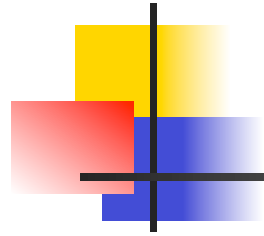


Why do Carbon Nanotubes form?



Carbon

Graphite (Ambient conditions)
 sp^2 hybridization: planar

Diamond (High temperature and pressure)
 sp^3 hybridization: cubic

Nanotube/Fullerene (certain growth conditions)
 $sp^2 + sp^3$ character: cylindrical

Finite size of graphene layer has dangling bonds. These dangling bonds correspond to high energy states.

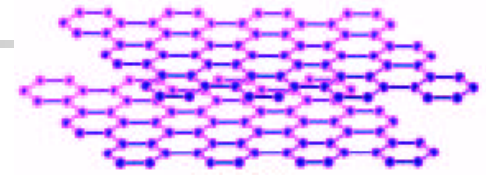
Nanotube formation

Eliminates dangling bonds

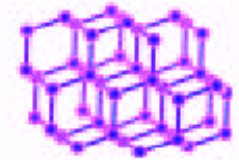
+

Increases Strain Energy

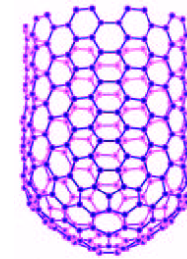
→ Total Energy decreases



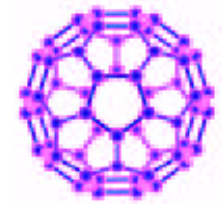
graphite



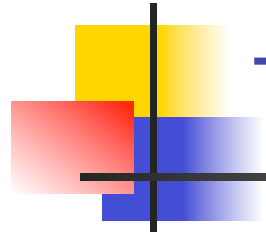
diamond



(10, 10) nanotube



C₆₀ fullerene

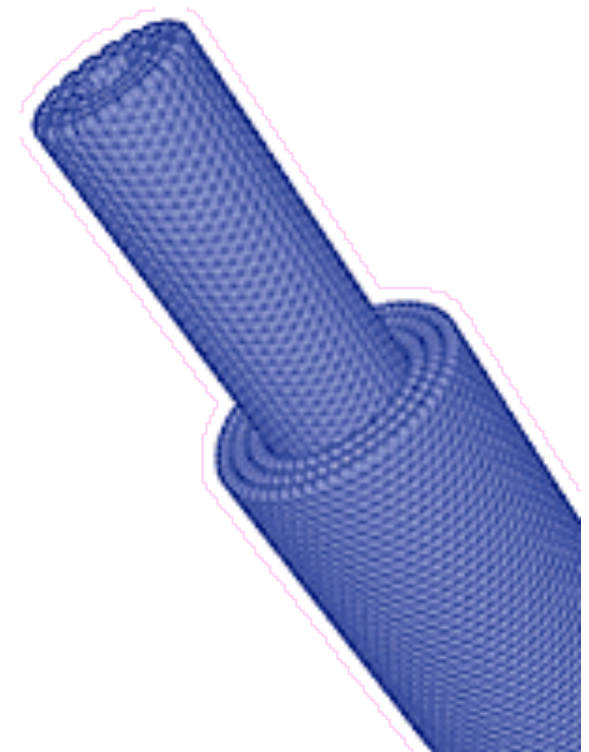
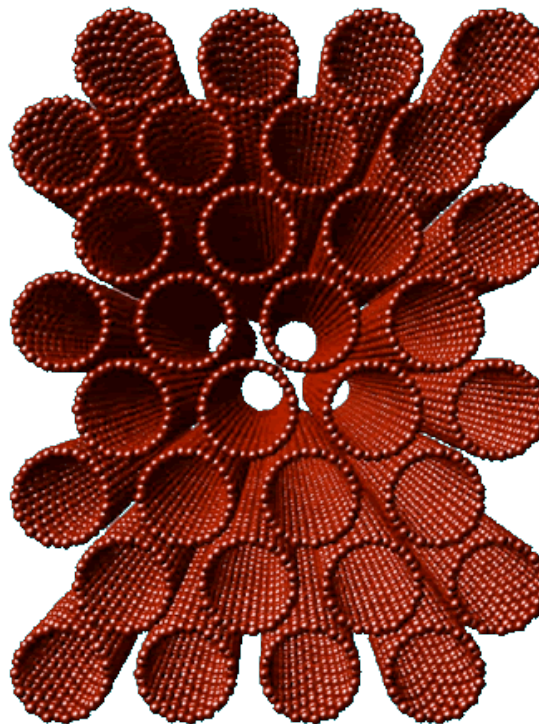
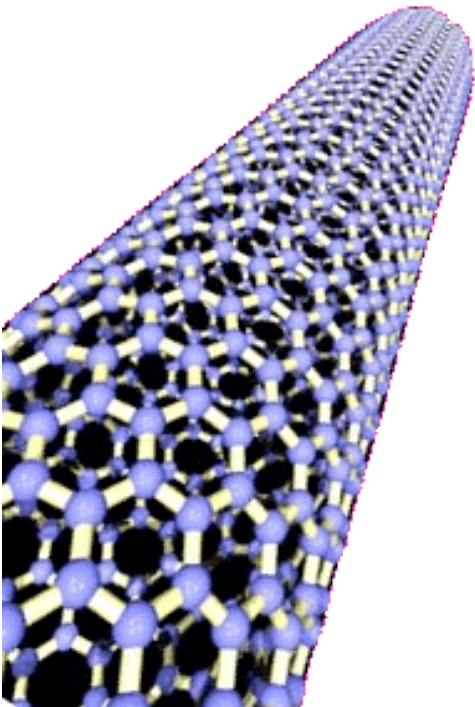


Types of CNTs

- Single Wall CNT (SWCNT)
- Multiple Wall CNT (MWCNT)
- Can be metallic or semiconducting depending on their geometry.

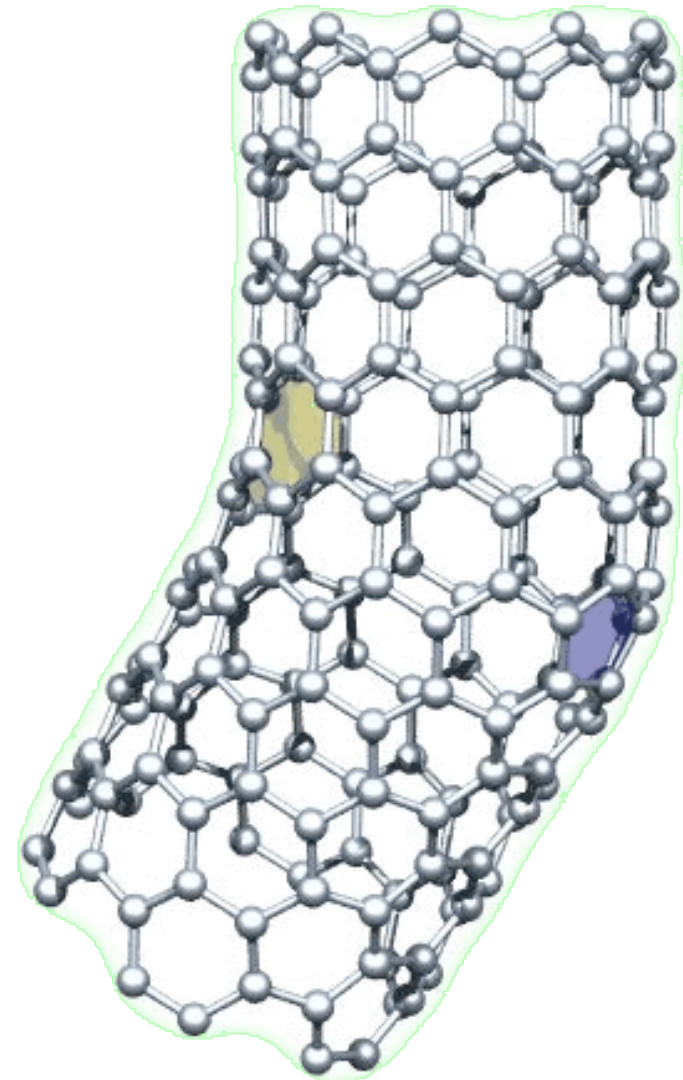
Introduction: common facts

- Discovered in 1991 by Iijima
- Unique material properties
- Nearly one-dimensional structures
- Single- and multi-walled



