

Pongrac, Petra

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:661901>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Petra Pongrac

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

NANOCIJEVI

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Ivica Đilović

Zagreb, 2021.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

19. srpnja 2021.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

24. rujna 2021.

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Ivica Đilović

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED.....	2
2.1. Ugljikove nanocjevčice	2
2.1.1. Otkriće ugljikovih nanocjevčica.....	2
2.1.2. Metode dobivanja.....	3
2.1.3. Struktura i svojstva ugljikovih nanocijevi	6
2.1.4. Kemija ugljikovih nanocjevčica	12
2.1.5. Primjena.....	16
2.2. BCN sustavi	18
2.2.1. Nanocijevi bor-nitrida.....	19
2.3. Utjecaj na zdravlje i okoliš	21
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XXIII

§ Sažetak

Ugljikove nanocjevčice (engl. *carbon nanotubes*, CNTs), kao još jedna od alotropskih modifikacija ugljika, imaju ogroman potencijal u nanotehnologiji, optici i elektronici. Primjenjuju se kao i aditivi u različitim materijalima. Jedne su od najviše spominjanih gradivnih blokova nanotehnologije te će, vjeruje se, jednog dana zamijeniti čelik i bakar. Interesantne su jer provode struju samo po duljini cijevi i imaju izrazito veliki omjer čvrstoće prema masi. Pokazuju izuzetnu električnu vodljivost, dok druge mogu biti poluvodiči. Imaju izvanrednu toplinsku vodljivost i čvrstoću na istezanje. Njihova je struktura poput izduženog fulerena, pri čemu krajevi struktura započinju polovicom C_{60} sfere koja je spojena na šesteročlane prstenove, kao u sloju grafita, promjera koji se mjeri u nanometrima. Mogu biti s jednom ili više stijenki, a svaka skupina posjeduje vlastite prednosti koje se mogu iskoristiti. Mogu se kemijski modificirati, te je čak moguće kontroliranom modifikacijom supstituirati atome ugljika nekim drugim atomima, sve u svrhu poboljšanja ili izmjene njihovih svojstava. Prepreka koja stoji njihovoj primjeni su problemi masovne proizvodnje te nepoznati utjecaji na zdravlje ljudi i okoliš.

§ 1. UVOD

Nanocijevi i ostali nanomaterijali predmet su istraživanja svih grana nanoznanosti pa tako i nanokemije koja je pak obuhvaćena pojmom nanotehnologije. Nanokemija je jedan od raširenijih pristupa u znanosti i koristi se u mnogim granama industrijske proizvodnje nanomaterijala. Riječ nanotehnologija ili kraće nanotehnika, dolazi od dvije grčke riječi *ννος* ili *νάννος* značenja patuljak i *τεχνικός* što znači vješt ili uvježban, ili jednostavnije rečeno, inženjering na maloj razini. Radi se o skupu disciplina koje istražuju i bave se razvojem i primjenom struktura, uređaja i sustava kojima su izmjerene veličine reda atoma, molekula i makromolekula, u području od 100 nm.¹ Zbog svoje male veličine imaju posebna svojstva. Dobra aproksimacija nanometra je da nanometar u odnosu na jabuku ono što je jabuka u odnosu na Zemlju.²

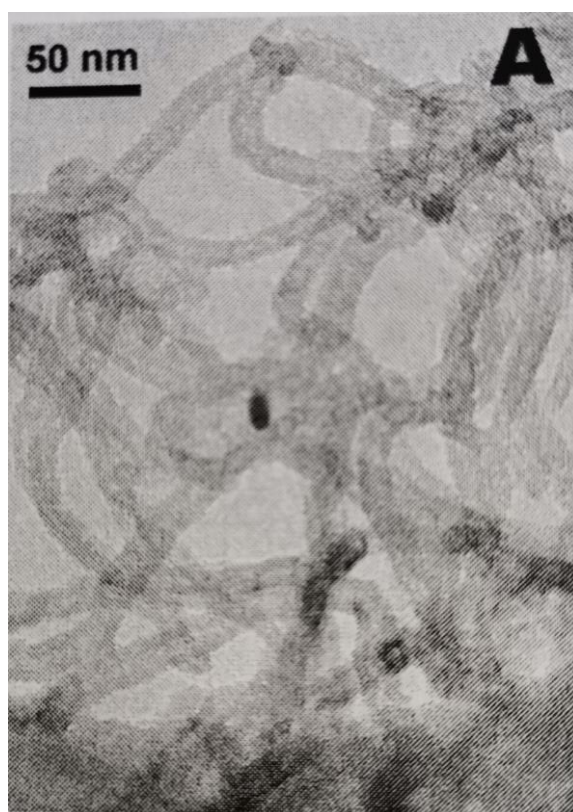
Jedno od najvažnijih otkrića nanotehnologije upravo su ugljikove alotropske modifikacije fuleren i nanocijevi. Primjenjuju se u mnogim područjima poput zdravstva, medicine, informacijskih i komunikacijskih tehnologija, energije, okoliša, znanosti o materijalima i kemijske katalize. Ispod razine od 100 nm nemoguće se više oslanjati samo na zakonitosti klasične fizike. Kvantizacija ili restrukturiranje elektronskog sustava dovodi do novih elektromagnetskih i optičkih svojstava. Mikroobjekti imaju puno veći omjer broja atoma na vanjskoj površini i veći broj atoma u unutrašnjosti od makroobjekata. Ta činjenica uvelike utječe na strukturu, stabilnost i kemijsku reaktivnost mikroobjekata, što je odlična stvar jer omogućava neka sasvim nova svojstva. Osim što je cilj nanotehnologije razumijevanje temeljnih fenomena na nanoljestvici, omogućava sintezu materijala na atomskoj razini koji imaju ciljana svojstva i funkcije.¹

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Ugljikove nanocjevčice

2.1.1. Otkriće ugljikovih nanocjevčica

Prva su načela nanokemije postavljena početkom 19. stoljeća i od tada se neprestano razvijaju. Nanocijevi nije teško proizvesti, koliko ih je teško detektirati. Prije 1931. i otkrića transmisijske elektronske mikroskopije (engl. *transmission electron microscopy*, TEM) to jednostavno nije bilo moguće. Izgled nanocijevi pod mikroskopom prikazan je na slici 1.



