

## NANORURKI TiO<sub>2</sub>: SYNTEZA I ZASTOSOWANIE

## TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>

2. Zastosowanie nanorurek TiO<sub>2</sub>

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, TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> are very popular.

TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>, 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> nanotubes obtained by anodic oxidation are particularly interesting in terms of application.

This mini-review provides an overview of preparation methods of TiO<sub>2</sub> nanotubes as well describes its most important applications with attention to key features.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> nanotubes, one-dimensional materials, heterogeneous photocatalysis

**Słowa kluczowe:** nanorurki TiO<sub>2</sub>, materiały jednowymiarowe, fotokataliza heterogeniczna

---

**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

0D	– zerowymiarowe
1D	– jednowymiarowe
2D	– dwuwymiarowe
3D	– trójwymiarowe
ALD	– osadzanie warstw atomowych
P25	– komercyjny TiO <sub>2</sub>
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<sub>2</sub>) 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> są bardzo popularne. TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>, 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 krzywizną powierzchni) [6].

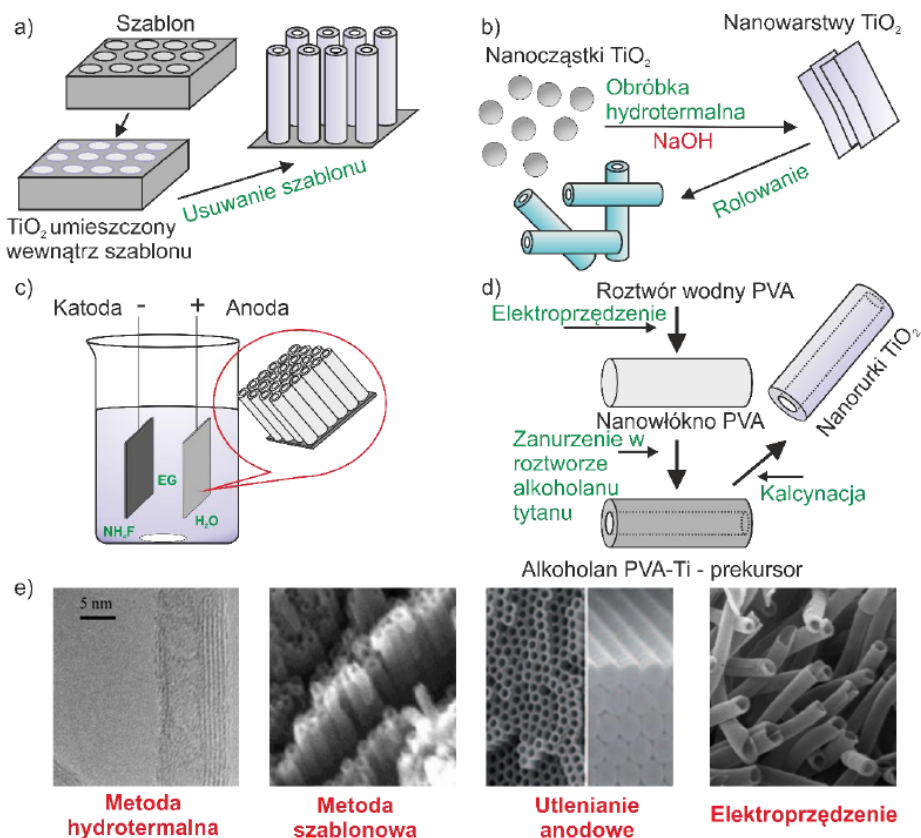
Jednowymiarowe nanorurki TiO<sub>2</sub> można syntezować wykorzystując metodę twardej matrycy, hydro/solwotermalną, elektroprądzenie oraz utlenianie anodowe, otrzymując materiał w postaci proszki lub cienkiej warstwy [7]. Szczególnie ciekawe pod kątem aplikacyjnym są warstwy nanorurek TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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  $\text{TiO}_2$  ze wskazaniem ich kluczowych właściwości odpowiedzialnych za dane zastosowanie (ze szczególnym naciskiem na nanorurki  $\text{TiO}_2$  otrzymywane metodą utleniania anodowego).

## 1. METODY OTRZYMYWANIA NANORUREK $\text{TiO}_2$

W ciągu ostatnich kilkunastu lat opracowano cztery sposoby otrzymywania nanorurek  $\text{TiO}_2$ , tj.: z wykorzystaniem metody utleniania anodowego tytanu, z wykorzystaniem twardej matrycy, hydro/solwotermalnie oraz poprzez elektroprzędzenie [7]. Przegląd morfologii i charakterystycznych cech nanorurek  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lub membran [9]. Następnie aby otrzymać materiał w postaci nanorurek, matryce są powlekane  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  zostało przedstawione w Tabeli 1.



