

Kemijska i fizikalna svojstva nanocjevčica

Volf, Lucija

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:201036>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-14**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Volf

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Lucija Volf

Predala je izrađen završni rad dana: 22. rujna 2020.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Doc. dr. sc. Fabio Faraguna, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Dr. sc. Andrej Vidak, asistent, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 25. rujna 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Volf

KEMIJSKA I FIZIKALNA SVOJSTVA NANOCJEVČICA

ZAVRŠNI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

doc. dr. sc. Fabio Faraguna

dr. sc. Andrej Vidak

Zagreb, rujan 2020.

SAŽETAK

Kemijska i fizikalna svojstva nanocjevčica

Cilj ovog rada je opisati kemijska i fizikalna svojstva nanocjevčica (NT), njihovu primjenu te detaljno objasniti sintezu i strukturu ugljikovih nanocjevčice (CNTs) i nanocjevčica titanijevog dioksida (TiO_2NTs).

Nanostrukturiranim materijalima smatraju se materijali kojima je najmanje jedna dimenzija na nano razini, između 1 i 100 nm, a kod nanocjevčica je to promjer, dok duljina može biti i do 500 nm. Upravo zbog visokog omjera duljine i promjera odlikuju izvrsnim električnim, mehaničkim i optičkim svojstvima. U radu su detaljno razrađene i metode karakterizacije nanocjevčica: skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), transmisijska elektronska mikroskopija (TEM), skenirajuća mikroskopija s tuneliranjem (STM), energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS), rendgenska difrakcija (XRD) i Ramanova spektroskopija.

Ključne riječi: nanocjevčice, ugljikove nanocjevčice, nanocjevčice titanijevog dioksida, elektronska mikroskopija, energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS), rendgenska difrakcija (XRD), Ramanova spektroskopija

ABSTRACT

Chemical and physical properties of nanotubes

The aim of this paper is to show the chemical and physical properties of nanotubes (NT), their application and explain in detail the synthesis and structure of carbon nanotubes (CNTs) and titanium dioxide nanotubes (TiO₂NTs).

Nanostructured materials are considered materials with least one dimension at the nano level, between 1 and 100 nm, and in the case of nanotubes it is the diameter, while the length can be up to 500 nm. Precisely because of the high ratio of length and diameter, they are characterized by excellent electrical, mechanical and optical properties. The paper also elaborates in detail the methods of characterization of nanotubes: scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), scanning tunneling microscopy (STM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X - ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy.

Key words: nanotubes, carbon nanotubes, titanium dioxide nanotubes, electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X - ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy

„I don't know how to do this on a small scale in a practical way, but I do know that computing machines are very large; they fill rooms. Why can't we make them very small, make them of little wires, little elements, and by little, I mean little?“

Richard Feynman, 1959.

Zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Vladimiru Dananiću na predloženoj temi, stručnom vođenju i sugestijama prilikom izrade završnog rada.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Nanomaterijali.....	2
2.1.1. Povijesni razvoj.....	2
2.1.2. Podrijetlo nanomaterijala.....	3
2.1.3. Tehnike dobivanja nanomaterijala.....	4
2.2. Struktura i svojstva ugljikovih nanocjevčica.....	6
2.2.1. Struktura jednoslojnih ugljikovih nanocjevčica.....	6
2.2.2. Fizičke granice SWCNTs.....	8
2.2.3. Strukture višeslojnih ugljikovih nanocjevčica i varijanta.....	9
2.2.4. Elektronska struktura grafena.....	10
2.2.5. Zajednička svojstva grafena i CNTs.....	11
2.2.6. Optička svojstva SWCNTs.....	13
2.2.7. Mehanička svojstva CNTs.....	15
2.2.8. Električna svojstva SWCNTs.....	16
2.2.9. Toplinska svojstva CNTs.....	16
2.3. Struktura i svojstva TiO ₂ nanocjevčica.....	17
2.3.1. Kristalne strukture TiO ₂	17
2.3.2. Optička svojstva TiO ₂ NTs	18
2.3.3. Električna svojstva TiO ₂ NTs	19
2.4. Sinteza ugljikovih nanocjevčica.....	22
2.4.1. Lučno pražnjenje.....	22
2.4.2. Laserska ablacija.....	23
2.4.3. Tehnika kemijskog taloženja para.....	24
2.4.4. Elektrolitičke metode.....	27
2.5. Sinteza TiO ₂ nanocjevčica.....	28
2.5.1. Elektrokemijska anodizacija.....	28
2.5.2. Utjecaj elektrolita	29
2.5.3. Primijenjeni napon i vrijeme anodizacije.....	30
2.5.4. Učinak brzine magnetskog miješanja.....	31
2.5.6. Mehanizam nastajanja TiO ₂ NTs.....	32

3. REZULTATI.....	33
3.1. Metode karakterizacije nanocjevčica.....	33
3.1.1. Elektronska mikroskopija	33
3.1.2. Rendgenska difrakcija.....	36
3.1.3. Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS).....	38
3.1.4. Ramanova spektroskopija.....	38
4. RASPRAVA.....	41
4.1 Primjena ugljikovih nanocjevčica.....	41
4.1.1 Pohrana energije.....	41
4.1.2. Biomedicinska primjena.....	42
4.1.3. Skladištenje vodika.....	44
4.1.4. Ostale primjene.....	45
4.2 Primjena TiO ₂ nanocjevčica.....	46
4.2.1. Biološka primjena.....	46
4.2.2. Pretvorba energije.....	47
5. ZAKLJUČAK.....	48
6. POPIS SIMBOLA I KRATICA.....	49
7. LITERATURA.....	51

1. UVOD

Nanomaterijali su sve važniji proizvodi nanotehnologija, dolaze u upotrebu u zdravstvu, elektronici, kozmetici i drugim područjima. Njihova fizikalna i kemijska svojstva često se razlikuju od onih u sirovinama pa se njihova upotreba sve više širi. Opisi nanomaterijala trebali bi sadržavati prosječnu veličinu čestica, što omogućava skupljanje i veličinu pojedinih čestica te opis raspodjele veličine čestica, ali detaljne procjene trebale bi okarakterizirati i fizikalna i kemijska svojstva nanomaterijala. Fizikalna svojstva podrazumijevaju poznavanje veličine, oblika, specifične površine te omjer širine i visine čestica ali i kristalnu strukturu materijala, dok kemijska svojstva obuhvaćaju molekularnu strukturu, sastav, čistoću te moguće interakcije sa drugim molekulama kao što su voda, ulja ili masti. [1]

Kako veličina čestica opada, površina i interakcije počinju dominirati i kontrolirati svojstva nanostrukturiranih materijala. Na makroskali broj atoma na površini je beznačajan u odnosu na broj atoma u cijelom volumenu materijala, dok je na nanoskali značajan. Zbog smanjenja dimenzija čestica u područje nano-metarskih veličina povećava se reaktivnost materijala u smislu sudjelovanja u kemijskim reakcijama ili u procesima kao što je fotokataliza. Također se znatno smanjuje temperatura faznih prijelaza kod nanočestičnih materijala u odnosu na monokristal i smanjenjem veličine čestica energetski nivoi prelaze iz kontinuiranih u diskontinuirane. Postoje razni kriteriji prema kojima se nanomaterijali mogu podijeliti, međutim najčešća podjela je prema dimenzijama i strukturi. Nanočestice (NP) imaju dimenzije manje od 100 nm u sve tri prostorne koordinate, nanovlakna imaju dvije dimenzije na nano razini, a nanoslojevi su prevlake koje se nanose na različite supstrate i debljina im je manja od 100 nm, dakle imaju jednu dimenziju na nano razini. Nanocjevčice su podvrste nanovlakna, cilindrične strukture koje formiraju šuplje nanovlakno promjera do 100 nm. [2] Postoje različite vrste nanocjevčica kao što su BCN (sastavljene od atoma bora, ugljika i dušika), nanocjevčice galijeva nitrida (GaNNTs) i borova nitrida (BNNTs), ali najvažniji primjer su ugljikove nanocjevčice (CNTs) jer uključuju opću terminologiju. Također, nanocjevčice titanijevog dioksida pokrivaju širok spektar primjene jer već vrlo dobra svojstva TiO_2 dodatno se poboljšavaju prevođenjem na nano-razinu.

2. OPĆI DIO

2.1. Nanomaterijali

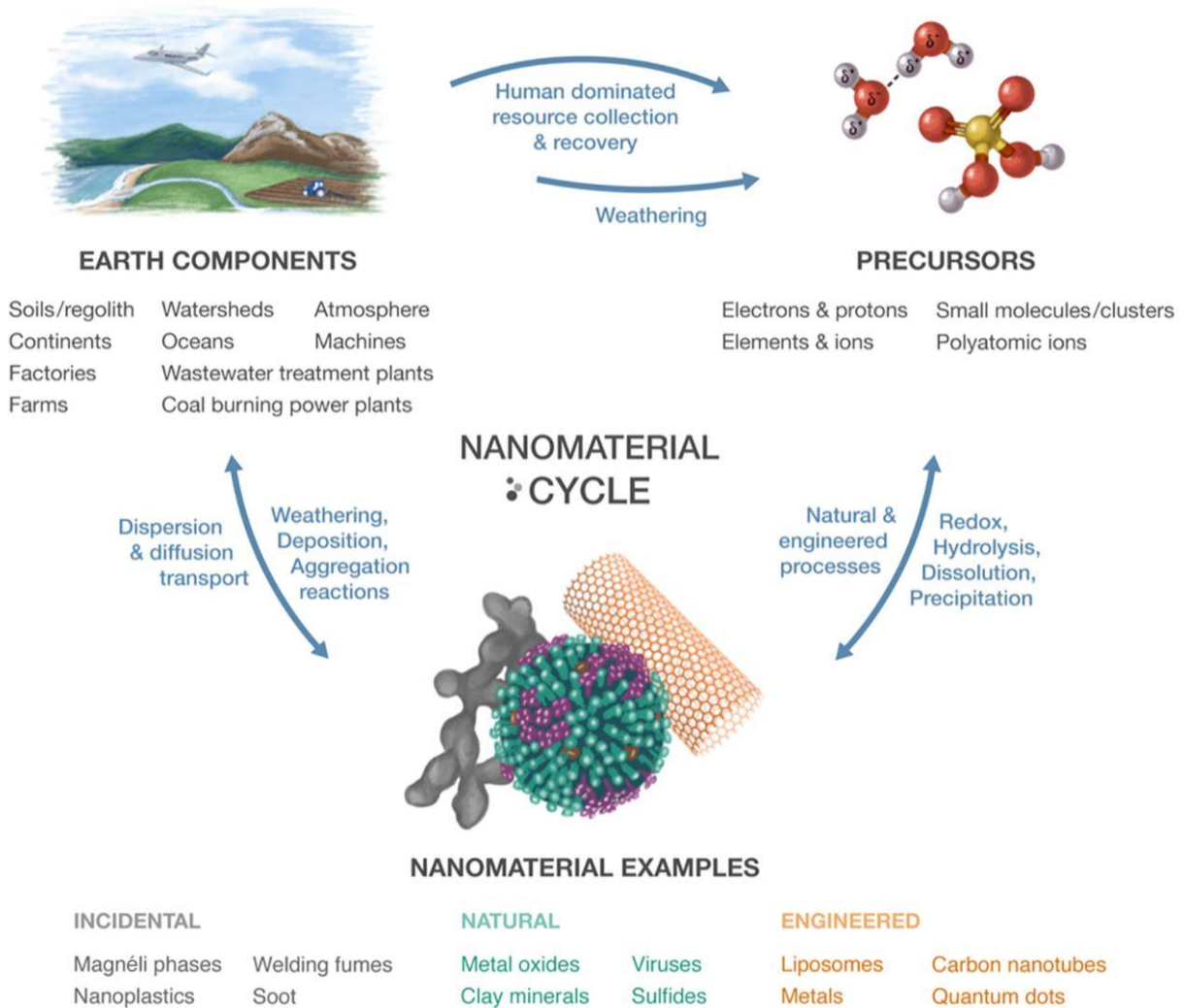
Nanostrukturiranim materijalima smatraju se materijali kojima je najmanje jedna dimenzija na nano razini (<100 nm). Svojstva nanomaterijala su bitno različita od svojstava istih materijala na makro razini, a proizlaze iz njihove male veličine. Postoji veliki broj manje ili više prihvaćenih definicija kako nanotehnologije tako i nanomaterijala. Prema preporuci Europske komisije, nanomaterijali se definiraju kao prirodni, slučajno dobiveni ili proizvedeni materijali koji sadrže čestice u nevezanom stanju, ili kao agregat ili kao aglomerat, kod kojih je više od 50 % prema raspodjeli veličina čestica, jedna ili više dimenzija reda veličine od 1 nm do 100 nm. [3]

2.1.1. Povijesni razvoj

Početak nanotehnologije obično je povezan s predavanjem Richarda Feynmana iz 1959. godine „Dovoljno je prostora na dnu“ na sastanku Američkog fizičkog društva u Caltechu. Feynman je razmatrao neke posljedice opće sposobnosti manipuliranja materijom na atomskoj razini te kako se radi o puno manjim veličinama čovjek bi morao redizajnirati alate, jer bi se relativna snaga različitih sila promijenila. Gravitacija bi postala manje važna, a Van der Waalove sile poput površinske napetosti postale bi važnije. [4] Japanski znanstvenik Norio Taniguchi prvi je upotrijebio izraz "nanotehnologija" na konferenciji 1974 godine, no Eric Drexler, nesvjestan Taniguchijeve prethodne izjave, objavio je 1986. godine knjigu „Motori stvaranja: Dolazeće doba nanotehnologije“ te tako popularizirao koncept nanotehnologije i utemeljio polje molekularne nanotehnologije (MNT). Također, eksperimentalni napredak započeo je izumom skenirajućeg tunelirajućeg mikroskopa 1981. zbog kojeg su 1986. godine Gerd Binnig i Heinrich Rohrer dobili Nobelovu nagradu za fiziku. Važan korak bilo je otkriće fulerena 1985. godine za koje su Harry Kroto, Richard Smalley i Robert Curl zajedno osvojili Nobelovu nagradu za kemiju. Otkriće ugljikovih nanocjevčica pripada Sumio Iijimu, japanskom fizičaru i izumitelju, koji je 1991. izazvao neviđeno zanimanje za ugljične nanostrukture i od tada potaknuo intenzivna istraživanja na području nanotehnologije. Institut za fiziku u Velikoj Britaniji pokrenuo je prvi nanotehnološki časopis, Nanotechnology, 1990. godine, a financijsku podršku za razvoj pružio je Bill Clinton kada je najavio američku Nacionalnu inicijativu za nanotehnologiju (NNI) u govoru 21. siječnja 2000. [5]

2.1.2. Podrijetlo nanomaterijala

Nanomaterijali su dio planeta Zemlje od njezina nastanka, ali ljudske aktivnosti mijenjaju prirodu i količinu tih materijala. Unatoč sveprisutnosti nanomaterijala na Zemlji, samo se u posljednjih 20 godina intenzivno proučavao njihov utjecaj na zemaljski sustav. Kao i drugi ciklusi, nanomaterijalni ciklus je temeljni za funkcioniranje Zemlje. Postoje tri vrste podrijetla nanomaterijala: slučajno dobivan kao nusprodukt mehaničkog ili industrijskog procesa, prirodno dobiven nanomaterijal i umjetno projektiran u cilju specifične primjene. Primjeri tri vrste nanomaterijala prikazani su na slici 1, zajedno s njihovim prisnim i reverzibilnim vezama kako s njihovim prekursorima, tako i sa zemaljskim komponentama u kojima sudjeluju.



Slika 1. Nanomaterijalni ciklus [6]

Slučajni nanomaterijali su nenamjerno proizvedeni kao rezultat bilo kojeg oblika izravnog ili neizravnog ljudskog utjecaja ili antropogenih procesa te od industrijske revolucije kontinuirano se proizvode i distribuiraju širom svijeta. Projektirani nanomaterijali su zamišljeni, dizajnirani i namjerno proizvedeni od strane ljudi kako bi imali određena potrebna svojstva za specifičnu primjenu, a prirodni nanomaterijali proizvedeni su u prirodi kroz biokemijske, geokemijske ili mehaničke procese. [6] Primjeri prirodnih nanomaterijala su vulkanski pepeo, pustinjska prašina ili biološke nanočestice (virusni kapsid, donja strana stopala gekona, krilo leptira, kristali voska koji prekrivaju list lotusa, prirodni koloidi poput mlijeka i krvi itd.). [7]

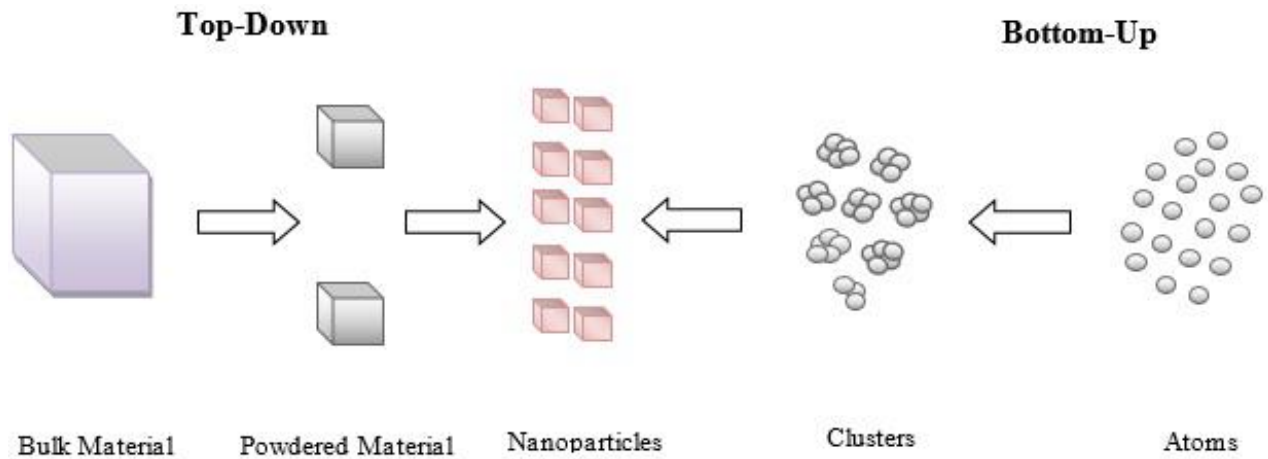
2.1.3. Tehnike dobivanja nanomaterijala

Tehnike dobivanja najčešće se dijele na metodu odozgo prema dolje (top-down TD) i metodu odozdo prema gore (bottom-up BU). Cilj bilo koje sintetičke metode za nanomaterijal je dobiti materijal koji pokazuje svojstva koja su rezultat njihovog karakterističnog raspona duljine od 1 do 100 nm.

Metoda odozgo prema dolje odnosi se na sukcesivno rezanje ili uklanjanje agregata atoma i molekula s površine kako bi dobili nano-dimenzionirane čestice. Kod ove metode glavna poteškoća je neispravnost površinske strukture te značajno oštećenje obrađenih uzoraka, ti nedostaci vode do dodatnih izazova u dizajnu i izradi uređaja. No, ovaj pristup dovodi do masovne izrade nanomaterijala. Bez obzira na nedostatke nastale metodom odozgo prema dolje, ona će i dalje igrati imperativnu ulogu u proizvodnji nanostrukture. [8] Tipični procesi koji pripadaju u ovu skupinu su: isparavanje/kondenzacija (isparavanje metala zagrijavanjem, a zatim kondenzacija dobivene pare radi dobivanja nanoprašine), laserska piroliza (jednostavna i učinkovita metoda za sintezu čestica veličina 15 - 20 nanometara pri 100 g / h) i ionsko-elektronsko zračenje (upotrebom zračenja mogu se formirati nanočestice). [9]

S druge strane, metoda odozdo prema gore temelji se na okupljanju i raspoređivanju individualnih atoma ili molekula u nanostrukture koristeći fizikalne i kemijske interakcije koje omogućuju da se komponente rasporede na uređen način i pri tome stvore kompleksne strukture. Dakle metoda odozdo prema gore osigurava bolju šansu za postizanje nanostrukture s manje nedostataka i konzistentnijim kemijskim sastavom. [10] Primjer metoda koje pripadaju u ovu skupinu su različite metode samoorganizacije među kojima je i

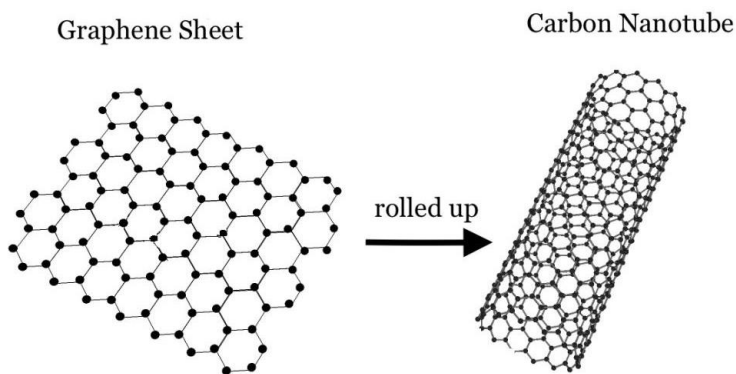
elektrokemijska oksidacija metala (termodinamički povoljni procesi koji tvore agregiranu strukturu) i sol-gel tehnika (omogućava proizvodnju nanomaterijala iz alkoksida ili koloidnih otopina u kojima se odvija rast kemijskih spojeva). [9]



Slika 2. Dvije osnovne tehnike za proizvodnju metalnih nanočestica: metoda TD - podjela velikih komada materijala za proizvodnju potrebne nanostrukture i metoda BU – integracija pojedinih atoma i molekula u šire nanostrukture [8]

2.2 Struktura i svojstva ugljikovih nanocjevčica

Ugljikove nanocjevčice (CNTs) su velike cilindrične molekule, koje se sastoje od šesterokutnog rasporeda hibridiziranih sp^2 atoma ugljika povezanih kovalentnim vezama, mogu se formirati uvijanjem jednog lista grafena (jednoslojne ugljikove nanocjevčice, SWCNTs) ili namotavanjem više listova grafena (višeslojne ugljikove nanocjevčice, MWCNTs), no postoje mnoge varijacije obje vrste. [11] Formiranje šuplje cijevi promjera nekoliko nanometara i duljine stotine do tisuće nanometara čini CNTs 100 puta jačima od čelika te pokazuju jedinstvena svojstva sa širokim spektrom mogućih komercijalnih primjena kao što su sportska oprema, elektronički uređaji, baterije i kemijski senzori. CNT jedan je od alotropa ugljika, još uz dijamant, grafit i fuleren. U suštini savijanjem lista grafena, kao njegovog osnovnog građevinskog bloka, dobiva se cilindar, međutim u procesu proizvodnje ugljikove nanocjevčice ne dobivaju se uvijanjem grafena. [12]