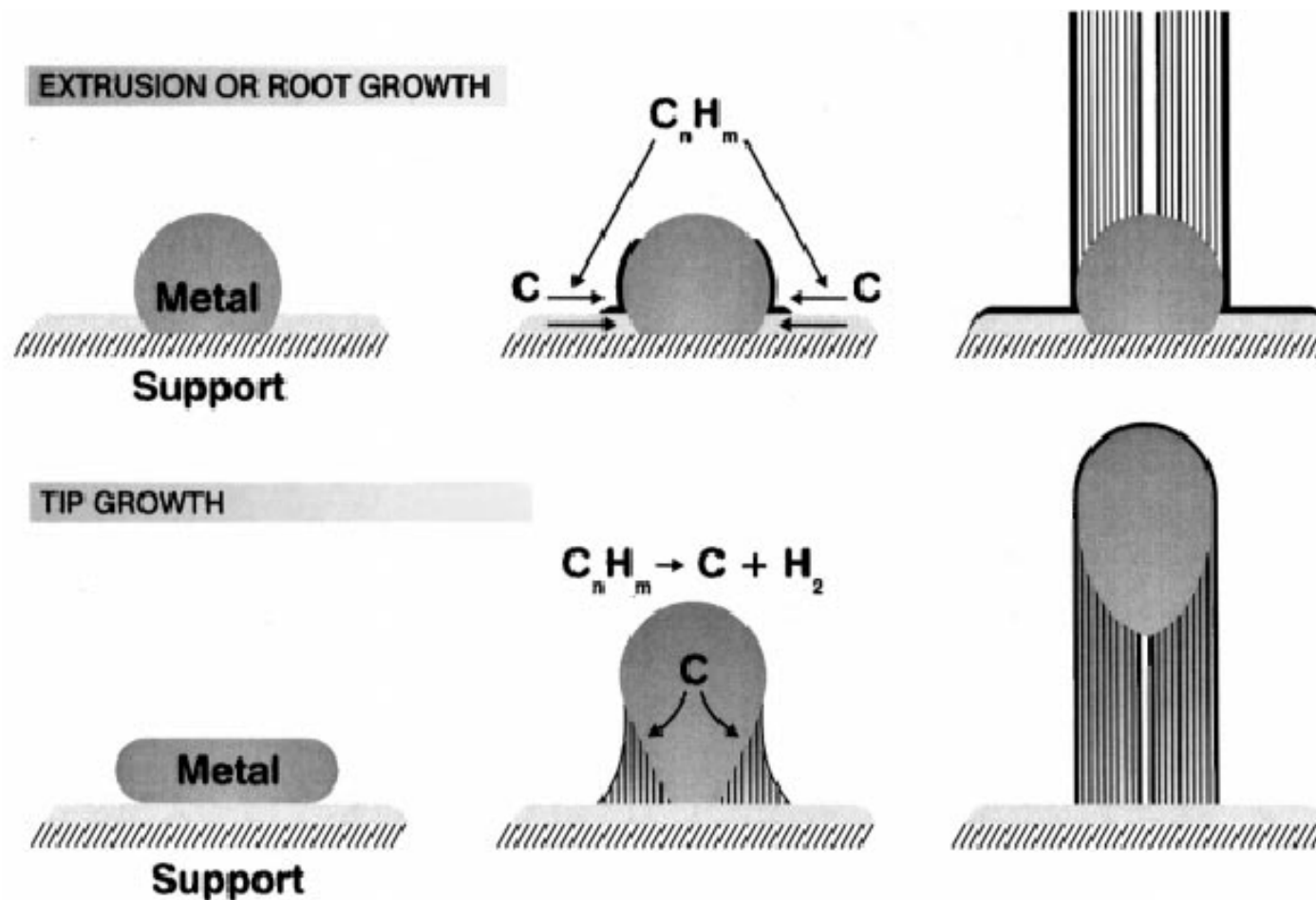
Introduction: special properties

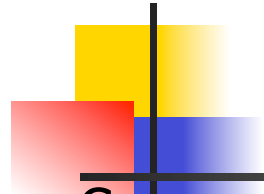
- Difference in chemical reactivity for end caps and side wall
- High axial mechanical strength
- Special electrical properties:
 - Metallic
 - Semi conducting



Synthesis: growth mechanism

- Metal catalyst
- Tip growth / extrusion growth

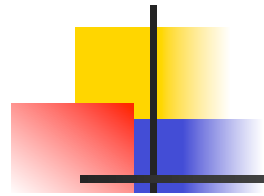




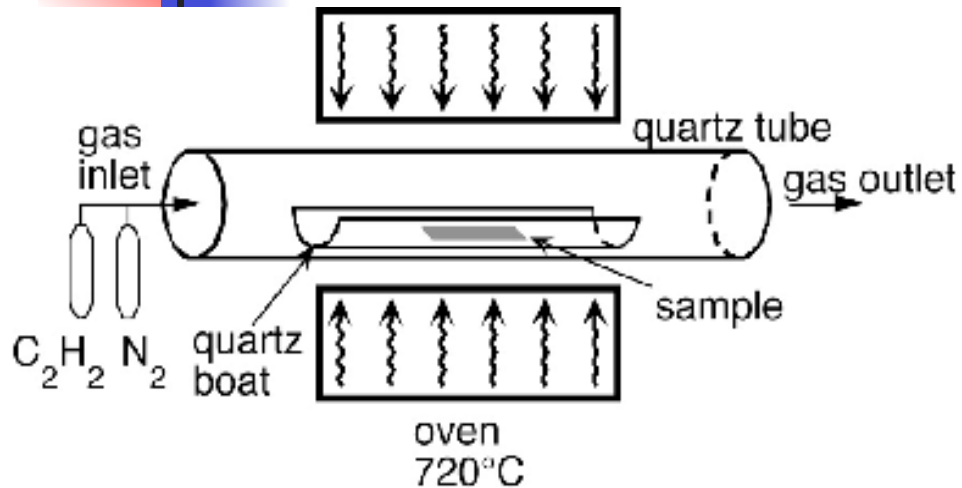
Synthesis: overview

- Commonly applied techniques:
 - Chemical Vapor Deposition (CVD)
 - Arc-Discharge
 - Laser ablation

- Techniques differ in:
 - Type of nanotubes (SWNT / MWNT / Aligned)
 - Catalyst used
 - Yield
 - Purity

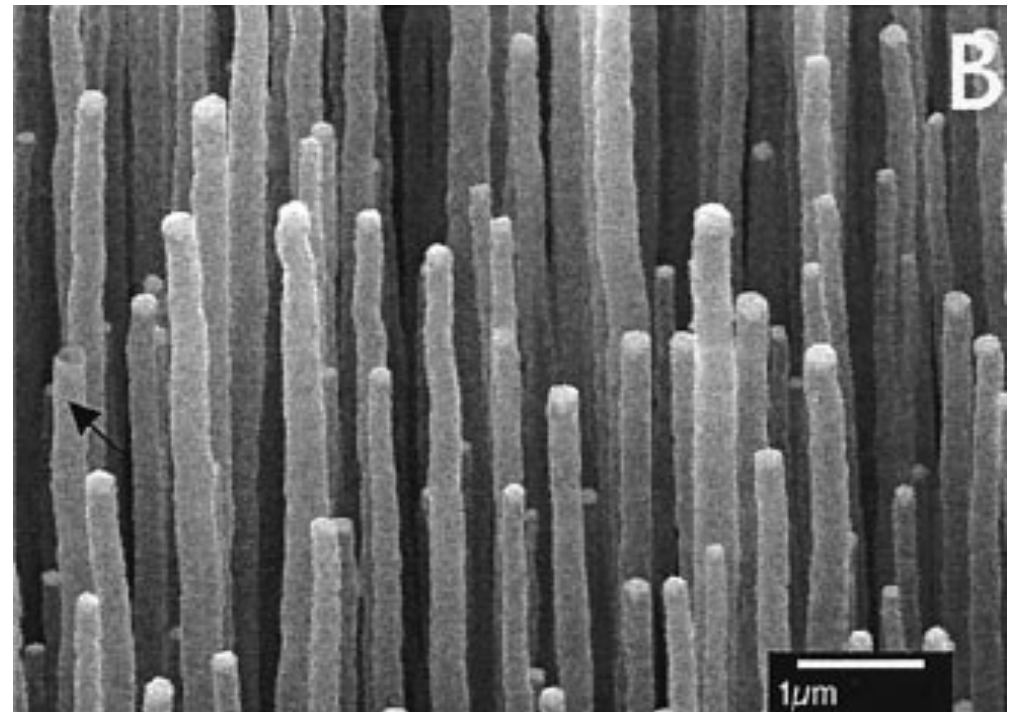


Synthesis: CVD



- Gas phase deposition
- Large scale possible
- Relatively cheap

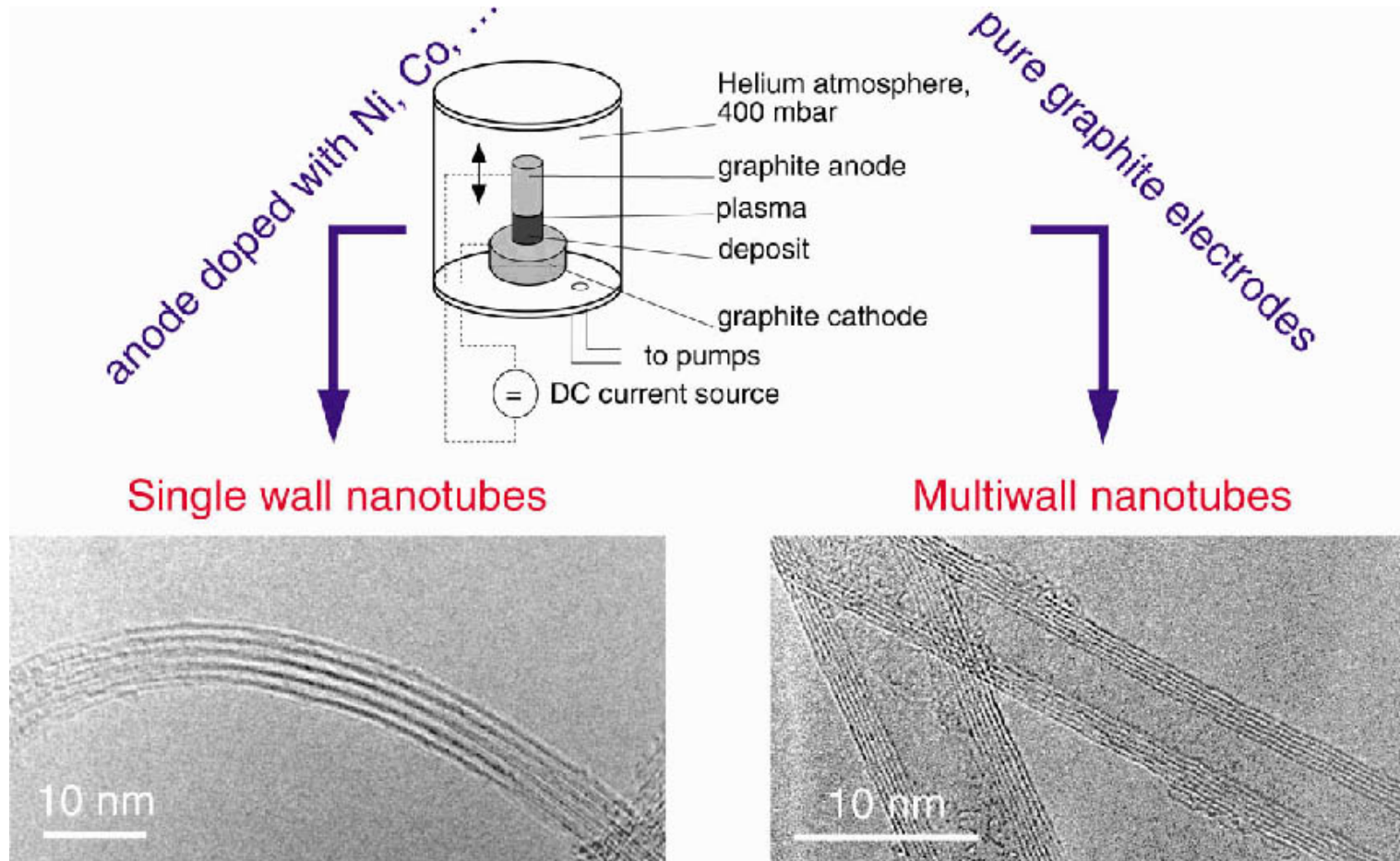
- SWNTs / MWNTs
- Aligned nanotubes
- Patterned substrates



