## Фуллерен-графеновые слоистые структуры с полимеризованными компонентами: моделирование их образования и механических свойств

А. А. Артюх<sup>+</sup>, Л. А. Чернозатонский<sup>+\*1</sup>)

+ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 119334 Москва, Россия

\*Школа химии и технологии полимерных материалов, Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, 117997 Москва, Россия

> Поступила в редакцию 4 декабря 2019 г. После переработки 5 декабря 2019 г. Принята к публикации 5 декабря 2019 г.

Рассмотрен новый класс нанокомпозитов: фуллерен-графен соединения, компоненты которых частично полимеризованы. В работе исследованы различные 2D и 3D ковалентные и молекулярные соединения монослоев графена и фуллеренов С<sub>60</sub> от бислоя до многослойной сверхрешетки, в том числе с частичной полимеризацией фуллеренов между собой и прилегающими листами графена. Показано, что все рассмотренные соединения энергетически более стабильны при формировании ковалентных связей между компонентами. Проведено сравнение структур ряда рассмотренных соединений с имеющимися в литературе экспериментальными данными. Ковалентные соединения компонентов упрочняют структуру: модуль Юнга для нее более чем на порядок величины превышает упругие модули молекулярного фуллерита.

DOI: 10.31857/S0370274X20020083

Введение. В последнее время возрос интерес к новым структурам из молекулярно связанных графеновых (G) слоев с промежуточными слоями из  $C_{60}$  фуллеренов [1–3]. Последние считаются перспективными, например, в полностью углеродном суперконденсаторе в качестве материала для накопления электрической энергии [4], в качестве электронных  $C_{60}$  акцепторов в трехмерных графеновых сетях [5], как элементы с высоким коэффициентом преобразования солнечной энергии в электрическую [6].

Впервые многослойная структура, состоящая из графенов и слоев фуллеренов, была получена путем интеркалирования оксида графита при смешении компонент в толуоле с последующей их термообработкой в 2010 г. [7]. Недавно были получены пленки, состоящие из слоя плотноупакованных фуллеренов, заключенного между двумя слоями графена [8]. Наблюдение с помощью трансмиссионного электронного икроскопа показало, что в такой структуре расстояние между молекулами C<sub>60</sub>, равное 0.96 нм, оказалось на 4–5 % меньше, чем в кристаллической форме фуллерита, а также наблюдалось формирование химических ковалентных связей между некоторыми фуллеренами. Было предположено, что в си-

В данной работе мы рассматриваем различные энергетическую стабильность и свойства новых графен-фуллерен структур: 1) монослои С<sub>60</sub> на графене и 2) [2+2] и [2+4] цикло-присоединенные к графену фуллерены; 3) полимеризованные цепочки фуллеренов на графене; 4) кристаллические сверхрешетки из полимеризованных фуллеренов между графенами, с частичным или полным ковалентным присоединением фуллеренов к графенам. Такие цикло-присоединения фуллерена к фуллерену или графену можно получить при одновременном воздействии давления и температуры [10], а также при электронном или ультрафиолетовом облучении [11]. Ниже показано, что данные соединения всегда более энергетически выгодны и прочны по сравнению с аналогами из молекулярно-связанных слоев, кроме того, обладают проводящими свойствами. Для

стеме присутствуют три типа таких связей: 1) присоединение фуллеренов к графену, 2) формирование димеров  $C_{60}-C_{60}$ , 3) димеры  $C_{60}-C_{59}$  (образование  $C_{59}$  идет за счет ударного повреждения  $C_{60}$  электронным лучом). Ранее были получены и исследованы теоретически [9]  $C_{60}$  димеры, образованные путем [2 + 2] и [2 + 4] цикло-присоединения двух молекул. По всей видимости, все они в наблюдались и в эксперименте [10].

