

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.02.046>
УДК 54.057.549.67

С.М. Малоштан¹, аспірант

E-mail: scftechnology1@ukr.net; <https://orcid.org/0009-0001-0588-6221>

О.В. Покропивний², канд. фіз.-мат. наук, старш. наук. співроб.

E-mail: apokr@ukr.net; <https://orcid.org/0009-0001-1268-0635>

А.С. Смоляр¹, канд. техн. наук, старш. наук. співроб.

E-mail: smolyar@nas.gov.ua; <https://orcid.org/0009-0002-2201-6823>

В.О. Куц³, наук. співроб.

В.О. Бархоленко¹, технік-оператор

E-mail: nivki65@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0007-1350-7571>

А.М. Тітенко³, канд. фіз.-мат. наук, старш. наук. співроб.

E-mail: titenko@imag.kiev.ua; <https://orcid.org/0009-0000-0380-9233>

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34

² Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
03142, м. Київ, Україна, вул. Омеляна Пріцака, 3

³ Інститут магнетизму НАН України та МОН України
03142, м. Київ, Україна, бульв. Вернадського, 36-б

НАДКРИТИЧНИЙ ФЛЮЇДНИЙ СИНТЕЗ І СТРУКТУРА НОВОЇ КУБІЧНОЇ C96 ФАЗИ ЯК ВУГЛЕЦЕВОГО ЦЕОЛІТУ KFI З sp^3/sp^2 ГІБРИДИЗАЦІЄЮ

Досліджено структуру кубічного графіту на основі нового електронного дифракційного експерименту та *ab initio* обчислення вуглецевих цеолітів із доступної бази даних структур. Методом флюїдного синтезу були синтезовані мікрочастинки вуглецю, що належать до фази "кубічного графіту" за тиску до 200 МПа і температури 500—700 °С із сажі як прекурсора. За результатами експериментів методами експериментальної електронної та рентгенівської дифрактометрії, а також розрахунків *ab initio* доведено, що вуглецева фаза є кубічною з параметром ґратки $\sim 0,895$ нм і просторовою групою $Im-3m$. Кристалічна структура запропонована як вуглецевий цеоліт з топологією KFI, що складається з 96 атомів вуглецю на елементарну комірку з типами гібридизації sp^3 та sp^3/sp^2 зв'язків. Гібридна структура стабільніша на 0,22 еВ на атом. Нова фаза має щільність 2,67 г/см³ і може мати високу твердість до 10 ГПа.

Ключові слова: кубічні вуглецеві алотропи, цеоліт KFI, гібридизація sp^3/sp^2 , розрахунки *ab initio*.

Цитування: Малоштан С.М., Покропивний О.В., Смоляр А.С., Куц В.О., Бархоленко В.О., Тітенко А.М. Надкритичний флюїдний синтез і структура нової кубічної C96 фази як вуглецевого цеоліту KFI з sp^3/sp^2 гібридизацією. *Мінерал. журн.* 2024. 46, № 2. С. 46—53. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.02.046>

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2024. Стаття опублікована на умовах відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Вступ. Синтез у надкритичному флюїді є універсальним методом для високотемпературного утворення під високим тиском різних оксидів, сульфідів, нітридів, вуглецевих фаз і самоорганізації наноматеріалів (Pokropivny et al., 2010; Smolyar et al., 2014). Перевагою цього методу є те, що різні гази, які використовуються в синтезі надкритичної рідини, можуть грати роль середовища для створення тиску (He, Ar), розчинника та хімічного реагенту (H₂, N₂, H₂O, CO₂ тощо). Розчинна здатність рідин швидко зростає зі збільшенням тиску, що також важливо для екстракції надкритичної рідини. До того ж, швидкість кристалізації в надкритичному середовищі підвищується до 0,1—0,3 мм/год, що принаймні у 10 разів більше, ніж за гідротермальних методів. За допомогою цього методу синтезовано діамант разом із фулеритом і новими поліморфними модифікаціями вуглецю, згідно з термодинамічними розрахунками (Smolyar et al., 2014).

З початку XXI ст. ми увійшли в еру вуглецевих алотропів. Серед цих широких спектрів вуглецевих структур натеper відомі лише чотири алотропи вуглецю з кубічною симетрією. Два з них — це добре відомі діамант і фулерит. Інші — кубічний графіт (Aust, Drickamer, 1963) і кубічний C8 (Matyushenko, Strelnitskii, Gusev, 1979). Їхні структури були запропоновані як вуглецеві цеоліти LTA (Pokropivny, 2006) і SOD (Pokropivny, Volz, 2012) відповідно. Інші структури є лише гіпотетичними.

