

# MECHANISM OF CARBON NANOTUBES FORMATION FROM GRAPHITE REVISITED

**Mikhailenko O.V.,\* Kornilov M.Yu., Ljubchuk T.V., Isaev S.D.<sup>(1)</sup>**

Kyiv National Taras Shevchenko University

Volodymyrs'ka str. 60, Kyiv, 01033 Ukraine,

<sup>(1)</sup> National University of "Kyiv-Mohyla Academy"

Skovoroda str. 2, Kyiv, 04070 Ukraine,

## Introduction

The mechanism for carbon nanotubes (NTs) and fullerenes formation from graphite under conditions of its high temperature sublimation is one of the most intriguing problems of carbon chemistry to be solved. In the scientific literature [1] the mechanism hitherto discussed for graphite transformation into fullerenes includes its decomposition in plasma followed by small clusters ( $C_2$ ,  $C_{10}$  etc.) formation, which are somehow grouped into clusters  $C_{20}$ ,  $C_{40}$  etc., and then into fullerene itself. An approach suggested in [2, 3] for carbon NT formation seems inconclusive.

## Results and discussion

Mechanism of carbon NT and fullerene formation is based on the graphite edges structure suggested here (Fig.1).

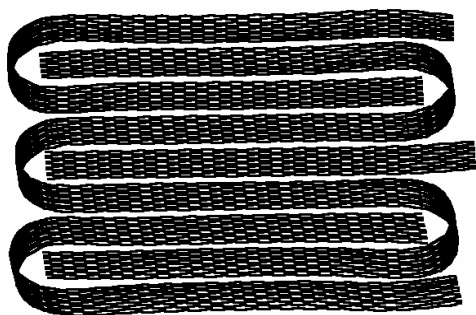


Fig.1. Suggested graphite edges structure.

There are some curvings in this structure which will be further referred as graphene troughs (GTs). Fullerenes and NTs are to form from them much easier than from classical completely planar graphite structure, because curvation of graphite layers and their further connection are energetically unfavourable, even in an electric arc.

Our main idea of the mechanism for fullerene and NT formation from graphite in plasma occurs without graphite decomposition into the above mentioned small fragments ( $C_2$ ,  $C_{10}$  etc.). Fullerenes are the product of breaking from nanotubes

their rounded ends (so called caps). On the other hand, GT could be considered as oblong caps. Their breaking results in NT.

Caps are forming spontaneously, it is an experimental fact. Despite of additional structural strain the "capped" nanotubes are more stable, than opened ones, i.e. this process is energetically favourable. If it is so, GTs can arise similarly.

Like nanotubes, GTs can be of A- and Z-structure. A-GTs are forming by an electrocyclic binding of benzyne or biradical fragments of an armchair-shaped edge, while Z-GTs are forming by recombination of the radical carbon centers on the zigzag edge of the graphene layer (Fig. 2).

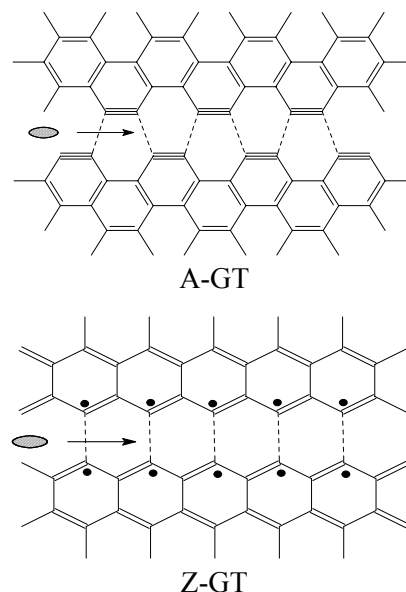


Fig.2. Catalyst graphene layer zipping.

A natural question arises: can two adjacent graphene layers form GTs? – The answer is: they can scarcely form GTs in such a way. In this case a graphene layer curve could have too small curvature radius, corresponding to rather thin nanotubes like (3,3) or (5,0). To obtain such nanotubes is near to impossible owing their very large strain. However the connection can arise with the layer

\* Fax: 38 (044) 235 12 73

E-mail: alexm@univ.kiev.ua

**next but one**, i.e. between layers divided by an **intermediate layer** with a free edge. Then the curvature radius of the GT obtained will correspond to the nanotubes (5,5) which observe experimentally.

There is one reason more making to connect graphene layers next but one: carbon atoms in adjacent graphene layers are known to be shifted relatively each other by 0,12 nm, while carbon atoms in the layers next but one are ranging exactly in front of each other. Hence it follows this indispensable condition for GT formation.

