃ C(w), Si(m)
TiSi (38,1)/CF (61,9)	4580	C(s), TiC(s), SiC(w), Si(m)
MoSi ₂ (45,0)/CF (55,0)	3680	C(s), Mo ₃ C ₂ (s) Si(w), Mo _{4,8} Si ₃ C _{0,8} (w)
CrSi ₂ (66,7)/CF (33,3)	4210	nie badano

* oznaczenie natężenia sygnału: (s) — duże, (m) — średnie, (w) — małe

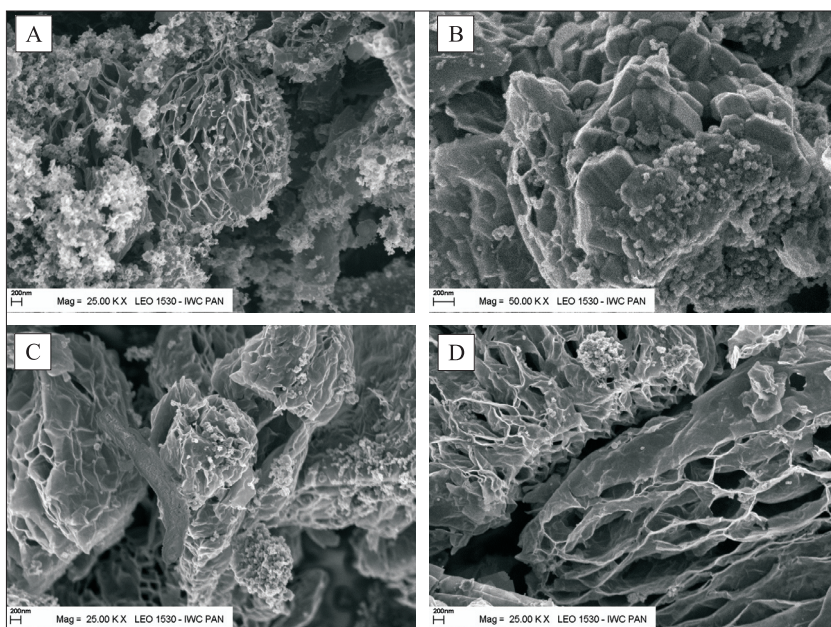
Jeżeli w mieszaninie reakcyjnej występował bor, tytan lub molibden, to — zgodnie z oczekiwaniem — produkty reakcji zawierały węgliki tych pierwiastków (B₄C, TiC, Mo₃C₂). Podobnie obecność krzemu skutkuje syntezą węgliku krzemu (SiC). Mogą także tworzyć się węgliko-krzemki oraz krzemki metali (np. glinu i molibdenu), jednak w żadnym z badanych układów krzem nie przereagował całkowicie — w produktach spalania wszystkich mieszanin wykryto jego obecność (tab. 2).

Produkty reakcji ZrTi z fluorowanym grafitem zawierają, poza spodziewanymi fluorkami cyrkonu(IV) i tytanu(III) oraz TiC, także inne związki o dużych stałych sieciowych (ok. 10 nm), których wzorce nie występują w bazie ICPSS.

W trakcie analiz dyfraktometrycznych wykonywano jednoczesny pomiar fluorescencji atomów o liczbie atomowej większej od 20. Dzięki tej technice potwierdzono obecność żelaza we wszystkich produktach spalania, pomimo że pierwiastek ten wprowadzono tylko w jednym przypadku, jako zanieczyszczenie krzemku wapnia. Obecność żelaza w pozostałych próbkach to wynik kontaktu gorących produktów spalania z materiałem konstrukcyjnym reaktora i tygla (stal nierdzewna).

Zdjęcia produktów spalania wykonane techniką skaningowej mikroskopii elektronowej pokazano na rysunkach 1 i 2.