Synthesis: arc discharge

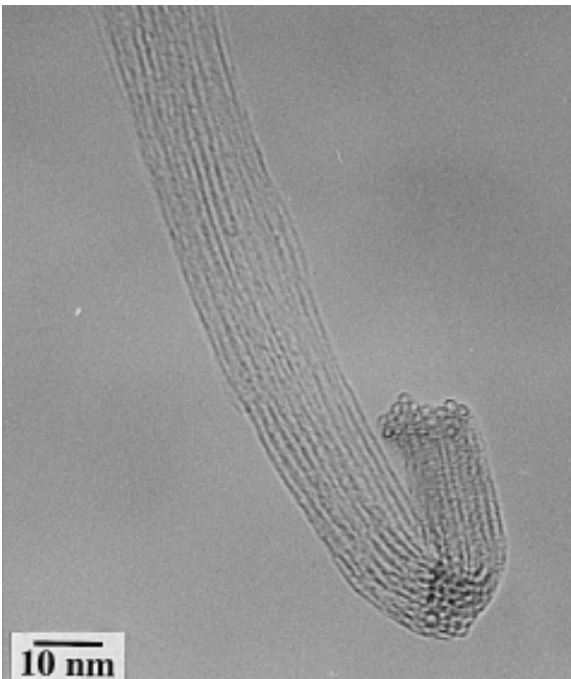
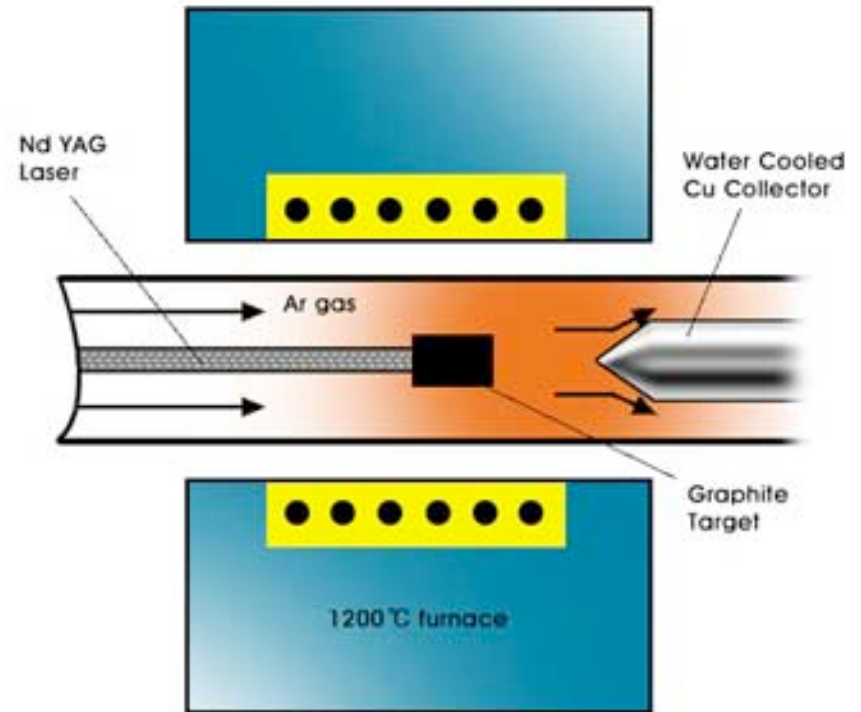
- MWNTs and SWNTs
- Batch process

- Relatively cheap
- Many side-products

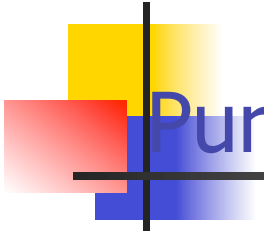


Synthesis: laser ablation

- Catalyst / no catalyst
- MWNTs / SWNTs
- Yield <70%

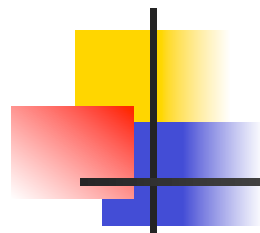


- Use of very strong laser
- Expensive (energy costs)
- Commonly applied



Purification

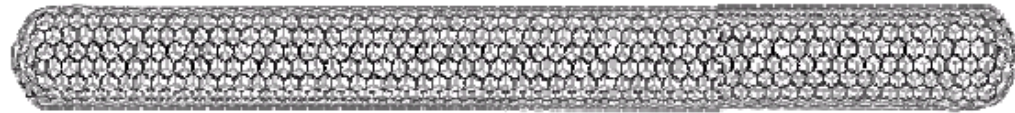
- Contaminants:
 - Catalyst particles
 - Carbon clusters
 - Smaller fullerenes: C_{60} / C_{70}
- Impossibilities:
 - Completely retain nanotube structure
 - Single-step purification
- Only possible on very small scale:
 - Isolation of either semi-conducting SWNTs



Purification: techniques

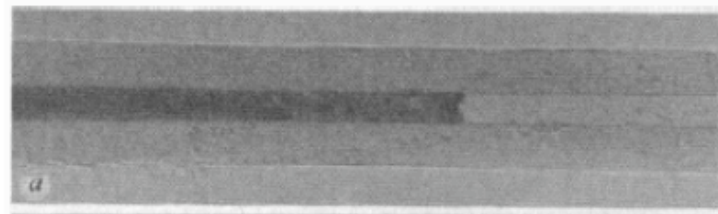
- Removal of catalyst:
 - Acidic treatment (+ sonication)
 - Thermal oxidation
 - Magnetic separation (Fe)
- Removal of small fullerenes
 - Micro filtration
 - Extraction with CS_2
- Removal of other carbonaceous impurities
 - Thermal oxidation
 - Selective functionalisation of nanotubes
 - Annealing

Is it possible to fill something into the CNT?



annealing of the CNT with liquid lead (Pb)
at the existence of air

results in opening of the capped tube ends and subsequent
filling of the tubes with molten material through capillary action.



P. M. Ajayan and Sumio Iijima, **Nature**, 361, 1993

P. M. Ajayan, S. Iijima, et al, **Nature**, 361, 1993



Is it possible to make the CNT solvable in Water?



Although the raw CNT has many advantages, but it is impossible to be mixed uniformly with other materials.

1. Crazy chemists use everything to react with CNT, even F_2
2. Smalley and Dr. Liu et al developed a efficient method. “famous cook CNT with Nitric acid” , results published in *Science* 22, 1998



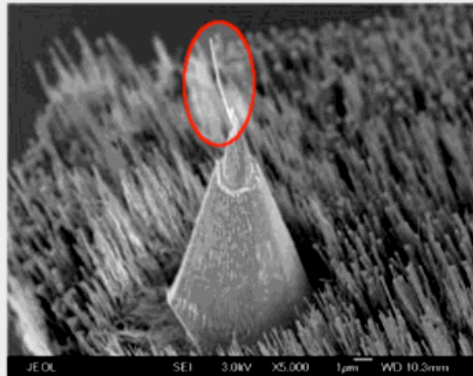


Application of CNT

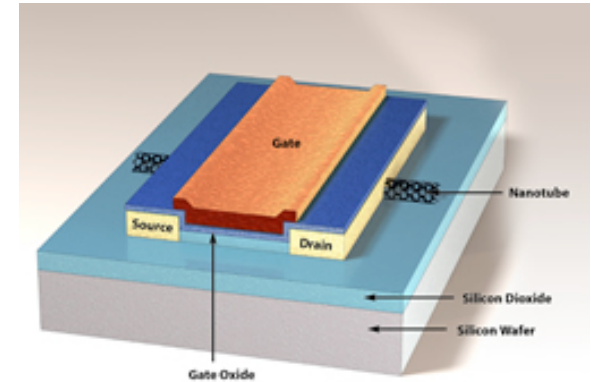
Young's modulus	SWCNT 1054 GPa
	MWCNT 1200 GPa
Tensile strength	SWCNT ~60 GPa
	MWCNT ~150 GPa
Current density	10^9 A/cm ²
Electric conductivity	1.5 kW-cm
Thermal conductivity	2000 W/m.K



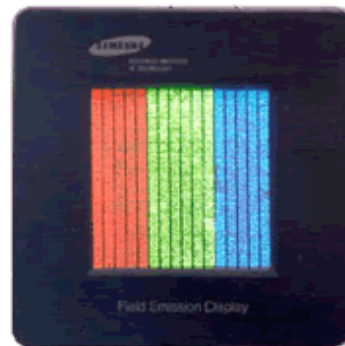
Overview of potential applications



- < AFM Tip
- > Molecular electronics
 - Transistor



- > FED devices:
 - Displays

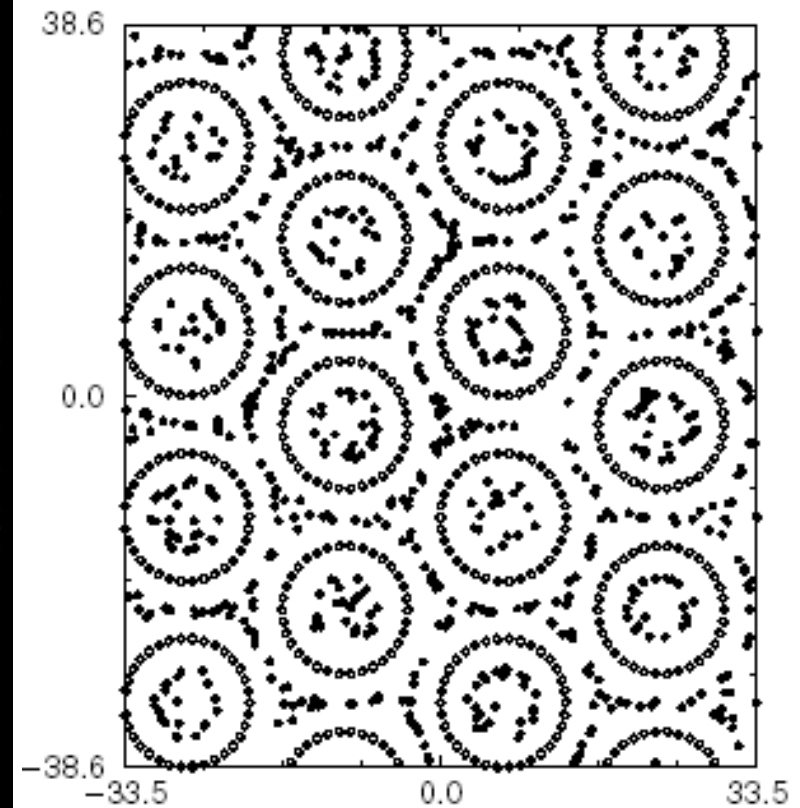
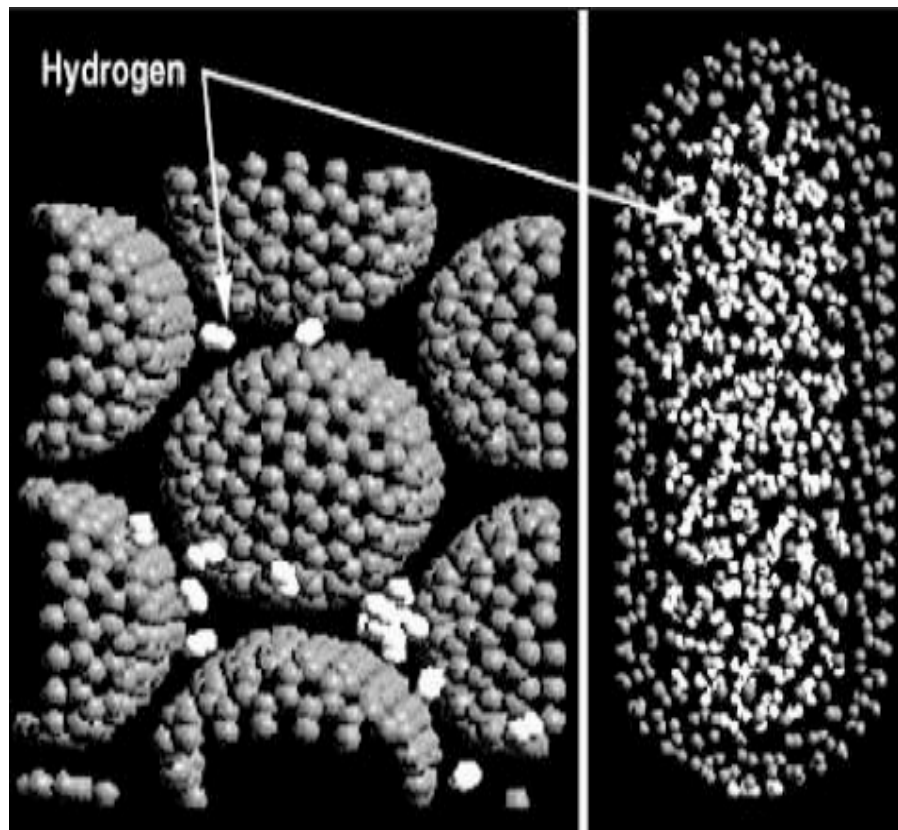