Rysunek 1. Sposoby otrzymywania nanorurek TiO<sub>2</sub>: (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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>  
Table 1. Comparison of the synthesis methods of TiO<sub>2</sub> nanotubes

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

Otrzymywanie nanorurek  $\text{TiO}_2$  w postaci proszków umożliwia metoda hydro/solwotermalna. W typowej syntezie, nanocząstki  $\text{TiO}_2$  (anataz, rutil, komercyjny P25) poddawany jest działaniu  $\text{KOH}$  lub  $\text{NaOH}$  w wysokiej temperaturze ( $100\text{-}200^\circ\text{C}$ ) przez 24-48 h [12,14]. Powstały osad przemywany jest wodą, a następnie roztworem  $\text{HCl}$  do momentu uzyskania pH roztworu poniżej 7. Otrzymane w ten sposób nanorurki  $\text{TiO}_2$  wykazują wielościenną morfologię. Wewnętrzna średnica rurek wynosi od 2 do 20 nm, a długości sięgają nawet kilku mikrometrów [12,15]. Rozmiar i kształt nanorurek  $\text{TiO}_2$  otrzymanych drogą hydro/solwotermalną zależy od warunków prowadzenia syntezy oraz postaci wykorzystanego  $\text{TiO}_2$  [12,15].

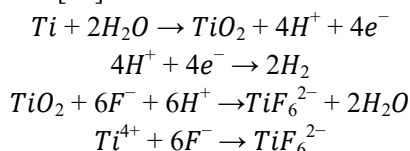
Kolejną metodą za pomocą której można uzyskać materiały w postaci nanorurek  $\text{TiO}_2$  jest elektroprzędzenie. W metodzie tej wykorzystywane są stopione polimery lub rozwoły polimerów (np. poliwinylpirolidon) z prekursorem  $\text{TiO}_2$ , które po wytlóczeniu z dyszy poddawane są działaniu silnego pola elektrycznego [16,17]. Do najczęściej stosowanych prekursorów  $\text{TiO}_2$  należą alkoholany tytanu (np. izopropanolan tytanu(IV)). Po etapie polimeryzacji następuje obórka termiczna, której zadaniem jest usunięcie związków organicznych [17]. Nanorurki  $\text{TiO}_2$  otrzymane w oparciu o elektroprzędzenie mają zakres średnic od kilkunastu nanometrów do kilku mikrometrów.

Najczęściej stosowaną metodą otrzymywania nanorurek  $\text{TiO}_2$  jest utlenianie anodowe metalicznego tytanu. Otrzymane w ten sposób materiały mają postać cienkiego filmu [18]. Pierwszą warstwę nanorurek  $\text{TiO}_2$  (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  $\text{TiO}_2$  o chropowatych ścianach i długości sięgającej 1  $\mu\text{m}$  [21]. Wysoce uporządkowane warstwy nanorurek  $\text{TiO}_2$  otrzymano poprzez dalsze ulepszanie składów elektrolitów (zastosowanie glicerolu, glikolu etylenowego, DMSO) oraz kontrole procesu utleniania anodowego (napięcia, czasu) [8]. Badania nad nanorurkami  $\text{TiO}_2$  otrzymywanymi na drodze utleniania anodowego doprowadziły do powstania IV generacji warstw nanorurek  $\text{TiO}_2$  [22]:

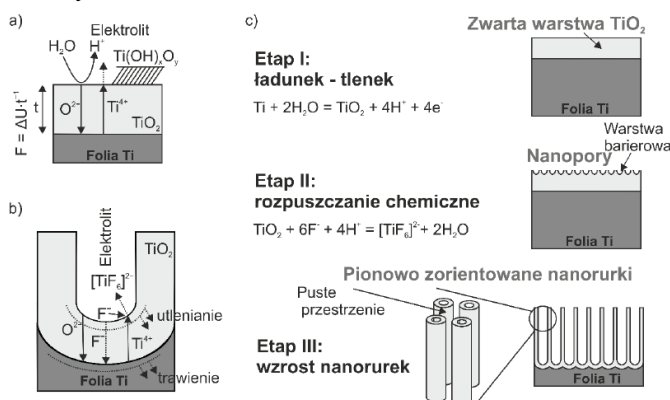
- a. I generacja – otrzymywane w nieorganicznych wodnych elektrolitach (głównie opartych na  $\text{HF}$  lub  $\text{HF} + \text{H}_3\text{PO}_4$ ), 200-500  $\mu\text{m}$ ;
- b. II generacja – otrzymywane w elektrolitach buforowanych ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaF}$  lub  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{F}$ );
- 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  $\text{HClO}_4$ ).



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 TiO<sub>2</sub> (poprzez reakcje utlenianego Ti z jonami HO<sup>-</sup> i O<sup>2-</sup>) [22]. Wzrost warstwy tlenkowej możliwy jest w wyniku transportu jonów przez powstającą warstwę, co wspomagane jest działaniem pola elektrycznego. Jony Ti<sup>4+</sup> migrują w kierunku elektrolitu, a jony O<sup>2-</sup> 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 roztrwanie, co prowadzi do powstawania nieregularnych porów. Wynikiem tego etapu jest powstawanie nierozpuszczalnych kompleksów TiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> [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 TiO<sub>2</sub> metodą utleniania anodowego tytanu w elektrolicie zawierającym jony fluorkowe zostało przedstawione na Rysunku 2.