1963 року Ауст і Дрікамер (R.B. Aust and H.G. Drickamer) повідомили про синтез нової кубічної вуглецевої фази шляхом перетворення з монокристала графіту за 15 ГПа і 1800 К. У цій точці відбулось різке зростання опору з тиском, що супроводжувалось дрейфом угору з часом відповідно до фазової діаграми (Aust, Drickamer, 1963). Така поведінка типова для повільного фазового переходу першого роду. Рентгенівський структурний аналіз частково трансформованої суміші показав, що ця фаза може бути кубічною з параметром ґратки 0,5545 нм. За допомогою тестів на поглинання встановлено, що суміш нової фази з графітом має густину 2,35—2,4 г/см³. Аналіз значень відносної інтенсивності піків нової фази та нетрансформовано-

го графіту довів, що нова фаза має 24 атоми на елементарну комірку і густину ~2,8 г/см³ (Aust, Drickamer, 1963).

1967 року Бенді повідомив (Bundy, Kasper, 1967), що Дрікамер відкинув факт синтезу нової фази у приватному спілкуванні. Тому факт відкриття нової фази в системі вуглецю не був прийнятий науковою спільнотою. Слід зазначити, що Ауст і Дрікамер (Aust, Drickamer, 1963) не опублікували офіційного спростування своєї роботи. Імовірно, незаперечний авторитет Бенді увів у оману інших вчених, які могли б підтвердити або повністю спростувати їхні надзвичайні результати. Через це 1974 р. шаблон цієї фази (№ 18-311) був видалений із бази даних листом Беррі. Проте нині на фазовій діаграмі вуглецю виявлено декілька форм діаманту, нанотрубок, фулеренів, широке число вуглецевих фулеритів та інші алотропні модифікації. Тобто факт відкриття нової вуглецевої фази на сьогодні не є таким дивним, як у другій половині XX ст.

Зауважимо, що ця вуглецева фаза була відтворена Д.В. Федосєєвим та ін. (Fedoseev et al., 1976) під час вирощування діаманту з газової фази й А.С. Смоляром та ін. (Smolyar et al., 2014) з надкритичною флюїдною обробкою графіту і, можливо, Л. Штеренбергом та ін. (Shterenberg, Bogdanova, 1979) з каналісної сажі з термообробкою за 1250 °С у присутності Ni за 3,7 МПа. Шумілова та ін. (Shumilova, Kablis, Pushkarev, 2002) виявили цю фазу в природі у продуктах утворення графіту та в бурому вугіллі (Schellenbaum, 1954) з шахти "Зоряна Дакота" (*South Dakota, USA*), існування якого було сумнівним, але також можна було б вважати цією фазою. Кристалічна структура нової фази уперше була інтерпретована як кубічна ґратка C24 фулеренів або вуглецевого цеоліту LTA (Pokropivny, 2006). Твердість виявилась проміжною, а саме 1—10 ГПа.

В останнє десятиліття інші нові фази вуглецю та нітриду бору привертають увагу так само як фулерени та нанотрубки, або й більше. Усі ці нові матеріали можуть бути використані в архітектурі майбутніх пристроїв або альтернативно, як матеріали для хімічної промисловості. Серед цих нових фаз можна відзначити C8 (Pokropivny, Volz, 2012), Е-фа-

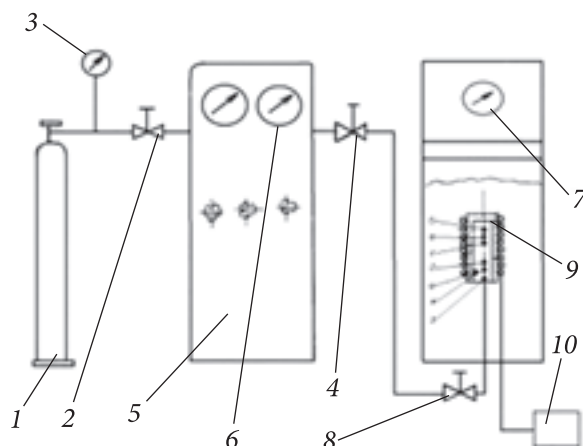


Рис. 1. Принципова схема обладнання: 1 — газобалон; 2 — клапан низького тиску; 3 — манометр низького тиску; 5 — газовий компресор до 2000 атм; 6, 7 — манометр високого тиску; 4, 8 — клапани високого тиску; 9 — реактор; 10 — електронний блок керування

Fig. 1. Schematic diagram of the equipment: 1 — gas cylinder; 2 — low pressure valve; 3 — low pressure manometer; 5 — gas compressor up to 2000 atm; 6, 7 — high pressure manometer; 4, 8 — high pressure valves; 9 — reactor; 10 — electronic control unit

зу нітриду бору (Pokropivny, Volz, 2013) та нещодавно синтезовану нову цеолітну фазу BN (Pokropivny et al., 2013).