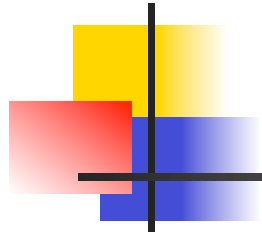
- < Energy storage:
 - Li-intercalation
 - Hydrogen storage
 - Supercaps



- < Others
 - Composites
 - Biomedical
 - Catalyst support
 - Conductive materials
 - ???

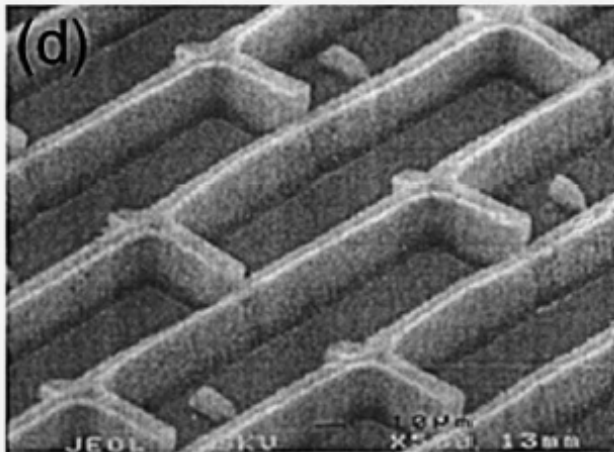
Gas Phase Intercalation of Hydrogen model



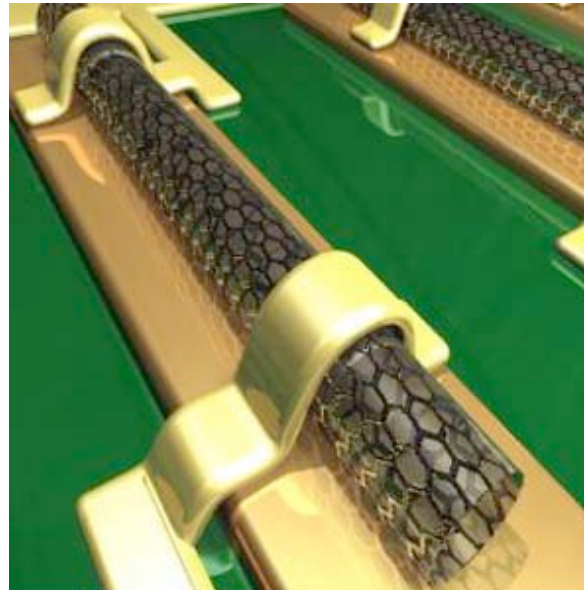


Molecular electronics

- FEDs

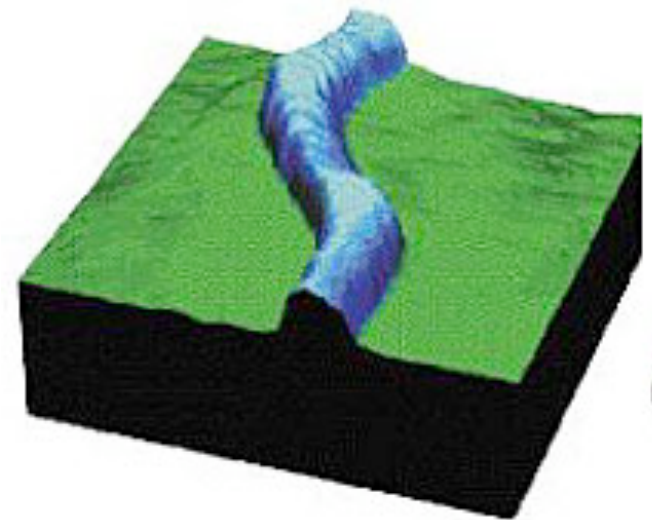


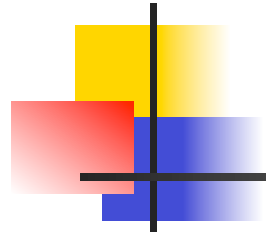
- CNTFETs



Artist's conception of a gated nanotube transistor logic circuit. Bachtold et al., *Science* **294** (2001) 1317.

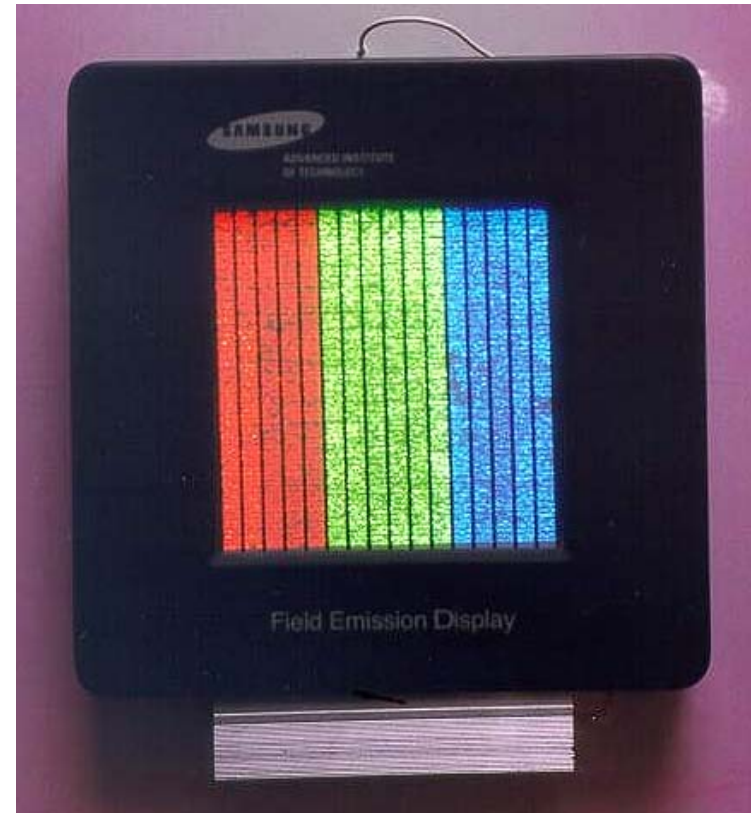
- SETs





Patterned Film Field Emitters

- Etching and lithography
- Conventional CVD
- Soft lithography



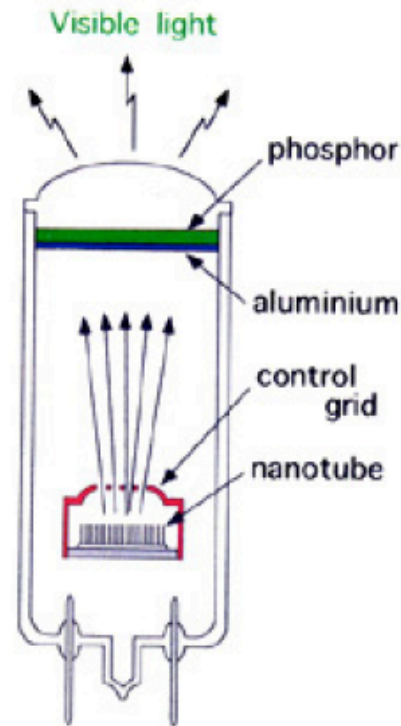
FED vs. LCD

- Potentially **higher resolution** than LCD
- **Truer black** than LCD
- FEDs are **more efficient**
- Phosphor-based displays have **faster response time** than liquid crystals (LCDs suffer from ghosting)
- Approximately the same thickness as LCD
- FED has **better viewing angle**

ISE's FED Module, SID 2001 Display of the
Year Silver Award Winner (Ise , Mie , Japan)



CNT-based lamps



suitable for commercialization, having a lifetime of 8000 hours, the high efficiency of environmentally problematic mercury-based fluorescent lamps

