

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

А. А. Артюх⁺, Л. А. Чернозатонский^{+*1)}

⁺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 нанокompозитов: фуллерен-графен соединения, компоненты которых частично полимеризованы. В работе исследованы различные 2D и 3D ковалентные и молекулярные соединения монослоев графена и фуллеренов C_{60} 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 микроскопа показало, что в такой структуре расстояние между молекулами C_{60} , 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-

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].

В данной работе мы рассматриваем различные энергетическую стабильность и свойства новых графен-фуллерен структур: 1) монослой C_{60} 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

¹⁾e-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

обозначения структуры используем упрощенную запись: *Mon* (или *Ort* укладка) – N (количество слоев графена) – K_G (или M_G) $G-C_{60}$ связь – K_f (или M_f) $C_{60}-C_{60}$ связь, где; $G-C_{60}$ связь и $C_{60}-C_{60}$ связь отображает наличие молекулярной (**М**) или ковалентной (**К**) связи между графеном и C_{60} 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]:

$$\Delta E_f = (E_s - E_G - N_f E_f) / N_f, \quad (1)$$

где E_s – энергия расчетной ячейке E_G – энергия графена, N_f – количество фуллеренов в расчетной ячейке 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. достаточно 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. 1б), подобно наноструктурам из молекулярно связанных C_{60} в эксперименте [17], оставалась стабильной только до 260 К, в то время как при $T \geq 300$ К наблюдались коле-

бания отдельных фуллеренов, происходило движение фуллеренов, но они не покидали поверхности графена.

Из-за того, что размеры элементарной ячейки (ΔY) 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 зигзажного (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 C_{60} в графите [18]. Проведем оптимизацию молекулярных периодических 2D структур с листом графена, на котором расположены фуллерены с двумя типами упаковок *Mon* (рис. 1с) и *Ort* (рис. 1д). Расстояние между листом графена и центром фуллерена оказалось равно 0.64 нм, т.е. расстояние между ближайшими С-атомами в графене и C_{60} 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 1.97×1.70 нм², $N_f = 4$, число С-атомов $N_C = 368$) было получено: $\Delta E_f = -0.88$ эВ/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 нм² графеновом фрагменте ($\Delta E_f = -0.89$ эВ/фуллерен). Таким образом, выбранное нами соразмерное соответствие элементарных ячеек для компонент структуры C_{60}/G мало отличается от энергетической стабильности несоразмерной структуры конечного размера. Для *Ort* укладки (размер расчетной ячейки 1.97×2.13 нм², $N_f = 4$, $N_C = 400$) величина ΔE_f равна -0.67 эВ/фуллерен. Разница энергий образования *Mon* и *Ort* структур обусловлена разным числом молекулярных связей: в “моноклинной” упаковке 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_{60} молекул ($\Delta E_{fo} = -6.71$ эВ/фуллерен, расчет аналогичен предыдущим).