Slika 1. Ugljikove nanocjevčice snimljene elektronskim mikroskopom.³

Prije trideset godina, dogodilo se jedno od najzujbudljivijih otkrića nanotehnologije. Sumio Iijima je 1991. u japanskoj elektrotehničkoj tvrtki NEC naišao na alotrop ugljika, ugljikove nanocijevi. Iako nije bio prvi koji ih je otkrio, bio je prvi koji ih je kategorizirao i opisao

mnogo detaljnije od svojih prethodnika. U radu objavljenome u časopisu *Nature* opisao ih je kao spiralne mikrocjevčice građene od grafenskih ploča koje su nazvane ugljikove nanocjevčice s više stijentki (engl. *multiwall carbon nanotubes*, MWCNT). Nedugo su zatim otkrivene nanocijevi koje se sastoje od samo jedne grafenske ploče koje su nazvane ugljikove nanocjevčice s jednom stijentkom (engl. *singlewall carbon nanotubes*, SWCNT).⁴ Zanimljivo je da su prije toga, ugljikove nanocijevi, otkrivene neovisno u dva laboratorija. Tijekom 1952. godine ruski su znanstvenici objavili slike nanocijevi radijusa 50 nm u jednom sovjetskom časopisu. Otkriće nikad nije došlo do znanstvenika sa zapada, sve do 1981. kada su znanstvenici iz SAD-a, proizveli, kako su oni opisali, ugljikova vlakna u obliku cijevi. Proizveli su ih na ugljikovoj anodi tijekom lučnog pražnjenja*, u atmosferi dušika pri niskom tlaku.⁵

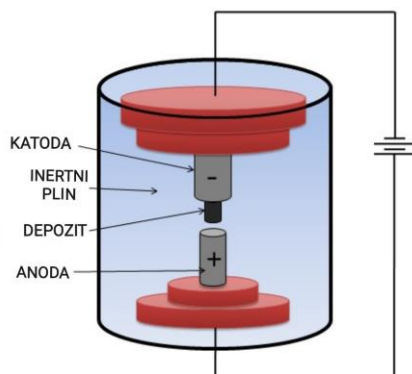
2.1.2. Metode dobivanja

Od tada pa do danas, razrađeno je više načina dobivanje čađe sa zamjetnim udjelom nanocijevi, od kojih su tri najpoznatije i najviše se koriste. Niti jedna od ovih metoda nije savršena jer dolaze s ozbiljnim ograničenjima. Sve proizvode smjesu nanocijevi s velikim rasponom duljina, više ili manje defekata i s varijantama usukanosti. Nastaju i brojni nusprodukti koji uključuju nanokristalni ugljik (dijamant), amorfni ugljik, fullerene te različite prijelazne metale koji su se koristili kao katalizatori u njihovoj sintezi. Većina ovih tehnika zahtijeva inertnu atmosferu i visoke temperature. Osim što je sam proces proizvodnje složen, najveći problem je razvoj učinkovitih i jednostavnih metoda pročišćavanja. Najčešće se poseže za pročišćavanjem ugljikovih nanocijevčica kiselinama.⁶

Prva metoda za dobivanje makroskopskih veličina nanocijevi objavljena je 1992. Radi se o lučnom pražnjenju između grafitnih elektroda. Shematski prikaz metode nalazi se na slici 2. Uspostavlja se istosmjerna struja između para grafitnih elektroda u internom plinu. Najčešće korišteni plinovi su argon i helij, pri tlaku od $6,66612 \cdot 10^4$ Pa. Kada se ostvari električni luk između grafitnih elektroda, ugljik ispari nakon čega se jedan dio, oko 30 %, pretvara u

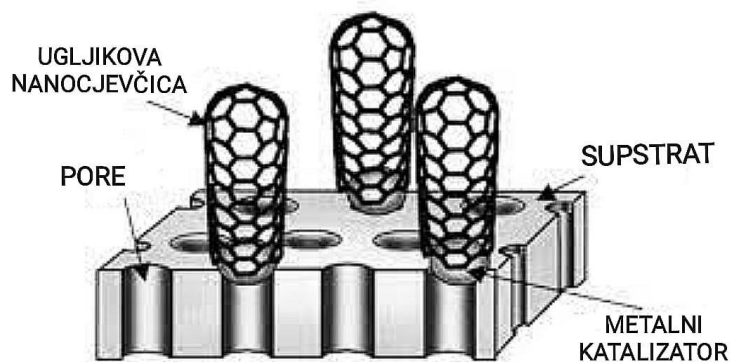
* Lučno se pražnjenje još i naziva električno pražnjenje, a označuje prolazak je električnog naboja kroz plinove u električnom polju, a zbog sudara među česticama dolazi do određenih popratnih pojava (svjetlosnih, akustičnih ili toplinskih).

nanocijevi. Metalni katalizator i visoka temperatura omogućuju grafitnim elektrodama proizvodnju nanocijevi s jednom ili više stijenki s malo ili bez strukturnih defekata.⁷



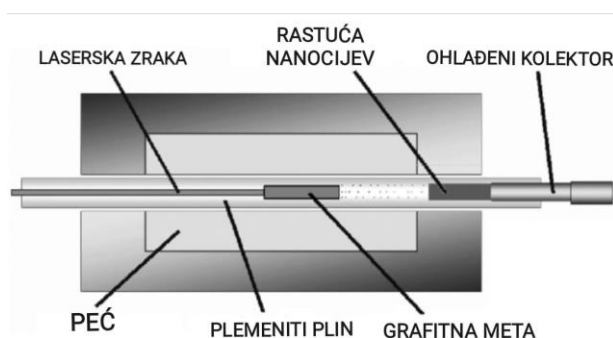
Slika 2. Shematski prikaz lučnog pražnjenja.⁸