 $<sup>^{1)}{\</sup>rm e\text{-}mail: cherno@sky.chph.ras.ru}$ 

обозначения структуры используем упрощенную запись: *Mon* (или *Ort* укладка) – N (количество слоев графена) –  $K_G$  (или  $M_G$ ) G-C<sub>60</sub> связь –  $K_f$ (или  $M_f$ ) C<sub>60</sub>–C<sub>60</sub> связь, где; G-C<sub>60</sub> связь и C<sub>60</sub>–C<sub>60</sub> связь отображает наличие молекулярной (**M**) или ковалентной (**K**) связи между графеном и C<sub>60</sub> или между фуллеренами, построенными в моноклинной (*Mon*) или орторомбической (*Ort*) конфигурации.

Выбор структур и методы их расчетов. Моделирование атомных структур и их оптимизация проводилась с помощью методов молекулярной динамики (МД) в рамках программного продукта GULP [12] с использованием потенциалов Бреннера [13] для внутримолекулярных взаимодействий и Леннарда–Джонса [14] – для описания межмолекулярных взаимодействий. Во всех расчетах используются периодические граничные условия. Энергия образования всех соединений оценивалась по формуле [15]:

$$\Delta E_f = (E_s - E_G - N_f E_f)/N_f,\tag{1}$$

где  $E_s$  – энергия расчетной ячейке  $E_G$  – энергия графена,  $N_f$  – количество фуллеренов в расчетной ячейки и  $E_f$  – энергия одной молекулы фуллерена. Данная формула позволяет нормировать энергию относительно числа фуллеренов в системе, нивелируя вклад атомов графена, число которых меняется для различных расчетных ячеек.

Молекулярные структуры и энергетика. Рассмотрим различные случаи расположения фуллеренов и графенов. Для исследования динамической стабильности структуры графена с лежащими на ней фуллеренами, нами было проведено МД моделирование с временным шагом 1 фс при температурах 260 К (температура фазового перехода 1-го рода в фуллерите [12]) и 300-400 К. Время моделирования составило 5 пс (5000 МД шагов), т.е. достаточного для установления стабильного состояния системы, поскольку ранее было показано в эксперименте [16], что графену достаточно 1.7 пс для релаксации его геометрии до оптимальной конфигурации. Структура из двух фрагментов графена с семью фуллеренами между ними (рис. 1а) оставалась стабильной при 250 и 300 К без значительных изменений в течение всего времени моделирования, при 400 К происходило движение фуллеренов между слоями биграфена, но они не выходили из биграфенного промежутка. Структура с одним фрагментом графена и семью фуллеренами на нем (рис. 1b), подобно наноостровкам из молекулярно связанных С<sub>60</sub> в эксперименте [17], оставалась стабильной только до 260 К, в то время как при  $T \ge 300\,\mathrm{K}$  наблюдались колебания отдельных фуллеренов, происходило движение фуллеренов, но они не покидали поверхности графена.

Из-за того, что размеры элементарной ячейки (ЭЯ) фуллереновых двумерных структур близки к некоторому числу периодов графеновой ячейки (a == 0.246 нм – параметр элементарной ячейки графена), то мы организовали  $C_{60}/G$  периодическую структуру с параметрами суперячейки  $D_{x,y}$ :  $D_x =$ 1 нм  $\approx na$  вдоль зигзагного (zigzag – Z) направления X (n = 4) и  $D_y \approx ma\sqrt{3}$  – вдоль креслообразного (armchair – A) направления Y (m = 4 для "гексагональной" on укладки фуллеренов в слое и m = 5 – для Ort "орторомбической"), как это рассматривалось для слоев С<sub>60</sub> в графите [18]. Проведем оптимизацию молекулярных периодических 2D структур с листом графена, на котором расположены фуллерены с двумя типами укладок Mon (рис. 1с) и Ort (рис. 1d). Расстояние между листом графена и центром фуллерена оказалось равно 0.64 нм, т.е. расстояние между ближайшими С-атомами в графене и С<sub>60</sub> составило всего 0.29 нм, меньше, чем рассчитанное тем же методом расстояние 0.305 нм между молекулами  $C_{60}$  в *fcc* фуллерите.