2. High strength materials

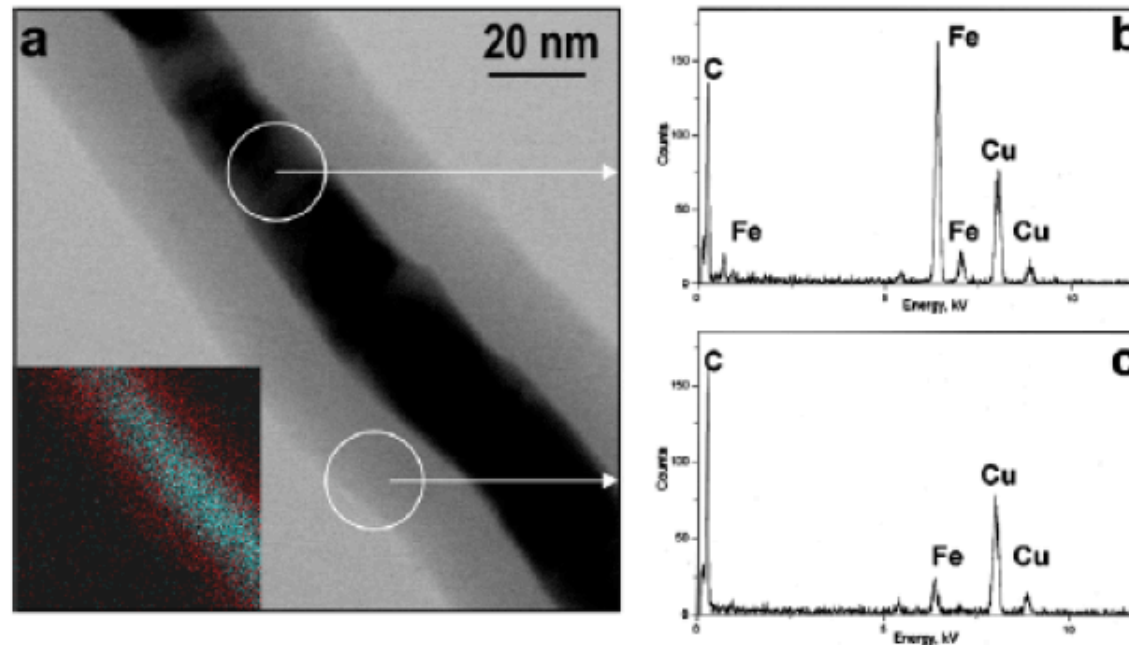


Damascus blades are famous for their remarkable strength and sharpness, but the fabrication technology has remained a mystery



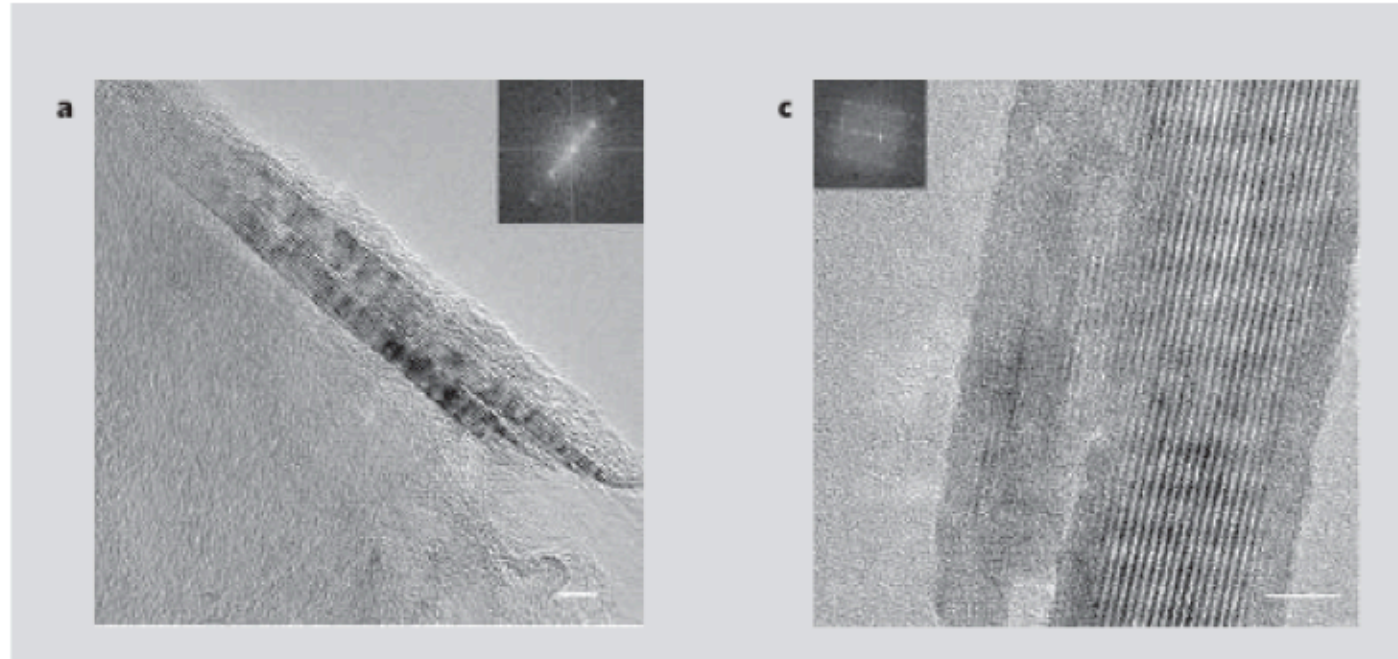
Damascus steel has a very high carbon content (1.6-1.7% carbon)
Steel that contains this amount of carbon forms plates of Fe_3C ,
which makes the steel brittle.
But somehow blacksmiths were able to overcome the brittleness.....

Micro-structural examination of the sword showed they contained nanowires of Fe_3C ?



Fe_3C nanowires encapsulated in the carbon nanotubes

Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre



HRTEM images of carbon nanotubes in a genuine Damascus sabre after dissolution in HCl acid.

Nature 444 November 2006

Speculation on the formation of CNT

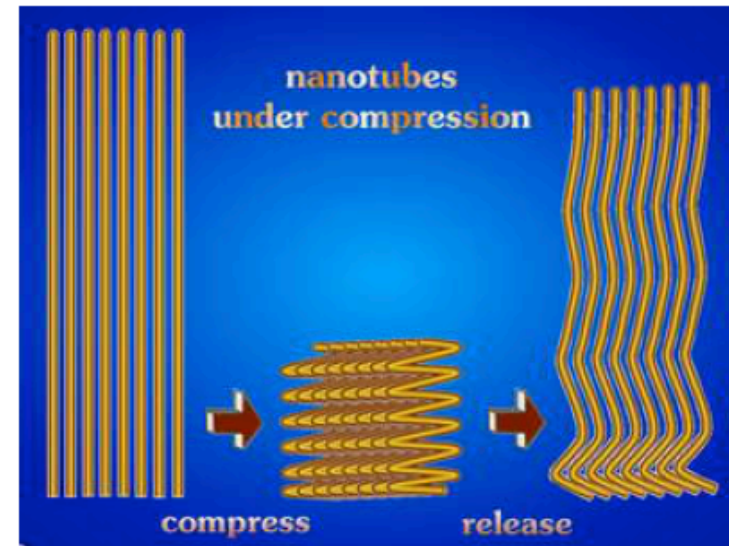


According to the history records, Damascus blades were forged directly from small cakes of steel (named 'wootz') produced in ancient India.

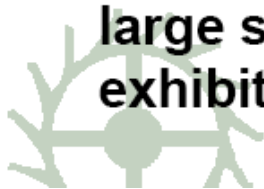
In the fabrication of Indian *wootz* production, particular ingredients were mandatory — such as wood from *Cassia auriculata* and leaves of *Calotropis gigantea*, and ores taken from particular mines in India.

During the thermal cycling and cyclic forging, catalytic elements may give rise to the growth of carbon nanotubes. As the nanoscale structure of Damascus steel emerges, a refined interpretation of its remarkable mechanical properties should become possible.

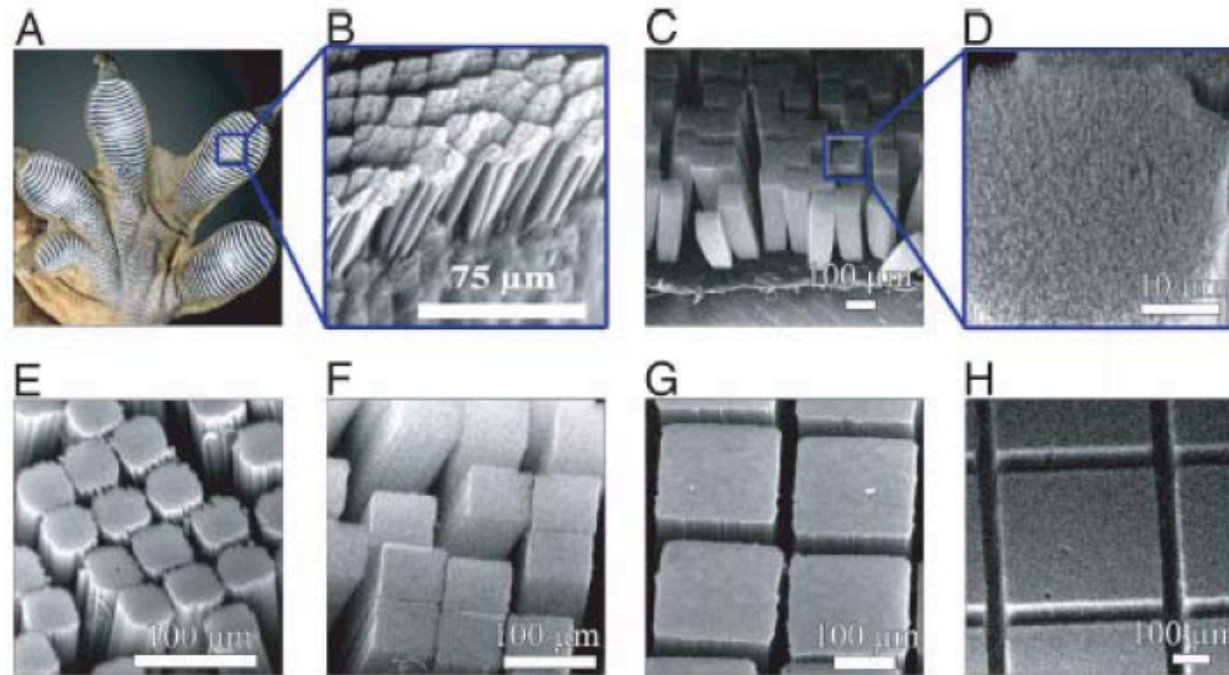
CNT Foam-like Films as shock absorber



1. The thickness of the nanotube foams decreased slightly after several hundred cycles, but then quickly stabilized and remained constant, even up to 10,000 cycles.
2. When compared with conventional foams designed to sustain large strains, nanotube foams recovered very quickly and exhibited higher compressive strength.

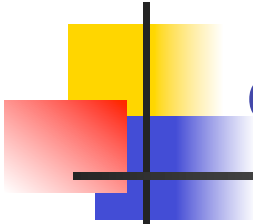


3. Carbon nanotube-based synthetic gecko tapes



SEM of gecko and microfabricated aligned multiwalled CNT





Composti del carbonio con elementi elettronegativi

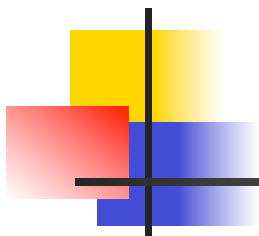
Il carbonio ha alta affinità per gli elementi fortemente elettronegativi come O e F, con i quali forma composti importanti.

Alogenuri

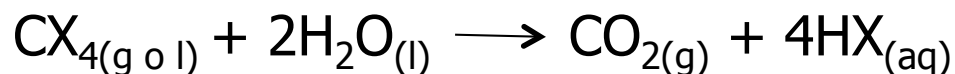
I tetraalogenometani CX_4 variano dal composto assai stabile e volatile CF_4 al composto instabile CI_4 .