Za drugu metodu zaslužan je još jedan japanski znanstvenik Morinubo Endo sa Shinshu sveučilišta koji je proizveo nanocijevi metodom kemijskog neparivanja. U peći se zagrijava supstrat, najčešće silicij, a izvana se dovodi plin koji sadrži ugljik. Plin se raspada, a ugljik se na supstratu rekombinira u nanocijevi. Naknadno je pronađen i porozni katalizator koji omogućuje veće iskorištenje ugljika, od 20 do 100 % i kontrolirani rast nanocijevi. Supstrat se obloži metalnim katalizatorom koji potiče rast (slika 3). Obloženi uzorak stavlja se na grijaću ploču u središte peći, uklanjaju se atmosferski plinovi, a supstrat se zagrijava unutar temperaturnog raspona od 700 do 970 K za proizvodnju nanocijevi. Radi se vrlo jednostavnoj i povoljnoj metodi koja daje dulje nanocijevi koje su pretežito s više stijenki i s većim brojem defekata. Također, imaju samo desetinu vlačne čvrstoće u odnosu na nanocijevi dobivene proizvodnjom u električnom luku.^{7,9}



Slika 3. Kemijska dekompozicija iz parne faze.⁹

Treća metoda dolazi iz Sjedinjenih Američkih Država, sa sveučilišta Rice, a radi se o tehnici laserske ablacije[†]. Obasjavaju li se grafitni štapovi snažnim impulsima lasera, uz odgovarajuće katalizatore i pri visokoj temperaturi, grafit isparava iz grafitnih štapića (slika 4). Nastaju veće količine nanocijevi s jednom stijenkom, a korištenjem metalnih katalizatora mogu se proizvesti i one s više stijenki. Kvaliteta i količina proizvedenih nanocijevi ovisi o mnogo čimbenika kao što su: temperatura, tlak, vrsta atmosfere, intenzitet i valna duljina korištenog lasera te vrsta katalizatora, a ova metoda čak omogućava i kontrolu promjera nanocijevi, a moguće iskorištenje doseže do 70 % (u odnosu na uporabljeni ugljik). Tehnika laserske ablacije ujedno je i najskuplja jer podrazumijeva korištenje lasera.⁷



Slika 4. Shematski prikaz laserske ablacije.¹⁰

Danas, u skladu s pronalaženjem učinkovitijih i ekološki prihvatljivijih metoda, koristi se još i tehnika elektrokemijskog taloženja ugljikovih nanocijevi. Primjenjuje neka od fotosintetskih načela, a koristi ugljikov dioksid kao polaznu sirovinu. Poznato je kako je ugljikov dioksid jedan od stakleničkih plinova koji doprinosi globalnom zatopljenju, a istovremeno je prirodan i obnovljiv izvor ugljika. Ugljikov dioksid sadrži ugljikove atome u svojem najvišem oksidacijskom stanju, a može se reducirati elektrokemijskim postupcima. Razvijena je elektrolitska metoda rastaljene soli. Rastaljene soli imaju visoku ionsku vodljivost i nizak tlak para, i nabavljive su po niskim cijenama. Te soli koje sadrže karbonatne

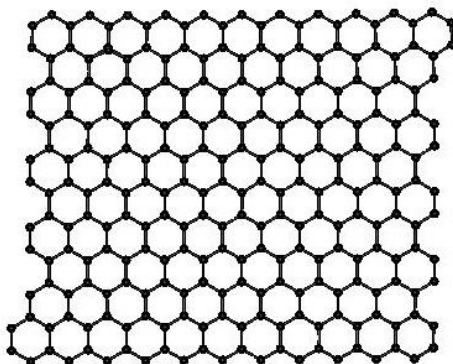
[†] Kontinuirano trošenje površinskog sloja materijala čvrstog tijela u struji plina velike brzine čime se postiže rashladni učinak.¹²

i litijeve ione mogu hvatati ugljikov dioksid i elektrokemijski ga reducirati u amorfni ugljik. Nanocijevi su generirane dodatkom prijelaznih metala koji djeluju kao mjesta nukleacije.¹¹

Kako bi nanocijevi proizvedene ovim postupcima mogle dobiti praktičnu primjenu, potrebno ih je pročititi. Tehnike pročišćavanja dijele se na kemijske i fizikalne. Kemijske tehnike najčešće podrazumijevaju procese oksidacije plinovima pri povišenim temperaturama ili procese oksidacije kapljevitim oksidansima (vodikov peroksid). Uklanjanje ugljikovih nečistoća temelji se na činjenici da su atomi ugljika u česticama reaktivniji od onih u nanocjevčicama. Čestice katalizatora uklanjaju se jačim oksidansima, refluksom s klorovodičnom ili dušičnom kiselinom pri čemu se metal pretvori u topljivu sol. Fizikalne su metode manje destruktivne od kemijskih jer agresivna oksidacija može otvoriti krajeve nanocijevi te se na njih vežu karboksilne ($-\text{COOH}$) skupine. Neke od fizikalnih metoda koje se često upotrebljavaju su: mikrofiltracija, kromatografija, centrifugiranje i laserski tretman, a temelje se na isključenju po veličini. Sami proces pročišćavanja se provodi kombinacijom različitih navedenih postupaka.⁴

2.1.3. Struktura i svojstva ugljikovih nanocijevi

Najpoznatije nanocijevi upravo su ugljikove nanocjevčice. Građene su isključivo od atoma ugljika. Najjednostavnije, ugljikove nanocijevi alotropske su modifikacije ugljika s cilindričnom nanostrukturom. Mogu biti zavijene i u cijev spojene grafenske plohe, a kada se oslobode vratit će se u svoj izvorni oblik. Grafenska se ploha, vidljiva na slici 4., sastoji od šesteročlanih aromatskih prstenova.



Slika 4. Prikaz grafena.