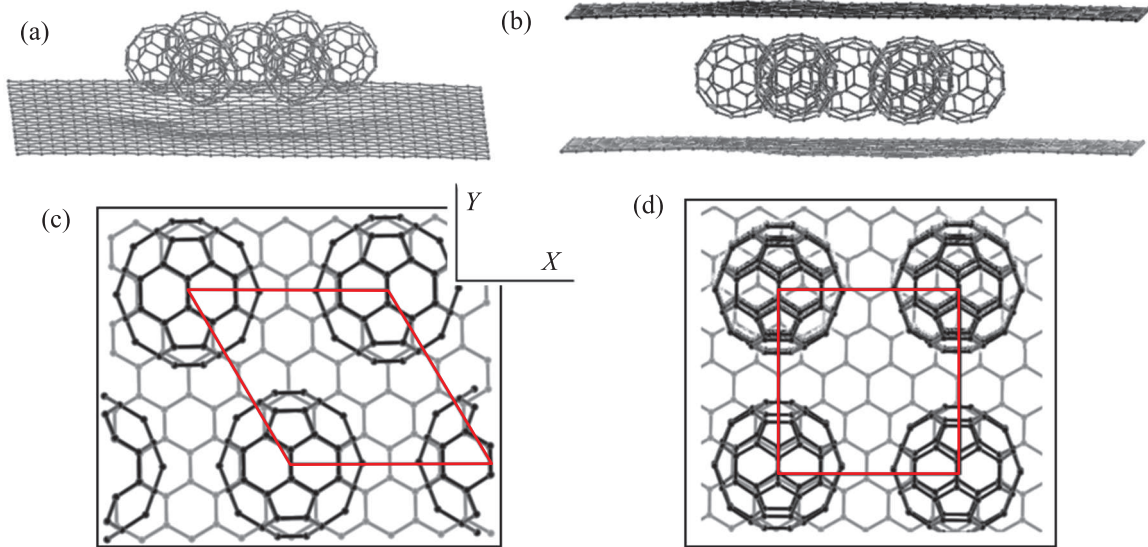


Рис. 1. (Цветной онлайн) Структуры графена с молекулярно связанными фуллеренами: семь фуллеренов на графеновой чешуйке (а) и между двумя листами графена АА упаковки (б). Квази-двумерные кристаллы *Mon-1-MG-M_f* (с) и *Ort-1-MG-M_f* (д). Расчетные ячейки выделены черными линиями

Ковалентно соединенные компоненты в C₆₀/G системах. При наличии внешних температурно-механических (Т-Р) воздействий на молекулярные C₆₀/G структуры, в них первыми, вероятнее всего, будут образовываться димеры C₆₀-C₆₀ или длинные цепочки C₆₀-C₆₀ [19] за счет большей кривизны фуллера по сравнению со случаем присоединения фуллеренов к плоскому графену, а уже потом при больших (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 C₆₀. Он связан с трансформацией двойной связи между гексагонами в каждом из двух соседних молекул C₆₀ в одинарные, так что все четыре атома из двух пар атомов на соседях становятся sp³-гибридизированными, образуя C₆₀-C₆₀ 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 ГПа *T* = 500 К) или слои (*P* = 1 ГПа *T* = 500 К) из ковалентно соединенных фуллеренов, образуя “орторомбическую-О”, “тетрагональную-Т” или “ромбоэдрическую-Р” 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] C₆₀ димеров на графене – рис. 2.

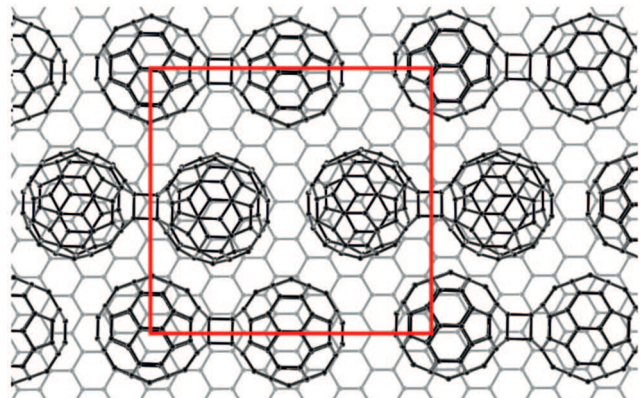


Рис. 2. (Цветной онлайн) Полимеризованные димеры C₆₀-C₆₀ на графене – структура *Ort-1-MG-K_{f-f}*. Красным выделена прямоугольная элементарная ячейка структуры

Из условия наиболее плотной упаковки димеров в слое была выбрана расчетная ячейка: 1.2 × 3.8 нм², *N_f* = 4, *N_C* = 420. Полная энергия такой системы оказалась равной Δ*E_f* = -12.69 эВ/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 $2.4 \times 2.5 \text{ нм}^2$