Структури цих фаз були запропоновані лише нещодавно, хоча вони були синтезовані у другій половині XX ст. Подібна проблема визначення структури нових фаз типова для нових форм із їхніх малих масових виходів, на відміну наприклад, від нанотрубок і фулеренів, масовий вихід яких відносно вищий. Теоретично багато гіпотетичних структур цеоліту, а саме вуглецевий цеоліт *LTA*, *FAU*, *ATOKAN*, *ATNAFI*, *BCT*, *ATN*, *CAN*, *DFT*, *MER*, *ATO*, *NPO* та інші вуглецеві цеоліти пропонуються для майбутніх ідентифікацій.

Метою цієї роботи є повторна незалежна верифікація нової фази вуглецю в умовах надкритичного флюїдного синтезу та встановлення структури кубічного графіту на основі нового електронного дифракційного експерименту та *ab initio* обчислення вуглецевих цеолітів з доступної бази даних структур.

Методи досліджень. В основу способу флюїдного синтезу (FS) покладено такі положення:

а) за надкритичних *PT*-параметрів газу мають підвищену щільність (0,3—0,6 г/см³ і більше), рухливість і реакційну здатність (Zhuze, 1974);

б) як і рідини, газу (особливо за високого тиску) можуть бути розчинниками, цьому питанню присвячена ціла книга (Zhuze, 1974) — залежність розчинності твердих речовин від тиску у стиснутих газах має складний характер, але для більшості вона підвищується зі збільшенням тиску;

в) використовувати відому концепцію, що "подібне розчиняється в подібному", тобто, наприклад, для розчинення С (вуглецю) і подальшої перекристалізації використовувати газу у флюїдному стані, а саме: CO₂, CH₄, CO та ін.

Обладнання для надкритичного флюїдного синтезу є складною технічною системою, яка охоплює: реактори з внутрішнім тримачем для зразків, агрегати для стиснення та очищення газу, систему підігріву, систему автоматичного керування. Обладнання дає змогу створювати за короткий час (0,5—1 год) і підтримувати тривалий час (години, дні) тиск газу до 1 ГПа. Сажу використовували як прекурсор, а вуглекислий газ — як рідину, що насичувалась у реакторі за тиску 95 МПа протягом 25 год без підігріву. Після цього температуру циклічно підвищували та знижували в інтервалі 500—700 °С протягом 4 год за тиску 180 МПа. В результаті реакції синтезувалась нова фаза у вигляді полікристалічних пластин і окремих кристалів у сажі. Трансформовані порошки досліджували різними методами. Рентгенівські дифрактограми отримували на дифрактометрі ДРОН-3М. Картини електронної дифракції були отримані за кімнатної температури за допомогою просвічувального електронного мікроскопа (*TEM*) *Philips EM-400T* із прискорювальною напругою 100 кВ. Зразки готували розбиванням у ступці та диспергуванням синтезованих кристалітів у етанолі з подальшим осадженням на сітку з квадратними отворами 100 мкм. Структуру, елементний склад і зображення кристалів нової фази дослідили за допомогою спектрометра *JED-2300* фірми *Jeol* (Японія) за прискорювальної напруги 15 кВ.

Принципову схему устаткування експериментального обладнання представлено на рис. 1. Газ із балона (1) під тиском 50—150 атм надходить у газовий компресор (5), де стискається до тиску 100—3000 атм і під цим тиском подається в реактор (9). Після цього

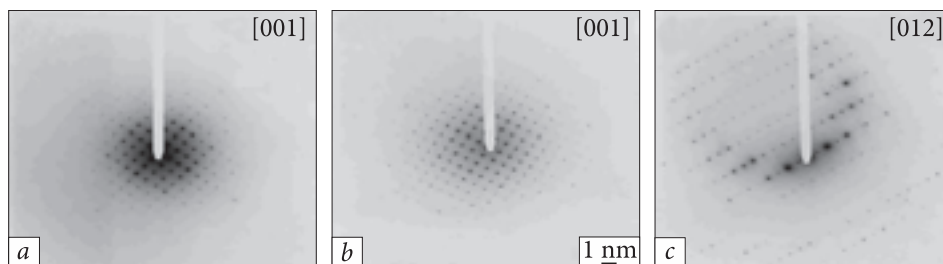


Рис. 2. Електронні дифрактограми синтезованих зразків у проєкціях [001] (a, b) та [012] (c)

Fig. 2. Electron diffraction patterns of the synthesized samples in the [001] (a, b) and [012] (c) projections

клапан високого тиску (8) відсікає реактор від газової системи обладнання. Розігрів печі забезпечує подальше підвищення тиску в реакторі під час експерименту.