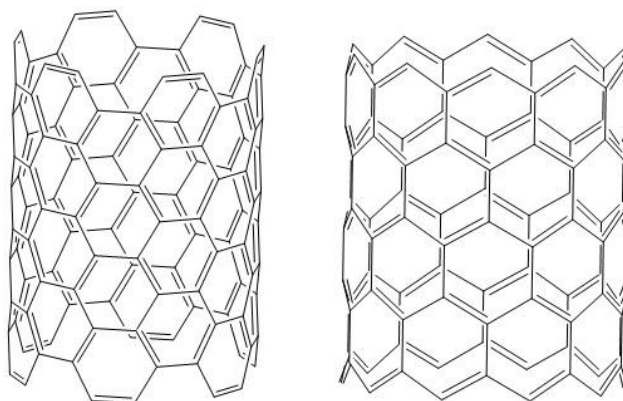
Grafen je sloj grafita načinjen samo od jedne vrste atoma, točnije, od atoma ugljika. Atomi ugljika su povezani u dvodimenzijisku strukturu izgrađenu od šesteročlanih prstenova (svaki je atom povezan s tri susjedna atoma – prosječna udaljenost među atomima je 1,42 Å). Ono što čini grafen tako posebnim jesu njegova svojstva. Atom ugljika ima dva unutarnja elektrona i četiri valentna elektrona. Svaki je atom ugljika povezan s trima atomima ugljika σ -vezama, što ostavlja jedan elektron viška, koji je odgovoran za električnu vodljivost. Taj mobilni elektron, ili π elektron, nalazi se iznad ili ispod grafitne plohe. Debljina i hibridizacija omogućuju grafenu da obara rekorde u snazi, električnoj i toplinskoj vodljivosti.¹³ Baš kao i grafen, nanocijevi također imaju impresivna svojstva.

Drukčiji kut namotaja određuje njihov promjer i time može utjecati hoće li CNT imati vodička ili poluvodička svojstva. Ova činjenica odgovorna je za raznovrstnost nanocijevi. Nanocijevi mogu imati jednu ili više stijenki, mogu biti usukane ili ravne. Dugačke su nekoliko mikrometara, a promjera od 0,4 do nekoliko desetaka nanometara. Struktura i svojstva čine ih idealnima za ojačane kompozitne matrijale i nanomehaničke sustave. Najčvršći su dosad poznati materijal, Youngova modula elastičnosti 10^{12} Pa. Čvrstoća na istezanje je 10 do 20 puta veća od čvrstoće legiranog[‡] čelika. Imaju tvrdoću 20 puta veću od dijamanta, najtvrđeg prirodnog materijala na svijetu. Elastičniji su od metala i ugljikovih vlakana. Imaju odlična električna svojstva, odlični su vodiči, a mogu se modificirati i na taj način da pokazuju tranzistorska svojstva. Vodljivost struje procjenjuje se na 10^9 A cm⁻². Koliko je to impresivan podatak, dokazuje činjenica da pri toj vrijednosti bakrena žica izgori. Temperaturna stabilnost je također vrlo visoka, 3000 K u vakuumu, a u zraku 1000 K. Za usporedbu, metalni se vodovi u čipovima tale između 900 i 1300 K. Pod utjecajem električnog polja emitiraju svjetlost.⁷

Ugljikove nanocijevi dijele se na dvije važne skupine. One koje se sastoje od jedne grafitne stijenke (SWCNT) koja je omotana u cilindričnu cijev. SWCNT se dalje dijele u tri kategorije, a čine je parovi kapa fullerena povezane cjevčicom koja je valjana grafenska ploha. Prvu kategoriju čine *cik-cak* (engl. *zig-zag*) strukture koja je nazvana po strukturi šesterokuta koji se kreću kružno oko tijela čestice. Naslonjač (engl. *armchair*) je druga struktura koja opisuje kako se šesterokuti kreću oko tijela cjevčice. Treći i najčešći oblik SWCNT je kiralni

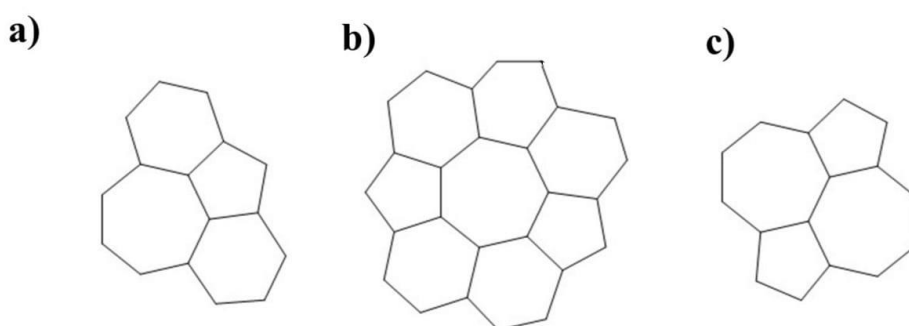
[‡] Čelik s definiranim udjelom jednog ili više teških metala koji mu daju posebna svojstva (otpornost hrđanju i habanju, žilavost)¹⁵

oblik. Pojam kiralni naznačuje kako se cijev može zamotavati u dva moguća smjera, desno ili lijevo, D-, odnosno L-. Primjeri cjevčica prikazani su na slici 5.¹⁴



Slika 5. Primjeri SWCNT: lijevo struktura (6,6) naslonjača, desno (10,0) *cik-cak* struktura.

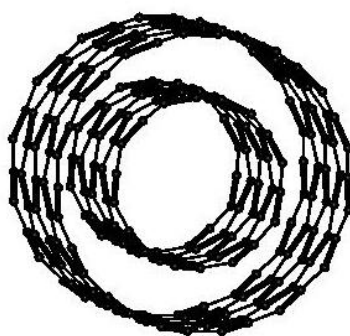
SWCNT uključuju različite heterocikličke kombinacije ilustrirane na slici 6. Pod pojmom heterocikličnost, u ovom se kontekstu, misli na prstenove izgrađene od različitog broja atoma. Sedmerokut-peterokut su par prstenova koji narušava simetriju nanocijevi i stvara iskrivljenje nalik koljenu. Ovaj slučaj može prouzročiti prelazak iz *cik-cak* strukture u kiralnu strukturu. Alternirajući niz peterokuta i šesterokuta stvara razliku u promjeru cijevi koja je nalik vratu boce. Ovdje se može dogoditi prijelaz u strukturi iz strukture naslonjača u *cik-cak* strukturu. Mogu se stvoriti i strukture koje ne remete geometriju nanocijevi, na primjer dva para prstenova peterokuta i šesterokuta.¹⁶



Slika 6. Primjeri motiva u SWCNT čije strukture uključuju razne heterocikličke kombinacije; **a)** par sedmorokuta i peterokuta, **b)** prsten alternirajućih peterokuta i sedmerokuta, **c)** regija označena krugom predstavlja kombinaciju dvaju parova sedmerokuta i peterokuta.¹⁶