Для представленного выше "моноклинного" 2D кристалла (размер расчетной ячейки  $1.97 \times 1.70 \, \text{нм}^2$ ,  $N_f = 4$ , число С-атомов  $N_C = 368$ ) было получено:  $\Delta E_f = -0.88 \, \mathrm{sB}/\mathrm{фуллерен}$ . Это значение отличается всего на 0.01 эВ/фуллерен от энергии конечной, рассчитанной нами ненапряженной молекулярной структуры с шестнадцатью фуллеренами на 5.9 × 5.4 нм<sup>2</sup> графеновом фрагменте ( $\Delta E_f$  =  $= -0.89 \, \text{эB}/\text{фуллерен}$ ). Таким образом, выбранное нами соразмерное соответствие элементарных ячеек для компонент структуры C<sub>60</sub>/G мало отличается от энергетической стабильности несоразмерной структуры конечного размера. Для Ort укладки (размер расчетной ячейки  $1.97 \times 2.13 \, \text{нм}^2$ ,  $N_f = 4$ ,  $N_C = 400$ ) величина  $\Delta E_f$  равна  $-0.67 \, \mathrm{sB}/\mathrm{фуллерен}$ . Разница энергий образования Mon и Ort структур обусловлена разным числом молекулярных связей: в "моноклинной" укладке каждый фуллерен имеет 6 ближайших соседей, а для "орторомбической" только 4.

Была также рассмотрена Ort структура слоя фуллеренов между двумя листами графена с теми же размерами суперячейки, что и в предыдущем случае. Полученная для нее энергия образования  $\Delta E_f =$ = -8.16 эВ/фуллерен показала, что эта структура оказалась также стабильнее по сравнению с кристаллом fcc фуллерита из плотноупакованных C<sub>60</sub> молекул ( $\Delta E_{fo} = -6.71$  эВ/фуллерен, расчет аналогичен предыдущим).



Рис. 1. (Цветной онлайн) Структуры графена с молекулярно связанными фуллеренами: семь фуллеренов на графеновой чешуйке (а) и между двумя листами графена АА упаковки (b). Квази-двумерные кристаллы *Mon*-1-M<sub>G</sub>-M<sub>f</sub> (c) и *Ort*-1-M<sub>G</sub>-M<sub>f</sub> (d). Расчетные ячейки выделены черными линиями

Ковалентно соединенные компоненты С<sub>60</sub>/G системах. При наличии внешних в температурно-механических (T-P)воздействий на молекулярные C<sub>60</sub>/G структуры, в них первыми, вероятнее всего, будут образовываться димеры С<sub>60</sub>-С<sub>60</sub> или длинные цепочки С<sub>60</sub>-С<sub>60</sub> [19] за счет бо́льшей кривизны фуллерена по сравнению со случаем присоединения фуллеренов к плоскому графену, а уже потом при бо́льших (по величине или по времени) воздействиях будет происходить уже полимеризация фуллеренов и с графеновыми слоями.

Основным механизмом ковалентного соединения фуллеренов обычно является образование [2 + 2]цикло-присоединенных пар атомов соседних фуллеренов С<sub>60</sub>. Он связан с трансформацией двойной связи между гексагонами в каждом из двух соседних молекул С<sub>60</sub> в одинарные, так что все четыре атома из двух пар атомах на соседях становятся *sp*<sup>3</sup>-гибридизированными, образуя C<sub>60</sub>–C<sub>60</sub> димер. Разрыву и перестройке этих связей способствует как фотохимическое воздействие [19], так и действие давления и температуры, при котором в молекулярном фуллерите образуются цепочки ( $P = 1 \Gamma \Pi a$  $T = 500 \,\mathrm{K}$ ) или слои ( $P = 1 \,\Gamma \Pi a \, T = 500 \,\mathrm{K}$ ) из ковалентно соединенных фуллеренов, образуя "тетрагональную-Т" "орторомбическую-О", или "ромбоэдрическую-R" фазы [20]. Энергия барьера активации для разрыва [2+2] цикло-присоединения была нами оценена в 1.5 эВ NEB методом [21], что оказалось близко к оценкам (в приближении Хартри–Фока) барьеров образования и разрыва 3.3 и 1.5 эВ соответственно [22]. В некоторых случаях наблюдалось также формирование небольшого количества [2 + 4] цикло-присоединений [22–24], поэтому их можно не учитывать и рассматривать структуру со слоем [2 + 2] С<sub>60</sub> димеров на графене – рис. 2.