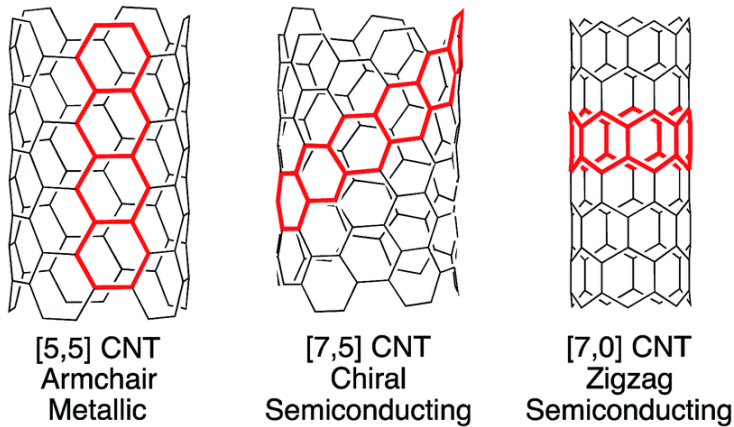


Slika 3. Grafen i jednoslojna ugljikova nanocjevčica [12]

2.2.1. Struktura jednoslojnih ugljikovih nanocjevčica

Smjer uvijanja grafenskih slojeva određuje svojstva i primjenu nanocjevčica. Postoje tri vrste konfiguracija: „naslonjač“ (šesterokut je postavljen paralelno s osi nanocjevčice), „cik-cak“ (šesterokut je postavljen okomito s osi nanocjevčice) i kiralna struktura (veza C-C nije ni okomita ni paralelna sa osi cijevi, već će se šesterokutnici vrtiti oko cijevi s nagibom temeljenim na tome kako je cijev zamotana). Postoji način izravne notacije kojom se razlikuju zamotane cijevi. Notacija se bazira na jediničnim vektorima potrebnim za povezivanje dva atoma ugljika u ravnoj šesterokutnoj rešetki da bi se stvorila cijev. Simboli m i n , kao cijeli brojevi, definiraju kiralni vektor te uspostavljaju jedinstveno "ime" cijevi, odnosno konfiguraciju. Konfiguracija „naslonjač“ ima identične kiralne indekse ($n=m$) i dobar je

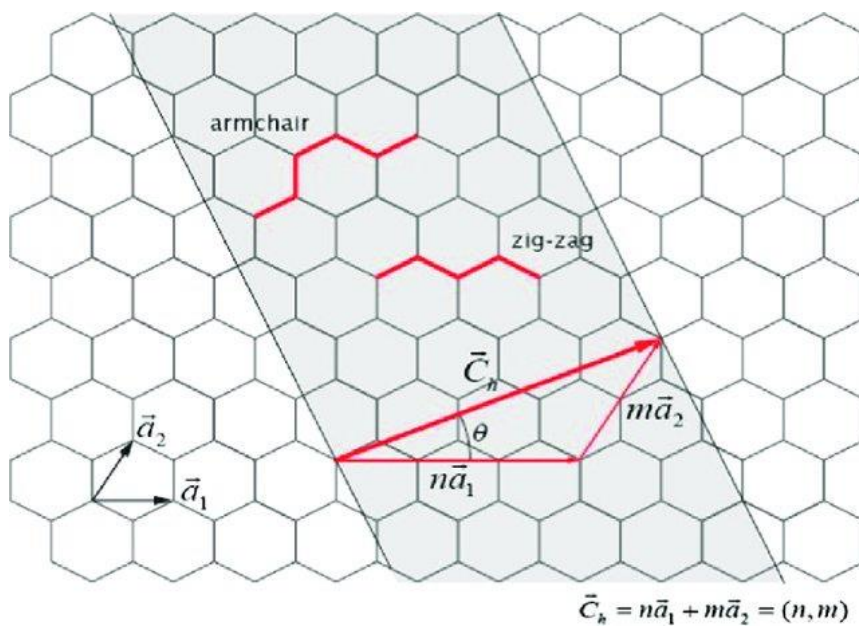
vodič, za razliku od „cik-cak“ nanocjevčica ($n, m=0$) koje su poluvodiči. Obje konfiguracije su akiralne, a ako se radi o kiralnoj konfiguraciji, što znači da lijeva i desna strana nisu zrcalno simetrične, m i n nisu jednaki i $m \neq 0$. U pravilu sve konfiguracije kojima n nije jednak m su poluvodiči, s umjerenim razmacima u pojasu reda 1 eV ili s vrlo malim razmakom od nekoliko meV. [13,14,15]



Slika 4. Primjeri 3 vrste konfiguracija ugljičnih nanocjevčica: „naslonjač“, kiralna i „cik-cak“ struktura [15]

Kiralni vektor (\vec{C}_h) može se iskazati u osnovi vektorima \vec{a}_1 i \vec{a}_2 pomoću izraza (1) izvedenog na temelju slike 5 :

$$\vec{C}_h = m \cdot \vec{a}_1 + n \cdot \vec{a}_2 \quad (1)$$



Slika 5. Shematski prikaz kiralnog vektora (\vec{C}_h) i kiralnog kuta (θ) [16]

Relacija između kiralnog kuta θ i cijelih brojeva (m,n) dana je izrazom (2):

$$\theta = \arccos \frac{2n+m}{2\sqrt{(m^2+n^2+mn)}} \quad (2)$$

Prema različitim kiralnim kutovima, SWCNT-ovi se mogu svrstati u „naslonjač“ ($\theta=30^\circ$), „cik-cak“ ($\theta=0^\circ$) i kiralnu konfiguraciju ($0^\circ < \theta < 30^\circ$)

Relacija između cijelih brojeva (m,n) i promjera ugljikove nanocjevčice dana je izrazom (3) gdje je a duljina veze C-C i iznosi 1.42 Å [16]:

$$d = \frac{a\sqrt{3(m^2+n^2+mn)}}{\pi} \quad (3)$$

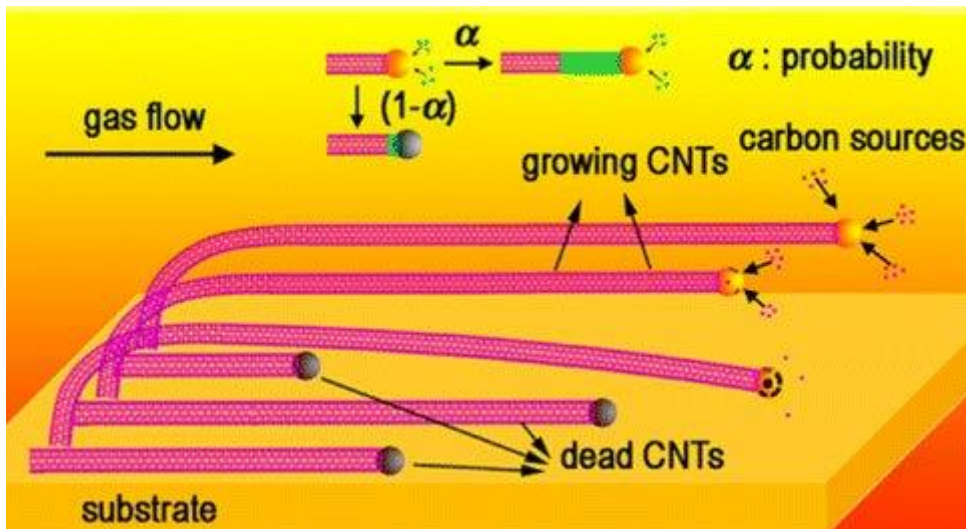
2.2.2. Fizičke granice SWCNTs

Kada se diskutira o fizičkim granicama ugljikovih nanocjevčica misli se na minimalan promjer, maksimalnu odnosno minimalnu duljinu i najveću gustoću SWCNTs.

Za percipiranje veličine jednoslojnih ugljikovih nanocjevčica primjenjujemo cijele brojeve n i m. Strukturu opisanu parom n=1 i m=0 (ograničavajuća konfiguracija "cik-cak") ne možemo razumno nazvati „cjevčicom“, već se radi o molekuli karbin koja ima neke karakteristike nanocjevčica kao što je orbitalna hibridizacija i visok Youngov modul (32,7 TPa), ali nema šuplji prostor i ne može se dobiti kao kondenzirana faza. Najtanja SWCNT, odnosno sa minimalnim promjerom je struktura „naslonjača“ tipa (2,2) i promjera 0,3 nm, formirana unutar višeslojne ugljikove nanocjevčice (MWCNTs). [17] Najtanja samostojeća ugljikova nanocjevčica promjera je oko 0,43 nm. [18]

Najdulje SWCNTs sintetizirane su 2013. godine, dobivena maksimalna duljina je 550 mm na silikonskim podlogama primjenom poboljšane metode kemijskog taloženja isparenja (CVD), [19], a za najkraću ugljikovu nanocijev smatra se organski spoj cycloparaphenylene kemijske formule (C₆ H₄)_n.

Najveća gustoća SWCNTs postignuta je u svibnju 2020. godine oko 100 do 200 CNT-a po mikrometru na silikonskoj pločici od 10 centimetara. [20]



Slika 6. Najdulje sintetizirane SWCNTs, 550 nm na silikonskoj podlozi metodom CVD [19]

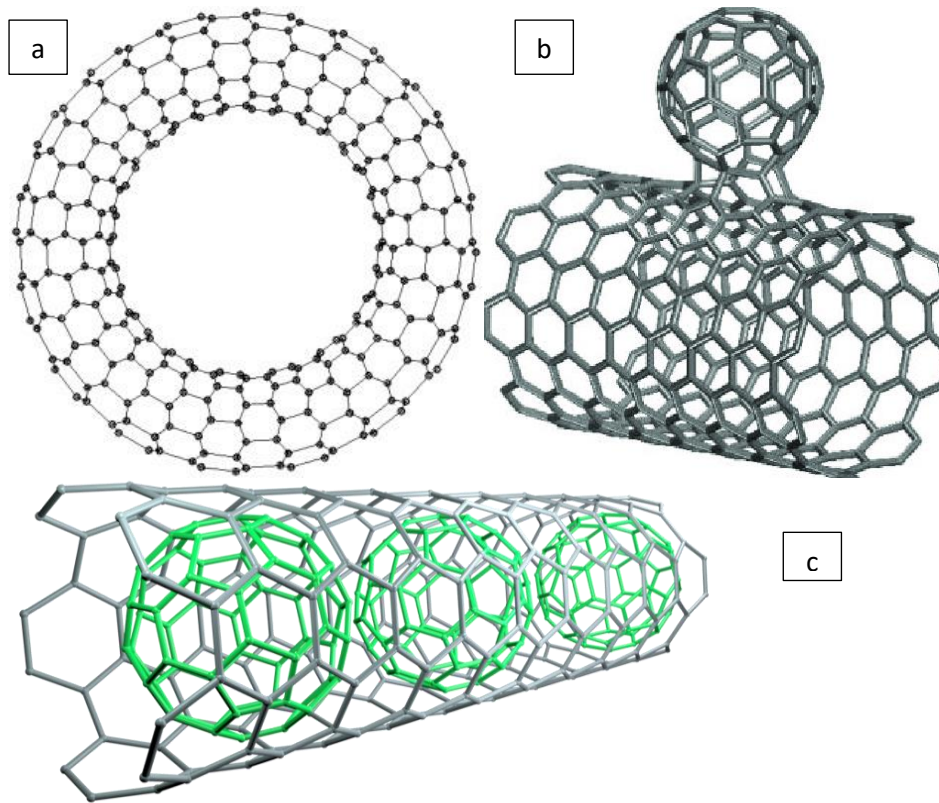
2.2.3. Strukture višeslojnih ugljikovih nanocjevčica i varijanta

Višeslojne ugljikove nanocjevčice (MWCNTs) su poseban oblik ugljikovih nanocjevčica u kojem se više jednostrukih ugljikovih nanocjevčica svijaju jedna unutar druge. Broj ovih koncentričnih slojeva grafena može varirati od 6 do 25 ili više, a promjer MWCNTs može biti 50 nm. Postoje dva modela koja se mogu koristiti za opisivanje struktura višeslojnih nanocjevčica. U ruskom modelu lutke listovi grafita raspoređeni su u koncentričnim cilindrima, dakle jedna jednoslojna nanocjevčica (SWCNT) unutar veće jednoslojne nanocjevčice. U pergament modelu, jedan list grafita rola se oko sebe, nalikuju svitku pergamenta ili valjanim novinama. Međuslojni razmak kod višeslojnih nanocjevčica blizu je udaljenosti između slojeva grafena u grafitu, otprilike 3,4 Å. [21]

Nanotorus je ugljikova nanocjevčica savijena u torus (prsten), novootkrivena nanostruktura koja pokazuje iznenađujuća svojstva koja variraju ovisno o polumjeru torusa i polumjeru nanocijevi. [22]

Nanobud je materijal koji kombinira ugljikove nanocjevčice i sferoidne fullerene u istoj strukturi tvoreći "pupove" pričvršćene na cijevi kovalentnom vezom. Ugljični nanobudovi otkriveni su i sintetizirani 2006. godine. Ovaj hibridni materijal ima korisna svojstva i fullerena i ugljikovih nanocjevčica kao što su jednodimenzionalna električna vodljivost, prilagodljivost za proizvodnju te lako mogu formirati kemijske veze koje se mogu povezati s drugim molekulama u složene strukture. [23]

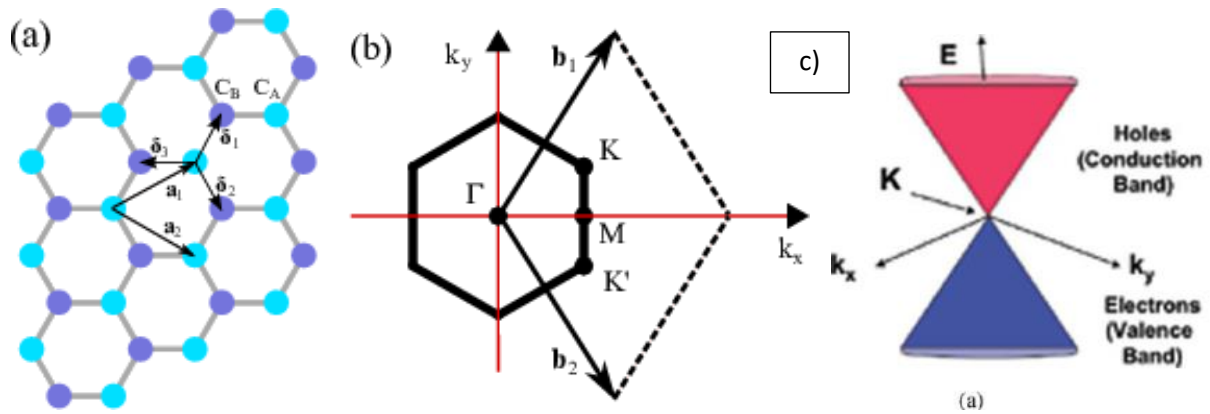
Ugljični peapod je hibridni nanomaterijal koji se sastoji od sferoidnih fulerena udubljenih u ugljičnu nanocjevčicu. Ime je dobila po njihovoj sličnosti sa sjemenkama mahuna.



Slika 7. Prikaz a) nanotorus, b) nanobud i c) ugljični peapod [22] [23]

2.2.4. Elektronska struktura grafena

Potrebno je objasniti elektronsku strukturu grafena, s obzirom da se elektronska struktura SWCNT-a može dobiti presavijanjem zona grafena. Na slici 8.a prikazana je rešetka grafena i njegova 1. Brillouinova zona. Brillouinova zona pokazuje šesterokutni oblik koji odražava šesterokutnu periodičnu rešetku grafena u stvarnom prostoru. Jedinična ćelija grafena sadrži dva atoma ugljika ($\frac{1}{6} * 6+1$), a svaki atom ugljika ima četiri elektrona u valentnoj vrpci. Tri od tih elektrona hibridiziraju se tvoreći σ - veze u šesterokutnoj ravnini, dok preostao jedan elektron tvori π vezu, π elektroni delokalizirani u kristalu općenito su izvori električnih svojstva. Energija disperzije valentne i vodljive vrpce su simetrične (slika 8.c), dakle energetske vrpce u K točki (Dirac cone) degeneriraju se na Fermijevoj razini ($E_g = 0$), što ukazuje da je grafen materijal s nulnim razmakom i dobar vodič. [24]



Slika 8. a) rešetka grafena i 1. Brillouinova zona, b) 1. Brillouinova zona i M, K, K' i Γ (visoke simetrične točke) i c) Diracov stožac (energija disperzije valentne i vodljive vrpce) [24] [25]

2.2.5. Zajednička svojstva grafena i CNTs

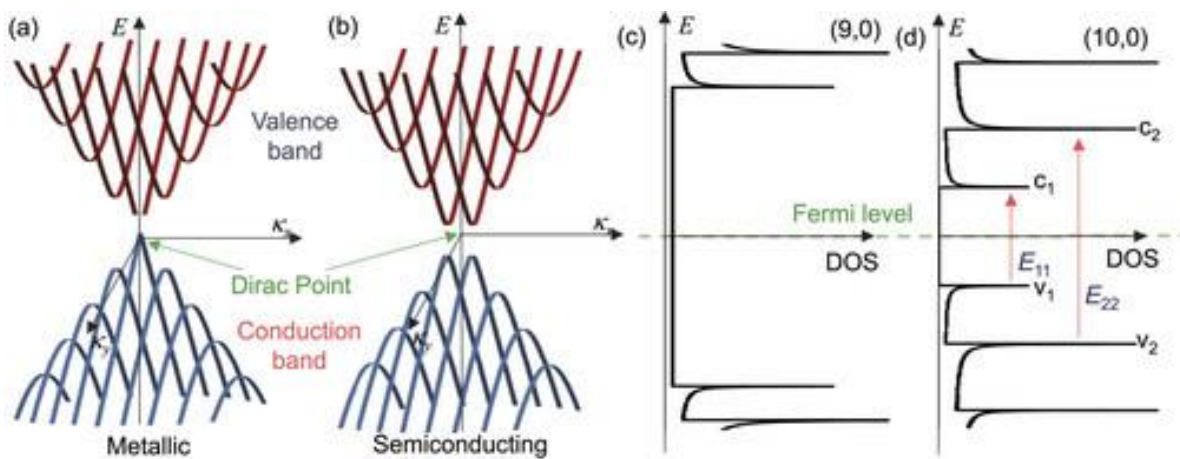
Grafen i SWCNTs imaju mnogo sličnih električnih i optičkih svojstva kao što su zasićena apsorpcija, elektrooptički učinak i nelinearni Kerr efekt. Zasićena apsorpcija je optička apsorpcija zbog elektroničkih prijelaza između energetske razine. To je svojstvo materijala kod kojih apsorpcija svjetlosti opada s povećanjem intenziteta svjetlosti te se razlikuje od apsorpcije u konvencionalnim 3D materijalima prisutnošću oštih vrhova (1D nanocjevčica). Većina materijala pokazuje zasićenu apsorpciju, ali često samo pri vrlo visokim optičkim intenzitetima, međutim ugljikove nanocjevčice i grafen imaju brzu zasićenu apsorpciju koja ovisi o promjeru i kiralnosti. Elektro-optički efekt je promjena optičkih svojstva materijala kao odgovor na električno polje koje se polako mijenja u odnosu na frekvenciju svjetlosti. U Brillouinovoj zoni pojavljuju se oštri vrhovi koji potječu od dodatne razine kvantizacije, poznati su kao Van Hoveovi singulariteti te se označuju kao c_1, c_2, \dots u kondukcijskoj (vodljivoj) vrpci i v_1, v_2, \dots u valentnoj vrpci. U slučaju SWCNTs, može doći do optičkih prijelaza između pojaseva $v_1 - c_1$, $v_2 - c_2, \dots$ s oznakama E_{11}, E_{22}, \dots , a prva energija pojasa E_{11} (eV) je obrnuto proporcionalan promjeru cijevi d (nm), koji se može izraziti formulom (4), gdje je γ_0 prijenosni integral između prvo-susjednih π orbitala ($\sim 2,9$ eV) i a duljina C-C veze.

$$E_{11} = \frac{2\gamma_0 a}{d} = \frac{0,835}{d} \quad (4)$$

Primjenjujući Planckov zakon valna duljina apsorpcije λ_p proporcionalna je promjeru cijevi d prema izrazu (5):

$$\lambda_0 = \frac{hc}{2\gamma_0 a} d = 1,49d \quad (5)$$

Izrazi (4) i (5) odgovaraju modelu jednostrukih čestica gdje se razmatraju samo elektroni, međutim u 1D CNTs moramo uzeti u obzir povezano stanje para elektrona i rupa (ekscitona). Zbog energije vezanja ekscitona, optički pojas je manji od energije dobivene iz modela jednostrukih čestica te ekscitonski optički pojas ostaje obrnuto proporcionalan promjeru cijevi. Promjer cijevi tipičnog SWCNT-a nalazi se u rasponu od 0,7–1,5 nm, što odgovara maksimalnoj valnoj duljini apsorpcije od 1-2 μm . Dakle odabirom odgovarajućeg promjera cijevi možemo utjecati na valnu duljinu apsorpcije, ali u većini postupaka izrade CNTs, dobiveni uzorak je mješavina više vrsta SWCNTa i MWCNTs s različitim promjerom cijevi.



Slika 9. Strukture Diracovog stošca za a) metal i b) poluvodič, c) i d) gustoće elektronskih stanja (DOS-density of states) [26]

Nelinearni Kerr efekt je promjena indeksa loma materijala kao odziv na primijenjeno električno polje te može biti prilično velik u ugljikovim nanocjevčicama. Glavni uzrok nelinearnih učinaka u nano-ugljkovim materijalima je nelinearna polarizacija π elektrona u mreži ugljika, koja se može pojačati ekscitonima. Promjenom napona na elektrodama od nano-ugljkovog materijala, uzorak postaje dvoloman, odnosno s različitim indeksima loma za svjetlo polarizirano paralelno ili okomito na primijenjeno polje. Razlika u indeksu loma, Δn dana je s izrazom (6) gdje je λ valna duljina svjetlosti, K Kerrova konstanta, a E jakost električnog polja [26]

$$\Delta n = \lambda K E^2 \quad (6)$$

2.2.6. Optička svojstva SWCNTs

Ugljikove nanocjevčice posjeduju jedinstvena svojstva koja ih čine potencijalno korisnim u širokom rasponu primjene. CNTs pokazuju izuzetnu snagu kao i specifična optička, električna, mehanička i toplinska svojstva. Ugljikove nanocjevčice imaju korisna optička svojstva poput apsorpcije, fotoluminiscencije, Ramanovog i Rayleighovog raspršenja. Fotoluminiscencija iz SWNT-a, kao i optička apsorpcija i Ramanovo raspršenje, linearno je polarizirano duž osi cijevi. To omogućava praćenje orijentacije SWNT-a bez izravnog mikroskopskog promatranja. Interakcije između nanocjevčica kao što je konstruktivno spajanje proširuju optičke linije i snažno utječu na fotoluminiscenciju, no imaju puno slabiji učinak na optičku apsorpciju i Ramanovo raspršenje.

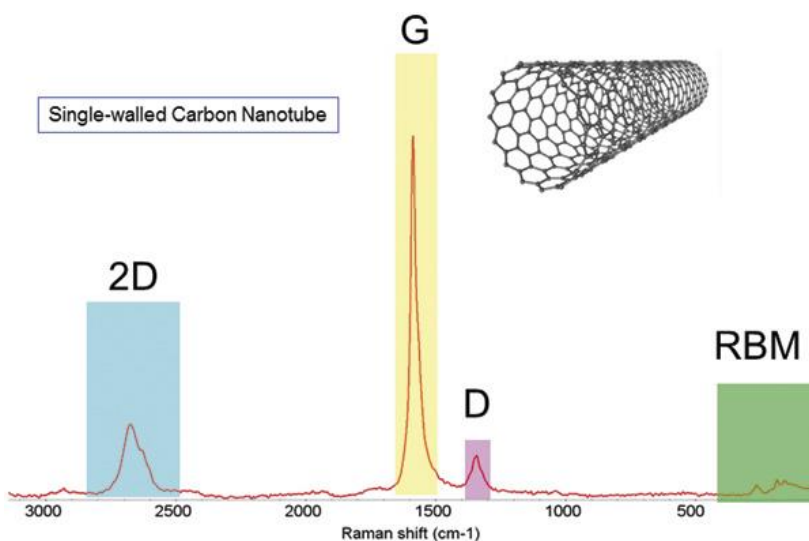
Fotoluminiscencija (PL) je emisija svjetlosti nakon apsorpcije fotona (elektromagnetsko zračenje), a SWCNTs emitiraju blisko infracrvenu svjetlost (IR) nakon fotoekspoziranja. PL je popraćen sljedećim procesima: elektron u nanocjevčici apsorbira foton i dolazi do pobude, stvarajući pritom par elektron-rupa (eksciton), zatim dolazi do relaksacije te rekombinacije i događa se $c1 - v1$ energetski prijelaz koji rezultira zračenjem svjetlosti IR. U metalnim cjevčicama ne može se stvoriti ekscitonska luminiscencija. Njihovi elektroni mogu biti pobuđeni, što rezultira optičkom apsorpcijom, ali rupe odmah popunjavaju drugi elektroni, stoga se ne proizvode ekscitoni. PL u MWCNTs se ne primjećuje, a PL iz dvoslojnih ugljikovih nanocjevčica (DWCNTs) ovisi o načinu sinteze. Intenziteti fotoluminiscencije SWCNTs se izračunavaju za svaki cijeli broj (n, m) množenjem matričnih elemenata fotona-apsorpcije, relaksacije i fotona-emisije, a intenziteti ovise o kiralnosti i o tipu nanocjevčice za poluvodičke SWCNTs manjeg promjera (manji od 1 nm). SWNTs se mogu svrstati u tri različita tipa, prema tome jesu li $TIP(2n + m, 3) = 0, 1 ili 2$, gdje cijeli brojevi 0, 1 i 2 označavaju ostatke kada je $(2n+m)$ podijeljeno s 3. [27] [28]

Raspršenje svjetlosti ili difuzija svjetlosti je raspršivanje svjetlosti na razne strane, a CNTs posjeduju svojstva za Ramanovo i Rayleighovo raspršenje. Ramanovo raspršenje je u osnovi neelastično, nekoherentno raspršenje svjetlosti na nekome materijalu. Ramanova spektroskopija ima dobru prostornu razlučivost ($\sim 0,5$ mikrometara), osjetljivost, informativna je i zahtijeva samo minimalnu pripremu uzoraka. Stoga je Ramanova spektroskopija vjerojatno najpopularnija tehnika karakterizacije ugljikovih nanocjevčica. U kombinaciji s jedinstvenom 1D elektronskom strukturom, rezonantno pojačan intenzitet Ramanova raspršenja omogućava dobivanje detaljnih informacija o vibracijskim svojstvima nanocjevčica

koje se iščitavaju iz Ramanovog spektra u kojem se uočavaju karakteristične linije. [28] Takozvana G-linija karakteristična je za grafenske slojeve i odgovara tangencijalnoj vibraciji ugljikovih atoma. Druga karakteristična linija, D-linija, potječe od strukturnih oštećenja. Omjer intenziteta G i D linije konvencionalno se koristi za kvantificiranje strukturne kvalitete ugljikovih nanocjevčica. Kvalitetne nanocjevčice imaju ovaj omjer znatno veći od 100. Treća linija ili RBM (radial breathing mode) odgovara radijalnom širenju-kontrakciji nanocjevčice i vrlo je osjetljiv na promjer d prema izrazu (7), gdje su A i B konstante ovisne o okruženju u kojem je nanocjevčica prisutna, a ν_{RBM} frekvencija radijalnog širenja u cm^{-1} . [29]

$$\nu_{RBM} = \frac{A}{d} + B \quad (7)$$

Rayleighovo raspršenje je raspršenje elektromagnetskoga zračenja na česticama kojima je promjer manji od 1/10 valne duljine zračenja. Ugljične nanocjevčice imaju vrlo velik omjer, odnosno duljina im je puno veća od promjera, stoga se iz spektra Rayleighovog raspršivanja mogu utvrditi razmaci u energetsom pojasu (energija prijelaza) pojedinih nanocjevčica. Rayleigh raspršivanje rezultat je električne polarizabilnosti čestica, sposobnost stvaranja trenutnih dipola. Oscilirajuće električno polje svjetlosnog vala djeluje na naboje unutar čestice, uslijed čega se one kreću istom frekvencijom. Čestica dakle postaje mali dipol čije zračenje vidimo kao raspršenu svjetlost. Polarizabilnost paralelna s cilindričnom osi jednoslojne ugljikove nanocjevčice ovisi o parametrima električne strukture cijevi, a polarizabilnost polja okomitih na os ovisi samo o polumjeru cijevi. Relativne veličine ovih dviju ovisnosti upućuju na to da pod primjenom nasumično orijentiranog električnog polja, nanocjevčice dobivaju dipolne momente usmjerene uglavnom duž svoje osi. [30]



Slika 10. Ramanov spektar SWCNTs i karakteristične linije [31]

2.2.7. Mehanička svojstva CNTs

Ugljične nanocjevčice su jedni od najjačih i najtvrdih materijala s obzirom na vlačnu čvrstoću i modul elastičnosti te imaju veliku aksijalnu čvrstoću kao posljedica ugljik-ugljik sp^2 veza. Praktična primjena nanocjevčica zahtijeva proučavanje Youngovog modula, vučne čvrstoće, istezanja pri lomu i specifične snage. Youngov modul CNTs procjenjuje se od 1-5 Tpa, a vlačna čvrstoća iznosi nekoliko desetaka GPa. Također, poznato je da CNTs imaju izuzetnu fleksibilnost kada su izloženi vanjskom hidrostatičkom pritisku i sili savijanja. Zahvaljujući takvim mehaničkim svojstvima, CNTs se smatraju idealnim materijalom za super čvrsta nanovlakna. [32]

Tablica 1. Usporedba mehaničkih svojstva različitih vrsta CNTs i nehrđajućeg čelika (E-Eksperimentalno promatranje i T-Teorijsko predviđanje) [33]

Materijal	Youngov modul (TPa)	Vučna čvrstoća (GPa)	Istezanje pri lomu (%)
SWCNT ^E	≈1 (od 1 do 5)	13-53	16
Naslonjač SWCNT ^T	0,94	126,2	23,1
Cik-Cak SWCNT ^T	0,94	94,5	15,6-17,5
Kiralni SWCNT	0,92		
MWCNT ^E	0,2-0,8-0,95	11-63-150	
Nehrđajući čelik ^E	0,186-0,214	0,38-1,55	15-50

Prva stvarna mehanička mjerenja izvršena su na višeslojnim nanocjevčicama. Kako su bile dostupne samo male količine, rana mjerenja provedena su u prijenosnom elektronskom mikroskopu, mjereći amplitudu unutarnjih toplinskih vibracija. Prvo izravno mjerenje provedeno je 1997. godine pomoću atomskog mikroskopa (AFM). Krajnja mjerenja ostvarena su 2000. godine kada je testirana višeslojna ugljikova nanocjevčica čija je vlačna čvrstoća iznosila 63 GPa. [34]

2.2.8. Električna svojstva SWCNTs

Rane teorijske studije električkih svojstva predviđaju da SWCNTs mogu biti ili vodiči ili poluvodiči, ovisno o njihovim strukturnim parametrima. Ugljikove nanocjevčice sa konfiguracijom „naslonjač“ imaju električna svojstva slična metalima, a ostale vrste su poluvodiči. SWCNTs su vrsta kvantnih žica, dugi, ali uski vodiči promjera u rasponu do nekoliko atomskih veličina. Elektronski valni vektori kvantiziraju se duž obujma nanocjevčica, a nosači naboja mogu slobodno putovati samo duž osi cijevi te kao rezultat toga ugljikove nanocjevčice često se nazivaju jednodimenzionalnim vodičima (1D). Kao i druge kvantne žice, CNTs pokazuju balistički transport elektrona (elektroni nisu usporeni nečistoćama, defektima ili drugim atomom, već bez raspršenja slijede drugi Newtonov zakon gibanja). Pojedinačni SWCNTs može imati maksimalnu provodljivost prema izrazu (8), gdje je e naboj elektrona $1,602 \cdot 10^{-19}$ C, a h Planckova konstanta koja iznosi $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js.

$$G = \frac{4e^2}{h} \approx 0,15mS \quad (8)$$

Na temelju ove vrijednosti i eksperimentalno izmjerene ljestvice balističke transportne duljine, može se izračunati da otpornost pojedinog SWCNT-a na sobnoj temperaturi je niskih $10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-1}$, što premašuje uobičajene vodljive metale. Ako je duljina CNTs veća od balističkog režima, tada će se primijetiti difuzni transport. Balistički transport može biti potisnut zbog povećane temperature ili u prisutnosti visokih električnih polja. Maksimalna gustoća struje izmjerena pokusom u pojedinačnoj SWCNT na sobnoj temperaturi, iznosila je $10^9 - 10^{10} \text{ A cm}^{-2}$, koja je veća čak od kritične jačine supravodiča i 1000 puta veća od metala poput bakra čija je gustoća struje ograničena elektromigracijom. Iz tih razloga električni transport i primjena ugljikovih nanocjevčica kao komponenata za povećanje vodljivosti u kompozitnim materijalima privukao je značajan interes. [35] [36]

2.2.9. Toplinska svojstva CNTs

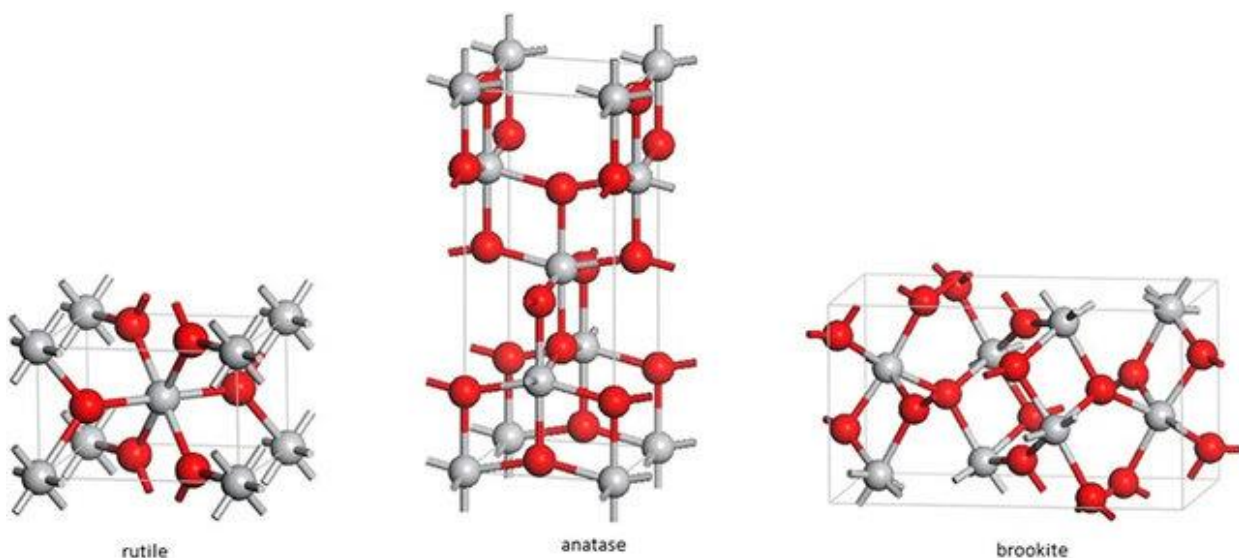
Očekuje se da će sve nanocjevčice biti vrlo dobri toplinski vodiči duž cijevi, ali dobri bočni izolatori prema osi cijevi. Mjerenja pokazuju da pojedinačni SWCNTs imaju toplinsku vodljivost na sobnoj temperaturi duž svoje osi oko $3500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, uspoređujući to s bakrom koji prenosi $385 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, zaključuje se da kompoziti na bazi ugljikovih nanocjevčica mogu biti korisni ne samo za njihovu potencijalno veliku čvrstoću i električnu vodljivost, već i za potencijalno visoku toplinsku provodnost. [37]

2.3. Struktura i svojstva TiO₂ nanocjevčica

Materijali bazirani na nanostrukturiranom TiO₂ jedni su od najčešće istraživanih materijala posljednjih 40-ak godina. Zbog svoje pristupačnosti, niske cijene, biokompatibilnosti, fotonaponskog učinka i fotokatalitičkih svojstava, nanostrukturirani TiO₂ pronalazi široku primjenu u različitim područjima kao što su solarne ćelije, fotokatalizatori, fotokatalitičko cijepanje vode, baterije, senzori plina, medicinski implantanti...[2]

2.3.1. Kristalne strukture TiO₂

TiO₂, oksid titana, u prirodi se pojavljuje kao mineral; rutil, anatas i brukit. Najčešći oblik je rutil koji je ujedno i najstabilniji oblik, dok su anatas i brukit metastabilne polimorfne faze. Obje metastabilne faze (anatas i brukit) prelaze u stabilnu fazu (rutil) u temperaturnom rasponu od 400 do 1200 °C. Prijelaz je ireverzibilan, a temperatura prijelaza ovisi o nekoliko čimbenika: prisustvo nečistoća, veličina čestica, brzina zagrijavanja. [2] Anatas ima najveću energiju zabranjene zone ($E_g=3,19$ eV), iako veći E_g znači da se manje svjetlosti može adsorbirati, maksimum valencije se može podići na višu razinu energije u odnosu na redoks-potencijale adsorbiranih molekula. To povećava oksidacijsku „snagu“ elektrona i olakšava prijenos elektrona iz TiO₂ u adsorbirane molekule. Sve kristalne strukture su primarno aktivne za UV svjetlo, no najčešći komercijalni fotokatalizator je Degussa P-25, prah koji se sastoji od rutilskih i anatanskih kristalita. [39]



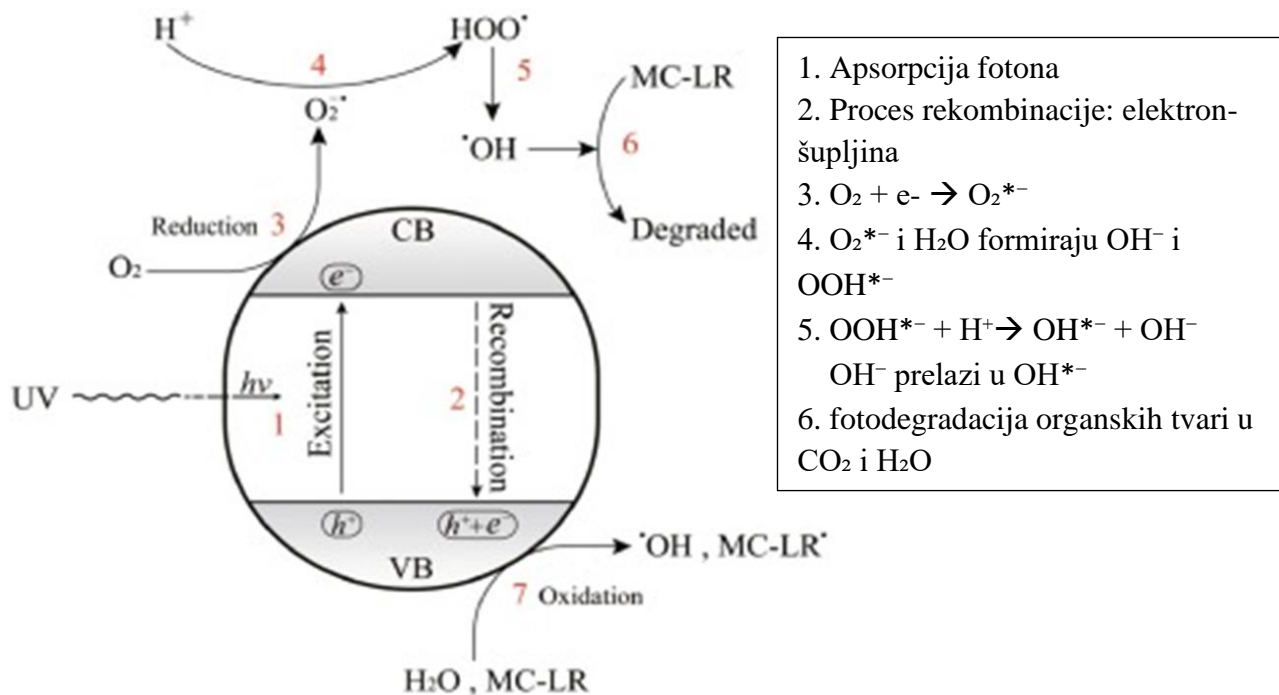
Slika 11. Različite kristalne strukture TiO₂ [38]

2.3.2. Optička svojstva TiO₂NTs

Titanov dioksid privukao je posebnu pozornost kao glavni kandidat za foto-elektrokemijsko cijepanje vode i ostale fotokatalitičke primjene. Sunčeva svjetlost obuhvaća samo 5 – 7 % UV svjetla, 46 % Vis svjetla i 47 % IR zračenja, dok anatas apsorbira samo valne duljine manje od 386 nm ($E_g = 3,2$ eV), što spada u UV spektar. Stoga, pomak fotokatalitičke aktivnosti u vidljivi spektar temelj je za poboljšanje fotoaktivnosti TiO₂. Fizičke i elektrokemijske performanse TiO₂NTs mogu se poboljšati kemijskim modifikacijama površine i ugradnjom stranih iona u TiO₂ rešetku poput Sn⁴⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Nb⁵⁺ i V³⁺ ili površinskim ukrašavanjem (dekoriranjem) TiO₂. [40]

Fotokataliza je reakcija u kojoj uz pomoć fotokatalizatora i apsorpcije UV, Vis ili IR elektromagnetskog zračenja dolazi do promjene u kinetici kemijske reakcije. Ekscitacijom elektrona s fonom više energije od energetske procjepa TiO₂, elektron prelazi iz valentne u vodljivu vrpceu prilikom čega dolazi do nastajanja para nosioca naboja elektron – šupljina. MEHANIZAM OKSIDATIVNE RAZGRADNJE tijekom pročišćavanja vode (H₂O) s pomoću fotokatalizatora TNTs:

- 1) Fotokatalizator, poluvodič, apsorbira foton određene valne duljine, koji ima veću energiju nego njegova energija zabranjene zone (E_g).
- 2) Apsorpcijom fotona elektroni se pobuđuju odnosno preskaču iz valentne u vodljivu vrpceu te dolazi do formiranja parova elektron-rupa. Zbog toga što je elektron dobio dovoljno kinetičke energije, kovalentna veza puca i nastaje rupa (šupljina) koja predstavlja pozitivan naboj zbog nedostatka negativnog naboja odnosno elektrona. Međusobnom rekombinacijom elektrona i šupljina fotokatalizator, odnosno poluvodič može izbaciti svoje elektrone iz vodljive vrpce na površinu i time oni induciraju proces oksidacije/redukcije. Zatim elektroni difundiraju prema površini zbog dobivene kinetičke energije gdje se odvija redoks reakcija.
- 3) Elektroni na površini reagiraju sa O₂ i formiraju superokside O₂⁻.
- 4) Superoksidni ioni reagiraju sa H₂O i formiraju OH⁻ (hidroksi ione) i OOH^{*-} (peroksid radikale). Peroksid radikali reagiraju sa H⁺ ionima te formiraju OH^{*-} radikale i OH⁻ ione.
- 5) Elektron-šupljina parovi oksidiraju OH⁻ → OH^{*-}.
- 6) Krajnji korak je fotodegradacija organskih onečišćavala u CO₂ i H₂O pomoću nastalih radikalskih vrsta. [41] [42]



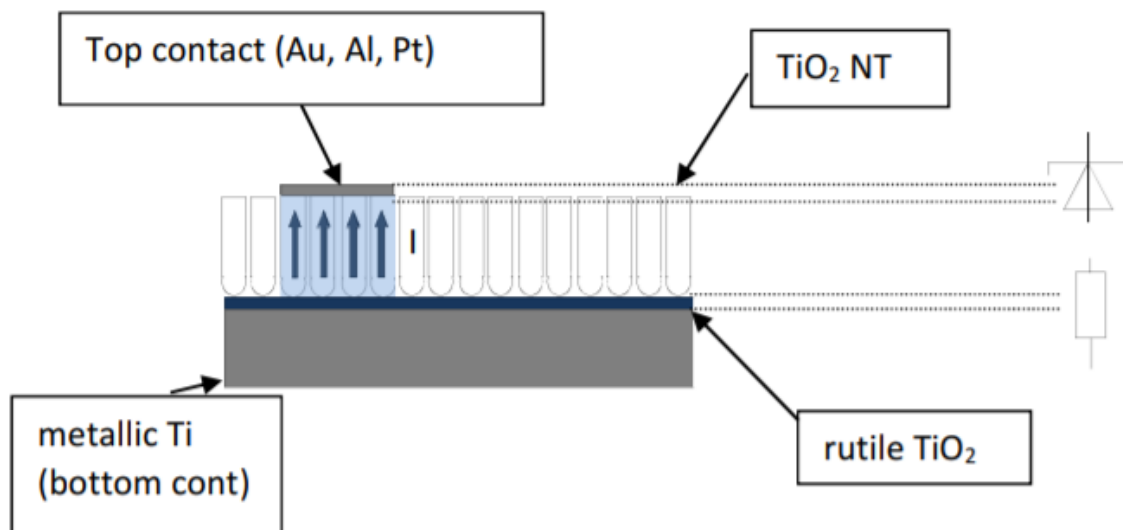
Slika 12. Mehanizam oksidativne razgradnje prilikom pročišćavanja vode [43]

Danas postoji nekoliko mehanizama fotodegradacije onečišćivala, a najčešći primjenjivani mehanizam temelji se na Langmuir – Hinshelwoodovoj kinetici. [42]

2.3.3. Električna svojstva TiO_2NTs

Uzimajući u obzir visoki omjer duljine i promjera TiO_2 nanocjevčica i činjenicu da veliki dio struje teče duž njihove površine prilikom obavljanja električnih mjerenja, morfologija TiO_2NTs igra značajnu ulogu u pogledu specifične otpornosti materijala, stoga je detaljna analiza električnih svojstava od presudnog značaja za većinu primjene materijala. Mjerenja vodljivosti provode se na temelju prijenosa elektrona duž stijenke nanocjevčica TiO_2 . Jedna od uobičajenih metoda je mjerenje vodljivosti u 2 točke, gdje je donja elektroda metalna titanijeva podloga, a gornji kontakt raspršeni metal poput aluminijski, zlata ili platine koji predstavlja ispravljačku diodu, s promjenjivim ugrađenim potencijalom. (slika 13.) Otpor se izračunava iz nagiba na linearnom dijelu anodne strane krivulje struja-napon ($I-U$) te specifičnu otpornost materijala ρ možemo dobiti pomoću izraza (9), gdje je l duljina mjerene konstrukcije, a S površinski presjek mjernog uređaja.

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (9)$$



Slika 13. Shematski prikaz presjeka gornjih i donjih kontakata prilikom mjerenja vodljivosti u dvije točke [44]

Kad se metalni kontakt položi na poluvodič, nova oblikovana međudjelovanja mijenjaju elektronska stanja poluvodiča blizu površine, stvarajući omski kontakt ili Schottky-ovu barijeru. Općenito, visina barijere ϕ_B određena je potencijalom razlike između Fermijeve razine metala i ruba pojasa većine nosača naboja. Ova relacija prikazana je izrazom (10) koji vrijedi za n-tip poluvodiča, gdje je ϕ_M radna funkcija metala, a χ elektronski afinitet.

$$\phi_B = \phi_M - \chi \quad (10)$$

Za p-tip poluvodiča vrijedi izraz (11), gdje je E_g energija zabranjene zone, a q naboj elektrona.

$$\phi_B = \frac{E_g}{q} + \chi - \phi_M \quad (11)$$

Drugi parametar koji se odnosi na visinu Schottky-ove barijere je ugrađeni potencijal φ_i , a to je razlika između Fermijeve energije metala i napona poluvodiča opisana izrazom (12) za n-tip poluvodiča i izrazom (13) za p-tip poluvodiča. E_c je energetska razina vodljive vrpce, a E_f energija Fermijeve razine.

$$\varphi_i = \phi_M - \chi - \frac{E_c - E_f}{q} \quad (12)$$

$$\varphi_i = \chi + \frac{E_c - E_f}{q} - \phi_M \quad (13)$$

Ako se na metal primijeni anodna polarizacija, to dovodi do smanjenja E_f metala u odnosu na E_f poluvodiča. Na taj način će više elektrona difundirati u metal u usporedbi sa brojem elektrona koji odlaze u poluvodič. U slučaju kada se na metal primijeni katodna polarizacija E_f metala je povećana u odnosu na E_f poluvodiča. Struja kroz Schottky-evu barijeru može se opisati pomoću tri različita mehanizma: difuzija pokretnih nosača naboja iz poluvodiča u metal, termička emisija nosača naboja i probijanje kroz barijeru.

Rezultati prikupljeni mjernim metodama pokazali su vrijednosti vodljivosti oko $6,7 \cdot 10^{-2} \Omega\text{m}$ za nanocjevčice anatazne faze i $2,7 \Omega\text{m}$ za TiO_2NTs koje se sastoje od 10% rutila. [44]

2.4. Sinteza ugljikovih nanocjevčica

Nekoliko je tehnika razvijeno za izradu CNTs struktura, međutim tri najčešće korištene metode su lučno pražnjenje (Arc discharge), laserska ablacija (Laser ablation) i tehnika taloženja kemijskih para (chemical vapor deposition-CVD).

Tablica 2. Usporedba tri najčešće korištene metode sinteze CNTs [45]

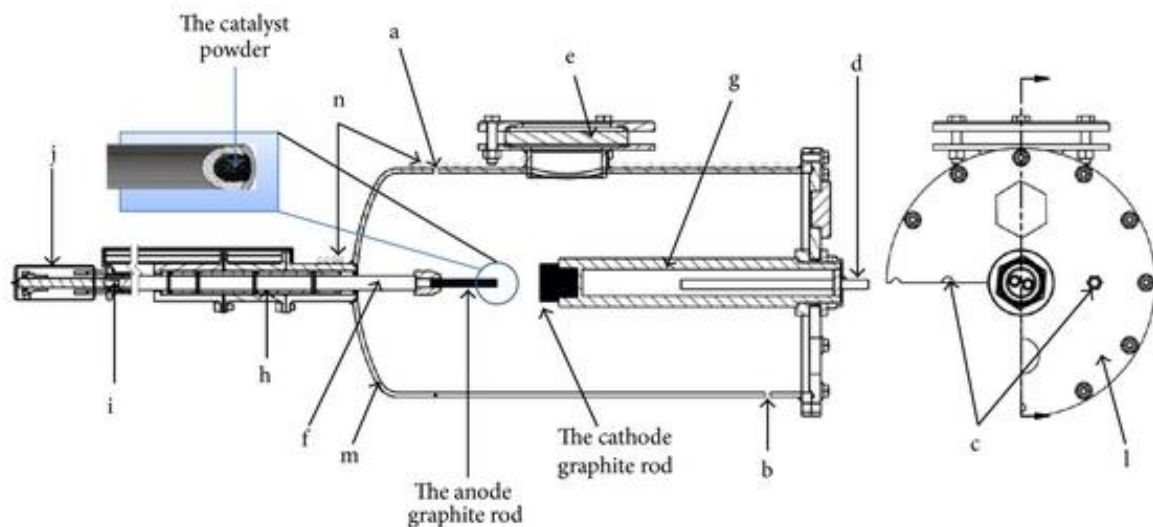
	Lučno ispuštanje	Laserska ablacija	CVD
Konverzija	20-100%	<70%	60-90 %
Prednosti	Jednostavne, jeftine, visokokvalitetne nanocjevčice	Relativno visoka čistoća, sinteza na sobnoj temperaturi	Jednostavna, niska temperatura, visoka čistoća, velika proizvodnja, usklađeni rast
Nedostatci	Visoka temperatura, potrebno pročišćavanje, zapetljane nanocjevčice	Postupak ograničen na laboratorijsku skalu, potrebno je pročišćavanje sirovog proizvoda	Sintetizirani CNT-ovi su obično MWNT-ovi

2.4.1. Lučno ispuštanje

Ispuštanje luka najstarija je i među najboljim tehnikama za proizvodnju visokokvalitetnih ugljikovih nanocjevčica. Iako se ova tehnika sinteze već duže vrijeme istražuje, mehanizam rasta nanocjevčica još uvijek nije jasan, a uvjeti rasta nemaju jaku povezanost sa sintetiziranim proizvodom. [46]

Tehnika lučnog ispuštanja je metoda koju je Iijima izvorno koristio za proizvodnju višeslojnih ugljikovih nanocjevčica, vrlo jednostavna tehnika i sposobna je masovno proizvoditi i SWCNTs i MWCNTs. U najčešćem proizvodnom procesu luk istosmjerne struje (DC), napona 20-30 V, djeluje na razmaku od 1 do 4 mm između dvije grafitne elektrode (anoda i katoda), koje su obično promjera 7 do 20 mm. [47] Princip ove tehnike je isparavanje ugljika u prisutnosti katalizatora (željezo, nikal, kobalt, itrij, bor ili gadolinij) pod smanjenjem atmosferom inertnog plina (argona ili helija). Nakon aktiviranja luka između dviju elektroda

nastaje plazma koja se sastoji od mješavine para ugljika, rijetkog plina (helija ili argona) i para katalizatora. Isparavanje je posljedica prijenosa energije s luka na anodu od grafita dopiranog katalizatorom. Pozitivna elektroda (anoda) troši se, dok se talog nakuplja i raste na katodi koja djeluje kao negativna elektroda. Formiranje ugljikove nanocjevčice ovisi o gustoći plazme, električnom polju i debljini plazme omotača. [48]



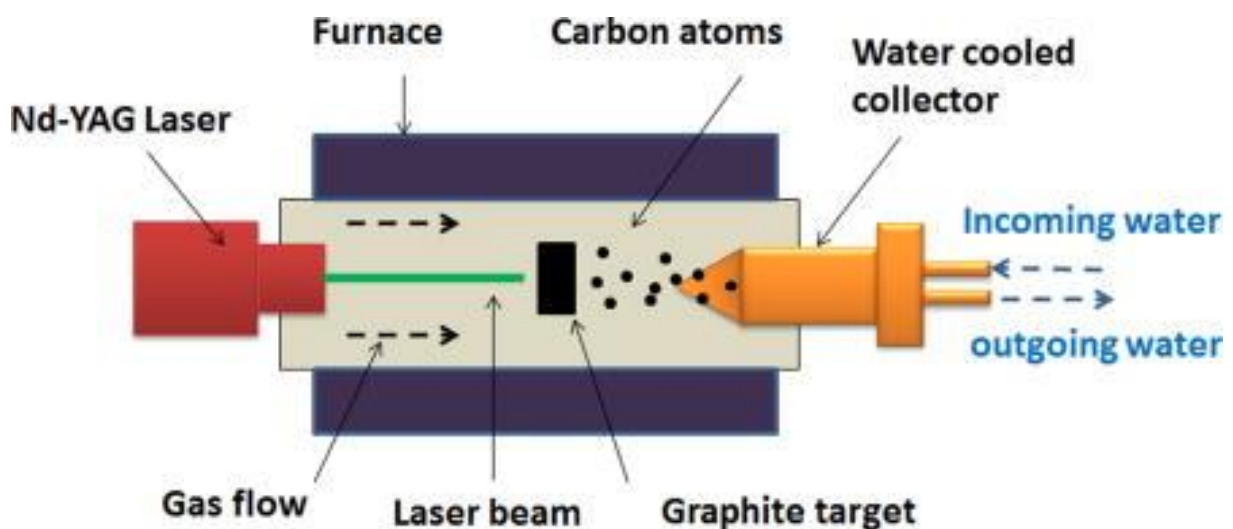
Slika 14. Shematski prikaz jednog od uređaja za lučno ispuštanje. Dijelovi: (a) izlaz za vakuum, (b) ulaz plina, (c) indikatori tlaka i vakuumski mjerni instrument, (d) katodna ulazna i izlazna rashladna voda, (e) zatvoreni kvarcni prozor, (f) obloga bakrene osovine visoke čistoće sa niklovim slojem, (g) bakrena cijev visoke čistoće izolirana iz komore, (h) dovod kroz, (i) vodeći vijak, (j) strmiji motor, (l) zabrtvljeni poklopac, (m) komora od nehrđajućeg čelika i (n) bakrena cijev za vodenu rashladnu tekućinu. [49]

2.4.2. Laserska ablacija

Godine 1995. Smalley i njegovi suradnici proizveli su ugljikove nanocjevčice koristeći tehniku laserske ablacije. U tehnici laserske ablacije primijenjen je laser velike snage za isparavanje ugljika iz grafitne mete pri visokoj temperaturi. I MWCNTs i SWCNTa mogu se proizvesti ovom tehnikom, a da bi se formirali SWCNTs, metalne čestice kao katalizatori moraju se dodati grafitnim metama, slično kao kod tehnike lučnog ispuštanja. Količina i kvaliteta proizvedenih ugljikovih nanocjevčica ovise o nekoliko čimbenika: količina i vrsta katalizatora, snaga i valna duljina lasera, temperatura, tlak, vrsta inertnog plina i dinamika

fluida u blizini grafitne mete. Nanocjevčice će se samostalno sastaviti iz ugljičnih para i kondenzirati na stijenkama protočne cijevi. [50]

Glavne prednosti ove tehnike su relativno visoko iskorištenje i nizak udio metalnih nečistoća, jer metalni atomi imaju tendenciju isparavanja s kraja cijevi. S druge strane, glavni nedostatak je taj što dobivene nanocjevčice iz ove tehnike nisu jednoliko ravne, već se granaju. Nažalost, metoda laserske ablacije nije ekonomski povoljna jer postupak zahtijeva grafitne šipke visoke čistoće te su potrebni laseri velike snage (čak u nekim slučajevima su potrebne dvije laserske zrake), a količina nanocjevčica koja se može sintetizirati na dan nije visoka kao i kod tehnike lučnog ispuštanja. [45]



Slika 15. Shematski prikaz uređaja laserske ablacije [51]

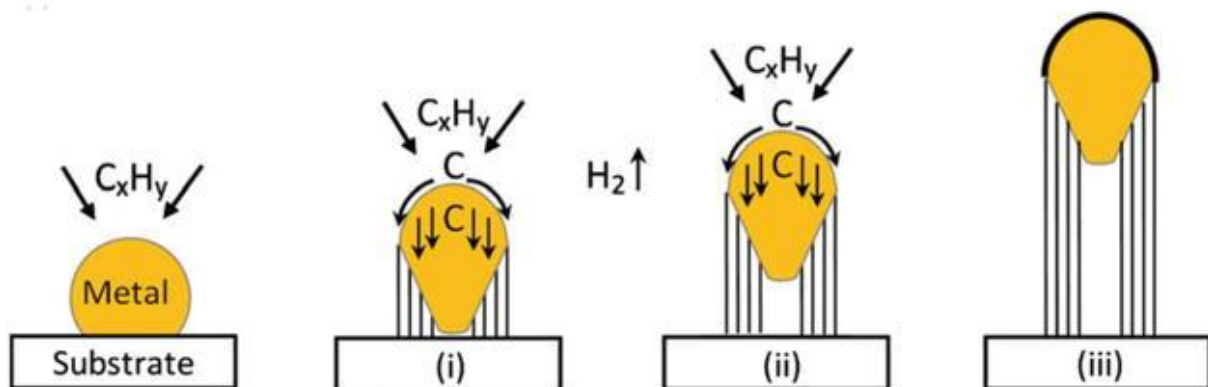
2.4.3. Tehnika kemijskog taloženja para

Kemijsko taloženje para je jedna od standardnih metoda za proizvodnju ugljikovih nanocjevčica zbog svoje jednostavne opreme, rukovanja, nižih troškova i mogućnosti kontrole nad rastom CNTs. Postoji mnogo različitih vrsta CVD-a, kao što su katalitičko kemijsko taloženje para (CCVD), CVD uz pomoć vode, plazme (PECVD) i radiofrekventni CVD (RF-CVD).

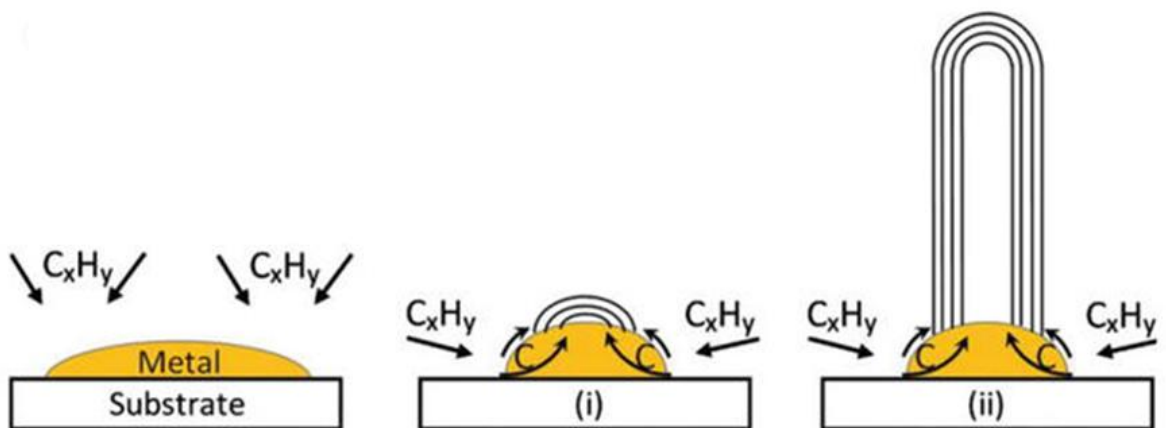
Postupak sinteze CCVD podrazumijeva da katalizator razgrađuje izvor ugljika (obično ugljikovodični plin) na dovoljno visokoj temperaturi u cjevastom reaktoru. Mehanizam rasta još uvijek se proučava, no može se sažeti na sljedeći način. Kada je ugljikovodična para u

kontaktu sa zagrijanim metalnim nanočesticama, ona se prvo razlaže na ugljik i vodik. Vodik odlazi s prolazećim plinom ili redukcijским plinom, a ugljik se dalje otapa u metalnom katalizatoru. Kad temperatura dosegne granicu topljivosti ugljika u metalu, raspadnute čestice ugljika talože se i kristaliziraju da bi formirale CNTs. Razgradnja ugljikovodika je egzotermni proces, kristalizacija ugljika endotermni, a toplinski gradijent nastavlja taj proces. Dakle poznajemo dva mehanizma rasta, rast vrhova i rast korijena, a uzrok tome je različita interakcija katalizatora i supstrata. Kada katalizator slabo komunicira sa supstratom, ugljik razgrađen iz ugljikovodika difundira od vrha do dna metalnog katalizatora i taloži se između supstrata i metalnog katalizatora, potičući na taj način rast cjelokupnih nanočestica metalnog katalizatora. Ako je metalna čestica u potpunosti prekrivena viškom ugljika, rast se zaustavlja te se to naziva rastom vrha. Kada katalizator snažno međusobno djeluje sa supstratom, ugljik se taloži bez istiskivanja metalnih čestica pa je prisiljen taložiti se s vrha metala, a taj mehanizam se naziva rast korijena. [52] [45]

(α)

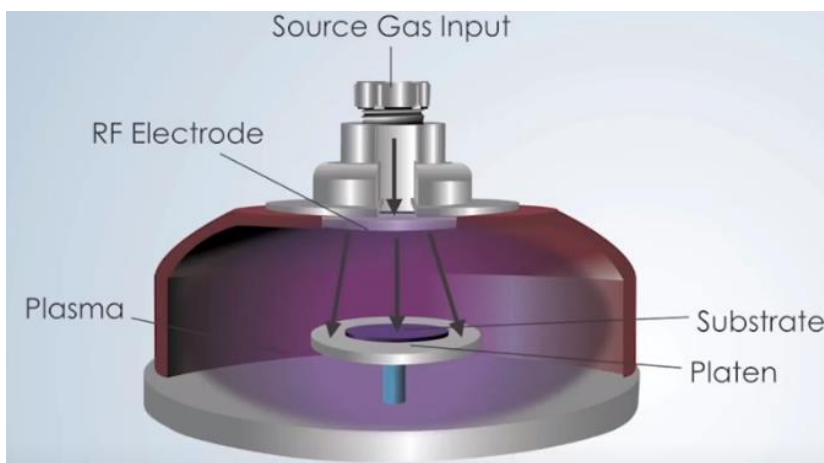


(β)



Slika 16. Grafički prikaz dva modela rasta CNTs: (α) mehanizam rasta vrhova i (β) mehanizam rasta korijena [52]

Tijekom sinteze mnogi parametri utječu na konačnu morfologiju i svojstva CNTs, kao što su izvor ugljika, katalizator, temperatura reaktora, tlak u sustavu, brzina protoka nosača, vrijeme taloženja, tip reaktora, geometrija reaktora, podrška katalizatora, aktivne metalne komponente u katalizatoru i tako dalje. Prekursori u CCVD-u mogu biti kruti, tekući ili plinoviti. U slučaju izvora tekućeg ugljika, potrebno je samo zagrijati tekućinu da postane para koja zatim ulazi u cjevasti reaktor zajedno s inertnim ili reducirajućim plinom. Ako se kao izvor ugljika koristi čvrsti ugljikovodik, on se može pohraniti izravno u kvarcni čamac zajedno s katalizatorom i smjestiti u cjevasti reaktor. U slučaju hlapljivih spojeva poput kamfora i naftalena, oni se pretvaraju izravno iz krutina u paru, a zatim reagiraju na katalizatoru kad plin ulazi u zonu visoke temperature. Najčešći izvori ugljika su ugljični monoksid, etan, etilen, acetilen, benzen i ksilen. Pravilna kontrola koncentracije plina iz izvora ugljika može učinkovito smanjiti ili čak ukloniti suvišne tvari na površini CNTs, a količina kisika može značajno promijeniti kinetiku rasta. Katalizator je aktivno središte za razgradnju izvora ugljika i centar taloženja, a sukladno tome i neophodan u metodi CCVD. On može smanjiti temperaturu raspadanja izvora ugljika, utjecati na nuklearnost, brzinu rasta te gustoću CNTs. Također koncentracija katalizatora utječe na strukturu CNTs te su neke studije potvrdile da pravilan odabir katalizatorskih materijala i njihovih koncentracija mogu selektivno kultivirati SWCNTs ili MWCNTs. Najčešće korišteni katalizatori su prijelazni metali poput Fe, Co, Ni i Mo te njihove kombinacije. [52] PECVD je metoda sinteze ugljikovih nanocjevčica koja koristi plazmu kao izvor energije aktivacije, to znači da će se taloženje odvijati pri nižim temperaturama. Plazma je 4. agregatno stanje u kojem je značajan udio atoma ili molekula ioniziran te se ona stvara primjenom snažnog električnog polja koje uzrokuje usmjeren rast nanocjevčica. Pod određenim reakcijskim uvjetima usko razmaknute nanocjevčice održat će vertikalni smjer rasta što rezultira gustim nizom CNTs nalik šumi. [53]



Slika 17. Grafički prikaz PECVD komore [53]

2.4.4. Elektrolitičke metode

Godine 1995. Hsu i suradnici su razvili novu elektrolitičku metodu za proizvodnju CNTs. Specifičnost ove metode je upotreba alkalijskih (Li, Na, K) ili zemnoalkalijskih metala (Mg, Ca) iz njihovih kloridnih soli, nakon čega slijedi formiranje ugljikovih nanocjevčica interakcijom metala koji se taloži na grafitnoj katodi. Prednosti elektrolitičkih metoda su jednostavnost uređaja, mogućnost kontrole procesa sinteze, mala potrošnja energije, upotreba jeftinih sirovina i mogućnost kontrole strukture i morfologije CNTs. Međutim opisana metoda ima nekoliko izazova: pucanje i uništavanje grafitne katode i nakupljanje produkata elektrolize (plina klora na anodi, alkalnih metala na katodi) koji stvaraju ozbiljne probleme za stabilno i kontinuirano provođenje procesa.

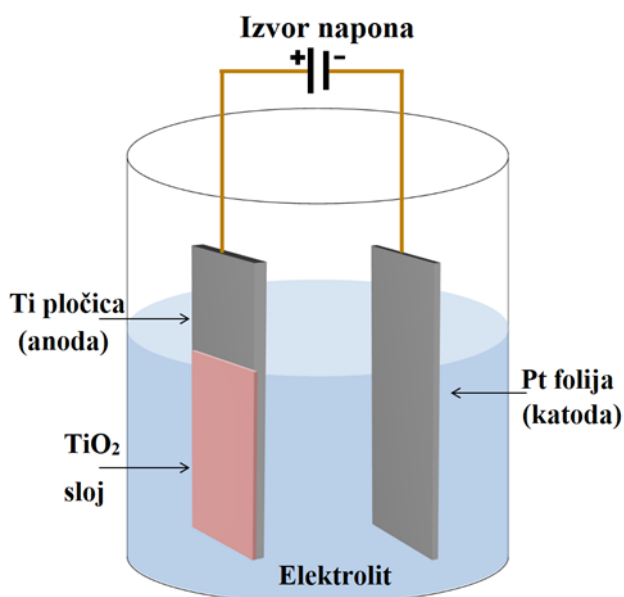
Na Institutu za opću i anorgansku kemiju, 2008. godine razvijena je elektrolitička sinteza ugljikovih nanocjevčica iz ugljičnog dioksida u otopljenim solima. Osnova metode je proces katodne redukcije CO₂ do elementarnog ugljika na metalnim elektrodama. Nova kondenzirana faza ugljika nastaje elektrokemijskim reakcijama na katodi iz tekuće taline, koja sadrži otopljeni plin ugljične kiseline. Elektroliza se provodi pod kontrolom struje i potencijala u troelektrodnoj ćeliji te se proučava cikličkom voltametrijom na stakleno-ugljičnoj (GC) elektrodi. Elektroredukcija (CO₂ → C + O₂) provodi se 5 h uz tlak od 10 atm pri temperaturi od 750 °C, pri čemu se dobiva volumni udio CNTs oko 40%. [54]

2.5 Sinteza TiO₂ nanocjevčica

Za sintezu TiO₂NTs razvijene su brojne metode, kao što su elektrokemijska anodizacija, sol-gel metoda, hidrotermalna metoda, mikro-valno zračenje i alkalna sinteza. Međutim od svih dostupnih metoda, elektrokemijska anodizacija je najrašireniji postupak zbog svojih lako kontroliranih i konzistentnih rezultata, mogućnosti regulacije duljine, promjera i oblika nanotubularnih nizova te realizacije zahtjeva za specifičnu primjenu TiO₂ nanocjevčica. [55]

2.5.1. Elektrokemijska anodizacija

TiO₂NTs se sintetiziraju procesom elektrokemijske anodizacije, proizvodnja oksidnih filmova na metalnim površinama oksidacijom u elektrolitičkom procesu. U praksi, metalna elektroda kompatibilna s rastom oksida povezana je s pozitivnim polom (anodom) istosmjernog napajanja, a katoda, obično platina (ili drugi materijal, kao na primjer ugljik) spojena je na negativni pol. Elektrode se stavljaju u elektrolitičku otopinu i kada se primijeni potencijal, metal reagira s ionima kisika iz elektrolita, stvarajući oksidni film na površini anode. Elektroni nastali oksidacijom putuju kroz vanjski krug kako bi došli do katode, gdje mogu reagirati s ionima H⁺ te generiraju plinoviti H₂. Parametri sinteze koji utječu na morfologiju i strukturu TiO₂NTs su vrsta elektrolita, pH elektrolita, primijenjeni potencijal, vrijeme anodizacije, odabir katode i brzina miješanja. [56] [2]



Slika 18. Shematski prikaz elektrokemijske ćelije za sintezu TiO₂NTs anodizacijom titan pločice [2]

2.5.2. Utjecaj elektrolita

Elektroliti i pH imaju presudnu ulogu u kontroli morfologije, strukture i brzine rasta TiO₂ nanocjevčica. Pod jednakim uvjetima, različiti elektroliti mogu generirati različite intenzitete električnog polja i različite kemijske brzine otapanja oksidnog sloja titana. U početnoj fazi anodizacije veći intenzitet električnog polja može izazvati veća mjesta loma, što na kraju rezultira širim promjerom TiO₂NTs. Također brže kemijsko otapanje oksidnog sloja titana može dovesti do manje duljine nanocjevčica. Najčešće korišteni elektroliti sadrže fluorida (H₃PO₄ / NH₄F, CH₃COOH / NH₄F, H₂SO₄ / HF, Na₂HPO₄ / NaF) te različite koncentracije F⁻ iona znatno utječu na promjer i duljinu nanocjevčica.

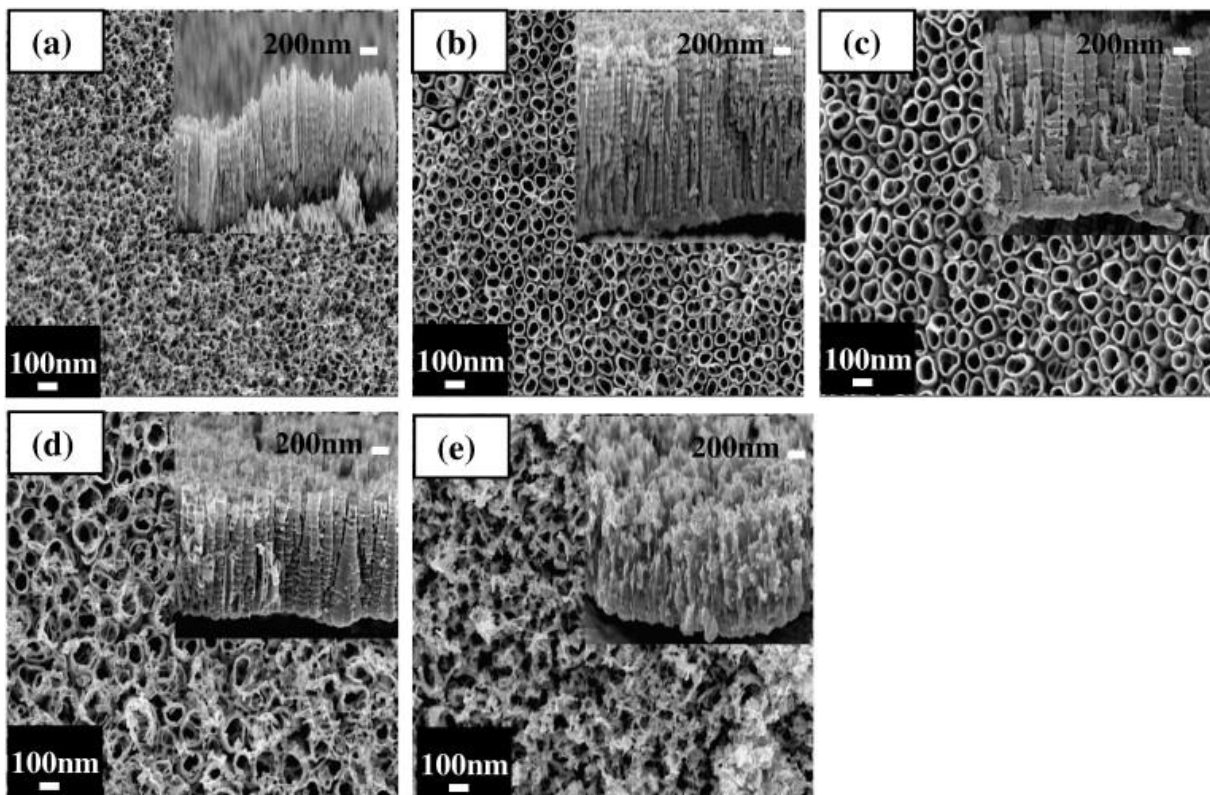
Tablica 3. Duljina i promjer TiO₂ nanocjevčica u različitim koncentracijama fluorida, korišteni elektrolit je H₃PO₄ / NH₄F (Anodizacijski parametri: U=20 V, t=120 min, $v_{miješanja}$ =150 okretaja/min) [57]

Elektrolit	Promjer pore (nm)	Duljina nanocjevčice (μm)
0,1 NH ₄ F	/	0,49
0,2 M H ₃ PO ₄ / 0,1 M NH ₄ F	68	0,68
0,2 M H ₃ PO ₄ / 0,3 M NH ₄ F	62	0,75
0,2 M H ₃ PO ₄ / 0,5 M NH ₄ F	59	1,22
0,2 M H ₃ PO ₄ / 0,7 M NH ₄ F	45	1,42

Općenito, za sintezu TiO₂NTs koriste se dvije različite vrste elektrolita: organski (neutralni) i vodeni (kiselni) elektroliti. U organskim elektrolitima dobivene su dulje i bolje samoorganizirajuće nanocjevčice koje imaju veliki potencijal i komercijalnu primjenu s obzirom na bolju kontrolu u anodnim uvjetima i formiranju dva različita okruženja duž nanocjevčice, jedno inertno na vrhu, a drugo kemijski reaktivno na dnu. Dakle, inhibicija kemijskog otapanja oksida na gornjoj strani nanocjevčice omogućuje stvaranje duljih TiO₂NTs. Međutim znatno veće gustoće struje zabilježene su u vodenim elektrolitima nego u organskom elektrolitu, što se pripisuje većoj difuzibilnosti i koncentraciji iona. [55] U vodenim kiselim elektrolitima dolazi do lokalnog smanjivanja oksidnog sloja i počinje nasumični rast pora, što uzrokuje postepeno povećanje gustoće struje, sve dok ne postigne stabilno stanje u kojem se debljina oksidnog sloja više ne mijenja. [58]

2.5.3. Primijenjeni napon i vrijeme anodizacije

Napon anodizacije utječe na morfologiju formiranih nanostrukture, dok vrijeme anodizacije uglavnom utječe na duljinu TiO_2 nanocjevčica. Primijenjeni potencijal određuje jakost električnog polja preko oksidnog sloja, što u konačnici utječe na promjer i duljinu nanocjevčice. Većina eksperimenata provodi se u potenciostatskim uvjetima, a primijenjeni potencijal obično se kreće od 10 do 50 V u organskim elektrolitima na bazi fluorida. Pri visokim naponima anodizacije preko 50 V, mogu se primijetiti procesi raspada unutar nanocjevčica. Prilikom sinteze u vodenom elektrolitu, uvjeti su previše agresivni da bi nanocjevčice mogle rasti dulje od nekoliko mikrometara te se ona postiže već za 10–30 min. Nasuprot tome, anodizacija u organskim elektrolitima je mnogo blaža. Da bi se dobile visoko organizirane i glatke nanocjevčice, optimalno vrijeme anodizacije moglo bi se podesiti od 4 do 10 h. [56]



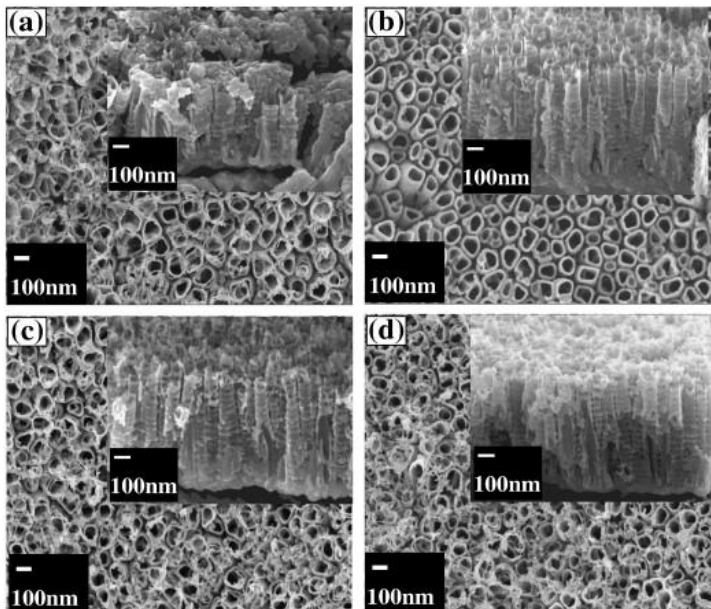
Slika 19. SEM slike anodiziranih TiO_2 NTs pri različitim potencijalima (a) 10 V, (b) 15 V, (c) 20 V, (d) 25 V i (e) 30 V. Najbolja izvedba nanocjevčica postignuta je na naponu od 20 V. Anodizacijski parametri: $t=120$ min, elektrolit je 0.2 M H_3PO_4 / 0,3 M NH_4F . [57]

2.5.4. Učinak brzine magnetskog miješanja

Iz slike 20. vidljiv je utjecaj brzine magnetske miješalice na morfologiju TiO₂NTs. Najoptimalnija izvedba je na 150 okretaja u minuti, promjer pora je ujednačen, a nanocjevčice rastu vertikalno. Protok može imati negativan i pozitivan učinak na prostornu varijaciju geometrije nanocjevčica. Na temelju izračunatog Reynoldsova broja (Re) prema izrazu (14), kada se brzina miješanja promijenila sa 150 okretaja / min u 600 okretaja / min, Re je porastao sa približno 250 na 1000. U ovisnosti (14) ϕ je gustoća elektrolita (kg/m³), v brzina strujanja elektrolita (m/s), l karakteristična duljina pločice (m), η dinamička viskoznost elektrolita (Ns/m²) i ν kinematička viskoznost elektrolita (m²/s).

$$\mathfrak{R} = \frac{\phi vl}{\eta} = \frac{vl}{\nu} \quad (14)$$

Ako je Re manji od 10 radi se o laminarnom protoku, dok se turbulentni protok postiže pri Re većem od 10000. Izračunane vrijednosti bile su između laminarnog i turbulentnog gibanja, a brzina od 150 okretaja u minuti omogućuje učinkovito izjednačavanje elektrokemijske reakcije i hidrodinamike sustava te daje poželjnu morfologiju. Zaključuje se da je miješanje nužno za dobivanje samoorganizirajućih nanocjevčica jer se povećava pokretljivost iona i brzina kemijskog otapanja, ali približavajući se turbulentnom protoku pojava nepravilnih struktura je neizbježna. [57]

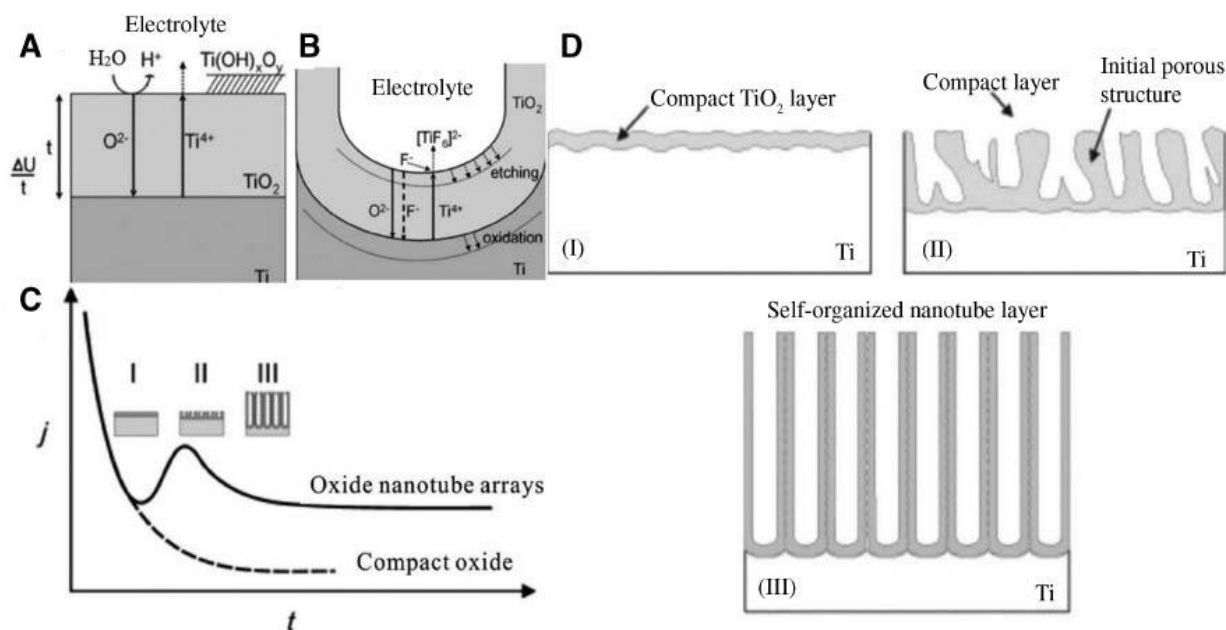


Slika 20. SEM slike anodiziranih TiO₂NTs pri različitim brzinama miješanja: (a) bez miješanja, (b) 150 o/min, (c) 300 o/min, (d) 600 o min. Anodizacijski parametri: U=20 V, t=120 min, elektrolit je 0.2 M H₃PO₄ / 0,3 M NH₄F. [57]

2.5.5. Mehanizam nastajanja TiO₂NTs

Rast samoorganiziranih TiO₂NTs elektrokemijskom anodizacijom u elektrolitu koji sadrži fluoride određen je natjecanjem između koraka koji se odvijaju istovremeno. Prvo, nastaje oksid na površini metala ($\text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$). U ovom koraku, dolazi do oksidacije metala titana na površini uz stvaranje Ti⁴⁺ iona koji će reagirati s O²⁻ iz H₂O. Nakon formiranja početnog sloja oksida, daljnji rast kontrolira se ionskim transportom uz pomoć električnog polja, gdje O²⁻ anioni migriraju kroz oksidni sloj sve dok ne dosegnu granicu metal / oksid, gdje reagiraju s metalom. U drugom koraku, Ti⁴⁺ ioni migriraju iz metala kroz oksid pomoću transportnog sredstva uz pomoć električnog polja dok ne dođu do granice oksid / elektrolit. Zatim se formiraju male jame zbog lokaliziranog otapanja oksida visokim električnim poljem, koje djeluju kao centri za stvaranje pora. Ključni korak je kemijsko otapanje oksida fluoridnim ionima na formiranim jamama, tvoreći topljive komplekse fluorida ($\text{TiO}_2 + 6\text{F}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow [\text{TiF}_6]^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$). Ionsko polje Ti⁴⁺ iona koje se transportira na granicu faza oksid/elektrolit također je kompleksirano ($\text{Ti}^{4+} + 6\text{F}^- \rightarrow [\text{TiF}_6]^{2-}$). [2]

U nedostatku fluoridnih iona, struja je obično sklona velikom eksponencijalnom padu kao rezultatu stvaranja debelog oksidnog sloja, barijere niske vodljivosti (slika 21.c), dok je u elektrolitu na bazi fluorida struja pokazala početno smanjenje (faza I), nakon čega slijedi porast (faza II), a potom do razine konstantnog stadija gdje je gustoća struje stalna jer se uspostavlja ravnoteža između elektrokemijske oksidacije i kemijskog otapanja (faza III). [56]



Slika 21. A) i B) Shematski prikaz mehanizma nastajanja TiO₂NTs, C) grafička ovisnost gustoće struje *j* o vremenu *t* za elektrolit sa i bez fluorida (puna linija) i D) razvoj TiO₂ morfologije u 3 faze [56]

3. REZULTATI

3.1. Metode karakterizacije nanocjevčica

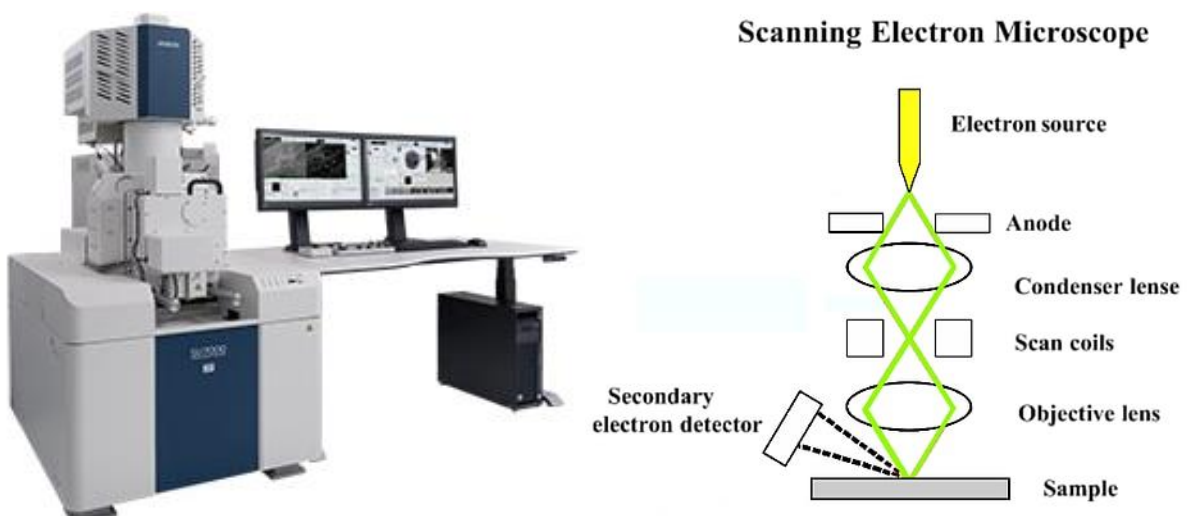
Da bi se istražile morfološke i strukturne karakteristike nanocjevčica, može se koristiti nekoliko tehnika. Metode koje se učestalo upotrebljavaju u karakterizaciji NTs na individualnoj razini su skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), prijenosna elektronska mikroskopija (TEM) i skenirajuća tunelska mikroskopija (STM). Rendgenska difrakcija, energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS) i Ramanova spektroskopija su uglavnom tehnike globalne identifikacije.

3.1.1. Elektronska mikroskopija

Elektronski mikroskop je mikroskop koji koristi snop ubrzanih elektrona kao izvor osvjetljenja. Kako valna duljina elektrona može biti i do 100.000 puta manja od fotona vidljive svjetlosti, elektronski mikroskopi imaju veću razlučivost od svjetlosnih mikroskopa, stoga predstavljaju važan alat u karakterizaciju bilo kojeg nanomaterijala jer omogućuju izravno promatranje veličine, oblika i strukture. Struktura površine NTs može se istražiti na nanometarskoj i subnanometarskoj razini pomoću: skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM), prijenosnog elektronskog mikroskopa (TEM), mikroskopa atomske sile (AFM) i mikroskopa za tunelirajuće skeniranje (STM). [59]

SEM koristi snop visokoenergetskih elektrona koje generira elektronski top, obrađen magnetskim lećama te fokusiran na površinu uzorka koju sustavno pretražuje. Prilikom udara elektrona o površinu uzorka, događaju se razni efekti koji se koriste za dobivanje slike i provođenje analiza. [2] Signali su rezultat interakcija elektronskog snopa s materijom, a unutar mikroskopa emitiraju se različite vrste signala, kao što su signali sekundarnih elektrona (SE), reflektiranih raspršenih elektrona (BSE) i transmitiranih elektrona (TE). Sekundarni elektronski detektori standardna su oprema u svim SEM-ovima uz elektronski top, kondenzatorsku i fokusirajuću leću te postolje (slika 22.). Zračenje elektrona proizvodi se pomoću elektronskog topa, obično opremljenog katodom volframove žice kao izvora elektrona. Elektronska zraka ubrzava se okomito prema dolje do uzorka, električnim poljem između katode i anode te se ti elektroni zovu primarni (PE). Sekundarni elektroni imaju vrlo male energije reda od 50 eV, što ograničava njihov srednji slobodni put u čvrstoj tvari, stoga

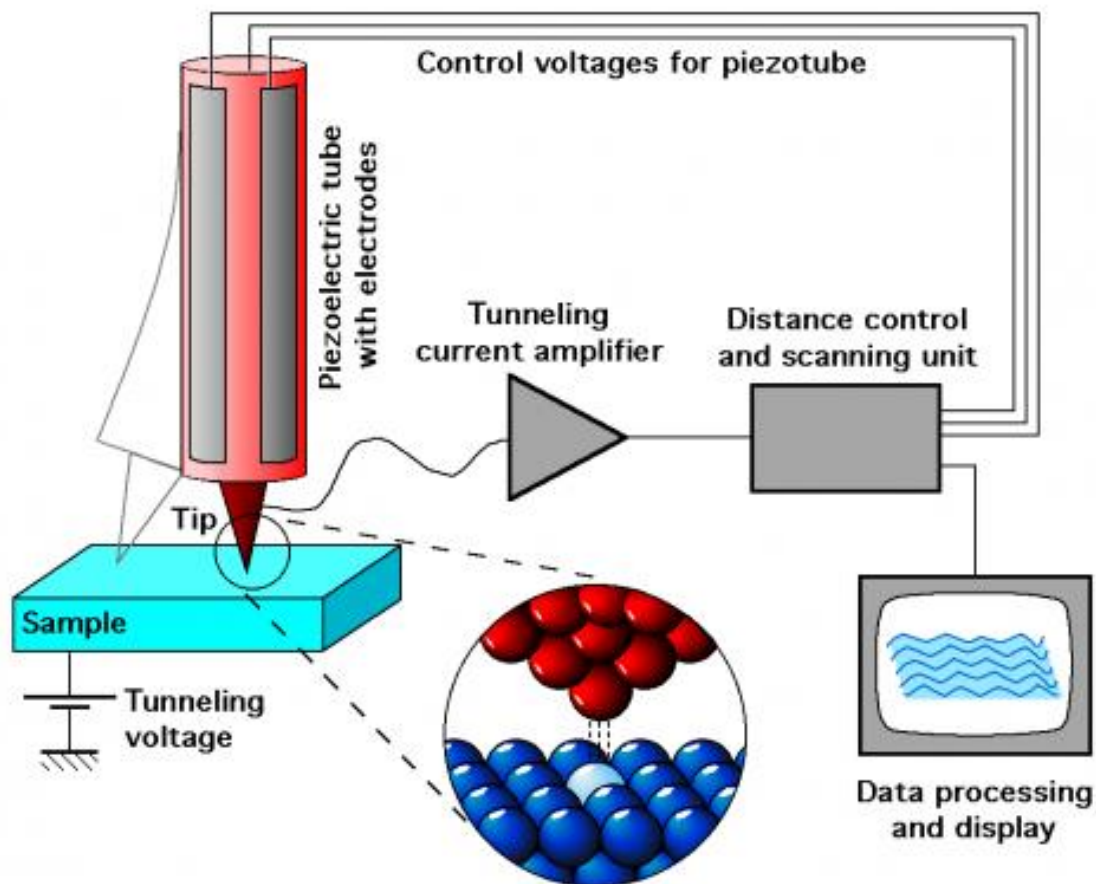
SE su rezultati međudjelovanja samo s prvih nekoliko nanometara površine uzorka i PE. Općenito se koriste dvije vrste elektromagnetskih leća. Kondenzatorska leća je prva leća s kojom se susreću elektroni dok putuju prema uzorku i ona definira veličinu elektronske zrake, a uloga fokusirajuće leće je usmjeriti snop na uzorak. SEM uzorci moraju biti dovoljno mali da stanu na podlogu, možda će im trebati posebna priprema kako bi se povećala njihova električna vodljivost te je potrebna fiksacija kako bi izdržati uvjete visokog vakuuma i energetske zraku elektrona. Uzorci se obično učvršćuju na podlogu pomoću provodnog ljepljiva (ljepljiva ugljična traka). Mnogi instrumenti imaju komore koje mogu nagnuti podlogu sa uzorkom i do 45° te osigurati kontinuiranu rotaciju za 360° . [60]



Slika 22. Prikaz osnovnih dijelova instrumenta SEM (kolona, komora, vakuumska pumpa, monitor i kontrolne funkcije) i prikaz unutrašnjih dijelova skenirajućeg elektronskog mikroskopa (izvor elektrona, anoda, kondenzatorske leće, fokusirajuće leće i SE uzorak) [60]

TEM je vrsta elektronskog mikroskopa koji funkcionira na sličan način kao i SEM, razlika je u vrsti uzorka i detektoru. Dakle, interakcijom snopa visokoenergetskih elektrona i materije dobiva se više vrsta signala pa tako i signal transmitiranih elektrona (TE). Elektroni se probijaju kroz vrlo tanki uzorak što omogućuje dobivanje informacija o unutarnjoj strukturi, radijusu i među udaljenosti snopova nanocjevčica povezanih Van der Waalsovima silama. [61] TEM uzorak mora biti dovoljno tanak da može prenijeti dovoljno elektrona za stvaranje slike s minimalnim gubitkom energije. Stoga je priprema uzorka važan aspekt TEM analize koja čini cijeli postupak tehnički zahtjevnijim te podrazumijeva dodatne alate. TEM je jedna od najvažnijih i najpouzdanijih tehnika za ispravno utvrđivanje prirode i oblika nanocjevčica, unatoč činjenici da informacije koje se snimaju nisu izravne, jer priprema uzorka može stvoriti oštećenja i tako maskirati rezultate. [59]

STM je vrsta mikroskopa čiji se princip rada temelji na kvantno mehaničkom fenomenu poznatom kao kvantno tuneliranje. Prema zakonima klasične fizike, čestica koja naiđe na potencijalnu zaprjeku s nedovoljnom energijom za svladavanje te zaprjeka, ne će proći preko te zaprjeka. U kvantnoj mehanici, koja se očituje ponajprije u mikroskopskom svijetu elementarnih čestica, postoji mogućnost da čestica prođe preko zaprjeka za koju, po klasičnom shvaćanju, nema dovoljno energije. U stvarnosti, elektroni se kreću od atoma do atoma tuneliranjem kroz potencijalnu barijeru između dva atomska mjesta. Tunelirajuća struja počinje teći kad se oštar vrh približi vodljivoj površini na udaljenosti od približno jednog nanometara. Vrh je postavljen na piezoelektričnu cijev, koja omogućuje sitne pokrete primjenom napona na njegovim elektrodama. Time elektronika STM sustava kontrolira položaj vrha tako da se tunelirajuća struja, odnosno razmak površine i vrha održava konstantnim, istovremeno skenirajući malo područje površine uzorka (slika 23.). Taj se pokret registrira i može se prikazati kao slika topografije površine. STM slike ne samo da prikazuju geometrijsku strukturu površine, već ovise i o gustoći elektronskih stanja (DOS), stoga je ova tehnika prikladna za karakterizaciju nanocjevčica. [61] [62] [63]



Slika 23. Shematski prikaz STM uređaja [63]

3.1.2. Rendgenska difrakcija (XRD)

Rendgensko zračenje je vrsta elektromagnetskog zračenja visokih frekvencija i energija, čija valna duljina je reda veličine razmaka među atomima kristala pa se kristalični uzorci ponašaju kao optička rešetka za rendgensko zračenje. Ako zrake vidljive svjetlosti padnu na optičku rešetku dolazi do rasipanja ili difrakcije svjetlosti, dok kod rendgenske difrakcije kristal ima ulogu optičke rešetke. X-zrake nastaju u rendgenskoj cijevi gdje se elektroni s katode ubrzavaju velikom razlikom potencijala (20-60 kV) i udaraju u anodu ili protukatodu te je rendgensko zračenje posljedica međudjelovanja ubrzanih elektrona iz katode i elektronskog omotača atoma od kojeg je izrađena anoda. Odziv rendgenske difrakcije je difraktogram te svaka tvar ima karakterističan difraktogram kao „otisak prsta“, to je temelj kvalitativne rendgenske analize. [64]

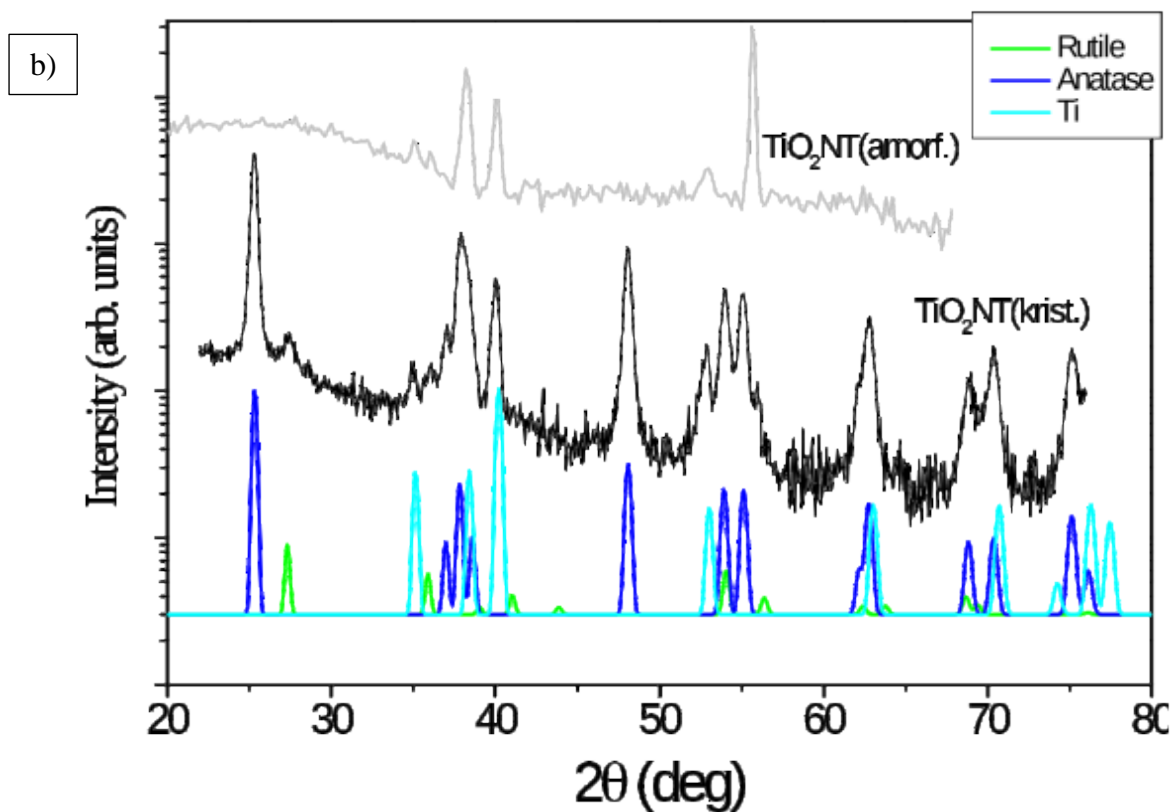
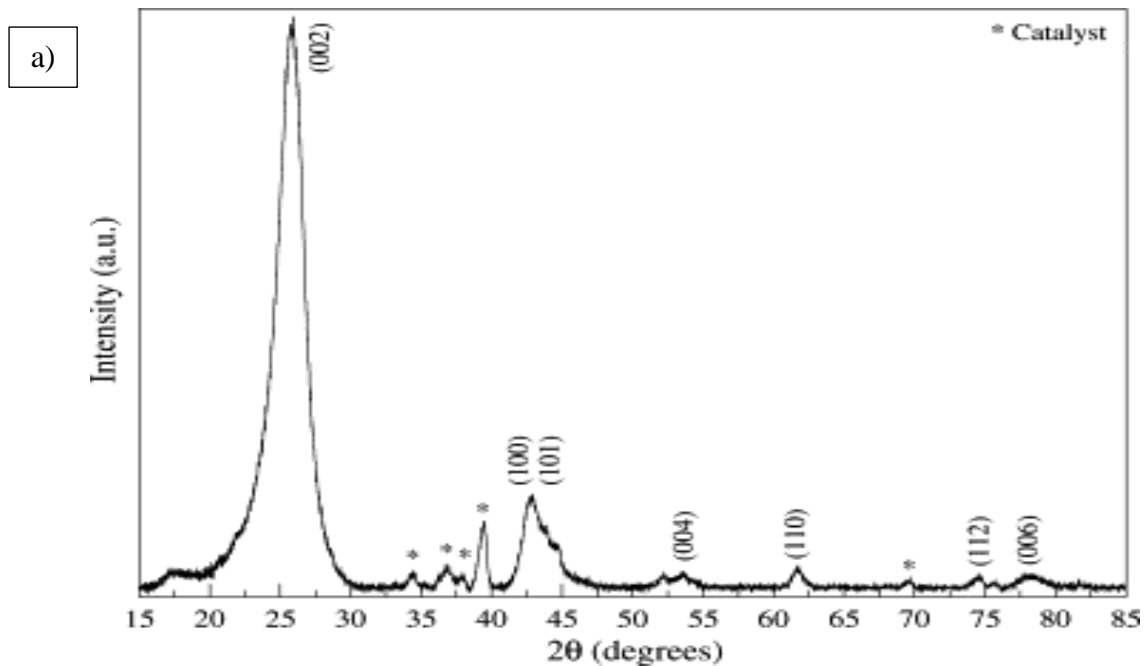
Rendgenska difrakcija je nedestruktivna metoda koja se koristi za dobivanje informacija o međuslojnom razmaku nanocjevčica, strukturnom naprezanju, prisutnosti nečistoća, kiralnosti i broju slojeva u MWCNTs. Zbog svoje unutarnje prirode, glavna obilježja rendgenske difrakcije CNTs su slična grafitu, prisutan je difrakcijski maksimum na (0,0,2). Iz slike 24. vidljiv je položaj difrakcijskog maksimuma za ugljikove nanocjevčice na $\sim 26^\circ$. MWCNTs sintetizirane su CVD tehnikom, sa promjerom oko 60 nm i primijenjenom valnom duljinom rendgenskog zračenja $\lambda = 0,154056$. Najznačajniji Braggovi vrhovi označuju se Millerovim indeksima, a prisutnost katalizatora (Co i Mo) prikazana je zvjezdicama (*). [61]

Međuslojni razmak (d) može se dobiti iz njegovog položaja koristeći Braggov zakon prema izrazu (15), gdje je λ valna duljina rendgenskog zračenja, θ difrakcijski kut kod kojeg se javlja difrakcijski maksimum, a n cjelobrojni višekratnik valne duljine. [64]

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (15)$$

Intenzitet i širina vrhova povezana je s brojem slojeva, s varijacijama razmaka među slojevima, izobličenjima rešetki i orijentacijom ugljikove nanocjevčice u usporedbi s rendgenskim snopom. S porastom brojem slojeva raste i intenzitet vrhova pa vrijedi odnos: SWCNTs < DWCNTs < MWCNTs. [65]

Kod TiO₂NTs rendgenska difrakcija također se koristi za utvrđivanje kristalnih struktura te eventualno za određivanje prisustva različitih faza. [2]



Slika 24. a) XRD difraktogram MWCNTs [61]

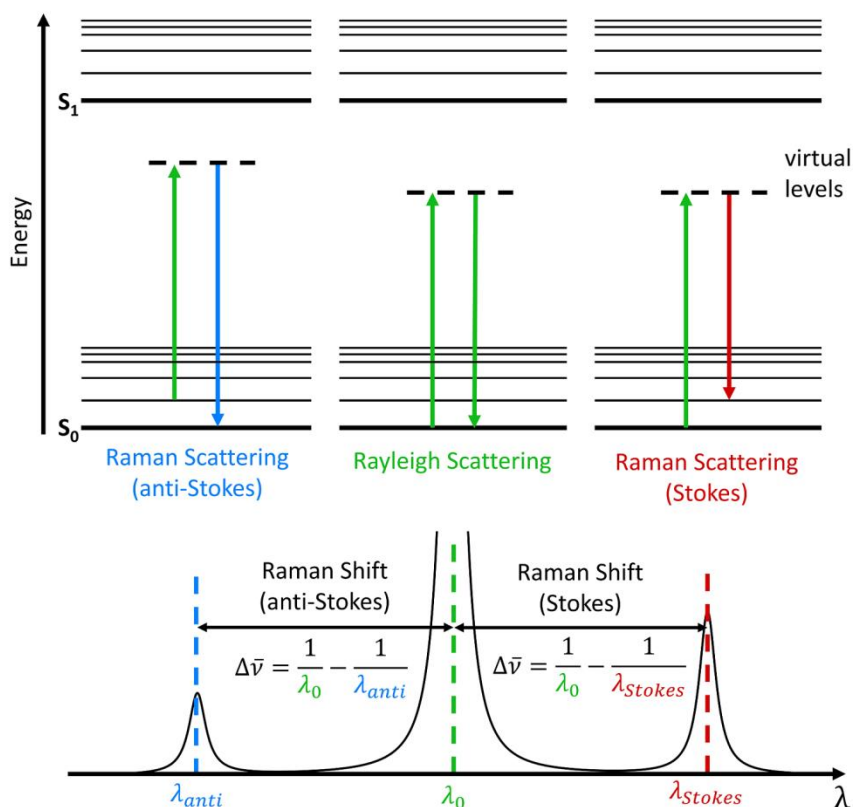
b) usporedba XRD difraktograma poznatih uzoraka titana, rutila i anatasa preuzetih iz baze podataka sa difraktogramima amornog TiO₂NTs i kristalnog TiO₂NTs (grijanje na 500°C) dobivenih elektrokemijskom anodizacijom [2]

3.1.3. Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS)

Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS) je tehnika kemijske analize koja se običajno izvodi zajedno sa SEM-om. EDS za karakterizaciju koristi rendgenske zrake koje se emitiraju iz uzorka tijekom bombardiranja elektronskom zrakom SEM-a. Elektronska zraka SEM-a prelazi preko površine uzorka i generira fluorescenciju rendgenskih zraka iz atoma uzorka. Energija rendgenskih zraka karakteristična je za svaki kemijski element iz kojeg je emitirana rendgenska zraka. EDS detektor rendgenskih zraka mjeri broj emitiranih zraka u odnosu na njihovu energiju. Određivanjem energija rendgenskih zraka koje se emitiraju iz područja koje pobuđuje elektronska zraka mogu se odrediti elementi prisutni u uzorku. Ovaj način rada naziva se kvalitativna analiza jer se određuju samo vrste elemenata u uzorku. EDS se može koristiti i za mjerenje količine prisutnih elemenata, odnosno kvantitativnu analizu, ukoliko je uređaj precizno baždaren primjenom standarda, te je snimanje izvedeno na poliranoj plohi uzorka. S obzirom da se elektronska zraka pomiče preko cijelog područja uzorka, tada se EDS sustavom također mogu dobiti EDS mape koje pokazuju prostorne varijacije elemenata u uzorku. [2]

3.1.4. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija jedan je od najmoćnijih alata za karakterizaciju nanocjevčica. Bez pripreme uzorka moguća je brza i nedestruktivna analiza koja daje detaljne informacije o kemijskoj strukturi, fazi i polimorfiji, kristalnosti i molekularnim interakcijama. Zasniva se na neelastičnom raspršenju fotona prilikom interakcije svjetlosti s kemijskim vezama u materijalu. Kada monokromatsko svjetlo djeluje s molekulom, elektron apsorbira foton i ona nakratko prelazi u pobuđeno energetske stanje prije nego što emitira foton te može doći do 3 ishoda. Elektron ima različita vibracijska stanja i ako se emitiranjem fotona vraća nazad u osnovno stanje, izgubljena energija jednaka je energiji fotona ($h\nu_s = h\nu_i$) te se radi o Rayleighovom raspršenju. Ako se elektron nakon emitiranja fotona vraća u drugo vibracijsko energetske stanje, izgubljena energija nije jednaka energiji fotona i ta razlika naziva se Ramanov pomak. Ako je izgubljena energija veća od energije fotona, elektron emitira energiju, pada u niže energetske stanje od osnovnog te se to naziva anti-Stokesovo rasipanje, a ako je izgubljena energija manja od energije fotona, elektron absorbira energiju, napreduje u više energetske stanje od osnovnog i to se naziva Stokesovo rasipanje. [66]