SWCNT imaju veliki potencijal, s obzirom na to da se sastoje od jednog sloja heksagonske mreže atoma ugljika, mogu imati poluvodička i metalna svojstva koja ovisi samo o njihovoj strukturi i kiralnosti. Idealni su gradivni blokovi u nanoinženjerstvu jer posjeduju posebna električna i mehanička svojstva. Njihova je posebnost u tome što mogu mijenjati elektronska svojstva reagirajući s raznim donorima ili akceptorima elektrona. Njihova interkalacija s alkalijskim metalima, željezovim(III) kloridom, bromom, jodom i dušičnom kiselinom meta su istraživanja mnogih znanstvenika. Imaju veliku površinu što ih čini pogodnima za punjenje lijekovima i biokonjugaciju[§]. Najčešće su sintetizirane metodom laserske ablacije koristeći Ni/Co katalizator. Pročišćavaju se vodikovim peroksidom u natrijevoj lužini koja odstranjuje amorfne ugljikove nanočestice. Tretman vodikovim peroksidom oštećuje kape nanocijevi, a klorovodična kiselina uzrokuje defekte u zidovima pa pročišćene SWCNT imaju dovoljan broj ulaza za strane molekule,¹⁶ na primjer lijekove.

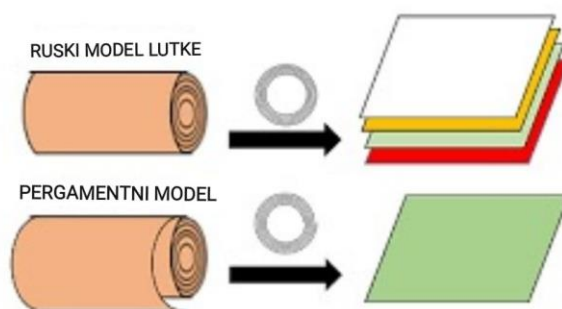
Ugljikove nanocijevčice s dvostrukim stjenkama (engl. *double walled nanotubes*, DWCNT) imaju morfologiju i svojstva slična SWCNT. Proces rasta unutarnje cijevi nov je način sinteze SWCNT bez prisustva katalizatora. Rast unutar veće cijevi zaštićuje cijev unutar nje te se na taj način mogu proizvesti nanocijevi bez gotovo ikakvih defekata.¹⁷ Pokazuju veću otpornost na kemikalije. Razlog tomu je da kovalentna funkcionalizacija u SWCNT dovodi do pucanja dvostruke C=C veze, a to dovodi do stvaranja nepravilnosti u strukturi i mijenjaju se njena mehanička i električna svojstva. U slučaju DWCNT oštećuje se samo vanjski sloj. DWCNT prikazana je na slici 7.



Slika 7. Ugljikova nanocijev s dvostrukim stjenkama.

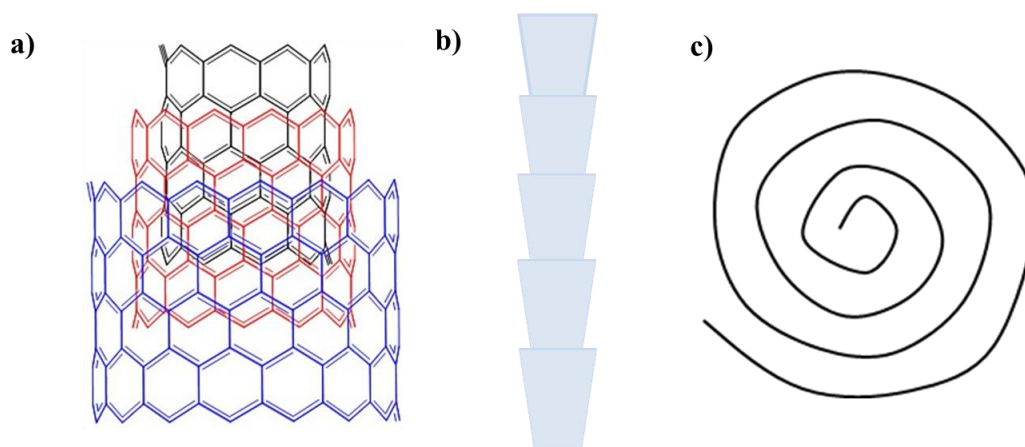
[§] Biokonjugati kemijski su spojevi dviju molekula povezanih kovalentnom vezom od kojih je jedna od njih biomolekula.¹⁸

Ugljikove nanocjevčice s više stijenki (MWCNT) obuhvaćaju niz nanocijevi koje se slažu poput pravilnih koncentričnih kružnica (kad je pogled projiciran duž osi propagacije). Građene od više grafena, za njihovu karakterizaciju više nije dovoljno opisati samo njihovu morfologiju i strukturu, već teksturu i nanoteksturu.¹⁴ Njihova duljina može biti i do nekoliko centimetara. Takav način povezivanja stvara delokalizirani oblak elektrona koji je odgovoran za interakcije susjednih slojeva što u konačnici rezultira manjom fleksibilnošću i više defekata u odnosu na SWCNT. MWCNT dijele se na dvije kategorije ovisno o rasporedu njihovih grafitnih slojeva (slika 8). Prvi model ima strukturu pergamenta koja se sastoji od jedne grafenske plohe zamotane oko sebe, a drugi model, još nazivan ruskim modelom lutke, u kojem su svi slojevi grafenskih ploha raspoređeni poput koncentričnih struktura.¹⁹