Рис. 2. (Цветной онлайн) Полимеризованные димеры С<sub>60</sub>-С<sub>60</sub> на графене – структура *Ort*-1-M<sub>G</sub>-K<sub>f-f</sub>. Красным выделена прямоугольная элементарная ячейка структуры

Из условия наиболее плотной упаковки димеров в слое была выбрана расчетная ячейка:  $1.2 \times 3.8 \text{ нм}^2$ ,  $N_f = 4$ ,  $N_C = 420$ . Полная энергия такой системы оказалась равной  $\Delta E_f = -12.69 \text{ эB}/\text{фуллерен}$ , что говорит о ее большей устойчивости, чем предыдущих структур.

Для сравнения с предыдущими рассмотрим еще периодические  $G/C_{60}$  структуры с [2 + 2] и [2 + 4] присоединенными фуллеренами к графену – рис. 3. Размер расчетной прямоугольной ячейки  $2.4 \times 2.5$  нм<sup>2</sup>



Рис. 3. Схемы [2 + 2] (a) и [2 + 4] (b) цикло-присоединения фуллерена к графену

был выбран таким образом, чтобы один присоединенный фуллерен не оказывал влияние на другой.

Энергии образования обоих  $[2 + 2]C_{60}/G$  и [2+4]C<sub>60</sub>/G структур (-0.785 и -0.935 эВ/фуллерен) отличаются друг от друга менее чем на 0.15 эВ/фуллерен. Отметим, что ранее [24] по-Хартри–Фока была луэмпирическим методом рассчитана энергия образования C<sub>60</sub>/G структуры при [2 + 2] присоединении фуллерена к наночешуйке (1.2 × 1.2 нм), которая составила меньшую величину -0.53 эВ/фуллерен из-за искривления графена столь малого размера. Поскольку энергии образования [2 + 2] и [2 + 4] цикло-присоединений ненамного отличаются друг от друга, в дальнейшем будем рассматривать полимерные структуры только с [2+2] присоединением фуллеренов к графену.

Как известно, для графена характерно наличие дефектов, таких как вакансия (отсутствие одного С-атома в графеновой решетке) или Стоун-Уэйлса (Stone-Wales – SW), который представляет собой конфигурацию двух пентагонов и двух гептагонов, возникающих при локальном повороте одной С-С связи между четырьмя гексагонами на угол  $\pi/2$  [25]. Ранее было показано, что присутствие таких дефектов увеличивает энергетическую выгоду молекулярного присоединения фуллеренов к углеродной нанотрубке [26]. Мы расчетами энергии образования подобных периодических структур с той же расчетной прямоугольной ячейкой 2.4 × 2.5 нм<sup>2</sup> показали, что наличие подобных дефектов также может способствовать прикреплению фуллерена к графену вблизи дефекта (см. рис. 3 и табл. 1). Так, наличие вакансии увеличивает энергию образования в четыре раза по сравнению со структурами [2+2] (или [2+4])C<sub>60</sub>/G.

Рассмотрим теперь аналоги молекулярных структур (рис. 1с, d) с "моноклинным" или "орторомбическом" расположением фуллеренов в ЭЯ (как на рис. 1с, d): *Mon*-1-K<sub>G</sub>-M<sub>f</sub> или *Ort*-1-K<sub>G</sub>-M<sub>f</sub> с несвязанными друг с другом фуллеренами, но [2 + 2] цикло-присоединенными к графену, как на рис. 3а. Энергия образования структуры *Mon*-1-K<sub>G</sub>-M<sub>f</sub> оказалась равной  $\Delta E_f = -11.90 \text{ >B}/\text{фуллерен}$ , а для *Ort*-1-K<sub>G</sub>-M<sub>f</sub> равной -11.70 >B/фуллерен, что говорит об их бо́льшей устойчивости из-за ковалентных связей между компонентами, чем системы с чисто ВдВ взаимодействием молекул и графена между собой (-0.88 и -0.67 эВ/фуллерен соответственно).

Квази-двумерные кристаллы – полимеризованные цепочки фуллеренов, молекулярно прикрепленные к графену. Подобные соединения могут быть получены при приложении давления, нагрева и обработки ультрафиолетом молекулярной  $C_{60}/G$  структуры [7, 19]. Мы рассмотрим различные варианты таких структур. Некоторая малая несоразмерность периодов плотно упакованных в слое полимеризованных фуллеренов и листа графена заставляет нас рассматривать периодические системы из них с не совсем плотной упаковкой  $C_{60}$  молекул. Однако, как будет показано ниже, это не приводит к меньшей устойчивости полимерных структур по сравнению с их молекулярными аналогами.

Нас заинтересовал процесс постепенного образования C<sub>60</sub>/G структуры с последовательной полимеризацией фуллеренов между собой и графеном – рис. 4. Начиная от несоединенных между собой фуллеренов до полностью полимеризованных цепочек рассмотрим поочередное образование отдельных димеров, а затем и цепочек из них, т.е. различных ковалентно-связанных пар соседних фуллеренов, а потом и их объединений.

На рисунке 4 представлено четыре последовательных образования  $C_{60}/G$  структуры с первоначальной моноклинной укладкой из 4-х фуллеренов (рис. 2a). Энергия образования структуры с одной парой [2 + 2] димера вдоль X-оси, показанной на рис. 5а, оказалась равной  $\Delta E_f = -12.33 \text{ уB}/фуллерен.$  В случае двух димеров в ЭЯ, соединение которых произошло в направлении оси X (рис. 4b, структура, аналогичная рис. 3, но с [2 + 2] связями, расположенными перпендикулярно поверхности графена), энергия связи несколько возросла:  $\Delta E_f = -12.72 \text{ уB}/фуллерен.$  При образовании цепочки в "верхнем" ряду с сохранением димеров в "нижнем" ряду (рис. 4c) оказалось,

Структура	Kotero	HODENS E	Энергия
Структура	1103-60	Chepina Ls,	Опері их
	атомов в	эВ	образования
	RE		$\Delta E_f,  \mathrm{sB}$
Графен	240	-1774.826	
Графен с дефектом вакансия	239	-1760.523	
Графен с дефектом SW	240	-1769.658	
C <sub>60</sub>	60	-410.508	
Графен с присоединенным [2+2]	300	-2186.119	-0.785
фуллереном С <sub>60</sub>			
Графен с присоединенным	300	-2186.269	-0.935
фуллереном $C_{60}, [2+4]$			
цикло-присоединение			
Графен с дефектом вакансия с	299	-2172.702	-1.671
присоединенным $C_{60}$ , $[2+2]$			
цикло-присоединение			
Графен с дефектом вакансия с	299	-2175.372	-4.341
присоединенным $C_{60}$ , $[2+4]$			
цикло-присоединение			
Графен с дефектом SW с	300	-2181.633	-1.467
присоединенным С <sub>60</sub>			

Таблица 1. Энергии образования различных соединений графена с фуллеренами

что  $\Delta E_f = -12.88 \, \mathrm{sB}/\mathrm{фуллерен}$ . Наконец в случае двух полностью полимеризованных цепочек (рис. 5d) энергия образования данной структуры Mon-1- $M_G$ - $K_{4f}$  приняла наибольшее значение  $\Delta E_f = -13.13 \, \mathrm{sB}/\mathrm{фyллереh}$ . Таким образом, в зависимости от количества полимеризованных пар  $C_{60}$  энергетическая устойчивость структуры существенно увеличилась, а в случае 2D кристалла Mon-1- $M_G$ - $K_{chain, chain}$  с двумя цепочками [2 + 2] связанных фуллеренов возросла до значения  $\Delta E_f = -13.88 \, \mathrm{sB}/\mathrm{фyллерeh}$ . Этот 2D кристалл Mon-1- $M_G$ - $K_{chain, chain}$  самой энергетически выгодной 2D структурой.

Такая же ситуация наблюдается для другого взаимного расположения фуллереновб как в 2D  $C_{60}/G$  Ort кристалле рис. 2a: с увеличением количества связей между фуллеренами энергия образования  $\Delta E_f$  растет. Величина этой энергии равна – 12.19 эB/фуллерен при одной полимеризованной паре в ячейке, при полимеризованных двух парах –  $\Delta E_f = -12.44$  эB/фуллерен. Для ЭЯ с цепочкой и димером  $\Delta E_f$  равна – 12.93 эB/фуллерен.

Таким образом, полимеризованные фуллерены посредством [2 + 2] цикло-присоединения в цепочки, молекулярно связанные с листом графена, являются энергетически наиболее выгодным соединением из выше рассмотренных 2D структур.

Слоистые 3D кристаллы: полимерные цепочки фуллеренов между графенами, с частичным или полным ковалентным присоединением фуллеренов к графенам. Рассмотрим теперь кристаллы C<sub>60</sub>/G(PI) и C<sub>60</sub>/G(PII) из полимеризованных фуллеренов между слоями графена (рис. 5). С учетом повторяющихся слоев в упаковке AB была выбрана расчетная ячейка (a, b, c) == (1.9, 1.7, 2.1) нм,  $N_f = 8$ ,  $N_C = 736$ . Вид сверху на разрез кристалла XY плоскостью (Z = 0) представлен на рис. 5с. Симметрия кристаллов – простая ромбическая сингония.

Для случая кристалла  $C_{60}/G(PI)$ , когда все фуллерены в каждой полимеризованной цепочке прикреплены [2 + 2] связями к листу графена (рис. 5а), энергия образования получилась равной: -13.54 эВ/фуллерен. Для аналогичного кристалла  $C_{60}/G(PII)$ , где каждый второй фуллерен в одной полимерной цепочке не присоединен к графену (рис. 5b), энергия образования оказалась равной -13.42 эВ/атом. Это говорит о том, что кристаллы  $C_{60}/G(I)$  и  $C_{60}/G(PII)$  являются самыми энергетически выгодными, т.е. могут не разрушаться при достаточно высоких температурах.

Механические свойства  $C_{60}/G$  структур. Приведем результаты расчетов эффективных модулей Юнга, вычисленных по стандартной формуле  $Y = F/S\varepsilon$ , где  $F = 2\Delta E/\Delta L$  – сила, действующая на структуру,  $\varepsilon = \Delta L/L$  – относительное удлинение, E – энергия деформации, L – длина структуры в выбранном направлении,  $\Delta L$  – изменение длины и S –



Рис. 4. Схема поочередного соединения фуллеренов между собой в C<sub>60</sub>/G моноклинном 2D кристалле. Виды элементарной ячейки атомных структур в различных случаях полимеризации: кристалл *Mon*-1-M<sub>G</sub>-K<sub>2f,1d</sub> с одной полимеризованной парой фуллеренов (a), *Mon*-1-M<sub>G</sub>-K<sub>d</sub> с двумя димерами (b), *Mon*-1-M<sub>G</sub>-K<sub>chain,d</sub> с полимерной цепочкой и димером (c), структура *Mon*-1-M<sub>G</sub>-K<sub>chain, chain</sub> с двумя цепочками (d)

площадь поперечного сечения выбранной ЭЯ структуры.