Not only one-, but also two-, three-, etc. multi-walled NTs are known. They are the result of interaction through an odd number of intermediate layers (Fig. 3). Eventually multi-walled GTs and NTs can form.

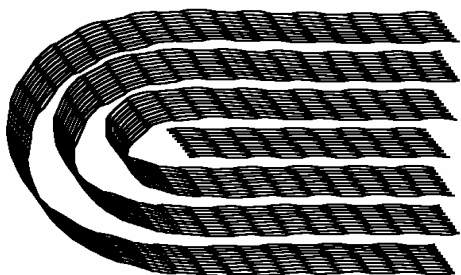


Fig.3. Multi-walled GTs formation.

Geometry optimization of connected graphene layers has shown that the intermediate layer which does not include in GT generation, is necessary for “strapping” the connected layers (Fig. 1, 3). Given such a layer the interlayer distances remain almost the same as in the case of stacks of inconnected graphene layers. Removal of the “strapping” layer leads to straightening folded graphene layers without following NTs formation (Fig.4).

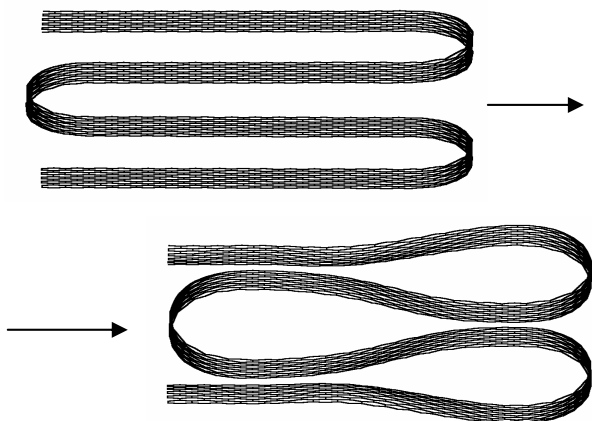


Fig. 4. Straightening a folded graphene single-walled layer in the absence of “strapping” layers.

This result confirms the importance of the intermediate layer for stabilizing the whole stack of graphene layers connected by GTs.

The next stage of the high temperature process is the nanotubes formation. A catalyst can act as a zipper lock (Fig. 2). Moving along the free graphene edge it forms a GT, then it “cuts” GT off, zip up free edges of GT yielding a nanotube and a new graphene trough. Having performed its function, the “strapping” intermediate layer is shifting off or destructing.

Thus, we see that the fullerene and nanotube formation does not need a complete atomisation of graphite and following self-assembling spherical or tubular clusters. The following alternating processes take place in plasma with the obligatory participation of “strapping” intermediate layer with a free edge: graphene layer edge curving, zipping it with the next but one (three, five etc.), GT cutting off, NT zipping and the new GT forming etc.

Probably, a catalyst inhibits fullerene formation due to blocking NT caps, therefore graphite yields entirely NTs in the catalyzed process.

The suggested here mechanism is confirming by the formation of fullerenes via nanotubes pyrolysis in the absence of a catalyst [4]. There was detected formation of mostly fullerenes  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  and minor amounts of  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{82}$  and  $C_{84}$  as in the case of graphite sublimation.

## Conclusions

1. Fullerenes and NTs formation from graphite in plasma can be described without involving graphite decomposition into small particles (like  $C_2$ ,  $C_{10}$  etc.) and further self-assembling them.
2. Fullerenes form **from caps** of NTs, while nanotubes arise **from troughs** of zipped graphene layers.
3. The participation of the intermediate “strapping” layers is necessary for formation of carbon mono- and multi-walled nanotubes.

## References

1. Tomilin F.N., Avramov P.V., Kuzubov A.A., Varganov S.A., Ovchinnikov S.G. A possible scheme of fullerene assembling. *Physics of the Solid State* 2001;43(5).
2. Rotkin S.V. On Energetics of Nucleation Through Zipping of Carbon Layer Edge. <http://hp720.ceg.uiuc.edu/~rotkin/newdata/mypreprs/Ecs00tor.pdf>.
3. Rotkin S.V., Zharov I., Hess K. Zipping of graphene edge results in [10,10] tube formation. *Electronic Properties of Novel Materials – Molecular Nanostructures*. <http://hp720.ceg.uiuc.edu/~rotkin/newdata/mypreprs/kir01.pdf>.
4. Koshio A., Yudasaka M., Ozawa M., Iijima S. Fullerene Formation via Pyrolysis of Ragged Single-wall Carbon Nanotubes. *Nano Letters* 2002;2(9):995-997.