Proprietà dei composti CX_4

	CF_4	CCl_4	CBr_4	CI_4
P.fusione °C	-187	-23	90	171 dec
P.eboll. °C	-128	77	190	c.130 sub
DG°_f kJ/mol	-879(g)	-62.5(l)	+47.7(s)	>0

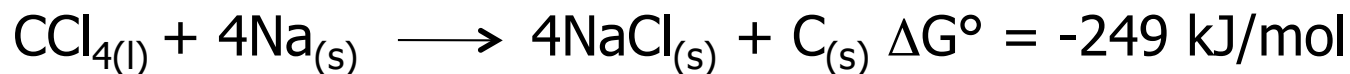


Tutti i CX_4 sono instabili all'idrolisi:

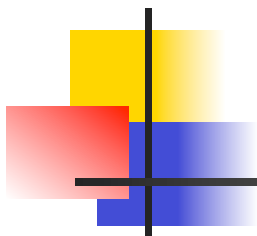


La reazione per i legami C-F è però assai lenta e perciò i polimeri fluoro-carbonio come il poli(tetrafluoroetilene) (Teflon) e altri sono assai resistenti all'attacco dell'acqua.

La reazione fortemente esoergonica



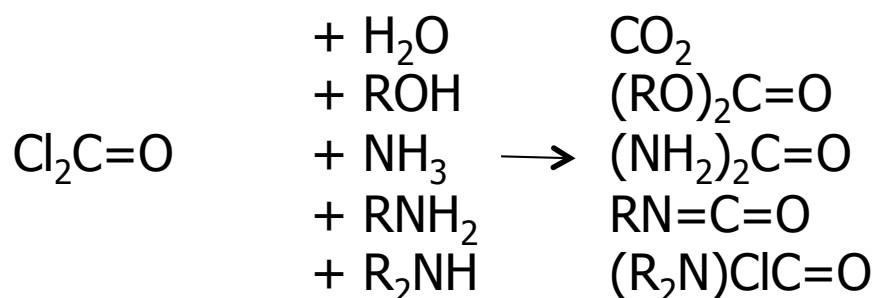
può avvenire con violenza esplosiva.



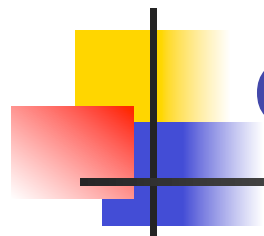
Gli alogenuri di carbonile COX_2 sono molecole planari e utili intermedi. Il più comune OCCl_2 (fosgene) è un gas molto tossico, preparato su grande scala per reazione diretta del cloro sul CO:



Il fosgene reagisce facilmente per spostamento nucleofilo del cloro.



L'idrolisi porta a CO_2 e HCl piuttosto che a $(\text{HO})_2\text{C}=\text{O}$ perché questo è instabile alla perdita d'acqua.



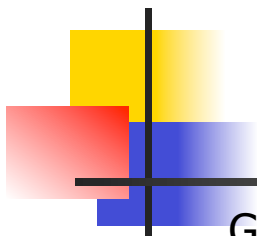
Composti con l'ossigeno e con lo zolfo

I due principali ossidi del carbonio, CO e CO₂, sono noti in diversi contesti; fra gli ossidi meno familiari c'è il gas protossido (o sottossido) di carbonio, C₃O₂, O=C=C=C=O

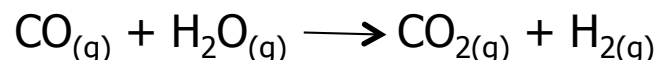
Proprietà degli ossidi di carbonio

Ossido	p.f./°C	p.e./°C	n(CO)/cm ⁻¹		k(CO)/Nm ⁻¹		legame/Å	
			1	2	1	2	C-C	C-O
CO	-199	-191.5	2145		1860		-	1.13
OCO	-78*		2349,1318		1550		-	1.16
OCCCO	-111	7	2200,2290				1.28	1.16

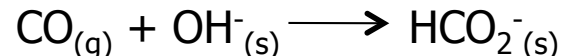
* Sublima; a 5 atm, la CO₂ fonde a -57 °C.



Gli impieghi di CO comprendono la riduzione degli ossidi metallici nell'altoforno e la reazione di spostamento per la produzione di H₂:



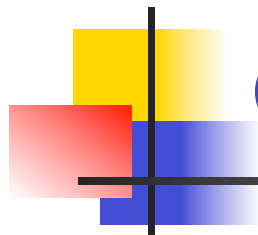
A dispetto della debole acidità di Lewis, ad alta pressione e a temperature piuttosto elevate CO subisce l'attacco delle basi di Lewis forti. Es., la reazione con idrossido produce lo ione formiato:



Analogamente, la reazione con metossido (CH₃O⁻) produce lo ione acetato (CH₃CO₂⁻).

CO è un legante eccellente per gli atomi metallici che si trovano nei propri stati di ossidazione inferiori. La ben nota tossicità deriva appunto dal fatto che si lega allo ione Fe dell'emoglobina impedendo il fissaggio di O₂, con conseguente asfissia.

E' possibile preparare il complesso H₃B-CO da B₂H₆ e CO ad alta pressione. E' un raro esempio di coordinazione di CO con un semplice acido di Lewis. Non si forma invece il complesso di CO (molle) con BF₃ perchè acido troppo duro.

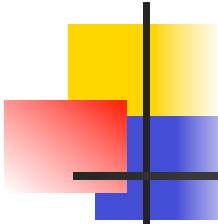


CO₂ nell'atmosfera

L'anidride carbonica non ha carattere tossico ed è un normale componente dell'atmosfera. La sua presenza in questa si accresce progressivamente (per effetto della combustione dei combustibili fossili e della deforestazione). Attualmente il problema è che l'aumento possa causare il riscaldamento generale del pianeta a causa del cosiddetto effetto serra.

La molecola nell'atmosfera (come altre specie: CH₄, N₂O e clorofluorocarburi) lascia passare la luce visibile, mentre assorbe fortemente nell'IR, impedendo che il calore abbandoni la terra per irraggiamento.

In passato la natura è riuscita a stabilizzare la concentrazione atmosferica della CO₂ precipitando CaCO₃ nelle profondità oceaniche, ma sembra che la diffusione della CO₂ fino alle acque profonde sia troppo lenta per poter compensare la crescente immissione nell'atmosfera.



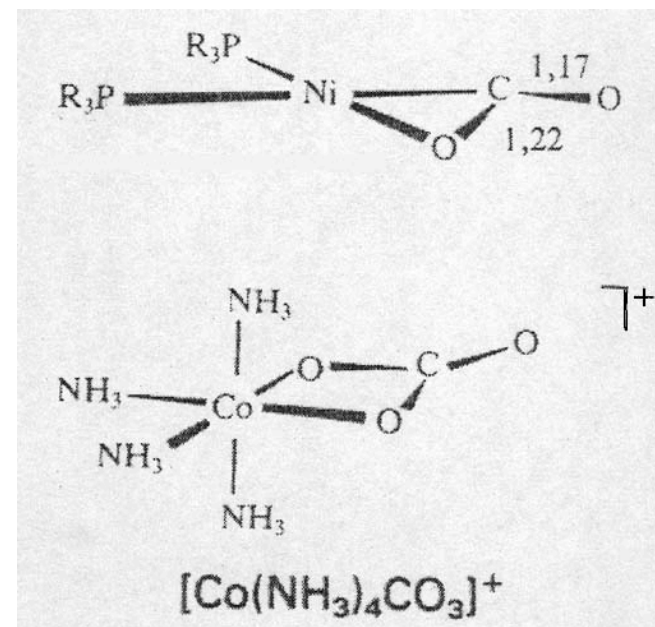
La chimica della CO_2 si basa sulla sua blanda acidità di Lewis, come nella formazione di ioni carbonato in soluzione basica.

Si conoscono sia complessi della CO_2 sia di CO_3^{2-} , ma la loro importanza è di molto inferiore a quella dei metallo carbonili.

La molecola neutra CO_2 agisce da acido di Lewis quando dà origine a complessi con i metalli ricchi di elettroni in basso stato di ossidazione, e il legame si forma principalmente per donazione di elettroni dall'atomo metallico a un orbitale p antilegante di CO_2 .

Dall'altra parte, lo ione CO_3^{2-} coordina come base di Lewis con gli atomi metallici a stato di ossidazione positivo, e può agire da legante monodentato o bidentato.

Dal punto di vista economico è importante la reazione di CO_2 con l'ammoniaca a dare carbonato d'ammonio, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Questo viene convertito ad alta temperatura direttamente a urea $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, un importante fertilizzante e un utile intermedio chimico.



I composti azotati

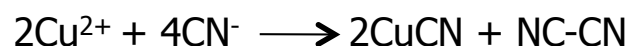
Il cianuro di idrogeno, HCN, si produce in grandi quantità mediante la reazione di combinazione catalitica, ad alta T, del metano con l'ammoniaca, e funge da intermedio nella sintesi di polimeri comuni come il poli(metil-metacrilato) (plexiglas: metil metacrilato $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOMe}$) e il poliacrilonitrile (orlon: acrilonitrile $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$).

HCN è assai volatile (p.e. 26 °C) e, come lo ione CN^- , è estremamente tossico.

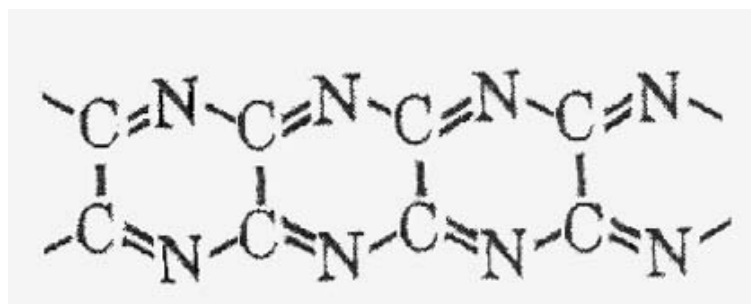
La tossicità dello ione CN^- assomiglia a quella della molecola isoelettronica CO, in quanto entrambi formano complessi con molecole ferro-porfiriniche, però, mentre CO si lega al ferro dell'emoglobina, impedendo l'ossigenazione dei tessuti, CN^- si fissa preferenzialmente sul ferro del citocromo c, bloccando il trasporto elettronico (il trasferimento di energia).