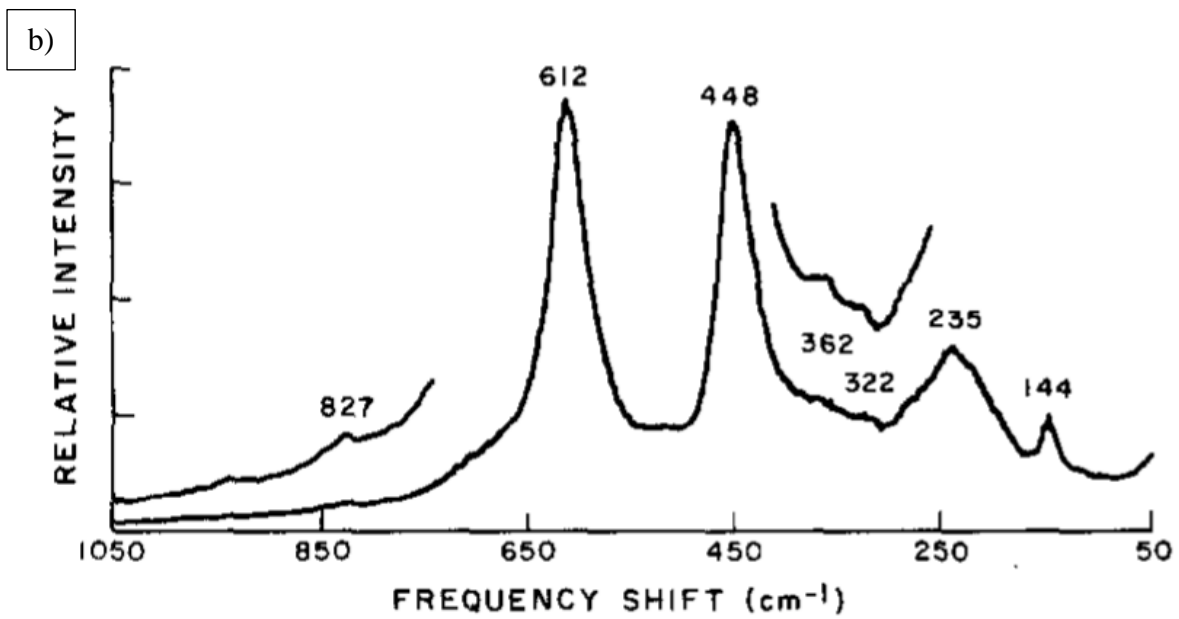
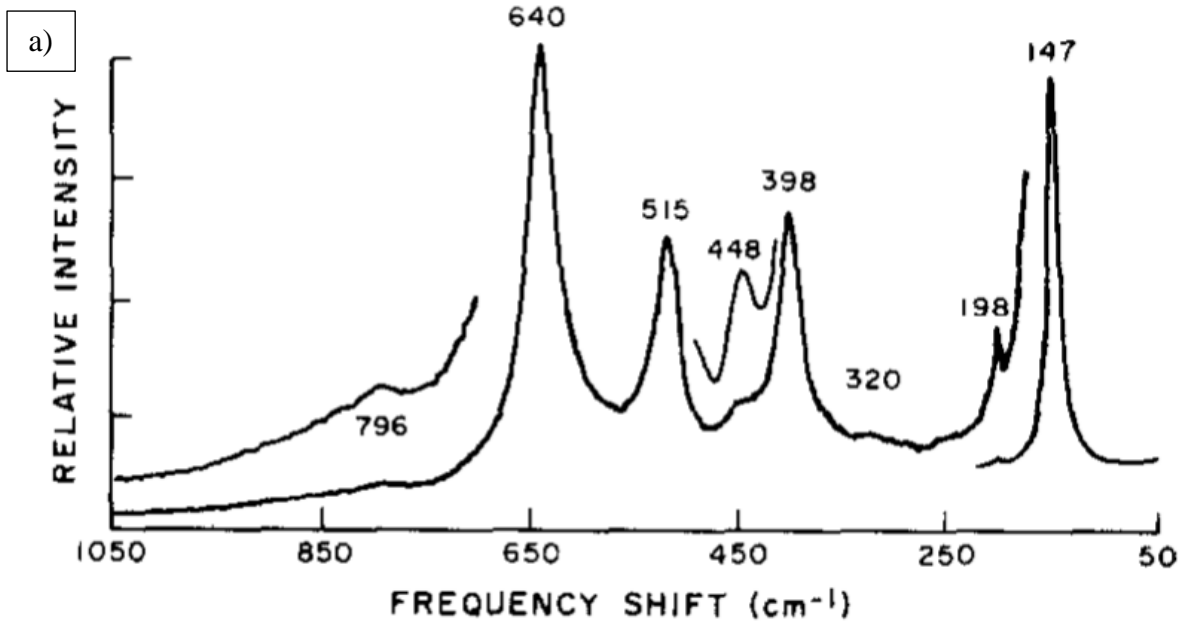


Slika 25. Dijagram Rayleighova raspršenja, anti-Stokesova i Stokesovo raspršenja. [66]

Veličina Ramanovog efekta korelira s polarizibilnošću elektrona u molekuli, a za razliku od FTIR spektroskopije koja promatra promjene u trenutcima dipola, Ramanova spektroskopija promatra promjene u polarizabilnosti molekularnih veza. Interakcija svjetlosti s molekulom može izazvati deformaciju elektronskog oblaka, a molekularne veze imaju specifične prijelaze energije u kojima dolazi do promjene polarizibilnosti. [67]

Ugljične nanocjevčice pokazale su se jedinstvenim sustavom za proučavanje Ramanovih spektra u jednodimenzionalnim sustavima. Jedinstvena optička i spektroskopska svojstva opažena u SWCNTs uglavnom su posljedica jednodimenzionalnog (1D) ograničenja elektroničkih i fononskih stanja, što rezultira već spomenutim van Hoveovim singularitetima u gustoći elektronskog stanja (DOS) nanocjevčice. [28]

Ramanski spektri zagrijanih TiO₂ anatas kristalne faze zabilježeni su u spektralnom području 100-700 cm⁻¹ i obuhvaća 6 karakterističnih pikova na valnom broju 144 cm⁻¹, 197 cm⁻¹, 399 cm⁻¹, 513 cm⁻¹, 519 cm⁻¹ i 639 cm⁻¹. Rutilna kristalna struktura ima pet Ramanskih pikova koji se pojavljuju na 143 cm⁻¹, 236 cm⁻¹, 447 cm⁻¹, 613 cm⁻¹ i 826 cm⁻¹. [68]



Slika 26. Ramanov spektar TiO_2 praha: a) grijanog na 450°C (anatase)

b) grijanog na 750°C (rutil) [69]

4. RASPRAVA

4.1 Primjena ugljikovih nanocjevčica

Ugljične nanocjevčice privukle su značajan interes zbog svoje jedinstvene kombinacije svojstava, uključujući visoku mehaničku čvrstoću, velikih omjera, visoke površine, izrazitih optičkih karakteristika i dobre toplinske i električne vodljivosti, što ih čini pogodnim za širok raspon primjene u područja od elektronike (tranzistori, proizvodnja i skladištenje energije) do biotehnologije (snimke, senzori, aktuatori i isporuka lijekova) i drugih primjena (fotonika, kompoziti i višenamjenski premazi / folije).

4.1.1. Pohrana energije

Šesterokutna rešetka ugljika koja se nalazi u grafenu omogućuje atomima unutar CNTs da se slobodno kreću i vibriraju, stvarajući učinkovite električne naboje i toplinsku energiju u nanocijevi. Uz visoku električnu vodljivost, CNTs imaju veliku površinu, što omogućava veću elektrokemijsku dostupnost te mehaničku, kemijsku i elektrokemijsku stabilnost. Ova jedinstvena svojstva stvaraju potencijal da se CNTs koriste kao dodatni materijal u uređajima za pretvaranje i skladištenje energije. Električna energija može se pohraniti u dva različita oblika: baterije i kondenzatori.

Litij-ionska baterija, koju je GN Lewis prvotno pokrenuo 1912. godine, ali je postala komercijalno dostupna do 1970-ih, danas je najbrže rastuća i najperspektivnija baterija. Litij-ionske baterije mogu se razdvojiti u tri osnovne komponente: dvije elektrode; anoda (negativna elektroda), katoda (pozitivna elektroda) i elektrolit koji omogućuje nabijenim ionima da teku između elektroda omogućujući punjenje ili pražnjenje. Ugljikove nanocjevčice pokazale su veliki potencijal kao anodni materijali za litij-ionske baterije (LIB). Izmjereni reverzibilni litij-ionski kapaciteti CNT-anoda znatno su poboljšani u usporedbi s konvencionalnim anodama na bazi grafita ili silicija. [70]

Postoje dvije vrste elektrokemijskih kondenzatora: električni dvoslojni kondenzatori (EDLC) i pseudokondenzatori. EDLC ili superkondenzatori imaju dvije elektrode uronjene u otopinu elektrolita, odvojene polupropusnim dielektrikom koji omogućava kretanje iona, ali sprječava stvaranje kratkog spoja. EDLC-ovi su povoljni jer mogu osigurati relativno velike gustoće snage i energije te duže životne cikluse u usporedbi s baterijama i konvencionalnih

kondenzatorima. Pohrana energije postiže se nakupljanjem i odvajanjem električnog naboja koji se akumulira na dvije nasuprot nabijene elektrode. Evolucijski rad fokusiran je na upotrebu CNTs materijala u kombinaciji s različitim funkcionalnim grupama poput karboksila, amina i dopingom s elementima poput bora i dušika. Također elektrodni materijali koji se sastoje od inherentno provodljivih polimera (ICP) i CNT-a su obećavajuće područje istraživanja. Vodljiva polimerna matrica u kombinaciji s mrežnom strukturom CNTs pruža unaprijeđenu elektroničku i ionsku vodljivost koja može značajno poboljšati pohranu energije. [71]

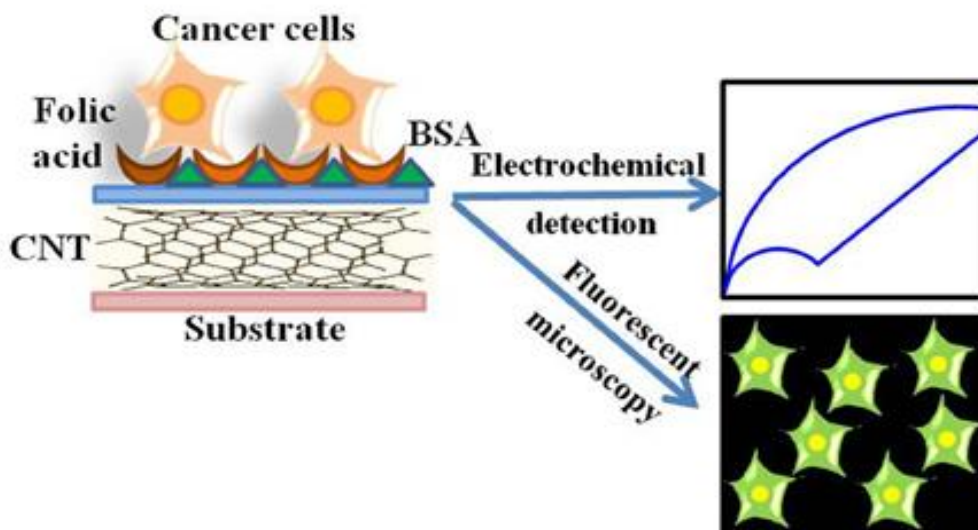
4.1.2. Biomedicinska primjena

Primjena CNTs u biomedicinske svrhe zahtijeva ispunjavanje nekoliko izazova. Prvi se odnosi na sigurnost i podrazumijeva uporabu CNTs vrlo visoke čistoće kako bi se ograničilo potencijalno oslobađanje toksičnih tvari tijekom rada u bilo kojem biološkom okruženju. Uzorci CNTs visoke čistoće ne mogu se pripremiti u velikim količinama i često se mora postići kompromis između kvalitete i kvantitete. Sposobnost postizanja dobrih disperzija CNTs u otapalima, posebno u vodi, također je jedan od problema. Snažna hidrofobnost CNTs onemogućuje im ne samo teško odvajanje / individualizaciju u otapalu, već i stabilizaciju suspenzije. To se može postići funkcionalizacijom, na primjer kovalentno kemijskom oksidacijom ili najčešće nekovalentno, dodavanjem sredstva za dispergiranje. Jedan od izazova je i tipično povećanje viskoznosti povezano s pravilnom disperzijom CNTs u tekućini, čak i pri niskoj koncentraciji, što može otežati pripremu nanokompozitnih materijala s visokom frakcijom dobro dispergiranog CNTs. [72]

Zahvaljujući velikoj površini, izvrsnoj kemijskoj stabilnosti i bogatoj elektronskoj poliaromatskoj strukturi, CNTs su sposobni adsorbirati ili se konjugirati s velikim brojem terapijskih molekula (lijekovi, proteini, antitijela, DNA, enzimi). CNTs mogu učinkovito transportirati gene unutar stanica sisavaca te njihova prirodna morfologija olakšava neinvazivni prodor kroz biološke membrane. Kada su vezani za SWCNTs, DNA su zaštićene od enzimskog cijepanja i interferencija proteina, tako DNA-SWCNT kompleks pokazuje superiornu biostabilnost i povećanu sposobnost isporuke DNA. [73]

Eksplzijom nanotehnologije i pojavom nanomaterijala s jedinstvenim fizikalno-kemijskim svojstvima, razvijena je nova klasa biosenzora nazvana nanobiosenzori, koja kombinira prednosti nanomaterijala kao što su visoka osjetljivost, velika brzina prijenosa elektrona te omjer promjera i duljine. Osnovni element biosenzora koji se temelji na CNT je imobilizacija biomolekula na njegovoj površini, čime se poboljšava prepoznavanje i proces pretvorbe signala. Najveći dio biosenzora razvijen do danas su elektrokemijski, a popularni su zbog jeftinog, relativno brzog vremena odziva, lakoće uporabe i male veličine. Raznovrsni su elektrokemijski CNT-biosenzori razvijeni za otkrivanje iona, metabolita i proteinskih biomarkera. Na primjer, konstruirano je nekoliko biosenzora CNT-glukoza zasnovanih na konjugaciji glukozida-oksidadze (GOx), korištenjem SWCNTs kao električnih konektora. Nadalje dizajnirani su elektrokemijski biosenzori osjetljivi na dušikov oksid i epinefrin. RNA aptasenzor za otkrivanje glikoproteina povezanih s bolešću u krvi razvijen je 2013. godine prevlačenjem SWNT-a cijepjenih s protein-specifičnim RNA aptamerima na elektrodi glinice. Osim što su CNTs atraktivni kandidati za nošenje antikancerogenih lijekova, gena i proteina za kemoterapiju, ugljikove nanocjevčice obložene folnom kiselinom funkcionalizirane polidopaminom sintetizirane su 2012. godine za elektrokemijsko otkrivanje stanica raka HeLa i HL60. (slika 27.) [74] [75]

A



Slika 27. Elektrokemijski biosenzori za otkrivanje raka: Shematski prikaz strategije citosenziranja usmjerene na folnu kiselinu za elektrokemijsko otkrivanje stanica raka pomoću ugljikovih nanocjevčica obloženih polidopaminom [75]

4.1.3. Skladištenje vodika

Vodik najčišći obnovljiv izvor energije, a energetski sustav vodika očekuje se da će postupno zamijeniti postojeća fosilna goriva u budućnosti. Zbog velike površine i obilnog volumena pora, porozni ugljik se smatra dobrim adsorbentom. Za konvencionalni porozni ugljik unos vodika proporcionalan je površini i volumenu pora, ali se visok adsorpcijski kapacitet vodika može dobiti samo pri vrlo niskim temperaturama. Suprotno tome, usprkos relativno maloj površini i volumenu pora, ugljikove nanocjevčice pokazuju vrlo iznenađujuće visok adsorpcijski kapacitet za skladištenje vodika.

Aktivne su dvije geometrije procjene za skladištenje vodika u kristalnoj rešetci SWCNTs. Jedna pretpostavlja da je vodik potpuno deformabilni fluid koji ispunjava prostor gdje ne zauzimaju ugljikove nanocjevčice, a druga je pakiranje molekula vodika kinetičkog promjera 0,29 nm na unutarnjim zidovima i u međuprostornom volumenu nanocjevčica. Ukratko, može se zaključiti da se u SWCNTs vodik skladišti u porama unutarnjih šupljina cijevi i unutar cijevi, a gustoća skladištenja je veća od one na ravnoj površini grafena.

Tablica 4. Sažetak eksperimentalno dobivenih kapaciteta skladištenja vodika u CNTs [76]

Materijal	Gravimetrijsko skladištenje vodika (%)	Temperatura skladištenja (K)	Tlak skladištenja (Mpa)
SWCNTs (niska čistoća)	5-10	273	0,04
SWCNTs (50% čistoća)	4,2	300	10,1
SWCNTs (visoka čistoća)	3,5-4,5	298	0,04
MWCNTs	~5	300	10
Li-MWCNTs	~2,5	~473-673	0,1
K-MWCNTs	1,8	<313	0,1

Međutim da bi se CNTs koristile kao praktični medij za skladištenje vodika znanstvenici moraju raditi na: masovnoj proizvodnji SWCNTs s kontroliranom mikrostrukturom po razumnim troškovima, utvrđivanju zapremine spremnika i kako ga poboljšati, temeljitom istraživanju procesa adsorpcije / desorpcije, termodinamike, kinetike i ponašanja ugljikovih nanocjevčica te razvoju i optimizaciji metoda prethodne obrade za otvaranje krajeva nanocjevčica kako bi se poboljšao njihov kapacitet skladištenja vodika. [76]

4.1.4. Ostale primjene

Zbog svojih superiornih mehaničkih svojstava ugljikove nanocjevčice su danas sastav mnogih svakodnevnih predmeta. Od 2013. godine, proizvodnja ugljikovih nanocjevčica prelazi nekoliko tisuća tona godišnje, koristi se u modeliranju uređaja, automobilskim dijelovima, trupama za čamce, sportskoj robi, filterima za vodu, za povećanje/kontrolu vodljivosti u plastici, u antistatičkoj ambalaži i za povećanje čvrstoće betona, polimera, palica za bejzbol, bicikla... Broj publikacija se više nego i utrostručio u prethodnom desetljeću te sukladno tome raste i broj patenata, međutim glavna primjena CNTs je i dalje u elektroničkim uređajima. Visoka toplinska vodljivost CNTs omogućuje i njihovu upotrebu kao toplinski provodljivi kompoziti koji mogu potencijalno zamijeniti metalne dijelove u uređajima kao što su električni motori i generatori.

Unatoč brojnim prednostima i potencijalnim primjenama, još uvijek je potrebno riješiti nekoliko otvorenih pitanja koja se odnose na CNTs kako bi se njihov potencijal u budućnosti mogao u potpunosti realizirati. Na primjer, niska mehanička čvrstoća i toplinska vodljivost tipičnog uzgojenog CNTs materijala mora se proučiti i poboljšati. Osim toga, tijekom rasta dugih nanocjevčica također se formiraju cijevi s zatvorenim krajevima zbog prisutnosti peterokutnih i heptagonalnih oštećenja u grafenskoj rešetci. To otežava njihovu upotrebu u mnogim primjenama gdje je potreban pristup otvorenim cijevima. [77]



Slika 28. Pregled primjene ugljikovih nanocjevčica [77]

4.2. Primjena TiO₂ nanocjevčica

Nanocjevčice titanijeva dioksida su aktualna tema zadnjih nekoliko desetljeća zbog njihove biokompatibilnosti, antimikrobnih svojstava, visoke kemijske stabilnosti, specifične površine i katalitičke aktivnosti. Također visoka apsorpcija UV zraka i mogućnost modificiranja pojaseva promiče titanij kao dobar kandidat za fotokatalizu, što ga čini korisnim u proizvodnji materijala za zaštitu od sunca i za pročišćavanje vode.

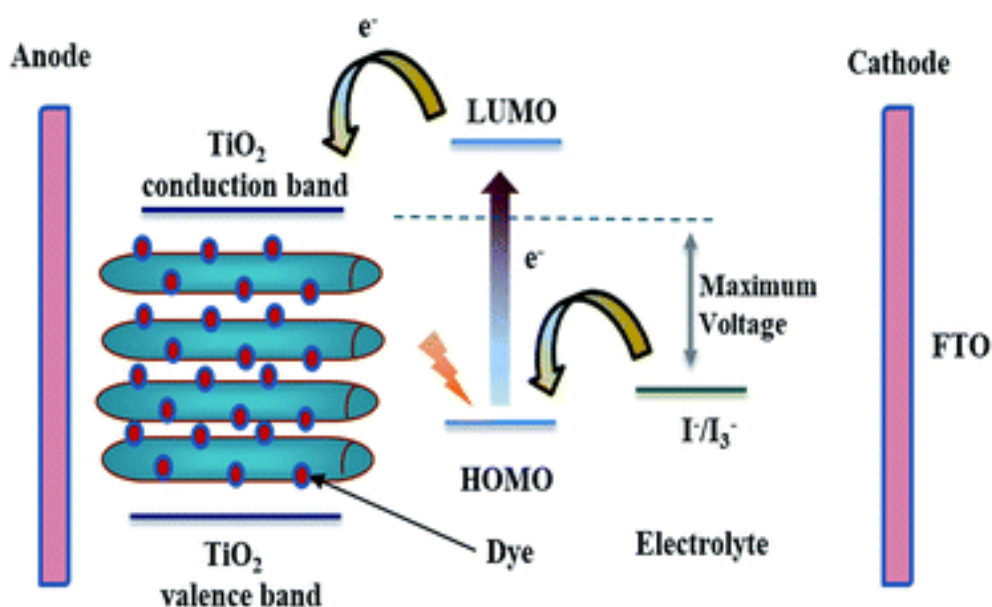
4.2.1. Biološka primjena

TiO₂ nanocjevčice u prahu (TNTP) koriste se za rješavanje nedostataka konvencionalnih terapijskih rješenja zbog izvrsnih fizikalno-kemijskih svojstava i biokompatibilnosti koje posjeduju. Budući da trenutne terapije lijekovima imaju probleme poput kratkog vremena cirkulacije, složene farmakodinamike, slabe otpornosti na gastrointestinalni trakt i ograničene topljivosti lijekova, TNTP mogu pomoći pružanjem inovativnog puta isporuke lijekova do njihovih ciljnih mjesta. Vrijedi napomenuti da je postupak difuzije TNTP kada se implantira u tijelo reguliran prvim Fickovim zakonom. To ukazuje da će postupak oslobađanja lijeka ovisiti o nekoliko elemenata poput naboja, dimenzija i površinske kemije nanocjevčica, kao i naboja lijeka, molekularne veličine, koeficijenta difuzije te vrste interakcije između molekule lijeka i unutarnje površine TiO₂. Izmjenom nanotubularne strukture (duljine, debljine, otvaranjem pora, itd.) TiO₂NTs se prilagođava željenoj terapijskoj strategiji. TiO₂NTs funkcionalizirane s 2-karboksietil-fosfonskom kiselinom (CEPA) i organskim silanima kao što je penta-fluorofenil-dimetil-klorosilan i (3-aminopropil) trietoksilan korišteni su za modificiranje kinetike vezanja i otpuštanja lijekova. To se dobiva promjenom hidrofilnih i hidrofobnih svojstva površine nanocjevčice, što mijenja mehanizam interakcije između lijeka i njegovog nosača, TiO₂NT. Za bolju kontrolu profila oslobađanja, također se proučavaju vanjski utjecaji na TiO₂ nanocjevčica poput ultrazvučnih valova, radiofrekvencije, magnetskog polja i električnog polja.

Značajna pažnja posvećena je i uporabi TiO₂ nanomaterijala u području fotokatalitičke bakterijske dezinfekcije. TNTP kao nanostrukturirani poluvodički materijal je snažan fotoaktivni katalizator koji se koristi za uklanjanje štetnih mikroorganizama i bakterija iz vode pomoću sunčevog zračenja. Dakle, TiO₂ je izvrstan materijal za pročišćavanje vode uslijed nekoliko prednosti kao što su vrhunska antimikrobna aktivnost, visoka foto-stabilnost (otpornost na koroziju), biokompatibilnost i snažna fotokemijska oksidacijska aktivnost. [78]

4.2.2. Pretvorba energije

Velika većina komercijalno dostupnih solarnih ćelija izrađena je od silicija, a konverzija energije varira ovisno o uporabi mono ili multikristalnog silicija. Silicijski materijali nisu održivi na svjetlosti što ograničava stabilnost uređaja te se istražuje nekoliko pristupa u pokušaju postizanja veće učinkovitosti. Obećavajući fotoelektrokemijski koncept koristi klasične solarne ćelije osjetljive na boju (dye-sensitized solar cell- DSSC) sastavljene od TiO_2 kristalnih nanomaterijala pričvršćenih na vodljivu podlogu, boje na bazi rutenija (Ru) kao fotosenzibilizatora, elektrolita (I^-/I_3^-) i platine kao suprotne elektrode. [78] TiO_2 je poluvodički materijal s energijom zabranjene zone od 3,2 eV, što odgovara valnoj duljini od 390 nm. Anatas struktura je preferirana u odnosu na druge polimorfne faze za primjenu u solarnim ćelijama zbog potencijalno veće energije rubnog pojasa i manje brzine rekombinacije parova elektron-šupljina. Princip rada DSSC uključuje 4 osnovna koraka: apsorpcija svjetlosti, pobuđivanje elektrona, transport naboja i sakupljanje struje. Prvo, fotosenzibilizator apsorbira foton upadne svjetlosti te elektroni prelaze iz osnovnog (HOMO) u pobuđeno stanje (LUMO). Pobuđeni elektroni se zatim ubacuju u vodljivu vrpцу TiO_2 nanopora, energetsko niže stanje od LUMO fotosenzibilizatora te TiO_2 apsorbira mali udio fotona iz UV dijela. Kao rezultat toga fotosenzibilizator se oksidira, a ostatak elektrona putuje do suprotne elektrode i reduciraju elektrolit. Apsorpcijski spektar elektrolita ne smije se preklapati sa apsorpcijskim spektrom fotosenzibilizatora, elektrolit treba imati dugoročnu kemijsku, toplinsku i elektrokemijsku stabilnost te mora omogućiti difuziju nosača naboja i poboljšati vodljivost. [79]



Slika 29. Shematski dijagram DSSC-a koji koristi TNTP kao anodu [78]

5. ZAKLJUČAK

Kako su se u posljednjih 20-ak godina, istraživanja vezana uz pojam nanocjevčice znatno povećala, troškovi tih materijala značajno su se smanjili jer su to tvari kojima se fizički i kemijski može manipulirati na vrlo korisne načine. Na nano skali ove cilindrične molekule prkose zakonima klasične fizike pa tako odlikuju izvrsnim električnim, mehaničkim i optičkim svojstvima. U radu su detaljno razrađene strukture, svojstva, sinteza, metode karakterizacije i primjene ugljikovih nanocjevčica (CNTs) i nanocjevčica titanijevog dioksida (TiO₂NTs).

Ugljikove nanocjevčice obuhvaćaju opću terminologiju i primjeri su suštine nanotehnologije. To su materijali bazirani na ugljiku veličine do 100 nm u obliku cijevi, a osnovnu razliku u strukturi čini debljina samog zida, odnosno jednoslojne ugljikove nanocjevčice (SWCNTs) i višeslojne ugljikove nanocjevčice (MWCNTs). Pronalaze nevjerojatan spektar primjene u komercijalnoj upotrebi, elektronici, znanosti o materijalima, upravljanju energijom, kemijskoj obradi i mnogim drugim područjima.

Nanocjevčice titanijevog dioksida također se ističu brojnim svojstvima, no posebna pažnja pridaje se njihovoj fotokatalitičkoj aktivnosti. Najizvođeniji načini proizvodnje su hidrotermalna sinteza i elektrokemijska anodizacija, čiji su parametri temeljitije obrađeni u radu. Pa tako manipulacijom vremena anodizacije, sastavom elektrolita, naponom i brzinom magnetskog miješanja možemo prilagoditi svojstva TiO₂NTs za buduću primjenu.

Na temelju prethodno opisanih elektronskih struktura i svojstva nanocjevčica analizirane su i metode karakterizacije poput elektronske mikroskopije (SEM, TEM i STM), rendgenske difrakcije, energijski razlučujuće rendgenske spektroskopije (EDS) i Ramanove spektroskopije.

6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

NT- engl. nanotube; nanocjevčica

NP- engl. nanoparticle; nanočestica

Eg- engl. band gap; energijski procjep

UV- engl. ultraviolet; ultraljubičasto zračenje

Vis- engl. visible spectrum; vidljivi spektar

IR- engl. infrared; infracrveno zračenje

CNTs- engl. carbon nanotubes; ugljikove nanocjevčice

TiO₂NTs- engl. titanium dioxide nanotubes; nanocjevčice titanijevog dioksida

GaNNTs- engl. gallium nitride nanotube; nanocjevčice galijeva nitrida

BNNTs- engl. boron nitride nanotube; nanocjevčice borovog nitrida

MNT- engl. molecular nanotechnology; molekularna nanotehnologija

TD- engl. top-down; metoda odozgo prema dolje

BU- engl. bottom-up; metoda odozdo prema gore

SWCNTs- engl. single wall carbon nanotubes; jednoslojne ugljikove nanocjevčice

DWCNTs- engl. double wall carbon nanotubes; dvoslojne ugljikove nanocjevčice

MWCNTs- engl. multi wall carbon nanotubes; višeslojne ugljikove nanocjevčice

1D- engl. one dimensional; jednodimenzionalan

3D- engl. three dimensional; trodimenzionalan

DOS- engl. density of states; gustoća elektronskih stanja

PL- engl. photoluminiscence; fotoluminiscencija

CVD- engl. chemical vapor deposition; tehnika taloženja kemijskih para

PECVD- engl. plasma enhanced chemical vapor deposition; tehnika taloženja kemijskih para plazmom

CCVD- engl. catalytic chemical vapor deposition; katalizirana tehnika taloženja kemijskih para

RFCVD- engl. radio frequency chemical vapor deposition; radiofrekventna tehnika taloženja kemijskih para

AFM- engl. atomic force microscopy; mikroskopija atomske sile

SEM- engl. scanning electron microscopy; skenirajuća elektronska mikroskopija

TEM- engl. transmission electron microscopy; transmisijska elektronska mikroskopija

STM- engl. scanning tunneling microscopy; skenirajuća mikroskopija s tuneliranjem

EDS- engl. energy-dispersive X-ray spectroscopy; energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija

XRD – engl. X – ray diffraction; rendgenska difrakcija

FTIR – engl. Fourier-transform infrared; Fourier-transformirana infracrvena spektroskopija

LIB- engl. lithium-ion battery; litij-ionske baterije

ICP- engl. inherently conductive polymers; inherentno vodljivi polimeri

TNTP- engl. titanium dioxide nanotubes powder; prah nanocjevčica titanijevog dioksida

DSSC- engl. dye-sensitized solar cell; solarna ćelija osjetljiva na boju

HOMO- engl. highest occupied molecular orbital; najviše okupirana molekularna orbitala

LUMO- engl. lowest unoccupied molecular orbital; najniža neokupirana molekularna orbitala

7. LITERATURA

- [1] URL:https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/nanomaterials/en/index.htm (pristup 3.8.2020.)
- [2] M. Rukavina, Elektrokemijska sinteza samoorganizirajućih TiO₂ NT i dekoriranje površine sa svrhom primjene u fotokatalitičkom reaktoru za razgradnju 1H-benzotriazola, Zagreb, (2019.)
- [3] The European Commission, COMMISSION RECOMMENDATION of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial, Official Journal of the European Union, 54 (2011) str. 38-40.
- [4] H. D. Gilbert, Miniaturization, Vol. 1. Reinhold Publishing Company, New York, (1961.) str. 291-298.
- [5] D. R. Baer, M. H. Engelhard, G. E. Johnson, Surface characterization of nanomaterials and nanoparticles: Important needs and challenging opportunities, Journal of Vacuum Science and Technology A., New York, (2013.)
- [6] M. F. Hochella, D. W. Mogk, J. Ranville, I. C. Allen, G. W. Luther, Natural, incidental, and engineered nanomaterials and their impacts on the Earth system, Vol. 363. (2019.)
- [7] B. Cuffari, What Nanomaterials Exist in Nature, Online J. Nanotechnol (2018.)
- [8] G. Pandey, D. Rawtani, Y. K. Agrawal, Aspects of Nanoelectronics in Materials Development, Int. Food Risk Anal. J., (2016.), 10.5772/64414
- [9] URL:<https://nanografi.com/blog/metallic-nanoparticles-topdown-and-bottomup-approaches/> (pristup 4.8.2020.)
- [10] S. Kurajica, S. Lučić – Blagojević, Uvod u nanotehnologiju, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017.
- [11] A. M. Holban, A. M. Grumezescu, E. Andronescu, Surface Chemistry of Nanobiomaterials, Vol. 3. (2016.), str. 301-327.
- [12] L. Zuo, Carbon Nanotubes: The Future of the Planet's Freshwater, ysjournal, (2018.)
- [13] An Introduction to Single-Walled Carbon Nanotubes, Online J. Nanotechnol., (2004.)

URL:<https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=983>

- [14] G. Ren, Carbon nanotube, Encyclopedia britannica, (2016.)
- [15] T. J. Sisto, L. N. Zakharov, B. M. White, R. Jasti, Towards pi-extended cycloparaphenylenes as seeds for CNT growth: investigating strain relieving ring-openings and rearrangements, CAMCOR, University of Oregon, Oregon, (2016.)
- [16] L. Boumia, M. Zidourb, A. Benzaira, A. Tounsi, A Timoshenko beam model for vibration analysis of chiralsingle-walled carbon nanotubes, University of Sidi Bel Abbes, Faculty of Technology, Algeria (2014.)
- [17] X. Zhao, Y. Liu, S. Inoue, T. Suzuki, R. O. Jones, Y. Ando, Smallest Carbon Nanotube Is 3 Å in Diameter, Applied Physics Letters, Vol. 92, Num. 12, (2004), 10/1103
- [18] T. Hayashi, Y. Ahm Kim, T. Matoba, M. Esaka, K. Nishimura, T. Tsukada, M. Endo, Smallest Freestanding Single-Walled Carbon Nanotube, Meml. Serv. Exploit. Ind. Tab. Allumettes, (2003.), 887–889
- [19] R. Zhang, Y. Zhang, Q. Zhang, H. Xie, W. Qian F. Wei, Growth of Half-Meter Long Carbon Nanotubes Based on Schulz–Flory Distribution, Meml. Serv. Exploit. Ind. Tab. Allumettes, (2013.), 6156–6161
- [20] L. Liu, Han, L. Xu, J. Zhou, C. Zhao, S. Ding, H. Shi, Aligned, high-density semiconducting carbon nanotube arrays for high-performance electronics, Science, Vol. 368, (2020.), 850-856
- [21] J. M. A. Alsharif, M. R. Taha, T. A. Khan, Physical dispersion of nanocarbons in composites, Technology Journal, (2017.), Selangor, Malaysia 10.11113/79.7646
- [22] B. Sun, Deformation, Vibration, Buckling of Continuum Nanotorus, Journal of Nanomaterials, (2010), City of Cape Town, 10.1155/480628
- [23] B. I Kharisov, O. V. Kharissova, Y. Peña, Less-Common Nanostructures: Nanobuds: A Micro-Review, (2016.), Monterrey, Mexico
- [24] K.Matsuda, Fundamental optical properties of carbon nanotubes and graphene, Elsevier, (2013.), 10.1533/978085

- [25] G. W. Flynn, Perspective: The dawning of the age of graphene, *The Journal of Chemical Physics*, New York, (2011.), 10.1063/1.3615063
- [26] S. Yamashita, Nonlinear optics in carbon nanotube, graphene, and related 2D materials, *APL Photonics*, Vol.4, (2018.), 10.1063/1.5051796
- [27] Y. Oyama, R. Saito, K. Sato, J. Jiang, Ge. G. Samsonidze, A. Grüneis, Y. Miyauchi S. Maruyama, A. Jorio, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Photoluminescence intensity of single-wall carbon nanotubes, Elsevier, *Carbon*, Vol. 44. (2006.), 10.1016/2005.10.024
- [28] M.S.Dresselhaus^a, G. Dresselhaus^b, R.Saito^c, A. Jorio^d, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, Elsevier, *Physics Reports*, Vol. 409. (2005.), 10.1016/2004.10.006
- [29] S. Costa, E. Borowiak-Palen, M. Kruszynska, Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy, *Materials Science* Vol. 26, Poland, (2008.)
- [30] L.Benedict, S. G. Louie, M. L. Cohen, Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes, *PubMed*, (1995.), 10.1103/52.8541
- [31] M. J. Sheaa, M. H. Wallb, Representative Raman measurements of carbon nanotubes, Thermo Fisher Scientific, USA, (2012.)
- [32] M.Sato, Elastic and Plastic Deformation of Carbon Nanotubes, *Procedia Engineering*, Vol. 14, (2011.)
- [33] URL:https://en.wikipedia.org/wiki/Mechanical_properties_of_carbon_nanotubes
(pristup: 10.8.2020)
- [34] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gun'ko, Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites, *Carbon*, Vol. 44, (2006.)
- [35] V. N. Popov, Carbon nanotubes: properties and application, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 43, (2004)
- [36] A. Lekawa-Raus, J. Patmore, L. Kurzepa, J. Bulmer, K. Koziol, Electrical Properties of Carbon Nanotube Based Fibers and Their Future Use in Electrical Wiring, *Advanced Functional Materials*, Vol. 24, (2014.)
- [37] J. Hone, M. Llaguno, M. J. Biercuk, J. E. Fischer, Thermal Properties of Carbon Nanotubes and Nanotube-Based Materials, *Applied Physics A*, (2002.)

- [38] E. Baranowska-Wójcik, D. Sz wajgier, P. Oleszczuk, A. Winiarska-Mieczan, Effects of Titanium Dioxide Nanoparticles Exposure on Human Health—a Review, *Biological Trace Element Research* 193, (2019.), 10.1007/12011
- [39] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films, *Scientific Reports* Vol. 4, (2015.)
- [40] F. M. Hossaina, A. V. Evteeva, I. V. Belovaa, J. Nowotny, G. E. Murcha, Electronic and optical properties of anatase TiO₂ nanotubes, *Computational Materials Science*, Vol. 48, (2010.), 10.1016/2010.04.007
- [41] X. He, Y. Cai, H. Zhang, C. Liang, Photocatalytic degradation of organic pollutants with Ag decorated free – standing TiO₂ nanotube arrays and interface electrochemical response, *Journal of Materials Chemistry*, (2011)
- [42] C. S. Turchi. D. F. Ollis, Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack, *Journal of Catalysis*, Vol. 122. (1990.), 10.1016/0021-9517
- [43] P. C. Sahoo, S. Martha, K. Parida, Solar Fuels from CO₂ Photoreduction over Nano-Structured Catalysts, *Materials Science*, (2016.)
- [44] A. Tighineanu, Electrical conductivity of TiO₂ nanotubes, Friedrich-Alexander University Erlangen, Nürnberg, (2014.)
- [45] A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, M. Abasi, Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications, *Nanoscale Res Lett*, (2014.), 10.1186/1556-276
- [46] N. Arora, N.N.Sharma, Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review, Vol. 50. (2014.), 10.1016/2014.10.001
- [47] R, Sharma, A. K. Sharma, V. Sharma, Synthesis of carbon nanotubes by arc-discharge and chemical vapor deposition method with analysis of its morphology, dispersion and functionalization characteristics, *Journal Cogent Engineering*, Vol. 2. (2015.), 10.1080/23311916

- [48] URL: <https://shellzero.wordpress.com/2012/05/14/arc-discharge-method/> (pristup 14.8.2020.)
- [49] M. I. Mohammad, A. A. Moosa , J. H. Potgieter, M. K. Ismael, Carbon Nanotubes Synthesis via Arc Discharge with a Yttria Catalyst, Research Article, (2013.), 10.1155/2013/785160
- [50] URL: <https://sites.google.com/site/nanomodern/Home/CNT/syncnt/laser-ablation> (pristup: 14.8.2020.)
- [51] F. Kazemizadeh, Optimization of cooling devices used in laser ablation setups for carbon nanotube synthesis, Journal of Laser Applications, Vol. 29. (2017.) 10.2351/1.4990494
- [52] Xiao-Di Wang, K. Vinodgopal, Gui-Ping Dai, Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Deposition, Intechopen (2019.), 10.5772/86995
- [53] URL: <https://www.youtube.com/watch?v=9CGuysJoSC0> (pristup 19.8.2020.)
- [54] I. Novoselova, N.F. Oliinyk, S. Volkov, Electrolytic synthesis of carbon nanotubes from carbon dioxide in molten salts and their characterization, Physica E Low-dimensional Systems and Nanostructures, Vol. 40. (2008.) 10.1016/2007.10.069
- [55] K. Indira, U. Kamachi Mudali, T. Nishimura, N. Rajendran, A Review on TiO₂ Nanotubes: Influence of Anodization Parameters, Formation Mechanism, Properties, Corrosion Behavior, and Biomedical Applications, Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, Vol. 28. (2015.)
- [56] Ming-Zheng Ge, Chun-Yan Cao, Jian-Ying Huang, Shu-Hui Li, Song-Nan Zhang, Shu Deng, Qing-Song Li, Ke-Qin Zhang, Yue-Kun Lai, Synthesis, modification, and photo/photoelectrocatalytic degradation applications of TiO₂ nanotube arrays: a review, Nanotechnology Reviews, Vol. 5, (2016.), 10.1515/2015-0049
- [57] Rui Liu, Wein-DuoYang, Liang-Sheng Qiang, Jian-Fu Wu, Fabrication of TiO₂ nanotube arrays by electrochemical anodization in an NH₄F/H₃PO₄ electrolyte, Thin Solid Films, Vol. 519. (2011.), 10.1016/2011.04.231
- [58] V.Vega, M. A.Cerdeira, V. M. Prida, D. Alberts, N. Bordel, R. Pereiro, F. Mera, S. García, M. Hernández-Vélez, Electrolyte influence on the anodic synthesis of TiO₂ nanotube arrays, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 354. (2008.), 10.1016/2008.05.073

- [59] R. E. Medjo, Characterization of Carbon Nanotubes, Intechopen, (2013.), 10.5772/51540
- [60] URL: <https://www.thermofisher.com/blog/microscopy/what-is-sem-scanning-electron-microscopy-explained/> (pristup: 22.8)
- [61] T. Belin, F. Epron, Characterization methods of carbon nanotubes: a review, Materials Science and Engineering: B, Vol. 119, (2005.), 10.1016/2005.02.046
- [62] Calvin F. Quate, Scanning tunneling microscope, Physics Today, Vol. 39, (1986)
- [63] URL: https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/stm_gallery/stm_schematic
(pristup: 23.8.2020.)
- [64] J. Macan, Interna skripta: Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2006.
- [65] F. H. Abdulrazzak, A. F. Alkiam, F. H. Hussein, Behavior of X-Ray Analysis of Carbon Nanotubes, Intechopen, (2019.), 10.5772/85156
- [66] URL: <https://www.edinst.com/blog/what-is-raman-spectroscopy/> (pristup: 23.8.2020.)
- [67] URL: https://www.mt.com/au/en/home/applications/L1_AutoChem_Applications/Raman-Spectroscopy.html (pristup: 23.8.2020.)
- [68] R. Taziwa, E. Meyer, N. Takata, Structural and Raman Spectroscopic Characterization of C-TiO₂ Nanotubes Synthesized by a Template-Assisted Sol-Gel Technique, J Nanosci Nanotechnol Res. Vol.1. (2017.)
- [69] U. Balachandran, N.G. Eror, Raman spectra of titanium dioxide, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 42, (1982.), 10.1016/0022-4596(82)90006-8
- [70] Z. Xiong, Y. Soo Yun, H.-J. Jin, Applications of Carbon Nanotubes for Lithium Ion Battery Anodes, Materials Basel, (2013.) 10.3390/6031138
- [71] D. Antiohos, M. Romano, J. Chen, J. M. Razal, Carbon Nanotubes for Energy Applications, Intechopen (2013.), 10.5772/51784
- [72] J. Simon, E. Flahaut, M. Golzio, Overview of Carbon Nanotubes for Biomedical Applications, Materials Basel (2019.), 10.3390/12040624

- [73] M. Lamberti, P Pedata , N Sannolo , S Porto, A De Rosa, M Caraglia, Carbon nanotubes: Properties, biomedical applications, advantages and risks in patients and occupationally-exposed workers, *International Journal of Immunopathology and Pharmacology* (2015.), Vol.22. 10.1177/039463
- [74] D. Maiti, X. Tong, X. Mou, K. Yang, Carbon-Based Nanomaterials for Biomedical Applications: A Recent Study, *Front. Pharmacol*, (2019.) 10.3389/01401
- [75] C-M. Tilmaciu, M. C. Morris, *Front. Chem*, (2015.), 10.3389/00059
- [76] Hui-Ming, Cheng Quan-Hong, Yang-Chang Liu, Hydrogen storage in carbon nanotubes, *Carbon* Vol. 39, (2001.), 10.1016/S0008-6223(00)00306-7
- [77] A. Venkataraman, E. V. Amadi, Y. Chen, C. Papadopoulos, Carbon Nanotube Assembly and Integration for Applications, *Nanoscale Research Letters*, Vol. 220. (2019.)
- [78] W. A. Abbas, I. H. Abdullah, B. A. Ali, N. Ahmed, A. M. Mohamed, M. Y. Rezk, N. Ismail, M. A. Mohamed, N. K. Allam, Recent advances in the use of TiO₂ nanotube powder in biological, environmental, and energy applications, *Nanoscale Advances*, Vol. 8 (2019.)
- [79] K. Sharma, V. Sharma, S. S. Sharma, Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status, *Nanoscale Research Letters* Vol. 381. (2018.)