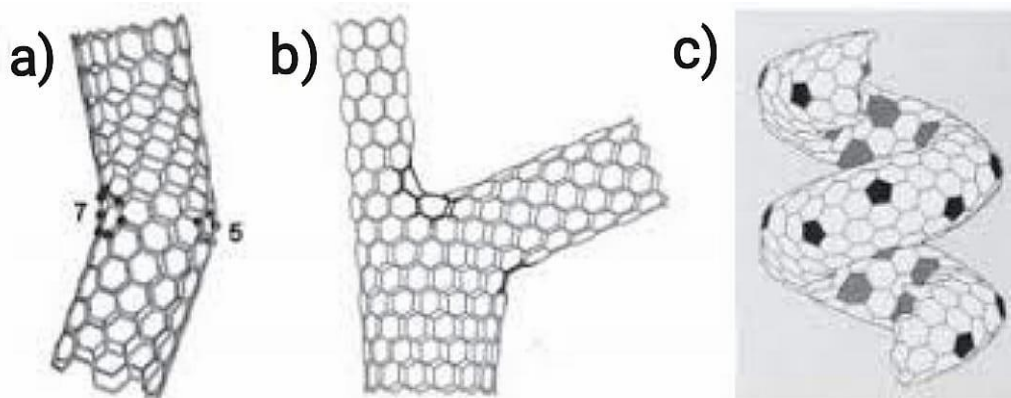
Slika 8. Strukture MWCNT.²⁰

Postoji još jedna podjela MWCNT koja ih dijeli u tri kategorije, prikazane su na slici 9. Prva, koncentrična struktura koja je analogna ruskom modelu lutke, i druga, tekstura riblje kosti koja ima svoje dvije podskupine, jedna u kojoj su grafenske plohe naslagane jedna na drugu kao šalice, i ona u kojoj je jedna grafenska ploha helikoidalno omotana, analogna pergamentnom modelu. Znanstvenici su uvijek bili sigurni u postojanje koncentričnog modela, dok su modeli riblje kosti dokazani naknadno.¹⁴



Slika 9. Tipovi MWCNT: **a)** koncentrični model, **b)** model riblje kosti u kojem se slojevi grafenskih ploha slažu jedni na druge kao šalice, **c)** model riblje kosti u kojem je grafenska ploha helikoidalno zavijena (pogled odozgo).

Modeli standardnih, ravnih, nanocijevi građeni su po specifičnom rasporedu peterokuta i šesterokuta u savršenoj heksagonalnoj rešetci. Osim ravnih nanocijevi, teoretski su predviđene i one različitog oblika, savijene, razgranate i namotane nanocijevi, prikazane na slici 10. Ovakve se strukture prave ubacivanjem nepravilnih heksagonskih struktura u pravilne heksagonske mreže.²¹



Slika 10. Podjela nanocijevi: **a)** savijene, **b)** razgranate, **c)** namotane.²¹

U tablici 1. uspoređene su vrijednosti Youngovog modula, vlačne čvrstoće i postotak maksimalnog istezanja prije pucanja cijevi, $\epsilon_{\max}$.⁵

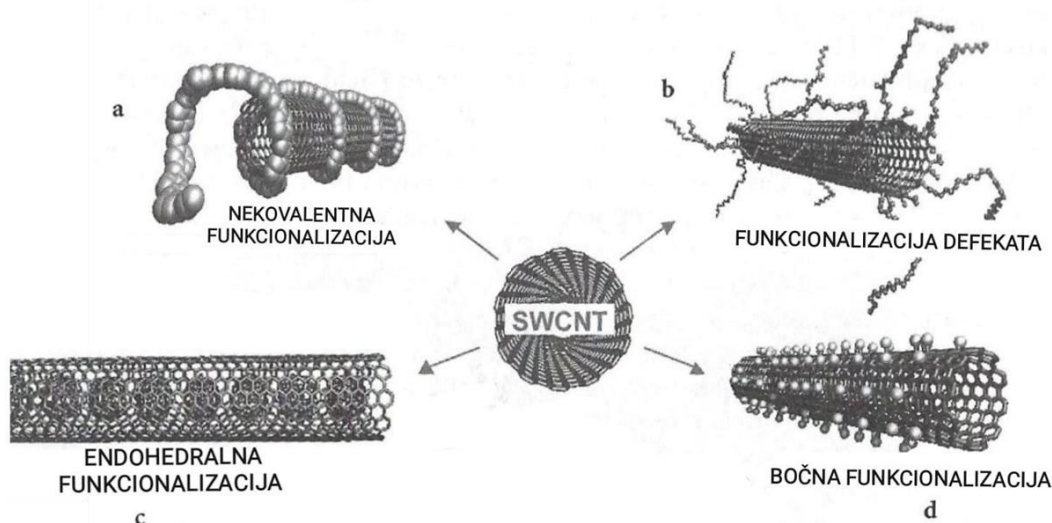
Tablica 1. Usporedba raznih materijala s SWNT i MWNT.

Materijal	Youngov modul (TPa)	Vlačna čvrstoća (GPa)	$\epsilon_{\max}$ (%)
SWNT	0,65-5,5	126	16-23
MWNT	0,2-0,95	>63 (300)	-
Nehrđajući čelik	0,186-0,214	0,38-1,55	15-50
Kevlar	0,06-0,18	3,6-3,8	2
Dijamant	1,22	>60 (225)	-

2.1.4. Kemija ugljikovih nanocjevčica

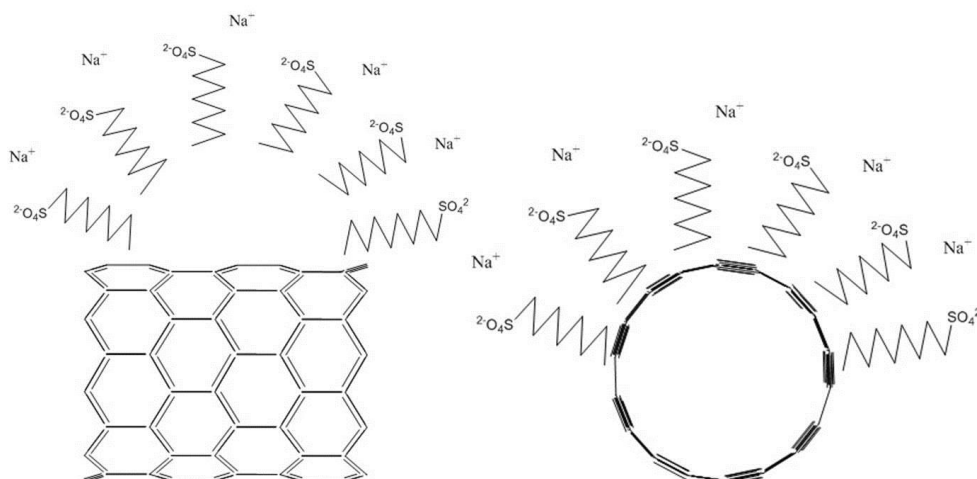
Jedan od većih problema korištenja CNT u znanstvenim istraživanjima kao i primjene u industriji i u biokemijskim primjenama je njihova tendencija agregaciji. Nanocijevi su slabo topljive u većini organskih otapala i netopljive su u vodi. Nanocijevi se mogu raspršiti u otapalu koristeći ultrazvuk, ali snažne van der Waalsove interakcije između zidova cjevčica onemogućavaju da ta raspršenost potraje. Zbog toga, znanstvenici su pokušali kemijski izmijeniti nanocijevi na taj način da budu topljive u nekom otapalu. Ni to nije bio lak zadatak s obzirom na to da su nanocijevi dugo odoljevale sudjelovanju u ikakvim kemijskim reakcijama. Znanstvenici su zato posegnuli za kemijskom funkcionalizacijom, trikom koji može povećati topljivost, obradivost i daje kombinaciju jedinstvenih svojstava nanocijevima. Kemijske se veze mogu koristiti kako bi stvarale veze s drugim tvarima kao što je otapalo, polimer, matrice biopolimera i drugim nanocijevima.²²

Govoreći o funkcionalizaciji nanocijevi, korisno je naznačiti razliku između kovalentnih i nekovalentnih funkcionalizacija te funkcionalizacija jednostjenčanih i višestjenčanih nanocijevi. Kao što sama riječ govori, kovalentna modifikacija temelji se na kovalentnoj vezi funkcionalnih skupina na površini nanocijevi. Može se odvijati na rubovima ili na njihovim zidovima. Direktna kovalentna funkcionalizacija povezana je promjenom u načinu povezivanja atoma, istovremeno gubeći konjugaciju. Funkcionalizacija na defektima koristi se već postojećim defektima za kemijsku transformaciju. Nekovalentna funkcionalizacija produkt je supramolekulskog kompleksiranja koji nastaju različitim adsorpcijskim silama, kao van der Waalsova i π -interakcija. Poseban slučaj su nanocijevi ispunjene atomima ili malim molekulama (engl. *endohedral functionalization*). U nastavku naglasak će biti na kemiju SWCNT, a jednostavan prikaz njegovih reakcija prikazan je slikom 11.²²



Slika 11. Reakcije u kojima sudjeluju SWCNT.²²

Više je načina otapanja nanocijevi. Oksidacija dušičnom kiselinom, ili drugim jakim kiselinama i oksidansima, može modificirati krajeve nanocijevi na taj način da se one otvore pri čemu nastaje karboksilat, čime postaju relativno topljive u polarnim otapalima. Funkcionalizacija nanocijevi s ciljem otapanja i minimalnim narušavanjem njihovih svojstava može se postići i nekovalentnim modifikacijama. Jedna od takvih metoda, ujedno jednostavna i povoljna, je tretiranje CNT sa škrobom. Škrob kao makromolekula veže se oko cijevi stabilizirajući se disperzijskim interakcijama, čime nanocijevi postaju topljive. CNT se mogu opet istaložiti dodatkom amilaze, enzima koji se nalazi u slini, čime se veze u škrobu kidaju, a nanocijevi gube svoju zaštitu.²³ Još jedna vrsta nekovalentne modifikacije je dodavanje surfaktanata u vodenu otopinu, potom tretiranje te suspenzije ultrazvukom. Surfaktanti se adsorbiraju na površinu nanocijevi čime se sprječava njihova ponovna agregacija. Natrijev dodecilsulfat, SDS, i Triton X-100 se najviše rabe. Ako koncentracija surfaktanata prijeđe neku kritičnu točku počinju se formirati micelle. Usprkos širokoj uporabi surfaktanata još nije poznato kako se CNT ponašaju u okruženju micela.²⁴ Dvije su mogućnosti formiranja micela oko CTN (slika 12). Mogu se redistribuirati u obliku remena ili jednoliko oko cijevi. U prvom slučaju alkilni lanac i naboj surfaktante molekule leže ravno na grafenskoj površini duž osi cijevi, a u drugom, molekula surfaktanata stupa u interakciju s nanocijevi s krajem svoga alkilnog lanca.



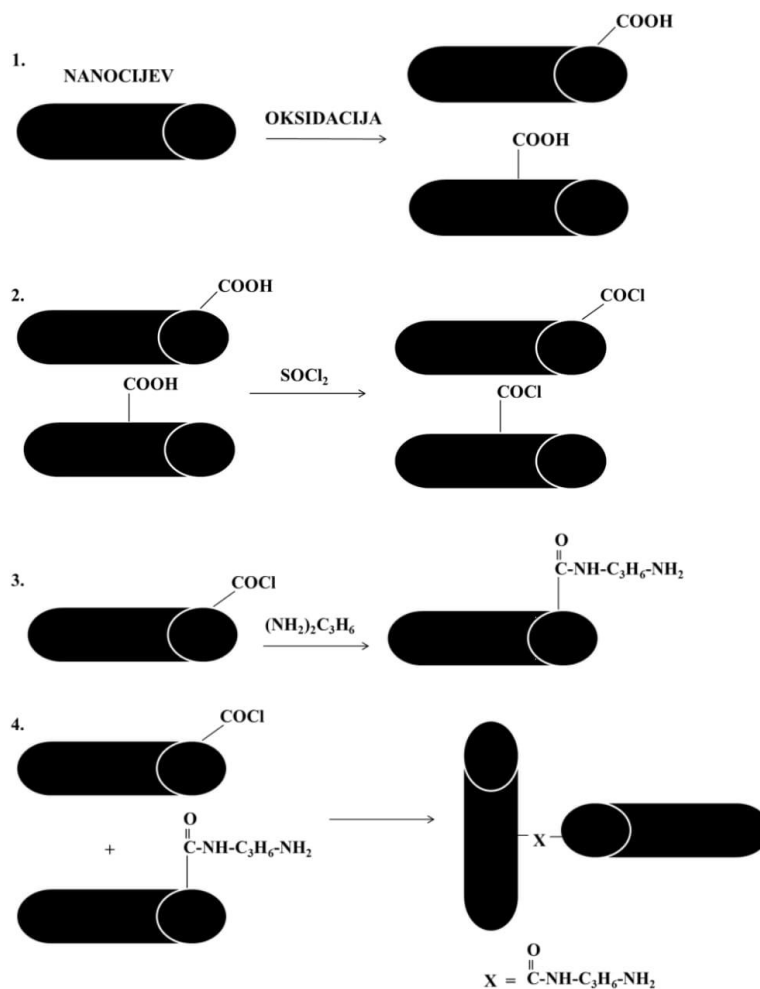
Slika 12. Shematski prikaz slaganja surfaktanta na površini nanocijevi: molekule surfaktanta okružuju nanocijev poput remena (lijevo), molekule surfaktanta su raspoređene jednoliko (desno).