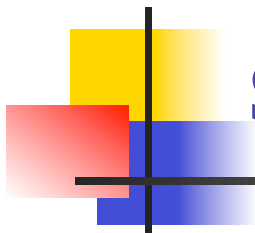
Diversamente da CO, lo ione CN^- , negativo, è una base di Brönsted forte ($\text{pK}_a = 9.4$) e un acido p di Lewis di gran lunga più debole. La sua chimica di coordinazione riguarda quindi, principalmente, l'associazione con gli ioni metallici positivi, come nello ione esacianoferrato(II), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Il cianogeno $(\text{CN})_2$ è un gas incolore, tossico, solubile in acqua. Si forma ad es. secondo la reazione:



A 400-500 °C polimerizza a paracianogeno, un solido che si ritrasforma in $(\text{CN})_2$ a 800-850 °C. Si suppone che $(\text{CN})_n$ abbia una struttura (da evidenze IR):

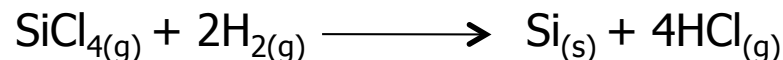




Silicio e germanio

Il gap di banda e quindi la conduttività del silicio è ideale per molte applicazioni come semiconduttore. Però il germanio fu usato per primo come materiale per la costruzione di transistor perché era allora più facile da purificare del silicio.

Quando furono sviluppati migliori metodi per purificare il silicio negli anni 60, il germanio fu quasi abbandonato per quell'uso. Il principale metodo di preparazione del silicio all'alto livello di purezza richiesto per i transistor è di ridurre SiCl_4 altamente puro con H_2 .



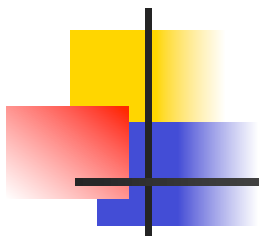
Composti del silicio con elementi elettronegativi

Alcuni composti importanti di Si e Ge contengono elementi elettronegativi: alogeni, ossigeno e azoto. La classe degli ossidi è così vasta che richiede una descrizione a parte.

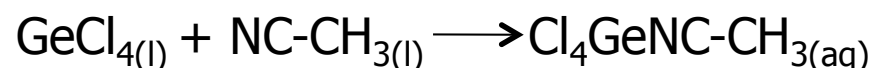
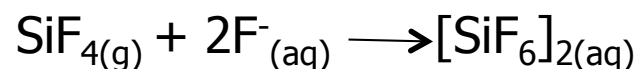
Composti con gli alogeni

Del silicio e del germanio si conoscono tutti i tetralogenuri, composti molecolari volatili.

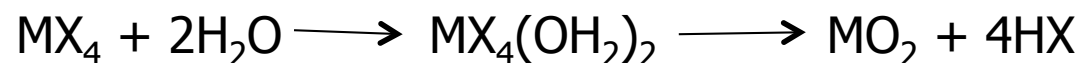
Discendendo il gruppo, il germanio mostra indizi dell'esistenza di una coppia inerte, giacché forma pure dialogenuri non volatili.

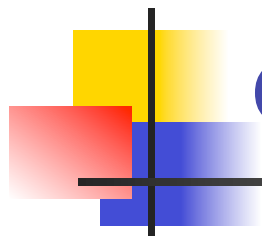


Gli alogenuri di Si e Ge sono acidi di Lewis blandi e manifestano tale carattere quando addizionano uno o più leganti a dare complessi penta- o esacoordinati:



La facilità con cui si formano complessi ipervalenti di Si e Ge spiega perchè l'idrolisi degli alogenuri di questi elementi sia molto più veloce di quella di CCl_4 . Schematicamente:





Composti con l'azoto

La reazione diretta di Si con l'azoto gassoso ad alte temperature produce Si_3N_4 (è noto anche Ge_3N_4). Questo sostanza è molto dura e inerte e può trovare impiego come materiale ceramico per alte temperature (è stabile ad alte T, resistente all'ossidazione e alla corrosione ambientale). La attuale ricerca industriale è focalizzata all'uso di opportuni composti organosilicio-azoto che potrebbero per pirolisi dare fibre (o altre forme) di nitruri di silicio.

Si_3N_4 si usa in soluzione solida con Al_2O_3 a dare materiali ceramici detti "sialons" (SiAlON).

La trisililammina (H_3Si)₃N, l'analogo della trimetilammina ha basicità molto bassa e struttura planare, dovuta alla delocalizzazione del doppietto solitario da N2pz verso unorbitale d o p* sul Si. L'effetto è probabilmente in relazione col

maggiore carattere p per il doppietto derivante dall'appiattimento della molecola per repulsioni steriche tra i grossi gruppi sililici.

D'altro canto (H_3Ge)₃N è piramidale.

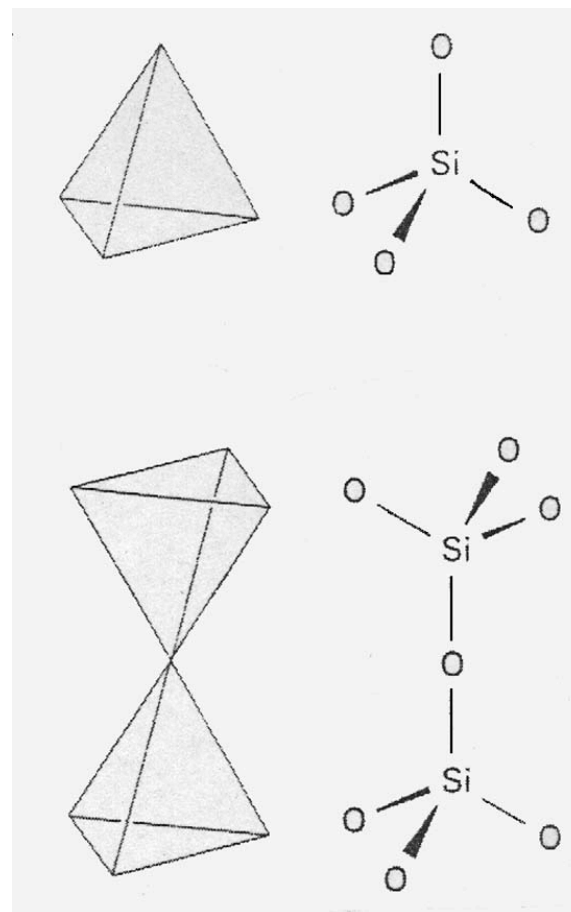
Silicati

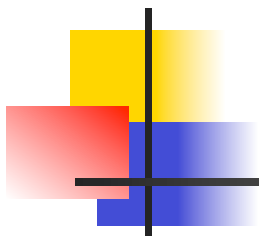
La grande affinità del silicio per l'ossigeno spiega l'esistenza di una grande varietà di silicati e composti Si/O sintetici, che sono importanti in mineralogia, nei processi industriali e in laboratorio.

Nella grande maggioranza dei silicati si riscontra il Si in *coordinazione tetraedrica*.

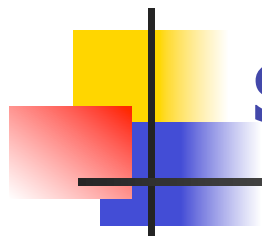
Le complicate strutture si razionalizzano meglio disegnando l'unità SiO_4 come tetraedro (Si al centro e O ai vertici). In generale questi tetraedri condividono i vertici e (più raramente) gli spigoli o le facce.

Vi sono O terminali e O a ponte nelle unità. Ognuno dei terminali contribuisce con -1 alla carica dell'unità SiO_4 , mentre ognuno degli O condivisi contribuisce con zero. Es., l'ortosilicato è $[\text{SiO}_4]^{4-}$, il disilicato è $[\text{O}_3\text{SiOSiO}_3]^{6-}$, e le unità SiO_2 della silice non hanno carica (O tutti condivisi).



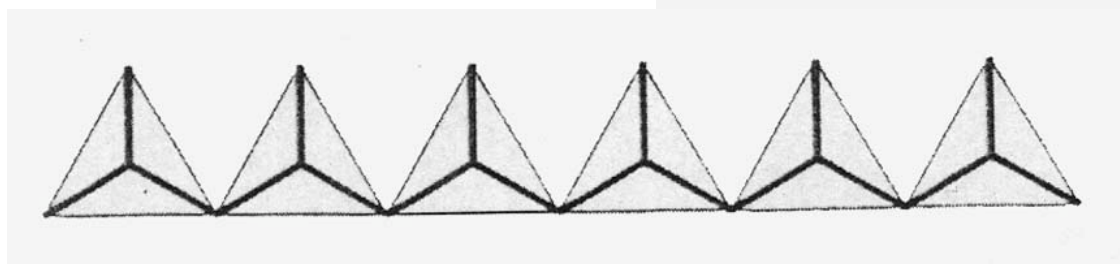
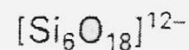
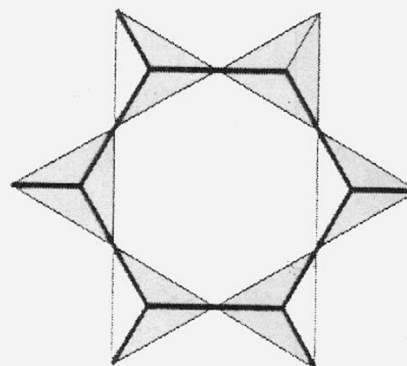


Neso-silicati	Unità $[\text{SiO}_4]^{4-}$ isolate	Nessun O scambiato
Soro-silicati	Unità $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ isolate	1 O scambiato
Ciclo-silicati	Anelli chiusi	2 O scambiati
ino-silicati	Catene continue o nastri	2 O scambiati
fillo-silicati	Strati 2D	3 O scambiati
tetto-silicati	Reticoli 3D	4 O scambiati



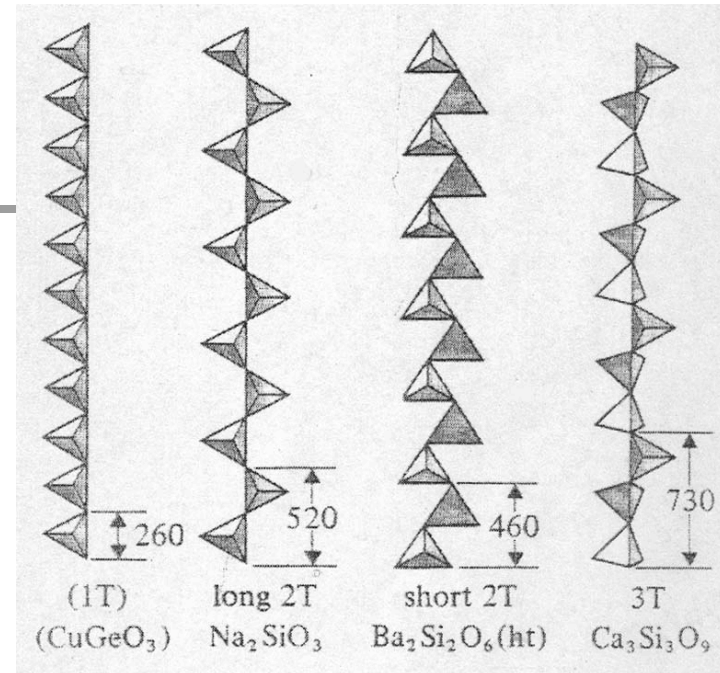
Silicati a struttura estesa

Con i criteri sopra descritti per la carica, una catena infinita ad un solo *filamento*, o un *anello di unità* SiO_4 , che mostrano due atomi di O condivisi per ciascun Si, devono avere formula $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_n$.