W przypadku mieszanin niezawierających krzemu, dominującą strukturą produktów spalania jest struktura rozwarstwionego grafitu (rys. 1). Poza tym na zdjęciach SEM widoczne są nanowymiarowe krystaliny fluorków i węglików

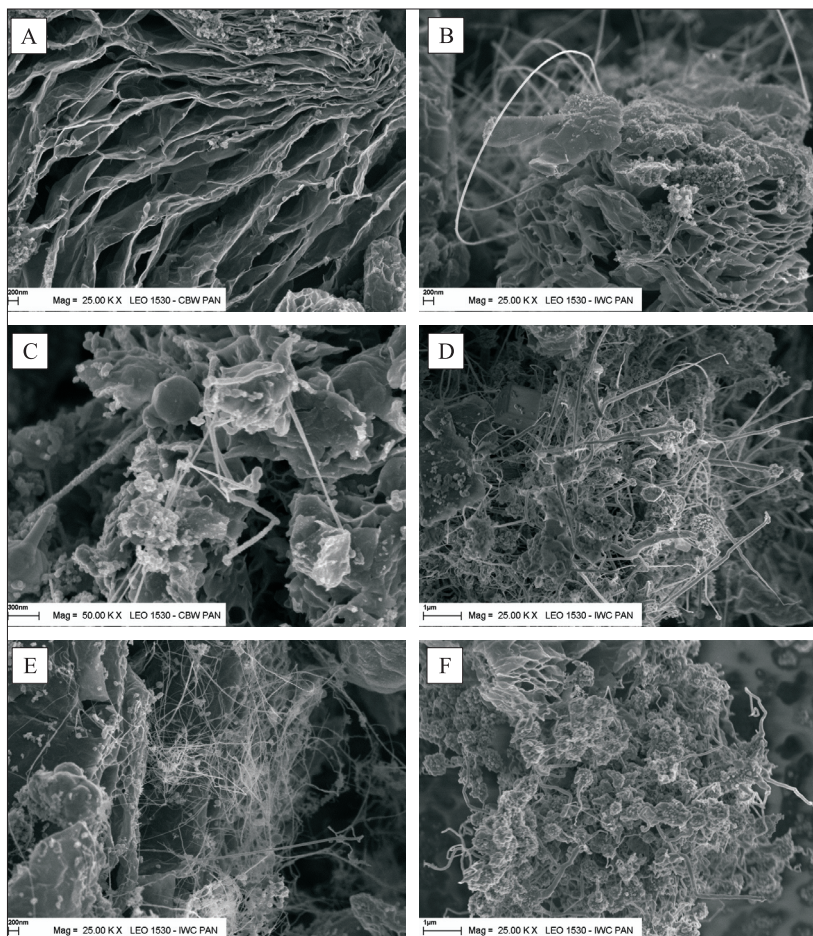


Rys. 1. Zdjęcia SEM produktów reakcji w mieszaninach: (A) $\text{NaN}_3/(\text{CF})_n$, (B) $\text{B}/(\text{CF})_n$, (C) $\text{Ti}/(\text{CF})_n$, (D) $\text{ZrTi}/(\text{CF})_n$

metali (obecność tych związków potwierdzono metodą XRD) oraz sferoidalne cząstki amorficznego węgla.

W celu oszacowania stopnia porowatości uzyskanych rozwarstwionych grafitów, produkty reakcji azydku sodu z $(\text{CF})_n$ wymyto gorącą wodą (w celu usunięcia NaF), a następnie wykonano pomiary niskotemperaturowej adsorpcji azotu. Powierzchnia właściwa BET tak przygotowanej próbki wynosi $125 \text{ m}^2/\text{g}$. Analiza elementarna wykazała, że próbka zawiera 90,7% węgla, 3,5% fluoru i $1 \div 1,5\%$ azotu i wodoru (zaadsorbowane składniki atmosfery). Pozostałe ok. 4% masy próbki stanowi prawdopodobnie sól (część NaF mogła pozostać w próbce) i tlen (w formie wilgoci oraz związany chemicznie na powierzchni).

Zastosowanie w roli reduktora krzemków glinu, tytanu, wapnia, molibdenu lub chromu sprawia, że w produktach reakcji, obok rozwarstwowanego grafitu, pojawiają się struktury włókniste (rys. 2B-F). Włókna różnią się wymiarami i kształtem, jednak biorąc pod uwagę skład fazowy badanych próbek (tab. 2) oraz uwzględniając wcześniejsze wyniki badań produktów reakcji PTFE z substancjami będącymi nośnikami krzemu [5-10], można przyjąć, że są to włókna węgla krzemowego. W tym kontekście szczególnie zaskakująca jest morfologia produktów reakcji czystego krzemu z fluorowanym grafitem (rys. 2A). Na żadnym z obrazów SEM (nawet przy małych powiększeniach nie wykryto obecności włókien). Ustalenie przyczyny tego stanu rzeczy wymaga dalszych badań.