Технічні дані установки ГазВТ-1:

Робочий діапазон значень тиску: 100—6000 атм, тобто 0,01—0,3 ГПа (у разі використання додаткового мультиплікатора: 100—6000 атм, тобто 0,01—0,6 ГПа);

Діапазон значень температури: 20—750 °C;

Діапазон експозицій: від декількох хвилин — до декількох діб;

Час виходу на режим (3000 атм, 750 °C) — близько 1 год;

Споживча потужність електроенергії — 1—2 кВт/год;

Охолодження — проточна вода;

Максимальний градієнт температури: $\Delta T = 500$ (тобто 750 °C \rightarrow 250 °C);

Використовувані гази — He, Ar, N₂, CO₂, H₂O (пара).

Експлуатація установки не потребує спеціального приміщення (тобто закритих боксів з можливістю блокування, легкознімального даху, укріплених стін тощо); також не треба дозволу котлонагляду на монтаж і експлуатацію установки. Лабораторна установка ГазВТ — призначена для отримання різних сполук в умовах спонтанної кристалізації (Pokropynyi et al., 2010).

Результати. Кубічний графіт (аустит) був синтезований в умовах надкритичного флюїдного середовища за тиску 180 МПа і температури 500—700 °C із сажі як вихідної сировини. Отримані зразки дослідили методом електронної дифракції на *TEM Philips EM-400T*. Отримані електронні дифрактограми різних орієнтацій електронних жмутьків пред-

ставлені на рис. 2 (рис. 2, a відрізняється від рис. 2, b додатковим зміщенням в одній площині). Рефлекси другого порядку також можна побачити в нижній частині рис. 2, c. Із цих моделей нова кубічна елементарна комірка визначена як $0,895 \pm 0,015$ нм замість попереднього значення 0,5545 нм (Aust, Drickamer, 1963) (табл. 1).

Слід зауважити, що у ході підготовки зразків, а саме диспергування в агатовій ступці із твердістю 70 ГПа, зразки показували незвичайно високу, як для вуглецю, твердість, що було виявлено через значні зусилля та характерні звуки під час їхнього подрібнення та розтирання. Окрім того, оглядаючи зразки, М. Чанк у електронному мікроскопі помітив характерні сколи, отримані, очевидно, у результаті подрібнення зразків у ступці. Таким чином, можна експериментально визначити верхню межу твердості отриманих зразків — до 10 ГПа і більше.

Мікрокристали, які були з неабиякими труднощами подрібнені у ступці, можна спостерігати на рис. 3. Вони мають розміри від 50 мкм (рис. 3, b) до 300 мкм (рис. 3, a) та не мають зовнішньої характерної огранки, тому можуть бути і полікрисалами, маючи внутрішню кристалічну структуру. Їхній хімічний склад представлено під кожним зображенням. Як видно, вони складаються з вуглецю приблизно на 97 % за масовою, та 98—99 % за атомною масою. Решта залучених елементів, а саме Cu, O, Cr, S, Si, найімовірніше є домішками на поверхні зразків.

Дискусія та обговорення. Знайдімо тепер кристалічну структуру досліджуваних зразків, розглянувши набір можливих кубічних структур цеолітів із наявного атласу типів

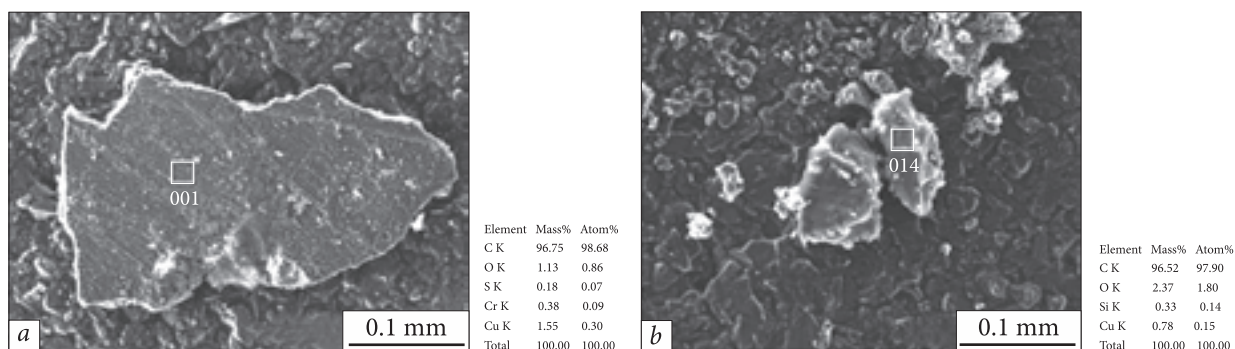


Рис. 3. Структура двох синтезованих мікрочастин (a, b) та дані кількісного аналізу, зняті за допомогою спектрометра Jeol з вказаних площин на мікрочастинках за допомогою JED-2300 Analysis Station

Fig. 3. Structure of the two synthesized microcrystals (a, b) and quantitative analysis data taken with a Jeol spectrometer from the indicated planes on the crystals using a JED-2300 Analysis Station

каркасів (Baerlocher, McCusker, Olson, 2007). Лише чотири структури знаходяться в діапазоні параметрів елементарної комірки синтезованого зразка. Три з них, BSV, JST і MTN, визнаємо непридатними через трикутники та п'ятикутники в їхніх структурах. Ці типи не характерні для кристалів вуглецю, порівняно із силікатами. Єдина топологія цеоліту KFI з кубічною симетрією $Im-3m$ корелює з вуглем. По-перше, цей тип цеоліту складається з восьми $6L_6$ призм як вторинних будівельних одиниць з T-атомами як окремими атомами вуглецю замість SiO_2 або Al_2O_3 у справжніх цеолітах. Призми з'єднані між собою двома зв'язками або квадратами (в базовій структурі $sp3$). По-друге, розрахунок кластера виконується за допомогою коду

Таблиця 1. Рентгеноструктурний аналіз вихідного зразка зі (Aust, Drickamer, 1963)
Table 1. X-ray structural analysis of the original sample from (Aust, Drickamer, 1963)

hkl , new (old)	d_{hkl} nm	a , nm, new (old)
220 (111)	0.3208	0.9074 (0.5556)
310 (200)	0.2770	0.8760 (0.5540)
320(210)	0.2467	0.8895 (0.5516)
421 (220)	0.1961	0.8986 (0.5547)
422 (300)	0.1844	0.9034 (0.5532)
440 (222)	0.1600	0.9051 (0.5543)
600 (321)	0.1485	0.8910 (0.5556)

Примітка. Старі індекси та перераховані елементарні комірки відображаються в дужках, а нові — на початку стовпців 1 і 3 відповідно.

Note. Old indexes and listed elementary cells are displayed in parentheses, and new ones are displayed at the beginning of columns 1 and 3, respectively.

GAMESS (Schmidt et al., 1993) на рівні теорії RHF-6-31g. Кластер розраховується як окрема елементарна комірка з додаванням водню замість "обвисаючих" зв'язків як імітація періодичних граничних умов, див. рис. 4.

Ми розраховували дві загальні геометрії згідно зі здатністю вуглецю формувати два основні типи ковалентних зв'язків. Перша представлена атомами з однаковими типами гібридизації $sp3$, як показано на рис. 4, a—c. Друга структура складається з атомів обох типів гібридизації $sp3$ і $sp2$ зі співвідношенням $sp3$ до $sp2$ як 3 до 1, як показано на рис. 4, d—f. Остання структура є складнішою, оскільки вона утворює шестикутники замість квадратів, як показано стрілками. Обидва типи містять 96 атомів вуглецю та 48 атомів водню.

Розраховані параметри ґратки визначені із характерних відстаней і довжин зв'язків між призмами, які дорівнюють 0,9274 і 0,9208 нм для чистої $sp3$ та гібридної $sp3/sp2$ структур відповідно. Останнє розраховане значення напролюд вдало відповідає експериментальному значенню 0,895 нм із добре відомим незначним збільшенням (1—3 %) довжин зв'язків, установленому за допомогою методу RHF-6-31g. Як цеоліти, обидві структури мають пористі канали, побудовані з восьмикутників, які видно уздовж $\langle 100 \rangle$ на дифрактограмах з $d = 0,37$ нм, та шестикутників, помітних уздовж $\langle 111 \rangle$ на дифрактограмах з $d = 0,27$ нм (для структури $sp3$). Тому ці кристали можуть бути використані для зберігання інших елементів і молекул.

Проаналізуємо тепер результати рентгєнської дифракції оригінального зразка, див.

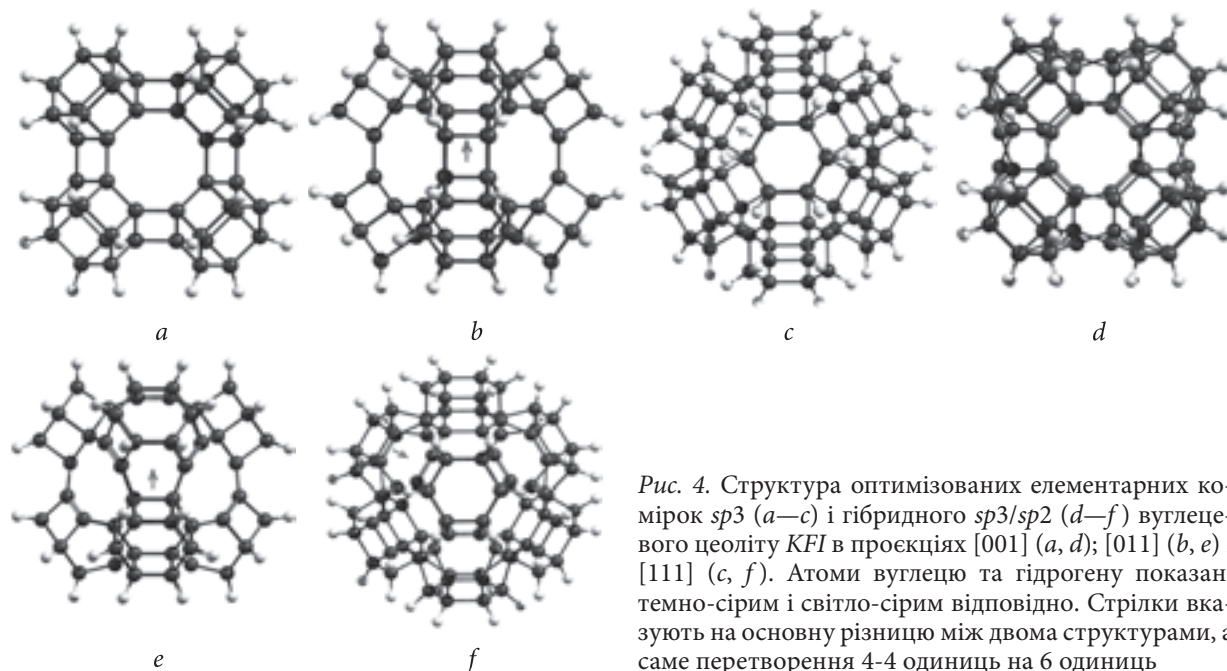


Рис. 4. Структура оптимізованих елементарних комірок sp^3 (a—c) і гібридного sp^3/sp^2 (d—f) вуглецевого цеоліту KFI в проєкціях [001] (a, d); [011] (b, e) і [111] (c, f). Атоми вуглецю та гідрогену показані темно-сірим і світло-сірим відповідно. Стрілки вказують на основну різницю між двома структурами, а саме перетворення 4-4 одиниць на 6 одиниць

Fig. 4. The structure of the optimized sp^3 (a—c) and hybrid sp^3/sp^2 (d—f) unit cells of KFI carbon zeolite in the [001] (a, d); [011] (b, e) and [111] (c, f) projections. Carbon and Hydrogen atoms are shown in dark gray and light gray, respectively. The arrows point to the main difference between the two structures, namely the conversion of 4-4 units to 6 units

Таблиця 2. Рентгеноструктурний аналіз трьох зразків

Table 2. X-ray structural analysis of three samples

New (old)	Samples under study						Calculation	
	Sample No. 1		Sample No. 2		Sample No. 3			
<i>hkl</i>	<i>I</i> *	<i>D</i> , nm	<i>I</i> *	<i>D</i> , nm	<i>I</i> *	<i>D</i> , nm	<i>D</i> , nm	<i>a</i> , nm
220 (111)	2	0.322	4	0.318	4	0.316	0.3187	0.9014
310 (200)	5	0.282	1	0.277	3	0.287	0.2820	0.8918
320 (210)	1	0.233	2	0.252	1	0.249	0.2447	0.8823
421 (220)	—	—	1	0.209	2	0.1965	0.2028	0.9293
422 (300)	4	0.1814	—	—	4	1.821	0.1818	0.8906
440 (222)	5	0.1653	2	0.1607	3	0.1655	0.1638	0.9266
600 (321)	—	—	2	0.1451	—	—	0.1451	0.8706

Примітка. Зр. 3 відповідає мікрокристалу з рис. 4, а; та зр. 2 — з рис. 4, б. Старі індекси показані в дужках у стовпці 1, як і у табл. 1. Інтенсивність вказана у відносних значеннях. Перераховані елементарні комірки відображено у останньому стовпці.

Note. Where sample 3 corresponds to the microcrystal from Fig. 4, a; and sample 2 — from Fig. 4, b. Old indices are shown in parentheses in column 1, as in Table 1. Intensities are presented as relative values. The listed elementary cells are displayed in the last column.

табл. 1 (Aust, Drickamer, 1963). Міжшарові відстані для різних індексів представлені у стовпці 2, нові і старі індекси — у стовпці 1, перераховані елементарні комірки згідно зі старими та новими індексами — у стовпці 3.

Нові індекси дають змогу перерахувати елементарну комірку на основі останнього стовп-

ця табл. 1. Середнє арифметичне значення перерахованого параметра елементарної комірки для нової структури (Aust, Drickamer, 1963) становить 0,8959 нм, що чудово узгоджується з експериментальним значенням 0,895 нм.

Отримані рентгеновські дифрактограми трьох наших зразків зображені в табл. 2. Се-

реднє арифметичне значення параметра елементарної комірки, згідно з цими результатами, становить 0,899 нм (див. останній стовпець табл. 2), що узгоджується з даними наших електронно-дифракційних досліджень (0,895 нм) і перерахованими даними з роботи (Aust, Drickamer, 1963) — 0,896 нм.

Знаючи встановлений параметр ґратки (0,895 нм) і знайдену кількість атомів вуглецю на ґратку (96), можна перерахувати теоретичну щільність нової фази вуглецю, яка становить 2,67 г/см³.

Висновки. Згідно з результатом повторної незалежної верифікації експериментальних висновків, за умов надкритичного флюїдного синтезу вуглецю, вдалось ідентифікувати існування нової алотропної фази та встановити її структуру на основі нового електронного дифракційного експерименту та моделювання *ab initio*. Унаслідок результатів експериментів і запропонованих обчислень встановлено нову елементарну комірку (~0,895 нм) і нову кристалічну структуру (топология KFI) для нового алотропу вуглецю C96, який можна було б назвати ауститом замість старої термінологічно невдалої назви "кубічний графіт" (Aust, Drickamer, 1963).

Залежно від типів гібридизації теоретично запропоновано дві модифікації з *sp3/sp2* гібридизацією, як значно ближчі до експериментальних результатів. Квантово-хімічний розрахунок засвідчив, що гібридна структура *sp3/sp2* стабільніша за чисту *sp3* на 21,76 еВ, що еквівалентно 0,22 еВ на атом вуглецю.

Отже, отримані результати дають надійну підставу для затвердження нової алотропної фази вуглецю C96 в умовах надкритичного флюїдного синтезу. Новий матеріал уможливорює потенційне використання в електроніці, а також для зберігання таких молекул, як водень.

Ці результати були отримані на лабораторному комплексі дослідних установок для експериментів за умов високих значень газотат гідростатичного тисків і температури ТОВ "КарбЕкс" Інституту магнетизму Національної академії наук України та Міністерства освіти і науки України.

Автори вдячні професорам М. Czank і W. Derp-
meier (Інститут геологічних наук Університету Крістіана Альбрехта, м. Кіль, Німеччина) за допомогу в отриманні електронних дифрактограм під час роботи за грантом Німецького науково-дослідного фонду (DFG).

REFERENCES / ЛІТЕРАТУРА

- Aust, R.B. and Drickamer, H.G. (1963), *Science*, No. 140, pp. 817-819. <https://doi.org/10.1126/science.140.3568.81>
- Baerlocher, Ch., McCusker, L.B. and Olson, D.H. (2007), *Atlas of zeolite framework types*, Elsevier, Amsterdam, 404 p. <https://doi.org/10.1063/1.1841236>
- Bundy, F.P. and Kasper, J.S. (1967), *J. Chem. Phys.*, Vol. 46, No. 9, pp. 3437-3446. <https://doi.org/10.1063/1.1841236>
- Fedoshev, D.V., Deryagin, V.V., Varnin, V.P., Vnukov, S.P., Teremetskaya, I.G. and Polyanskaya, N.D. (1976), *Dokl. AN SSSR*, Vol. 228, No. 2, pp. 371-374 [in Russian].
- [Федосеев, Д.В., Дерягин, В.В., Варнин, В.П., Внуков, С.П., Теремецкая, И.Г., Полянская, Н.Д. (1976), *Докл. АН СССР*, **228**, № 2. С. 371—374.]
- Matyushenko, N.N., Strel'nitskii, V.E. and Gusev, V.A. (1979), *JETP Lett.*, Vol. 30, No. 4, pp. 199-202.
- Pokropivny, A.V. (2006), *Phys. Low-Dim. Str.*, No. 2, pp. 64-68. <https://www.researchgate.net/publication/299138616>
- Pokropivny, A.V. and Volz, S. (2012), *Phys. Status Solidi B*, Vol. 249, Iss. 9, pp. 1704-1708. <https://doi.org/10.1002/pssb.201248185>
- Pokropivny, A.V. and Volz, S. (2013), *J. Materials Science*, Vol. 48, pp. 2953-2960.
- Pokropivnyi, V.V., Smolyar, A.S., Maloshtan, S.M., Kuts, V.O., Arkhipov, O.P., Pokropivnyi, O.V. and Barkholenko, V.O. (2010), *Fluïdnyi syntez novykh polimorfnykh modifikatsii vuhletsu i nitrydu boru*, Publ. Molyar, S.V., Kyiv, 167 p. (pp. 25-28) [in Ukrainian].
- [Покропивний, В.В., Смоляр, А.С., Малоштан, С.М., Куц, В.О., Архіпов, О.П., Покропивний, О.В., Бархоленко, В.О. (2010), *Флюїдний синтез нових поліморфних модифікацій вуглецю і нітриду бору*. Київ: Моляр, С.В. 167 с. (С. 25—28).]
- Pokropivny, V.V., Smolyar, A.S., Ovsianikova, L.I., Pokropivny, A.V., Kuts, V.A., Lyashenko, V.I. and Nesterenko, Yu.V. (2013), *Physics of Solid State*, Vol. 55, Iss. 4, pp. 806-812 [in Russian].
- [Покропивний, В.В., Смоляр, А.С., Овсянникова, Л.И., Покропивний, А.В., Куц, В.А., Ляшенко, В.И., Нестеренко, Ю.В. (2013), *Физика твердого тела*. **55**, вып. 4. С. 806—812.]