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

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

## 2. ZASTOSOWANIE NANORUREK $\text{TiO}_2$

Zastosowanie nanostruktur  $\text{TiO}_2$  zwykle wynika z wykorzystania pewnej unikalnej cechy  $\text{TiO}_2$  (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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$ .

Pośród różnych materiałów półprzewodnikowych, najszersze zastosowanie w reakcjach fotokatalitycznych znalazł  $\text{TiO}_2$ . Stosowany jest w degradacji zanieczyszczeń w fazie gazowej i wodnej, generowania wodoru, fotokonwersji  $\text{CO}_2$  do użytecznych węglowodorów czy transformacjach związków organicznych [24]. Macak in. [25] wykazali, że nanorurki  $\text{TiO}_2$  posiadają wyższą aktywność fotokatalityczną w porównaniu do warstwy nanocząstek  $\text{TiO}_2$ . Od tego momentu nastąpiło gwałtowne zainteresowanie zastosowaniem nanorurek  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  są barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne (ang. dye sensitized solar cells, DSSC), których budowa opiera się na grubej warstwie  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  w DSSC umożliwia jednokierunkowy transport ładunku i zmniejsza rekombinację nośników ładunku, co znacząco

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

Właściwości elektrochromowe nanorurek TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> wykorzystującymi jego elektrochromizm są wsteczne lusterka samochodowe, szyberdachy oraz wyświetlacze o wysokim kontraście [45].

Nanorurki TiO<sub>2</sub> syntezowane metodą utleniania anodowego zastosowano również w bateriach litowo-jonowych [46] jako zamiennik cienkich warstw otrzymywanych z TiO<sub>2</sub> w postaci proszku. Fang i in. W 2008 roku [47] jako pierwsi zastosowali anodowe nanorurki TiO<sub>2</sub> w bateriach litowo-jonowych. W tym celu, warstwy nanorurek TiO<sub>2</sub> 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 mAh·g<sup>-1</sup>. Dalsze prace wykazały, że zastosowanie nanorurek TiO<sub>2</sub> w postaci amorficznej zapewnia ponad dwukrotnie wyższą pojemność (229 mAh·g<sup>-1</sup>) niż nanorurki TiO<sub>2</sub> w postaci anatazu (108 mAh·g<sup>-1</sup>) [48]. Wynik ten był zgodny z późniejszymi doniesieniami Ortiza i in. [49], którzy otrzymali anodowe warstwy nanorurek TiO<sub>2</sub> na podłożach Si napylnych metalicznym tytanem. Kilka grup badawczych podjęło badania nad zwiększeniem wydajności i długofalowej stabilności baterii litowo-jonowych otrzymanych na bazie nanorurek TiO<sub>2</sub> poprzez ich modyfikacje lub ulepszenie ich geometrii. Generalnie, duża powierzchnia nanorurek TiO<sub>2</sub> umożliwia wysoką pojemność. Frank i in. [50] zbadali wpływ wielkości średnic nanorurek TiO<sub>2</sub> do zastosowania w bateriach litowo-jonowych. Wykazano, że nanorurki TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>, gdzie pojemność wzrastała wraz ze wzrostem długości nanorurki [49,51].

Wykorzystanie nanorurek TiO<sub>2</sub> 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 łądoga mezenchymalna komórek macierzystych, ale także hematopoetyczne komórki macierzyste, komórki śródbłonna jak również osteoblasty i osteoklasty wykazywały odpowiedź zależną od średnicy nanorurek  $\text{TiO}_2$  [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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  można napełniać magnetycznymi cząstkami  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a następnie magnetycznie kierować je do pożądanego lokalizacji. Takie nanorurki  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  został zaproponowany przez Songa i in. [60]. Zaprojektowali amfifilowe warstwy nanorurek złożone z nanorurek  $\text{TiO}_2$  oraz czapki hydrofobowej (monowarstwy), która nie przepuszcza wody. Gdy warstwa hydrofobowa z powierzchni nanorurek  $\text{TiO}_2$  była usunięta, płyny ustrojowe mogły dostać się do wnętrza i wypłukać hydrofilowe leki załadowane wewnątrz nanorurek.

## UWAGI KOŃCOWE

Zastosowanie nanorurek TiO<sub>2</sub>, szczególnie warstw otrzymanych 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 TiO<sub>2</sub> w zależności od zastosowania mogą wykazywać unikatowe właściwości. Niemniej jednak, podstawowe zrozumienie jednowymiarowych nanostruktur (nie tylko TiO<sub>2</sub>) 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 TiO<sub>2</sub>, 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 Wilmowsky, 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.