Rys. 2. Zdjęcia SEM produktów reakcji w mieszaninach: (A) $Si/(CF)_n$, (B) $AlSi/(CF)_n$, (C) $CaSi_2/(CF)_n$, (D) $TiSi/(CF)_n$, (E) $MoSi_2/(CF)_n$ i (F) $CrSi_2/(CF)_n$

4. Wnioski

Polimeryczny monofluorek węgla $(CF)_n$, podobnie jak PTFE, jest efektywnym utleniaczem, zdolnym do samopodtrzymujących się reakcji z wieloma substancjami o charakterze redukującym, np. NaN_3 , B, Ti, ZrTi, Si, $CaSi_2$, AlSi, TiSi, $MoSi_2$ i $CrSi_2$. Niezależnie od rodzaju reduktora, produkty reakcji zawierają rozwarstwiony grafit (exfoliated graphite, EG). Pomimo dużych różnic w wartościach ciepła reakcji i temperatur kondensacji tworzących się fluorków, warstwowa struktura krystalitów fluorowanego grafitu nie ulega znaczącej przebudowie podczas odrywania fluoru. W produktach reakcji nie stwierdzono obecności nanostruktur węglowych w postaci rurek czy ruloników.

W wyniku autotermicznych reakcji fluorowanego grafitu z pierwiastkami zdolnymi do tworzenia wysokotemperaturowych węglików (B, Ti, Si) powstają nanometryczne cząstki tych związków. Jeżeli w mieszaninie reakcyjnej obecny jest krzem, produkty zawierają także substancje w formie włóknistej. Najwięcej włókien powstaje, gdy w roli reduktora używany jest nie czysty krzem, lecz krzemki metali. Niemniej jednak w żadnym przypadku powstałe włókna nie mają tak regularnych kształtów i nie powstają z tak dużą wydajnością, jak to obserwowano podczas reakcji politetrafluoretenu z tymi samymi reduktorami [5-10].

Produkty reakcji azydru sodu z $(CF)_n$ zawierają ponad 90% węgla w formie rozwarstwowanego grafitu. Powierzchnia właściwa tego materiału wynosi ok. $125 \text{ m}^2/\text{g}$ i jest kilkakrotnie większa od powierzchni porowatego grafitu uzyskanego w wyniku szybkiego ogrzewania grafitu interkalowanego kwasem siarkowym [20].

Przeprowadzone badania potwierdziły, że synteza spalenkowa w układach reduktor-fluorowany grafit może być wydajnym sposobem otrzymywania materiałów o unikalnej strukturze i składzie jakościowym.

Badania zrealizowano przy wsparciu finansowym Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu Nr 3 T08D 012 28 (Wydział Chemii UW) i pracy badawczej statutowej PBS 700 (Instytut Chemii, WAT).

Artykuł wpłynął do redakcji 24.02.2006 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w czerwcu 2006 r.

LITERATURA

- [1] E-CH. KOCH, *Emission behaviour of Magnesium/Teflon/Viton (MTV) compositions*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 25, 37, 2000.
- [2] E-CH. KOCH, *Review on pyrotechnic aerial infrared decoy flares*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 26, 3, 2001.
- [3] E-CH. KOCH, *Metal/fluorocarbon pyrolants, III, Development and application of MTV*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 27, 262, 2002.
- [4] T. KUWAHARA et al., *Ignition characteristics of Ti/Teflon pyrolants: safety igniter with partition*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 30, 425, 2005.
- [5] A. HUCZKO, H. LANGE, G. CHOJECKI, S. CUDZIŁO, Y. QIU ZHU, H. W. KROTO, D. R. M. WALTON, *Synthesis of novel nanostructures by metal-polytetrafluoroethene thermolysis*, Journal of Physical Chemistry B, 107, 2003, 2519-2524.
- [6] S. CUDZIŁO, J. BŁĄDEK, W. KICIŃSKI, A. ARCISZEWSKA, A. HUCZKO, *Synteza materiałów węglowych w fali spalania i ich wykorzystanie w analizie chemicznej. Cz. I. Otrzymywanie i badania właściwości fizycznych materiałów węglowych*, Biul. WAT, 53, 133, 2004.
- [7] A. HUCZKO, H. LANGE, M. BYSTRZEJEWSKI, M. H. RUMMELI, S. CUDZIŁO, *Studies on spontaneous formation of 1D nanocrystals of silicon carbide*, Crystal Research and Technology, 40, 334, 2005.