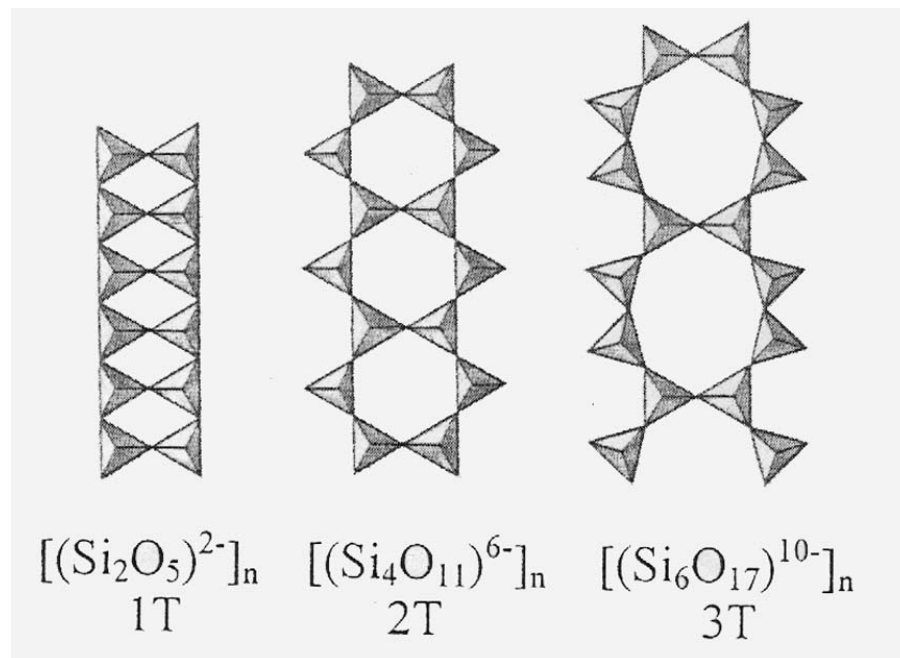


Un composto che forma un tale ione metasilicato ciclico è il minerale berillo $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, fonte principale del berillio, che contiene lo ione $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$. Lo smeraldo è un berillo nel quale alcuni degli ioni Al^{3+} sono sostituiti da Cr^{3+} .

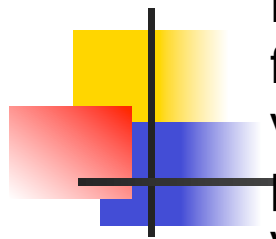
I metasilicati a catena $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_n$ vengono classificati strutturalmente a seconda del periodo di ripetizione (passo) della catena in 1T, 2T, 3T ecc. (T = tetraedro). Oltre ad altre configurazioni a catena singola, esistono silicati in cui le singole catene sono unite lateralmente a *catena doppia*.



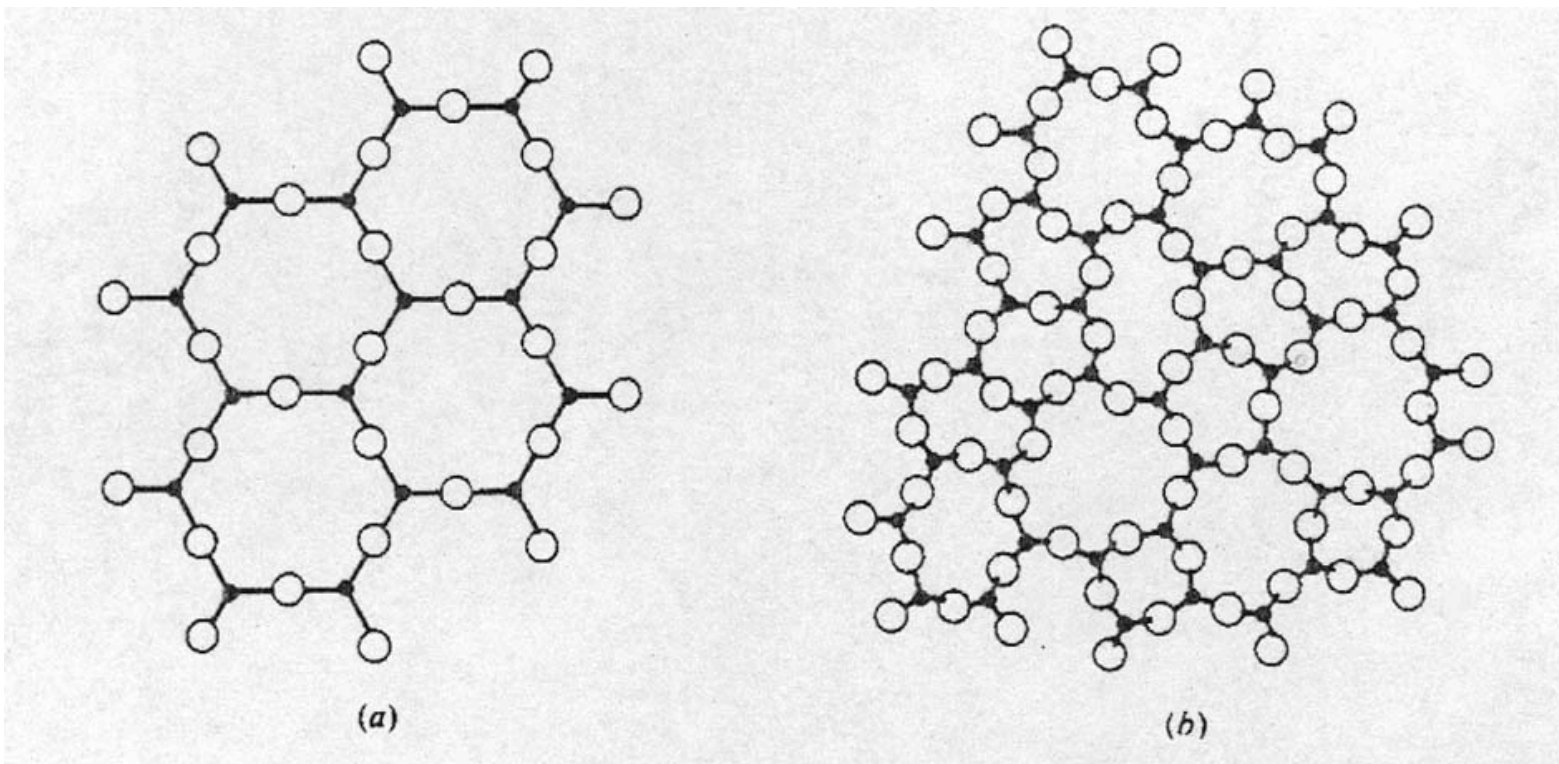
Le formule (a seconda del periodo) sono:



Fra questi ricordiamo una famiglia di minerali noti come anfiboli (o asbesti) 2T, che comprendono gli «amianti»

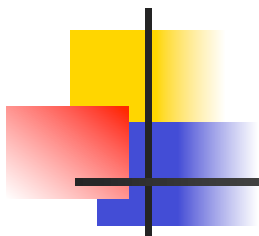


La silice e molti silicati cristallizzano lentamente e, raffreddando la fusione a velocità appropriata, si possono ottenere solidi amorfi, i vetri. Come per i liquidi, la struttura è ordinata entro distanze di pochi intervalli interatomici. A differenza dei liquidi, però, la loro viscosità è elevatissima, e sotto molti aspetti essi si comportano come solidi.



Silicato cristallino

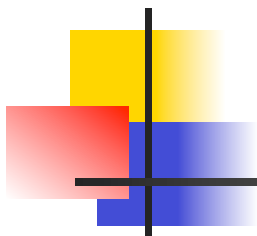
Vetro siliceo



La composizione dei vetri ai silicati incide fortemente sulle loro proprietà fisiche.

Il quarzo fuso (SiO_2 amorfa), si ammorbidisce intorno ai 1600°C , il vetro al borosilicato (con ossido di boro) si ammorbidisce a circa 800°C , e il vetro cristallo (che contiene ossidi di piombo ed è fortemente rifrangente) a temperature ancora più basse. Tutto ciò dipende dal fatto che i responsabili della rigidità dell'intelaiatura sono i ponti Si-O-Si.

Quando si incorporano ossidi basici come Na_2O e CaO , essi reagiscono con SiO_2 fusa e trasformano i ponti Si-O-Si in gruppi Si-O terminali, abbassando con ciò la temperatura di ammorbidimento.



Alluminosilicati

Sono specie in cui alcuni atomi di Al sostituiscono atomi di Si. Gli alluminosilicati sono in gran parte responsabili della grandissima varietà del mondo minerale.

Poiché l'alluminio è presente come Al(III), la sua sostituzione di un Si(IV) aggiunge un'unità alla carica negativa complessiva. Per ciascun atomo di Al introdotto al posto di Si, occorre un ulteriore catione, quale H^+ , Na^+ o $1/2Ca^{2+}$. Questi cationi in più determinano un effetto profondo sulle proprietà dei materiali.

Alluminosilicati a strati

Molti minerali importanti sono varietà di alluminosilicati stratificati (fillosilicati), contenenti anche metalli quali Mg, Li e Fe: fra di essi le argille, il talco e varie miche.

The inert pair effect in Pb(II) and Sn(II):

The high electronegativity of these elements leads to a strong **inert pair** in Sn and Pb. For Sn both the Sn(IV) and Sn(II) state are relatively stable. For Pb, the Pb(IV) state is of rather low stability. Important Pb(IV) compounds are PbO₂, which is important in the lead/acid battery, and Pb(CH₂CH₃)₄ (tetraethyl lead), which used to be added to gasoline to prevent 'knock' (premature ignition on compression). The lead/acid battery works on the cell:



$$E^\circ = +1.2 \text{ V}$$

The Pb(II) and Sn(II) ions display a sterically active inert pair, which means that in structures of the complexes of these cations, there is usually a gap in the coordination geometry which is occupied by the lone pair. This resembles the structure of NH_3 as predicted by VSEPR, where the structure is derived from a tetrahedron, with one site occupied by the lone pair. This is seen in the structures below of the $[\text{SnCl}_3]^-$ and the $[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^-$ anions:

