NANORURKI TiO₂: SYNTEZA I ZASTOSOWANIE

TiO₂ NANOTUBES: SYNTHESIS AND APPLICATION

Paweł Mazierski

*Katedra Technologii Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
e-mail: pawel.mazierski@ug.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Metody otrzymywania nanorurek TiO₂

2. Zastosowanie nanorurek TiO₂

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Dr inż. Paweł Mazierski – młody naukowiec, adiunkt w Katedrze Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego gdzie we wrześniu 2019 roku obronił pracę doktorską. Jego zainteresowania naukowe obejmują głównie nanotechnologie, pozyskiwanie energii ze źródeł odnawialnych i fotokatalizę heterogeniczną. Jest autorem 2 rozdziałów w książkach opublikowanych przez wydawnictwa międzynarodowe (Springer, Elsevier), 4 zgłoszeń patentowych (w tym jedno PCL) oraz ponad 40 oryginalnych i przeglądowych prac naukowych opublikowanych w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej. Odbił staże zagraniczne w wiodących jednostkach badawczych: Uniwersytet Paris-Sud (Francja), Instytut Katalizy Uniwersytetu Hokkaido (Japonia), Instytut Katalizy (LIKAT, Niemcy) oraz Instytut Weizmanna (Izrael). Był wyróżniony m.in. nagrodą Rektora, stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz stypendium START Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej za osiągnięcia naukowe. Kierował 2 projektami finansowanymi przez Narodowe Centrum Nauki oraz był wykonawcą w kilku projektach.

<https://orcid.org/0000-0002-8674-0151>

ABSTRACT

Among all transition-metal oxides, TiO₂ is one of the most studied compounds in materials science. Its tested in many applications such as biomedical, photochemical, electrical and environmental. Among these applications, maximization of the surface area to achieve the highest efficiency is crucial, thus nanostructured forms of TiO₂ are very popular.

TiO₂ can be obtained in the form of zero-dimensional materials (nanoparticles), one-dimensional (nanowires, nanotubes), two-dimensional (nanosheets) and three-dimensional (nanospheres). Among these various nanostructured forms of TiO₂, nanotubes are of the greatest interest due to high electron mobility, quantum confinement effects, a high specific surface area and very high mechanical strength. One-dimensional TiO₂ nanotubes can be synthesized using the template, hydro/solvothermal, electrospinning and anodic oxidation methods, which leads to obtaining material in the form of a powder or a thin layer. Notwithstanding, ordered layers of TiO₂ nanotubes obtained by anodic oxidation are particularly interesting in terms of application.

This mini-review provides an overview of preparation methods of TiO₂ nanotubes as well describes its most important applications with attention to key features.

Keywords: TiO₂ nanotubes, one-dimensional materials, heterogeneous photocatalysis

Słowa kluczowe: nanorurki TiO₂, materiały jednowymiarowe, fotokataliza heterogeniczna

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

0D	– zerowymiarowe
1D	– jednowymiarowe
2D	– dwuwymiarowe
3D	– trójwymiarowe
ALD	– osadzanie warstw atomowych
P25	– komercyjny TiO ₂
DMSO	– dimetylosulfotlenek
UV	– promieniowanie ultrafioletowe
Vis	– promieniowanie z zakresu widzialnego
DSSC	– barwnikowe ogniwo fotowoltaiczne
HAp	– hydroksyapatyt

WPROWADZENIE

Od momentu odkrycia nanorurek węglowych w 1991 roku [1] jednowymiarowe (1D) nanostruktury/materiały cieszą się rosnącym zainteresowaniem. Określenie materiał 1D używane jest w odniesieniu do struktur, które mają co najmniej jeden wymiar w zakresie od 1 do 100 nm i mają bardzo duży stosunek długości do średnicy [2]. Do grupy tych struktur zaliczane są: nanopręty, nanodruty i nanorurki. Podczas gdy nanorurki węglowe badane są głównie pod kątem ich zastosowania w technologii mikroelektronicznej, nanorurki związków nieorganicznych (głównie siarczków i tlenków metali) ze względu na inne specyficzne właściwości, są intensywnym przedmiotem badań w biomedycynie, fotochemii, elektryce, katalizie i ochronie środowiska [3].

Pośród tlenków metali przejściowych, ditlenek tytanu (TiO_2) jest najczęściej i najdokładniej przebadanym materiałem (ponad 40000 artykułów naukowych w ciągu ostatnich 10 lat). Cechuje się niską toksycznością, odpornością na korozję oraz biokompatybilnością [4]. TiO_2 jest półprzewodnikiem o szerokiej przerwie wzbronionej z odpowiednio położonymi krawędziami pasm przewodnictwa i walencyjnymi umożliwiającymi jego zastosowanie np. w fotokatalizie heterogenicznej i barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych [4]. Ponadto znalazł zastosowanie w urządzeniach elektrochromowych, powłokach przeciwmgielnych, powierzchniach samoczyszczących, biomedycynie, czujnikach, implantach [5]. W przypadku wielu z tych zastosowań kluczowe znaczenie ma maksymalizacja powierzchni właściwej w celu osiągnięcia maksymalnej wydajności, dlatego też formy nanostrukturalne TiO_2 są bardzo popularne. TiO_2 został otrzymany w postaci materiałów zerowymiarowych (OD, np. nanocząstki), jednowymiarowych (np. nanodruty, nanorurki), dwuwymiarowych (2D, np. nanowarstwy) oraz trójwymiarowych (3D, np. nanosfery) [6]. Pośród tych różnych form nanostrukturalnych TiO_2 , nanorurki mogą umożliwić lepszą kontrolę właściwości chemicznych i fizycznych. Przez zmniejszanie wymiarów do nanoskali, nie tylko powierzchnia znacznie wzrasta, ale także struktura elektronowa ulega znacznym zmianom (np. ze względu na występowanie efektu kwantowego lub występującą krzywiznę powierzchni) [6].

Jednowymiarowe nanorurki TiO_2 można syntezować wykorzystując metodę twardej matrycy, hydro/solwotermalną, elektroprądzenie oraz utlenianie anodowe, otrzymując materiał w postaci proszki lub cienkiej warstwy [7]. Szczególnie ciekawe pod kątem aplikacyjnym są warstwy nanorurek TiO_2 otrzymywane metodą utleniania anodowego. Metoda ta wykazuje szereg zalet w stosunku do pozostałych metod, mianowicie: (1) wymagana jest niska temperatura procesu (najczęściej otoczenia), (2) niski koszt odczynników oraz aparatury, (3) łagodne środowisko reakcyjne, (4) łatwość kontroli procesu, (5) krótki czas prowadzenia syntezy oraz (6) brak etapu osadzania – warstwy nanorurek wyrastają na podłożu tytanowym. Morfologia powstających tą metodą nanorurek TiO_2 wykazuje jednorodność w stosunku do grubości, upo-

rządkowania i pozostałych wymiarów geometrycznych (średnicy i grubości ścian). Celem niniejszego przeglądu jest przedstawienie sposobów syntezy oraz najważniejszych zastosowań nanorurek TiO_2 ze wskazaniem ich kluczowych właściwości odpowiedzialnych za dane zastosowanie (ze szczególnym naciskiem na nanorurki TiO_2 otrzymywane metodą utleniania anodowego).

1. METODY OTRZYMYWANIA NANORUREK TiO_2

W ciągu ostatnich kilkunastu lat opracowano cztery sposoby otrzymywania nanorurek TiO_2 , tj.: z wykorzystaniem metody utleniania anodowego tytanu, z wykorzystaniem twardej matrycy, hydro/solwotermalnie oraz poprzez elektroprzędzenie [7]. Przegląd morfologii i charakterystycznych cech nanorurek TiO_2 syntezowanych przez wspomniane metody został przedstawiony schematycznie na Rysunku 1. W przypadku metody z wykorzystaniem twardej matrycy oraz metody hydrotermalnej powstałe nanorurki mają postać rozproszonych, pojedynczych rurek lub wiązek (skupisk) o nieregularnych wymiarach geometrycznych tzn. różnią się średnicą i długością. Natomiast nanorurki otrzymane na drodze utleniania anodowego tytanu przybierają postać uporządkowanej macierzy skierowanej prostopadle do powierzchni podłoża.

Metoda twardej matrycy umożliwia otrzymywanie nanorurek TiO_2 poprzez wykorzystanie materiałów o wysokim współczynniku proporcji (ang. aspect ratio), czyli wysokim stosunku średnicy do długości, elementów o kształcie prętów, uporządkowanych nanostruktur np. w postaci porowatego Al_2O_3 lub membran [9]. Następnie aby otrzymać materiał w postaci nanorurek, matryce są powlekane TiO_2 za pomocą takich metod jak zol-żel, elektroosadzanie czy osadzanie warstw atomowych (ang. atomic layer deposition, ALD) [10]. W końcowym etapie procesu następuje obróbka matrycy, gdzie jest ona usuwana poprzez selektywne rozpuszczanie lub odparowanie, co prowadzi do otrzymania nanorurek lub macierzy nanorurek (w postaci proszku lub cienkiej warstwy) [11]. Porównanie trzech najczęściej stosowanych metod syntezy nanorurek TiO_2 zostało przedstawione w Tabeli 1.

Rysunek 1. Sposoby otrzymywania nanorurek TiO₂: (a) metoda z wykorzystaniem twardej matrycy, (b), metoda hydrotermalna, (c) utlenianie anodowe, (d) elektroprzędzenie oraz (e) różnice w morfologii nanorurek otrzymanych za pomocą wspomnianych metod. Opracowanie własne na podstawie [7,8]

Figure 1. Methods of TiO₂ nanotubes synthesis: (a) template method, (b) hydrothermal method, (c) anodic oxidation, (d) electrospinning and (e) differences in the morphology of nanotubes obtained by the above-mentioned methods. Own figure based on [7,8]

Tabela 1. Porównanie metod syntezy nanorurek TiO₂

Table 1. Comparison of the synthesis methods of TiO₂ nanotubes

Sposób otrzymywania	Reagenty	Parametry syntezy	Morfologia	Ref.
Metoda z wykorzystaniem twardej matrycy	porowaty Al ₂ O ₃ , alkoholany tytanu, TiF ₄	Temperatura, stężenie, pH, czas	Regularne, pionowe warstwy	[9]
Metoda hydro/solwotermalna	TiO ₂ , roztwór alkaliczny	Temperatura, ciśnienie, czasu	Nieregularne, pojedyncze	[12]
Metoda utleniania anodowego	Metaliczny Ti, elektrolit zawierający jony F ⁻	Typ elektrolitu, potencjał, zawartość wody, czas	Regularne, pionowe warstwy	[13]

Otrzymywanie nanorurek TiO_2 w postaci proszków umożliwia metoda hydro/solwotermalna. W typowej syntezie, nanocząstki TiO_2 (anataz, rutil, komercyjny P25) poddawany jest działaniu KOH lub NaOH w wysokiej temperaturze ($100\text{--}200^\circ\text{C}$) przez 24–48 h [12,14]. Powstały osad przemycany jest wodą, a następnie roztworem HCl do momentu uzyskania pH roztworu poniżej 7. Otrzymane w ten sposób nanorurki TiO_2 wykazują wielościenną morfologię. Wewnętrzna średnica rurek wynosi od 2 do 20 nm, a długości sięgają nawet kilku mikrometrów [12,15]. Rozmiar i kształt nanorurek TiO_2 otrzymanych drogą hydro/solwotermalną zależy od warunków prowadzenia syntezy oraz postaci wykorzystanego TiO_2 [12,15].

Kolejną metodą za pomocą której można uzyskać materiały w postaci nanorurek TiO_2 jest elektroprzędzenie. W metodzie tej wykorzystywane są stopione polimery lub roztwory polimerów (np. poliwinylpirolidon) z prekursorem TiO_2 , które po wytlóczeniu z dyszy poddawane są działaniu silnego pola elektrycznego [16,17]. Do najczęściej stosowanych prekursorów TiO_2 należą alkoholany tytanu (np. izopropanolan tytanu(IV)). Po etapie polimeryzacji następuje obórka termiczna, której zadaniem jest usunięcie związków organicznych [17]. Nanorurki TiO_2 otrzymane w oparciu o elektroprzędzenie mają zakres średnic od kilkunastu nanometrów do kilku mikrometrów.

Najczęściej stosowaną metodą otrzymywania nanorurek TiO_2 jest utlenianie anodowe metalicznego tytanu. Otrzymane w ten sposób materiały mają postać cienkiego filmu [18]. Pierwszą warstwę nanorurek TiO_2 (choć niejednorodną) o grubości około 500 nm otrzymano w elektrolicie złożonym z kwasu chromowego i fluorowodorowego [19,20]. Następnie zastosowanie wodnego, kwaśnego elektrolitu doprowadziło do otrzymania nanorurek TiO_2 o chropowatych ściąganych i długości sięgającej 1 μm [21]. Wysoce uporządkowane warstwy nanorurek TiO_2 otrzymano poprzez dalsze ulepszanie składów elektrolitów (zastosowanie glicerolu, glikolu etylenowego, DMSO) oraz kontrole procesu utleniania anodowego (napięcia, czasu) [8]. Badania nad nanorurkami TiO_2 otrzymywanymi na drodze utleniania anodowego doprowadziły do powstania IV generacji warstw nanorurek TiO_2 [22]:

- a. I generacja – otrzymywane w nieorganicznych wodnych elektrolitach (głównie opartych na HF lub $\text{HF} + \text{H}_3\text{PO}_4$), 200–500 μm ;
- b. II generacja – otrzymywane w elektrolitach buforowanych ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaF}$ lub $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{F}$);
- c. III generacja – otrzymywane w obecności elektrolitów organicznych zawierających jony fluorkowe ($\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{O} + \text{glicerol}$ lub $\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{O} + \text{glikol etylenowy}$);
- d. IV generacja – otrzymywane w elektrolitach niezawierających jonów fluorkowych (głównie HClO_4).

Sam proces utleniania anodowego można podzielić na kilka etapów. W pierwszym etapie po przyłożeniu odpowiedniego napięcia do elektrody tytanowej (zwykle w postaci cienkiej folii) powstaje cienka zwarta warstwa TiO₂ (poprzez reakcje utlenianego Ti z jonami HO⁻ i O²⁻) [22]. Wzrost warstwy tlenkowej możliwy jest w wyniku transportu jonów przez powstającą warstwę, co wspomagane jest działaniem pola elektrycznego. Jony Ti⁴⁺ migrują w kierunku elektrolitu, a jony O²⁻ w kierunku powierzchni elektrody tytanowej [7]. W trakcie tego etapu, który trwa od kilku do kilkudziesięciu sekund, następuje spadek natężenia prądu wywołany wzrostem grubości warstwy tlenkowej [22]. Następnie jony fluorkowe migrują w głąb otrzymanej w pierwszym etapie warstwy tlenkowej, powodując jej miejscowe roztrawianie, co prowadzi do powstawania nieregularnych porów. Wynikiem tego etapu jest powstawanie nierozpuszczalnych kompleksów TiF₆²⁻ [22]. Obserwowany jest niewielki wzrost wartości natężenia prądu wynikający ze zmniejszenia grubości warstwy tlenkowej. W ostatnim etapie po ustabilizowaniu wartości natężenia prądu (równomierne rozłożenie prądu pomiędzy pory) następuje organizacja porowatej warstwy, czego efektem jest uzyskanie kształtu nanorurek [22]. Przedstawione etapy można przedstawić za pomocą poniższych równań [22]:

Graficzne przedstawienie mechanizmu formowania nanorurek TiO₂ metodą utleniania anodowego tytanu w elektrolicie zawierającym jony fluorkowe zostało przedstawione na Rysunku 2.

Rysunek 2. Graficzne przedstawienie mechanizmu formowania nanorurek TiO₂ metodą utleniania anodowego tytanu: (a) tworzenie zwartej warstwy TiO₂, (b) tworzenie nanorurek oraz (c) poszczególne etapy formowania nanorurek TiO₂. Opracowanie własne na podstawie [22]

Figure 2. Graphical representation of the formation mechanism of TiO₂ nanotubes by anodic oxidation of titanium: (a) formation of a compact layer of TiO₂, (b) formation of nanotubes and (c) individual steps of forming TiO₂ nanotubes. Own figure based on [22]

2. ZASTOSOWANIE NANORUREK TiO_2

Zastosowanie nanostruktur TiO_2 zwykle wynika z wykorzystania pewnej unikalnej cechy TiO_2 (np. jonowej, elektrycznej czy biokompatybilności) i znaczącego wzmocnienia niektórych szybkości reakcji lub transportu, które uzyskuje się za pomocą małych wymiarów (duża powierzchnia, krótka droga dyfuzja) lub efektów ograniczenia rozmiaru [5]. Ze względu na jednowymiarową morfologię i tym samym unikatowe właściwości, nanorurki TiO_2 znalazły zastosowanie w wielu obszarach: fotokataliza heterogeniczna, barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne, urządzenia elektrochromowe, baterie litowo-jonowe, sensory, superkondensatory oraz biomedycyna [23]. Poniżej przedstawiono najczęściej badane aplikacje nanorurek TiO_2 .

Pośród różnych materiałów półprzewodnikowych, najszersze zastosowanie w reakcjach fotokatalitycznych znalazł TiO_2 . Stosowany jest w degradacji zanieczyszczeń w fazie gazowej i wodnej, generowania wodoru, fotokonwersji CO_2 do użytecznych węglowodorów czy transformacjach związków organicznych [24]. Macak in. [25] wykazali, że nanorurki TiO_2 posiadają wyższą aktywność fotokatalityczną w porównaniu do warstwy nanocząstek TiO_2 . Od tego momentu nastąpiło gwałtowne zainteresowanie zastosowaniem nanorurek TiO_2 w reakcjach fotokatalitycznych. Przeprowadzono m.in. badania mające na celu określenie parametrów morfologicznych (m.in. długości, średnicy, grubości ścian, pojedynczej, podwójnej ściany) i strukturalnych (m.in. wielkości krystalitów, stosunku anatazu do rutyłu) na aktywność fotokatalityczną [26,27]. Nanorurki TiO_2 były również poddane różnym modyfikacjom mającym na celu polepszenie właściwości tego materiału w zakresie promieniowania UV, ale także rozszerzenie jego aktywności do zakresu widzialnego. Pośród tych modyfikacji można wyróżnić:

- a. domieszkowanie niemetalami i metalami [28–31];
- b. osadzanie nanocząstek metali szlachetnych i kropek kwantowych [32–34];
- c. tworzenie heterozłączy półprzewodnikowych [35–37];
- d. tworzenie układów hybrydowych organiczno-nieorganicznych [38,39];

Innym zastosowaniem TiO_2 są barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne (ang. dye sensitized solar cells, DSSC), których budowa opiera się na grubej warstwie TiO_2 z zaadsorbowanym na powierzchni tej warstwy barwnikiem tworząc anodę. Elektrolit zawierający parę redoksową stanowi kontakt między anodą a katodą [40,41]. Barwniki mają za zadanie absorbować promieniowanie z zakresu widzialnego przy czym powinny charakteryzować stabilnością w obecności promieniowania oraz posiadać ugrupowania, które pozwalają na trwałe ich związanie z powierzchnią półprzewodnika [40]. Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowanie nanorurek TiO_2 w DSSC umożliwia jednokierunkowy transport ładunku i zmniejsza rekombinację nośników ładunku, co znacząco

wpłynęło na zwiększenie wydajności DSSC opartych na nanorurkach TiO_2 w porównaniu do ogniw zbudowanych z innych nanostrukturalnych form TiO_2 [42]. Stosując nanorurki TiO_2 można osiągnąć zwiększoną długość drogi dyfuzji elektronów niż w nanocząstkach TiO_2 [42,43]. Dodatkowo wykazano, że osadzenie na nanorurkach TiO_2 dodatkowej warstwy w postaci nanocząstek TiO_2 powoduje dalsze poprawę wydajności DSSC. Dla czystych warstw nanorurek TiO_2 rekord wydajność wynosi 5,2% a dla mieszaniny z nanocząstkami TiO_2 na poziomie 7% [8].

Właściwości elektrochromowe nanorurek TiO_2 zostały wykorzystane w inteligentnych oknach [44]. Inteligentne okna umożliwiają zmianę barwy na ciemniejszą przy przyłożeniu napięcia, umożliwiając w ten sposób kontrolę przechodzącego promieniowania. Zapobiega się w ten sposób przegrzaniu pomieszczeń i zapewnia komfortowe warunki użytkowania. Innymi przykładami zastosowania nanorurek TiO_2 wykorzystującymi jego elektrochromizm są wsteczne lusterka samochodowe, szyberdachy oraz wyświetlacze o wysokim kontraście [45].

Nanorurki TiO_2 syntezowane metodą utleniania anodowego zastosowano również w bateriach litowo-jonowych [46] jako zamiennik cienkich warstw otrzymywanych z TiO_2 w postaci proszku. Fang i in. W 2008 roku [47] jako pierwsi zastosowali anodowe nanorurki TiO_2 w bateriach litowo-jonowych. W tym celu, warstwy nanorurek TiO_2 w formie krystalicznej anatazu otrzymano w elektrolicie zawierającym glicerol, wodę oraz fluorek amonu. Otrzymany w ten materiał o średnicy zewnętrznej 50-60 nm, długości 1 μm i grubości ścianki 10-15 nm wykazała całkowitą pojemność $90 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Dalsze prace wykazały, że zastosowanie nanorurek TiO_2 w postaci amorficznej zapewnia ponad dwukrotnie wyższą pojemność ($229 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) niż nanorurki TiO_2 w postaci anatazu ($108 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) [48]. Wynik ten był zgodny z późniejszymi doniesieniami Ortiza i in. [49], którzy otrzymali anodowe warstwy nanorurek TiO_2 na podłożach Si napyłonych metalicznym tytanem. Kilka grup badawczych podjęło badania nad zwiększeniem wydajności i długofalowej stabilności baterii litowo-jonowych otrzymanych na bazie nanorurek TiO_2 poprzez ich modyfikacje lub ulepszenie ich geometrii. Generalnie, duża powierzchnia nanorurek TiO_2 umożliwia wysoką pojemność. Frank i in. [50] zbadali wpływ wielkości średnic nanorurek TiO_2 do zastosowania w bateriach litowo-jonowych. Wykazano, że nanorurki TiO_2 o małej średnicy (40 nm) wytworzone przy niskim potencjale anodowania charakteryzowały się prawie 2 krotnie wyższą pojemnością niż nanorurki o większej średnicy (130 nm). Z innej strony, aby zwiększyć powierzchnię, zastosowano długie nanorurki TiO_2 , gdzie pojemność wzrastała wraz ze wzrostem długości nanorurki [49,51].

Wykorzystanie nanorurek TiO_2 do zastosowań biomedycznych wynika głównie z jego biokompatybilności. Dotychczas ten materiał został zbadany

w kierunku zaawansowanej inżynierii tkankowej, systemów dostarczania leków, powłok antybakteryjnych czy implantów biomedycznych [52]. Wykazano, że mezenchymalne komórki macierzyste reagują wyraźnie na średnicę nanorurek. Średnica nanorurek wynosząca około 15 nm silnie promowała adhezję komórek, proliferację i różnicowanie, a średnica nanorurek około 100 nm okazała się szkodliwa, ponieważ indukowała zaprogramowaną śmierć komórki (apoptoza) [53]. Kolejne prace potwierdziły wpływ stymulujący komórki dla warstw nanorurek o średnicy 15 nm, co ma praktycznie uniwersalny charakter [54]. Nie tylko łożyga mezenchymalna komórek macierzystych, ale także hematopoetyczne komórki macierzyste, komórki śródbłonna jak również osteoblasty i osteoklasty wykazywały odpowiedź zależną od średnicy nanorurek TiO_2 [55]. Kluczowym czynnikiem w przypadku implantów biomedycznych jest szybkie tworzenie hydroksyapatytu (HAp) na powierzchni implantu z płynów ustrojowych. Badania prowadzone w tym zakresie wykazały, że tworzenie HAp może być silnie przyspieszone na powierzchniach nanorurek TiO_2 w porównaniu z powierzchniami płaskimi [55]. Eksperymenty *in vivo* z dorosłymi świnią domowymi wykazały, że powierzchnie nanorurek mogą wzmacniać ekspresję kolagenu typu I oraz BMP-2 [56]. Natomiast negatywne (apoptoza) działanie nanorurek TiO_2 może być wykorzystane w powierzchniach biomedycznych, gdy proliferacja komórek nie jest pożądana. Geometria warstw nanorurek stwarza możliwość przechowywania w nich leków (jako kapsulek), a następnie ich kontrolowanego uwalniania w organizmie lub na implanty biomedyczne. Shrestha i in. [57] wykazali, że nanorurki TiO_2 można napełniać magnetycznymi cząstkami Fe_3O_4 a następnie magnetycznie kierować je do pożądanego lokalizacji. Takie nanorurki TiO_2 można łatwo pokryć lekami za pomocą odpowiednich łączników. Uwalnianie leku nie ogranicza się jedynie do reakcji z promieniowaniem UV, ale może być również wyzwalane elektrycznie (kataliza indukowana napięciem) [58] lub, co ważniejsze, za pomocą promieni rentgenowskich [59]. Otrzymane w ten sposób nanorurki TiO_2 mogą być stosowane bezpośrednio do reakcji fotokatalitycznych z komórkami lub tkankami, na przykład w celu selektywnego zabijania komórek rakowych [57]. Bardziej skomplikowany mechanizm napełniania i uwalniania leków wykorzystując nanorurki TiO_2 został zaproponowany przez Songa i in. [60]. Zaprojektowali amfifilowe warstwy nanorurek złożone z nanorurek TiO_2 oraz czapki hydrofobowej (monowarstwy), która nie przepuszcza wody. Gdy warstwa hydrofobowa z powierzchni nanorurek TiO_2 była usunięta, płyny ustrojowe mogły dostać się do wnętrza i wypłukać hydrofilowe leki załadowane wewnątrz nanorurek.