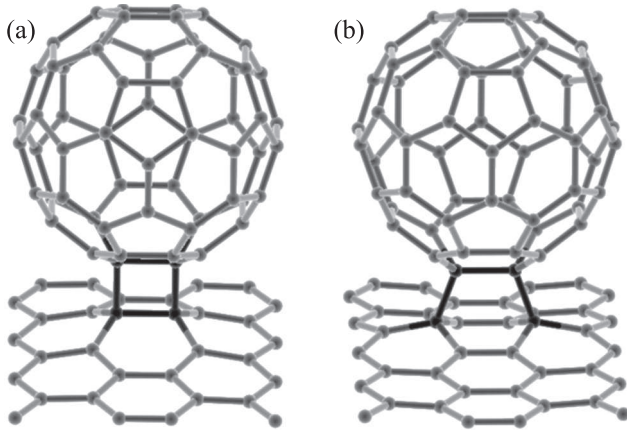


Рис. 3. Схемы $[2 + 2]$ (а) и $[2 + 4]$ (б) цикло-присоединения фуллерена к графену

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

Энергии образования обоих $[2 + 2]C_{60}/G$ и $[2 + 4]C_{60}/G$ структур (-0.785 и $-0.935 \text{ эВ/фуллерен}$) отличаются друг от друга менее чем на 0.15 эВ/фуллерен . Отметим, что ранее [24] полуэмпирическим методом Хартри–Фока была рассчитана энергия образования C_{60}/G структуры при $[2 + 2]$ присоединении фуллерена к наночешуйке ($1.2 \times 1.2 \text{ нм}$), которая составила меньшую величину $-0.53 \text{ эВ/фуллерен}$ 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 $2.4 \times 2.5 \text{ нм}^2$ 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 $[2 + 4]C_{60}/G$).

Рассмотрим теперь аналоги молекулярных структур (рис. 1с, d) с “моноклинным” или “орторомбическом” расположением фуллеренов в ЭЯ (как на рис. 1с, d): $Mon-1-K_G-M_f$ или $Ort-1-K_G-M_f$ с несвязанными друг с другом фуллеренами, но $[2 + 2]$ цикло-присоединенными к графену, как на рис. 3а. Энергия образования структуры $Mon-1-K_G-M_f$ оказалась равной $\Delta E_f = -11.90 \text{ эВ/фуллерен}$, а для $Ort-1-K_G-M_f$ равной $-11.70 \text{ эВ/фуллерен}$, что говорит об их большей устойчивости из-за ковалентных связей между компонентами, чем системы с чисто ВдВ взаимодействием молекул и графена между собой (-0.88 и $-0.67 \text{ эВ/фуллерен}$ 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 несоответственность 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_{60}/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. 2а). Энергия образования структуры с одной парой $[2 + 2]$ димера вдоль X -оси, показанной на рис. 5а, оказалась равной $\Delta E_f = -12.33 \text{ эВ/фуллерен}$. В случае двух димеров в ЭЯ, соединение которых произошло в направлении оси X (рис. 4б, структура, аналогичная рис. 3, но с $[2 + 2]$ связями, расположенными перпендикулярно поверхности графена), энергия связи несколько возросла: $\Delta E_f = -12.72 \text{ эВ/фуллерен}$. При образовании цепочки в “верхнем” ряду с сохранением димеров в “нижнем” ряду (рис. 4с) оказалось,

Таблица 1. Энергии образования различных соединений графена с фуллеренами

Структура	Кол-во атомов в ЭЯ	Энергия E_s , эВ	Энергия образования ΔE_f , эВ
Графен	240	-1774.826	
Графен с дефектом вакансии	239	-1760.523	
Графен с дефектом SW	240	-1769.658	
C_{60}	60	-410.508	
Графен с присоединенным [2 + 2] фуллереном C_{60}	300	-2186.119	-0.785
Графен с присоединенным фуллереном C_{60} , [2 + 4] цикло-присоединение	300	-2186.269	-0.935
Графен с дефектом вакансии с присоединенным C_{60} , [2 + 2] цикло-присоединение	299	-2172.702	-1.671
Графен с дефектом вакансии с присоединенным C_{60} , [2 + 4] цикло-присоединение	299	-2175.372	-4.341
Графен с дефектом SW с присоединенным C_{60}	300	-2181.633	-1.467

что $\Delta E_f = -12.88$ эВ/фуллерен. Наконец в случае двух полностью полимеризованных цепочек (рис. 5d) энергия образования данной структуры $Mon-1-M_G-K_{4f}$ приняла наибольшее значение $\Delta E_f = -13.13$ эВ/фуллерен. 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 $\Delta E_f = -13.88$ эВ/фуллерен. Этот 2D кристалл $Mon-1-M_G-K_{chain, chain}$ оказался самой энергетически выгодной 2D структурой.

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

стичным или полным ковалентным присоединением фуллеренов к графенам. Рассмотрим теперь кристаллы $C_{60}/G(PI)$ и $C_{60}/G(PII)$ из полимеризованных фуллеренов между слоями графена (рис. 5). С учетом повторяющихся слоев в упаковке АВ 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. 5a), 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, ΔL – изменение длины и S –

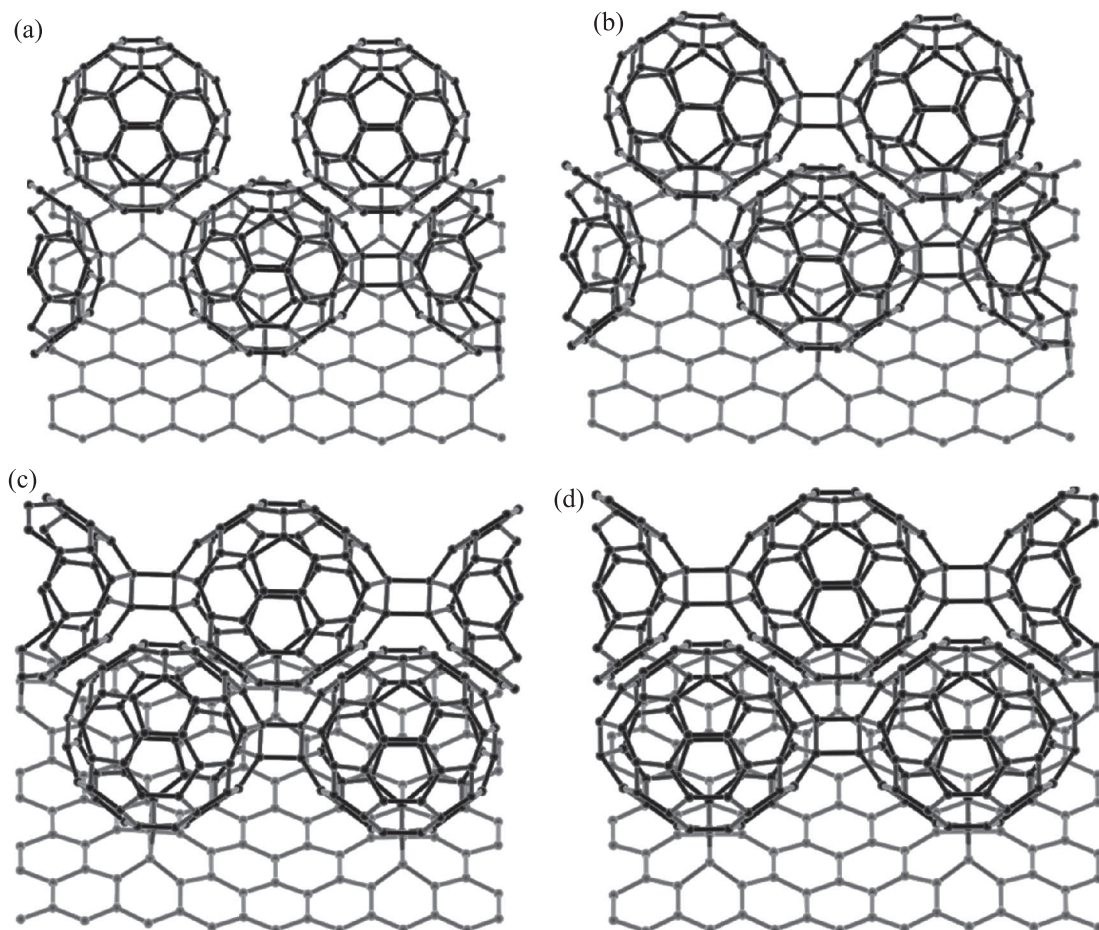


Рис. 4. Схема поочередного соединения фуллеренов между собой в C_{60}/G моноклинном 2D кристалле. Виды элементарной ячейки атомных структур в различных случаях полимеризации: кристалл $Mon-1-MG-K_{2f,1d}$ с одной полимеризованной парой фуллеренов (a), $Mon-1-MG-K_d$ с двумя димерами (b), $Mon-1-MG-K_{chain,d}$ с полимерной цепочкой и димером (c), структура $Mon-1-MG-K_{chain,chain}$ 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 $Mon-1-MG-K_{chain,chain}$. Все рассмотренные структуры обладают анизотропией в плоскости XU .

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^+ 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 C_{60}/G структур и их компонент

Модуль Юнга, ТПа		
Направление	X	Y
$Mon-1-MG-M$	0.101	0.146
$Mon-1-MG-K_{2f,1d}$	0.132	0.144
$Mon-1-MG-K_d$	0.130	0.143
$Mon-1-MG-K_{chain,d}$	0.166	0.148
$Mon-1-MG-K_{chain,chain}$	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

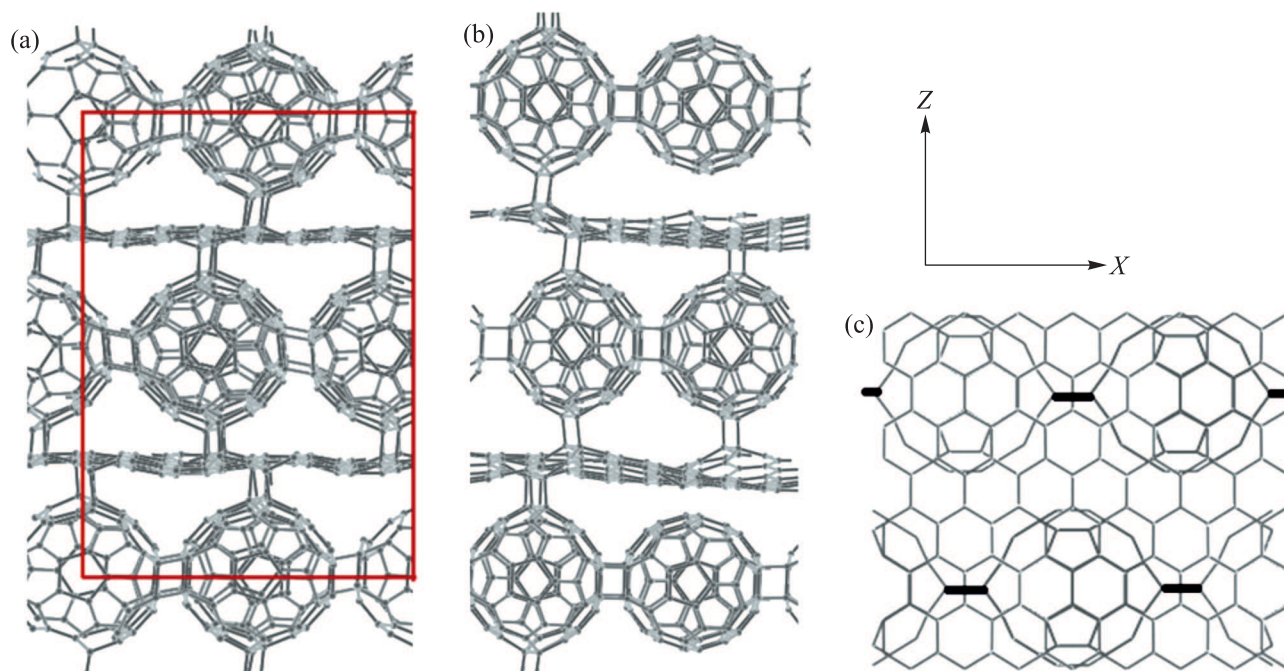


Рис. 5. (Цветной онлайн) Два 3D кристалла: (a) – $C_{60}/G(PI)$ с полностью полимеризованными фуллеренами в 2-х направлениях (по X – между фуллеренами и по Z – между фуллеренами и графенами) и (b) – $C_{60}/G(PII)$ с частично полимеризованными фуллеренами через одну молекулу вдоль оси X , (c) – вид на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

стабильными объектами при нормальных условиях. Исследуемые кристаллы обладают большими 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 C_{60}/G соединений путем воздействия на них ультрафиолетового излучения, давления и температуры. Благодаря комбинации свойств фуллеренов и графенов в рассмотренных C_{60}/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.

1. 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).
2. 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).
4. Z. Xu, M. Wu, Z. Chen, C. Chen, J. Yang, T. Feng, E. Paek, and D. Mitlin, *Adv. Sci.* **6**, 1802272 (2019).
5. G. Jnawali, Y. Rao, J. H. Beck, N. Petrone, I. Kymissis, J. Hone, and T. F. Heinz, *ACS Nano* **9**, 7175 (2015).
6. 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).
7. M. Ishikawa, S. Kamiya, S. Yoshimoto, M. Suzuki, D. Kuwahara, N. Sasaki, and K. Miura, *Journal of Nanomaterials* **2010**, 891514 (2010).
8. R. Mirzayev, K. Mustonen, M. Monazam, A. Mittelberger, T. Pennycook, C. Mangler, T. Susi, J. Kotakoski, and J. Meyer, *Sci. Adv.* **3**, e1700176 (2017).
9. G.-W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, and M. Shiro, *Nature* **387**, 583 (1997).
10. C. Pei and L. Wang, *Matter and Radiation At Extremes* **4**, 028201 (2019).

11. 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).
15. S. Okada, M. Otani, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* **67**, 205411 (2003).
16. J. M. Dawlaty, S. Shivaraman, M. Chandrashekar, F. Rana, and M. G. Spencer, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 042116(3) (2008).
17. A. Hashimoto, H. Terasaki, A. Yamamoto, and S. Tanaka, *Diam. & Relat. Mater.* **18**, 388 (2009).
18. S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* **49**, 17413 (1994).
19. P. C. Eklund and A. M. Rao (editors), *Fullerene polymers and fullerene polymer composites*, Springer, Berlin (2000).
20. M. Alvarez-Murga and J. L. Hodeau, *Carbon* **82**, 381 (2015).
21. G. Mills, H. Jonsson, and G. K. Schenter, *Surface Science* **324**, 305 (1995).
22. J. Mestres, M. Duran, and M. Sola, *J. Phys. Chem.* **100**, 7449 (1996).
23. 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).
24. E. F. Sheka and L. Kh. Shaymardanova, *J. Mater. Chem.* **21**, 17128 (2011).
25. 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).
27. L. Kh. Rysaeva, J. A. Baimova, D. S. Lisovenko, V. A. Gorodtsov, and S. V. Dmitriev, *Phys. Status Solidi B* **256**, 1800049 (2019).
28. M. Chen, R. Guan, and S. Yang, *Adv. Sci.* **6**, 1800941 (2019).