Примеры рассчитанных значений модулей Юнга 2D и 3D моноклинных структур приведены в табл. 1. Показано, что в 2D кристаллах по мере полимеризации фуллеренов между собой величина модулей возрастает вплоть до 0.192 ТПа для кристалла *Mon*-1-M<sub>G</sub>-K<sub>chain, chain</sub>. Все рассмотренные структуры обладают анизотропией в плоскости XY.

Отметим наличие нанопор в данных структурах (0.5–0.7 нм), достаточных для допирования атомами металла (аналогично фуллеритам) с целью повышения их проводимости, или проникновения ионов Li<sup>+</sup> при использовании их в литиевых суперконденсаторах.

**Выводы.** В работе рассмотрен новый класс ковалентных соединений графена и фуллеренов в виде устойчивых форм 2D и 3D кристаллов. Показа-

**Таблица 2.** Модули Юнга для полимеризованных  $\mathrm{C}_{60}/\mathrm{G}$  структур и их компонент

Модуль Юнга, ТПа			
Направление	X	Y	
$Mon$ -1- $M_G$ - $M$	0.101	0.146	
$Mon-1-M_G-K_{2f,1d}$	0.132	0.144	
$Mon$ -1- $M_G$ - $K_d$	0.130	0.143	
$Mon$ -1-M $_G$ -K <sub>chain,d</sub>	0.166	0.148	
$Mon$ -1-M $_G$ -K <sub>chain, chain</sub>	0.192	0.152	
3D кристалл (рис. 5a)	0.170	0.160	
Фуллерит fcc [27]	0.055	0.055	

но, что фуллеренам энергетически выгодно из молекулярных соединений с графеном преобразоваться в полимерные структуры с ковалентными связями. Рассчитаны геометрические параметры, энергии образования 2D и 3D кристаллов из графена и фуллеренов. Рассмотренные структуры являются



Рис. 5. (Цветной онлайн) Два 3D кристалла: (a) – C<sub>60</sub>/G(PI) с полностью полимеризованными фуллеренами в 2-х направлениях (по X – между фуллеренами и по Z – между фуллеренами и графенами) и (b) – C<sub>60</sub>/G(PII) с частично полимеризованными фуллеренами через одну молекулу вдоль оси X, (c) – вид на разрез ЭЯ (Z = 0)

стабильными объектами при нормальных условиях. Исследуемые кристаллы обладают бо́льшими модулями Юнга по сравнению с фуллеритами, что открывает перспективу использования данных материалов как проводящих полностью углеродных твердотельных структур.

Поскольку известно, что фуллерены легко полимеризуются [20], данные структуры могут быть получены из синтезированных ранее молекулярных С<sub>60</sub>/G соединений путем воздействия на них ультрафиолетового излучения, давления и температуры. Благодаря комбинации свойств фуллеренов и графенов в рассмотренных C<sub>60</sub>/G структурах, сочетающих достаточную пористость, высокую емкость накопления заряда фуллеренов с электропроводностью графеновой составляющей, свойства, отмеченные в одном из последних обзоров по гибридам фуллеренов с 2D материалами [28] как весьма перспективные для различных применений. Предсказанные соединения смогут найти свое использование в суперконденсаторах и солнечных элементах, а также как твердые композитные материалы, стабильные в большом диапазоне температур.