UWAGI KOŃCOWE

Zastosowanie nanorurek TiO₂, szczególnie warstw otrzymywanych na drodze anodyzacji, w różnorodnych dziedzinach nie słabnie, co jest związane z ich przestrajalnymi właściwościami. Poprzez odpowiedni dobór parametrów syntezy lub ich dalszą modyfikację, nanorurki TiO₂ w zależności od zastosowania mogą wykazywać unikatowe właściwości. Niemniej jednak, podstawowe zrozumienie jednowymiarowych nanostruktur (nie tylko TiO₂) oraz zjawisk zachodzących w ich obecności ze względu na ich unikalne właściwości elektryczne, termiczne, mechaniczne i optyczne (różniące się od ich odpowiedników masowych), ma kluczowe znaczenie dla postępu technologicznego. Zastosowanie nanostruktur 1D, w szczególności nanorurek TiO₂, ma i będzie miało szeroki wpływ na dziedziny badań medycznych, biomedycznych, systemów dostarczania leków, terapii nowotworowych, mikroelektroniki, katalizy, fotokatalizy i magazynowania energii.

PODZIĘKOWANIA

Autor dziękuje za wsparcie finansowe w ramach grantu PRELUDIUM finansowanego przez Narodowego Centrum Nauki (numer umowy: UMO-2014/15/N/ST5/02043).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] S. Iijima, *Nature.*, 1991, **354**, 56.
- [2] S. Gong, W. Cheng, *Adv. Electron. Mater.*, 2017, **3**, 1600314.
- [3] Q. Wei, F. Xiong, S. Tan, L. Huang, E.H. Lan, B. Dunn, L. Mai, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1602300.
- [4] N. Rahimi, R.A. Pax, E.M. Gray, *Prog. Solid State Chem.*, 2016, **44**, 86.
- [5] A.J. Haider, Z.N. Jameel, I.H.M. Al-Hussaini, *Energy Procedia.*, 2019, **157**, 17.
- [6] M. Ge, C. Cao, J. Huang, S. Li, Z. Chen, K.-Q. Zhang, S.S. Al-Deyab, Y. Lai, *J. Mater. Chem. A.*, 2016, **4**, 6772.
- [7] K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 9385.
- [8] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2011, **50**, 2904.
- [9] M. Ge, Q. Li, C. Cao, J. Huang, S. Li, S. Zhang, Z. Chen, K. Zhang, S.S. Al-Deyab, Y. Lai, *Adv. Sci.*, 2017, **4**, 1.
- [10] S. Lee, C. Jeon, Y. Park, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4292.
- [11] H. Wang, Y. Song, W. Liu, S. Yao, W. Zhang, *Mater. Lett.*, 2013, **93**, 319.
- [12] N. Liu, X. Chen, J. Zhang, J.W. Schwank, *Catal. Today.*, 2014, **225**, 34.
- [13] H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Nanoscale.*, 2020, **12**, 8119.
- [14] G.H. Du, Q. Chen, R.C. Che, Z.Y. Yuan, L.-M. Peng, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**, 3702.
- [15] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 1307.
- [16] X. Qian, X. Yang, L. Jin, D. Rao, S. Yao, X. Shen, K. Xiao, S. Qin, J. Xiang, *Mater. Res. Bull.*, 2017, **95**, 402.
- [17] T. Wan, S. Ramakrishna, Y. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2018, **135**, 45649.
- [18] P. Mazierski, J. Łuczak, W. Lisowski, M.J. Winiarski, T. Klimczuk, A. Zaleska-Medynska, *Appl. Catal. B Environ.*, 2017, **214**, 100.