- [8] S. CUDZIŁO, M. BYSTRZEJEWSKI, H. LANGE, A. HUCZKO, *Spontaneous formation of carbon-based nanostructures by thermolysis-induced carbonization of halocarbons*, Carbon 43, 1778, 2005.
- [9] M. RUMMEL, E. BOROWIAK-PALEN, T. GEMMING, A. HUCZKO, M. KNUPFER, S. CUDZIŁO, R. KALENCZUK, T. PICHLER, *Modification of SiC based nanorods via a hydrogenated annealing process*, Synthetic Metals, 153, 349, 2005.
- [10] A. HUCZKO, M. BYSTRZEJEWSKI, H. LANGE, A. FABIANOWSKA, S. CUDZIŁO, A. PANAS, M. SZALA, *Combustion synthesis as a novel method for production of 1-D SiC nanostructures*, Journal of Physical Chemistry B, 109, 16244, 2005.
- [11] S. CUDZIŁO, J. CHOMA, M. SZALA, A. HUCZKO, *Characterization of carbonaceous materials produced by reduction of halocarbons with sodium azide*, Polish Journal of Applied Chemistry 49, 205, 2005.
- [12] A. HUCZKO, S. CUDZIŁO, M. BYSTRZEJEWSKI, H. LANGE, M. SZALA, *Otrzymywanie nanostrukturanych materiałów na drodze syntezy spalenkowej*, Biul. WAT, 54, 10, 2005, 57.
- [13] E-CH. KOCH, *Metal/fluorocarbon pyrolants: V. Theoretical evaluation of the combustion performance of MTV pyrolants based on strained fluorocarbons*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 29, 9, 2004.
- [14] N. WATANBE, S. KOYAMA, H. IMOTO, *Thermal decomposition products of graphite fluoride, $(CF)_n$ in a vacuum*, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 2731, 1980.
- [15] J. L. FIELDS, J. D. MARTIN, US Patent 6736912, 2004.
- [16] T. K. LIU, I. M. SHYU, Y. S. HSIA, *Effect of fluorinated graphite on combustion of boron and boron based fuel rich propellants*, J. Propul. Power, 26, 12, 1996.
- [17] E-CH. KOCH, *Metal/fluorocarbon pyrolants: VI. Combustion behaviour and radiation properties of magnesium/poly(carbon monofluoride) pyrolant*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 30, 209, 2005.
- [18] E-CH. KOCH, Deutsches Patent, DE 10122750, 2001.
- [19] J. BARIN, *Thermochemical Data for Pure Substances*, 3rd Edition, VCH, Weinheim, 1995.
- [20] J. H. HAN, K. W. CHO, K. H. LEE, H. KIM, *Porous graphite matrix for chemical heat pumps*, Carbon 36, 1801, 1998.

S. CUDZIŁO, A. HUCZKO, M. SZALA, M. BYSTRZEJEWSKI

Self-sustaining reductive defluorination of $(CF)_N$ and characterization of reaction products

Abstract. Mixtures of fluorinated graphite $(CF)_n$ with different reductants, such as NaN_3 , B, Ti, ZrTi, Si, $CaSi_2$, AlSi, TiSi, $MoSi_2$, and $CrSi_2$ were investigated. Reactions between these substrates are fast and exothermic enough to proceed in a high temperature self-sustaining regime. Heat effects accompanying the reactions were measured and the solid reaction products were analyzed. SEM observation revealed the presence of exfoliated graphite in each case. Nanostructures, like nanofibers, nanorods, nanospheres and nano-sized crystals, were also present in most of the products. Phase (XRD) and elemental composition as well as porous structure (N_2 adsorption) of chosen reaction products were also determined.

Keywords: combustion synthesis, exfoliated graphite, carbides, silicides, nanostructures

Universal Decimal Classification: 536.46