Работа выполнена в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований # 16-29-06201 с использованием ресурсов межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

- M. R. Ceron, C. Zhan, P. G. Campbell, M. C. Freyman, C. Santoyo, L. Echegoyen, B. C. Wood, J. Biener, T. A. Pham, and M. Biener, ACS Appl. Mater. Interfaces 11(32), 28818 (2019).
- M. R. Ceron, V. I. Vedharathinama, P. G. Campbella, T. A. Phama, B. C. Wooda, J. Bienera, L. Echegoyen, and M. M. Biener, ECS Meeting Abstracts http://ma.ecsdl.org/content/MA2019-01/12/832.short.
- 3. J. M. Devi, Bulletin of Materials Science 42, 75 (2019).
- Z. Xu, M. Wu, Z. Chen, C. Chen, J. Yang, T. Feng, E. Paek, and D. Mitlin, Adv. Sci. 6, 1802272 (2019).
- G. Jnawali, Y. Rao, J. H. Beck, N. Petrone, I. Kymissis, J. Hone, and T. F. Heinz, ACS Nano 9, 7175 (2015).
- R. Chen, L. Cheng, Y. Huan, T. Yuting, S. Chao, Y. Lihui, L. Hai, X. Xiaoji, W. Lianhui, and H. Wei Huang, Chem. Mater. 28, 4300 (2016).
- M. Ishikawa, S. Kamiya, S. Yoshimoto, M. Suzuki, D. Kuwahara, N. Sasaki, and K. Miura, Journal of Nanomaterials **2010**, 891514 (2010).
- R. Mirzayev, K. Mustonen, M. Monazam, A. Mittelberger, T. Pennycook, C. Mangler, T. Susi, J. Kotakoski, and J. Meyer, Sci. Adv. 3, e1700176 (2017).
- G.-W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, and M. Shiro, Nature 387, 583 (1997).
- C. Pei and L. Wanga, Matter and Radiation At Extremes 4, 028201 (2019).

- E. Alvarez-Zauco, H. Sobral, E. Basiuk, J. Saniger, and M. Villagran-Muniz, Applied Surface Science 248, 243 (2005).
- 12. J. D. Gale and A. L. Rohl, Mol. Simul. 29, 291 (2003).
- 13. D.W. Brenner, Phys. Rev. B 42, 15 (1990).
- 14. J. E. Jones, Proc. R. Soc. Lond. A 106, 463 (1924).
- S. Okada, M. Otani, and A. Oshiyama, Phys. Rev. B 67, 205411 (2003).
- J. M. Dawlaty, S. Shivaraman, M. Chandrashekhar, F. Rana, and M.G. Spencer, Appl. Phys. Lett. 92, 042116(3) (2008).
- A. Hashimoto, H. Terasaki, A. Yamamoto, and S. Tanaka, Diam. & Relat. Mater. 18, 388 (2009).
- S. Saito and A. Oshiyama, Phys. Rev. B 49, 17413 (1994).
- P. C. Eklund and A. M. Rao (editors), Fullerene polymers and fullerene polymer composites, Springer, Berlin (2000).
- M. Alvarez-Murga and J. L. Hodeau, Carbon 82, 381 (2015).

- G. Mills, H. Jonsson, and G.K. Schenter, Surface Science **324**, 305 (1995).
- J. Mestres, M. Duran, and M. Sola, J. Phys. Chem. 100, 7449 (1996).
- V. M. Rotello, J. B. Howard, T. Yadav, M. M. Conn, E. Viani, L. M. Giovane, and A. L. Lafleur, Tetrahedron Lett. 34, 1561 (1993).
- E. F. Sheka and L. Kh. Shaymardanova, J. Mater. Chem. 21, 17128 (2011).
- F. Banhart, J. Kotakoski, and A.V. Krasheninnikov, ACS Nano 5, 26 (2011).
- 26. Л.А. Чернозатонский, А.А. Артюх, В.А. Демин, Письма в ЖЭТФ **97**, 119 (2013).
- L.Kh. Rysaeva, J.A. Baimova, D.S. Lisovenko, V.A. Gorodtsov, and S.V. Dmitriev, Phys. Status Solidi B 256, 1800049 (2019).
- M. Chen, R. Guan, and S. Yang, Adv. Sci. 6, 1800941 (2019).