- Schellenbaum, R. (1954), *Thesis*, University of North Dakota; Deleted pattern, No. 5, 625.
- Schmidt, M.W., Baldridge, K., Boatz, J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jensen, J.H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K.A., Su, S., Windus, T.L., Dupuis, M. and Montgomery, J.A. (1993), *Chem.*, No. 14, pp. 1347-1363. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
- Shterenberg, L. and Bogdanova, S. (1979), *Inorg. Mat.*, No. 15, p. 632, Pattern No. 46-943.
- Shumilova, T.H., Kablis, H.N. and Pushkarev, E.V. (2002), *Dokl. Ros. akad. nauk*, Vol. 387, No. 1, pp. 98-101 [in Russian].
- [Шумилова, Т.Г., Каблис, Г.Н., Пушкарев, Е.В. (2002), *Докл. Рос. акад. наук*. 387, № 1. С. 98—101.]
- Smolyar, A.S., Zolotarev, O.P., Pokropyvnyi, O.V., Kuts, V.O., Gurin, V.G., Nevdacha, V.V., Arkhipov, S.O., Barkholenko, V.O., Maloshtan, S.M., Gerasymov, O.Yu., Shchur, D.V., Burkhan, A.O., Bloshchanevych, O.M., Titenko, A.M. and Khomenko, B.S. (2014), *Nanosistemi. Nanomateriali. Nanotehnologii*, Vol. 12, Iss. 4, Kyiv, pp. 675-704 [in Ukrainian].
- [Смоляр, А.С., Золотаренко, О.П., Покропивний, О.В., Куц, В.О., Гурін, В.Г., Невдача, В.В., Архипов, С.О., Бархолєнко, В.О., Малоштан, С.М., Герасимов, О.Ю., Щур, Д.В., Бурхан, А.О., Блощанєвич, О.М., Тітенко, А.М., Хоменко, Б.С. (2014), *Наносистеми. Наноматеріали. Нанотехнології*. 12, вип. 4. С. 675—704.]
- Zhuze, T.P. (1974), *Szhatye gazy kak rastvoriteli*, Nauka, Moscow, 112 p. [in Russian].
- [Жузе, Т.П. (1974), *Сжатые газы как растворители*. Москва: Наука. 112 с.]

Received 23.10.2023

S.M. Maloshtan ¹, PhD StudentE-mail: scftechnology1@ukr.net; <https://orcid.org/0009-0001-0588-6221>A.V. Pokropivny ², PhD (Physics), Senior Research FellowE-mail: apokr@ukr.net; <https://orcid.org/0009-0001-1268-0635>A.S. Smolyar ¹, PhD (Technical), Senior Research FellowE-mail: smolyar@nas.gov.ua; <https://orcid.org/0009-0002-2201-6823>V.O. Kuts ³, Research FellowV.O. Barcholenko ¹, Operator TechnicianE-mail: nivki65@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0007-1350-7571>A.M. Titenko ³, PhD (Physics), Senior Research FellowE-mail: titenko@imag.kiev.ua; <https://orcid.org/0009-0000-0380-9233>¹ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine

34, Akad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

² I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine

3, Omeliana Pritsaka Str., Kyiv, Ukraine, 03142

³ Institute of Magnetism of the NAS of Ukraine and MES of Ukraine

36-b, Acad. Vernadsky Blvd., Kyiv, Ukraine, 03142

SUPERCritical FLUID SYNTHESIS AND STRUCTURE OF A NEW CUBIC C96 PHASE AS CARBON KFI ZEOLITE WITH sp³/sp² HYBRIDIZATION

The structure of cubic graphite is reinvestigated based on a new electron diffraction experiment and ab initio calculations of carbon zeolites from an available structure database. Carbon micro crystals associated with the "cubic graphite" phase were synthesized using the fluid synthesis method at a pressure of up to 200 MPa and a temperature of 500-700 °C from carbon black as a precursor. According to the results of experiments, methods of experimental electron and X-ray diffractions, as well as ab initio calculations, it is proved that the carbon phase is cubic with lattice parameters ~0.895 nm and space group Im-3m. The crystal structure is proposed as a carbon zeolite with a KFI topology consisting of 96 carbon atoms per unit cell with sp³ hybridization and sp³/sp² bond types. The hybrid structure is more stable by 0.22 eV per atom. New phase has a density of 2.67 g/cm³ and a high hardness up to 10 GPa.

Keywords: cubic carbon allotropes; KFI zeolite; sp³/sp² hybridization; ab initio calculations.