# К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ИЗ ГРАФИТА

Михайленко А.В.,\* Корнилов М.Ю., Любчук Т.В., Исаев С.Д.<sup>(1)</sup>

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,  
ул. Владимирская 60, Киев, 01033 Украина

<sup>(1)</sup>Национальный университет “Киево-Могилянская академия”  
ул. Сковороды 2, Киев, 04070 Украина

## Введение

Вопрос о механизме образования углеродных нанотрубок (НТ) и фуллеренов из графита в условиях его высокотемпературной сублимации в настоящее время является одной из наиболее интригующих и требующих решения проблем химии углерода. В научной литературе [1] обсуждаются механизмы превращения графита в фуллерены. Они включают его распад в плазме с образованием небольших кластеров ( $C_2$ ,  $C_{10}$  и т.п.), которые непонятным образом группируются в кластеры  $C_{20}$ ,  $C_{40}$  и т.п., а затем и в сам фуллерен. Подход, предложенный [2, 3] для образования углеродных НТ, кажется неубедительным.

## Результаты и обсуждение

Механизм образования углеродных НТ и фуллеренов основывается на предлагаемой ниже структуре края графитовых слоев (рис.1).

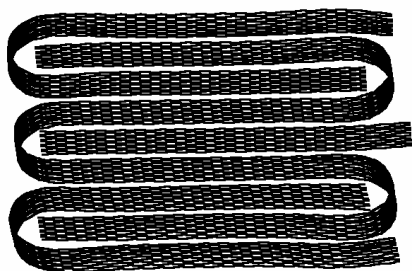


Рис. 1. Предлагаемая структура краёв графита.

В этой структуре уже имеются некие закругления, которые мы будем называть графеновыми желобками (ГЖ). Фуллерены и НТ из них должны образовываться намного легче, нежели из классической, полностью планарной структуры графита, поскольку искривление графитовых слоев и их последующая сшивка представляются энергетически невыгодными даже в электрической дуге.

Наша главная идея механизма образования фуллеренов и НТ из графита в плазме обходится без его распада с образованием указанных выше малых фрагментов ( $C_2$ ,  $C_{10}$  и т.п.). Фуллерены являются продуктами отрыва от нанотрубок закругленных концов (так называемых

колпачков). С другой стороны ГЖ можно рассматривать как продолговатые колпачки. Их деструкция дает нанотрубки.

Колпачки образуются самопроизвольно, это экспериментальный факт. Несмотря на дополнительное напряжения структуры, закрытая колпачками нанотрубка оказывается устойчивее открытой, то есть этот процесс является энергетически выгодным. Если это так, то и ГЖ могут получаться подобным образом.

Как и нанотрубки, ГЖ могут иметь А- и Z-строение. А-ГЖ образуются путем электроциклического соединения дегидробензолных или бирадикальных фрагментов кресловидного края, тогда как Z-ГЖ возникают в результате рекомбинации радикальных углеродных центров зигзагообразного края графенового слоя (рис. 2).

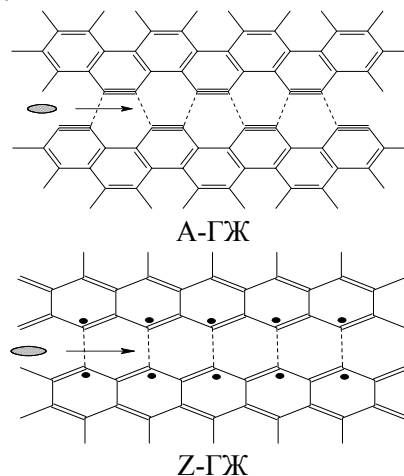


Рис. 2. Каталитическая сшивка графеновых слоёв.

Возникает естественный вопрос: могут ли образоваться ГЖ два соседних графеновых слоя? – Ответ таков: вряд ли. В этом случае возник бы изгиб графенового слоя со слишком малым радиусом кривизны, соответствующим довольно тонким нанотрубкам типа (3,3) или (5,0). Из-за больших структурных напряжений такие нанотрубки, как известно, получить почти невозможно. Однако сшивка может возникнуть **через один слой**, то есть между слоями, разделенными **промежуточным слоем** со свобод-

\* Факс: 38 (044) 235 12 73

E-mail: alexm@univ.kiev.ua

ным краем. Тогда радиус кривизны образовавшегося ГЖ будет соответствовать нанотрубкам (5,5), которые наблюдаются экспериментально.

Есть еще одна причина, заставляющая соединяться не соседние графеновые слои, а через один: известно, что соседние графеновые слои сдвинуты друг относительно друга на 0,12 нм, тогда как атомы углерода в слоях через один лежат точно друг напротив друга. Отсюда и следует это необходимое условие образования ГЖ.

Известны не только одно-, но и двух-, трех- и вообще многостенные НТ. Они образуются в результате взаимодействия через нечетное число промежуточных слоев (рис. 3). В конечном счете могут получиться многостенные ГЖ и НТ.