- [19] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M.Y. Perrin, M. Aucouturier, *Surf. Interface Anal.*, 1999, **27**, 629.
- [20] V. Zwillling, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti, *Electrochim. Acta.*, 1999, **45**, 921.
- [21] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, *J. Mater. Res.*, 2001, **16**, 3331.
- [22] D. Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworarluck, R. Stevens, *Mater. Sci. Eng. R Reports.*, 2013, **74**, 377.
- [23] M.T. Noman, M.A. Ashraf, A. Ali, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2019, **26**, 3262.
- [24] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 9919.
- [25] J.M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, P. Schmuki, *Small.*, 2007, **3**, 300.
- [26] X. Zhou, N. Liu, P. Schmuki, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 3210.
- [27] Y.L. Pang, S. Lim, H.C. Ong, W.T. Chong, *Appl. Catal. A Gen.*, 2014, **481**, 127.
- [28] A. Merenda, A. Rana, A. Guirguis, D.M. Zhu, L. Kong, L.F. Dumée, *J. Phys. Chem. C.*, 2019, **123**, 2189.
- [29] C. Das, P. Roy, M. Yang, H. Jha, P. Schmuki, *Nanoscale.*, 2011, **3**, 3094.
- [30] Y.-C. Nah, I. Paramasivam, P. Schmuki, *ChemPhysChem.*, 2010, **11**, 2698.
- [31] Z. Dong, D. Ding, T. Li, C. Ning, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **443**, 321.
- [32] K. Arkusz, M. Nycz, E. Paradowska, D.G. Pijanowska, *Monit. Manag.*, 2021, **15**, 100401.
- [33] A. Qu, H. Xie, X. Xu, Y. Zhang, S. Wen, Y. Cui, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **375**, 230.
- [34] Z. Zheng, F. Zhuge, Y. Wang, J. Zhang, L. Gan, X. Zhou, H. Li, T. Zhai, *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27**, 1703115.
- [35] D.P. Kumar, N.L. Reddy, M. Karthik, B. Neppolian, J. Madhavan, M. V Shankar, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 2016, **154**, 78.
- [36] R. Liu, Y. Bie, Y. Qiao, T. Liu, Y. Song, *Mater. Lett.*, 2019, **251**, 126.
- [37] X.-F. Gao, W.-T. Sun, Z.-D. Hu, G. Ai, Y.-L. Zhang, S. Feng, F. Li, L.-M. Peng, *J. Phys. Chem. C.*, 2009, **113**, 20481.
- [38] D. Kowalski, P. Schmuki, *ChemPhysChem.*, 2012, **13**, 3790.
- [39] F. Gobal, M. Faraji, *J. Electroanal. Chem.*, 2013, **691**, 51.
- [40] J.M. Macák, H. Tsuchiya, A. Ghicov, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, 2005, **7**, 1133.
- [41] G.K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 215.
- [42] P. Roy, S.P. Albu, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**, 949.
- [43] J.H. Park, T.-W. Lee, M.G. Kang, *Chem. Commun.*, 2008, **25**, 2867.
- [44] A. Ghicov, S.P. Albu, J.M. Macak, P. Schmuki, *Small.*, 2008, **4**, 1063.
- [45] S. Berger, A. Ghicov, Y.-C. Nah, P. Schmuki, *T Langmuir.*, 2009, **25**, 4841.
- [46] I. Zeydabadi-Nejad, N. Zolfaghari, M. Mousavi Mashhadi, M. Baghani, M. Baniassadi, *Sustain. Energy Technol. Assessments.*, 2021, **47**, 101438.
- [47] D. Fang, K. Huang, S. Liu, Z. Li, *J. Alloys Compd.*, 2008, **464**, L5.
- [48] H.-T. Fang, M. Liu, D.-W. Wang, T. Sun, D.-S. Guan, F. Li, J. Zhou, T.-K. Sham, H.-M. Cheng, *Nanotechnology.*, 2009, **20**, 225701.
- [49] G.F. Ortiz, I. Hanzu, P. Knauth, P. Lavela, J.L. Tirado, T. Djenizian, *Electrochim. Acta.*, 2009, **54**, 4262.
- [50] J.-H. Kim, K. Zhu, J.Y. Kim, A.J. Frank, *Electrochim. Acta.*, 2013, **88**, 123.
- [51] W. Wei, G. Oltean, C.-W. Tai, K. Edström, F. Björefors, L. Nyholm, *J. Mater. Chem. A.*, 2013, **1**, 8160.
- [52] Y. Cheng, H. Yang, Y. Yang, J. Huang, K. Wu, Z. Chen, X. Wang, C. Lin, Y. Lai, *J. Mater. Chem. B.*, 2018, **6**, 1862.
- [53] J. Park, S. Bauer, K. von der Mark, P. Schmuki, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 1686.

- [54] J. Park, S. Bauer, K.A. Schlegel, F.W. Neukam, K. von der Mark, P. Schmuki, *Small*, 2009, **5**, 666.
- [55] G.G. Genchi, Y. Cao, T.A. Desai, *Micro Nano Technol.*, Elsevier, 2018, 143.
- [56] C. von Wilmsowsky, S. Bauer, R. Lutz, M. Meisel, F.W. Neukam, T. Toyoshima, P. Schmuki, E. Nkenke, K.A. Schlegel, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.*, 2009, **89B**, 165.
- [57] N.K. Shrestha, J.M. Macak, F. Schmidt-Stein, R. Hahn, C.T. Mierke, B. Fabry, P. Schmuki, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2009, **48**, 969.
- [58] Y.-Y. Song, P. Roy, I. Paramasivam, P. Schmuki, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2010, **49**, 351.
- [59] F. Schmidt-Stein, R. Hahn, J.-F. Gnichwitz, Y.Y. Song, N.K. Shrestha, A. Hirsch, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, 2009, **11**, 2077.
- [60] Y.-Y. Song, F. Schmidt-Stein, S. Bauer, P. Schmuki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 4230.

Praca wpłynęła do Redakcji 12 września 2021 r.