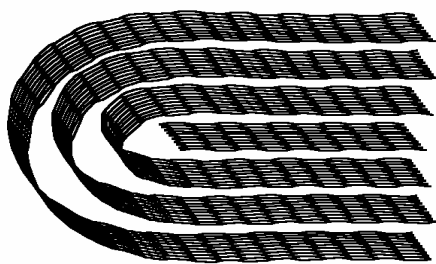


Рис. 3. Образование многостенных ГЖ.

Оптимизация геометрии соединенных графеновых слоев показала, что промежуточные слои, не участвующие в образовании ГЖ, необходимы для “стягивания” соединенных желобками слоёв (рис. 1, 3). При их наличии межслойные расстояния остаются почти такими же, как и в случае стопки несоединенных графеновых слоев. Удаление “стягивающих” слоёв ведет к распрямлению изогнутых графеновых слоёв; НТ возникать не будут (рис.4).

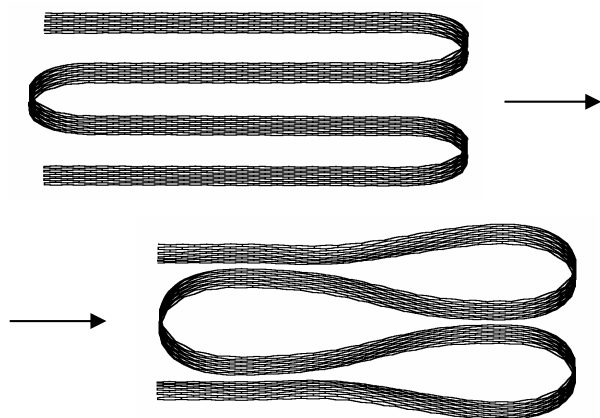


Рис. 4. Распрямление сложенного графенового монослоя в отсутствие стягивающих слоёв.

Этот результат подтверждает значение промежуточного слоя для стабилизации всей стопки графеновых слоев, соединенных желобками.

Следующий этап высокотемпературного процесса – образование нанотрубок. Катализатор здесь играет роль замка застежки-молнии (рис. 2). Двигаясь вдоль свободного края графенового слоя, он образует ГЖ, затем “отрезает” ГЖ, сшивает свободные края ГЖ, давая НТ и новый графеновый желобок. Выполнивший свою роль “стягивающий” слой, сдвигается либо подвергается деструкции.

Таким образом, для образования фуллеренов и НТ не требуется полной атомизации графита и последующей самосборки сферических или трубчатых кластеров. В плазме происходят такие чередующиеся процессы с обязательным участием промежуточного “стягивающего” слоя со свободным краем: закругление края графенового слоя, соединение его со слоем через один (три, пять и т.д.), обрезка ГЖ, сшивка в нанотрубку, образование нового графенового желобка и т.д.

Возможно, катализатор ингибирует образование фуллеренов в результате блокирования колпачков НТ, вследствие чего в катализируемом процессе графит образует только НТ.

Подтверждением предлагаемого механизма служит образование фуллеренов в результате пиролиза НТ без катализатора [4]. При этом было отмечено образование в основном фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и небольших количеств  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{82}$  и  $C_{84}$ , как и при сублимации графита.

#### Выводы

1. Образование фуллеренов и НТ из графита в плазме можно описать, не привлекая к рассмотрению распад графита на малые частицы ( $C_2$ ,  $C_{10}$  и т.п.) и их последующую самосборку.
2. Фуллерены образуются из колпачков нанотрубок, а нанотрубки возникают из желобков, соединяющих графеновые слои.
3. Для образования углеродных одно- и многостенных НТ обязательным является участие промежуточных “стягивающих” слоёв.

#### Литература

1. Томилин Ф.Н., Аврамов П.В., Кузубов А.А., Варганов С.А., Овчинников С.Г. Возможная схема синтеза-сборки фуллеренов. ФТТ 2001;43(5).
2. Rotkin S. V. On Energetics of Nucleation Through Zipping of Carbon Layer Edge, <http://hp720.ceg.uiuc.edu/~rotkin/newdata/myprepr/Ecs00tor.pdf>
3. Rotkin S.V., Zharov I., Hess K. Zipping of graphene edge results in [10,10] tube formation, Electronic Properties of Novel Materials – Molecular Nanostructures, <http://hp720.ceg.uiuc.edu/~rotkin/newdata/myprepr/kir01.pdf>
4. Koshio A., Yudasaka M., Ozawa M., Iijima S. Fullerene Formation via Pyrolysis of Ragged Single-wall Carbon Nanotubes. Nano Letters 2002;2(9):995-997.