Postoji još reakcija kemijske funkcionalizacije, moguće su još nitro-, keto- i esterske skupine. Takve reakcije donose i komplikacije. Osim što se često stvaraju novi defekti na strukturi, oni uzrokuju to da su električka i mehanička svojstva takvih nanocijevi daleko lošija. Osim krajnjih rubova nanocijevi i defekata na strukturi, mogu se modificirati i bočne stijenke. Poznato je kako je njihova reaktivnost izuzetno niska u usporedbi s ostalim dijelovima pa su znanstvenici posegnuli za fluoriranjem. Koristeći elementarni fluor, pri temperaturi do 750 K moguća je nedestruktivna bočna adicija fluora.^{23,24}

Jedina poznata ugljikova modifikacija otporna na oksidaciju su SWCNT. Zato je moguće, već spomenuto, pročišćavanje SWCNT s oksidacijskim reagensom, kao vodikovim peroksidom ili toplinskom obradom na zraku. Ipak, i SWCNT imaju svoju granicu pa tako i one podliježu oksidaciji, a razina oksidacije se kontrolira razrjeđenjem vodikovog peroksida u vodenom mediju. Postoji ovisnost između promjera cijevi i oksidacije, pri čemu se cijevi s najmanjim radijusom oksidiraju prve, najvjerojatnije od krajeva. Kontrolirana oksidacija je korisna jer otvara cijevi koje onda mogu unijeti u sebe druge molekule.²⁵

Funkcionalizacija nanocijevi može se koristiti i za njihovo međusobno spajanje. Više je oblika koji mogu nastati: L, Y, T. Kemijski spoj koji se upotrebljava za njihovo spajanje najčešće je 1,3-diaminopropan. Najprije se vanjski zid nanocijevi oksidira koristeći smjesu koncentrirane sumporne kiseline i dušične kiseline. Sada kada nanocijev posjeduje karboksilnu skupinu može se prevesti u acil-klorid u reakciji s tionil-kloridom, SOCl_2 .

Dodatak 1,3-diaminopropana u smjesu prevodi dio nanocijevi s acil-kloridom u amide. Reakcijom nanocijevi s amidnom i acetil-kloridnom skupinom spajaju se dvije nanocijevi (slika 12).²⁴



Slika 12. Prikaz reakcije spajanja nanocijevi; **1. korak:** oksidacija nanocijevi, **2. korak:** pretvorba karboksilne u acil-kloridnu skupinu, **3. korak:** reakcija s 1,3-diaminopropanom, **4. korak:** spajanje nanocijevi.

Ugljikove nanocijevi nose titulu kao najmanji senzori na svijetu. Bočne su im stijenke električno polarizirane pa se molekule mogu zalijepiti na njihove površine. Molekule koje se nekovalentno vežu za površinu nanocijevi, uzrokuju promjene u njihovim svojstvima. Na primjer, uzrokuju promjene u elektronskoj strukturi, a takve je promjene lako detektirati.²³

Unutrašnjost nanocijevi moguće je iskoristiti za pohranu brojnim atoma i manjih molekula. Nanoniti zlata i platine moguće je stvoriti u unutrašnjosti nanocijevi, tretirajući SWCNT odgovarajućom perklorometalnom kiselinom pri visokim temperaturama. Inkorporacija fulerena C_{60} ili metalofulerena, $Sm@C_{82}$ u SWCNT, mogu omogućiti stvaranje novih materijala na molekularnoj razini. Umetanje ovakvih molekula događa se na rubovima ili pukotinama cijevi. Umetnuti fulereni imaju tendenciju tvoriti lance zbog van der Waalsovih interakcija. Mali proteini se mogu apsorbirati u unutrašnjosti nanocijevi te tako nastaju prirodne epruvete.²²

2.1.5. Primjena

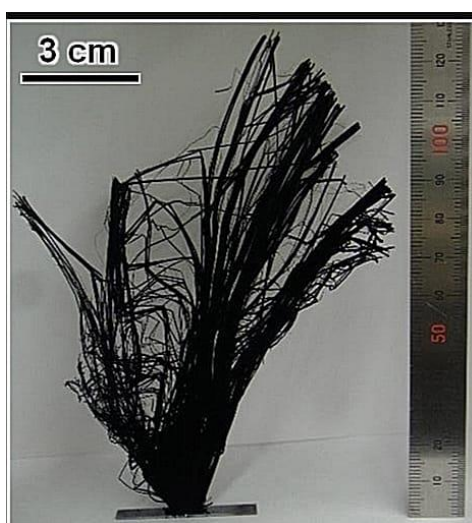
Uzimajući u obzir odlična svojstva ugljikovih nanocijevi, potencijal njihove primjene je velik. Osim što lako agregiraju i potrebno ih je modificirati, još je potrebno riješiti problem vezan uz masovnu proizvodnju i bržu i učinkovitiju selekciju nanocijevi željenih svojstava i veličina. Ugljikove nanocijevi su jake, ali lagane. Ako ne postoje posebni zahtjevi vezani uz njihovu kiralnost ili veličinu nisu niti skupe. CNT su toliko jake da znanstvenici pretpostavljaju da će se jednog dana moći koristiti kao satelitske veze i svemirska dizala. Poznato je da pod utjecajem električnog polja mogu emitirati svjetlost, a to se svojstvo već iskorištava za proizvodnju zaslona u boji.²³ Osim njihove primjene za elektroničke svrhe, intenzivan razvoj se događa na području nanokompozita, prevlaka te nanosenzora. Nanokompozitni materijali su poliepoksidne matrice ojačane višeslojnim nanocijevima. Pri dodatku 0,1 % nanocijevi elastičnost epoksidnih kompozita povećava se čak za 20 %. Dodatkom od 1 % modul elastičnosti se povećava za 100 %. Oni se primjenjuju u raznim industrijama od vjetroelektrana, proizvodnja sportske opreme, na primjer paliceza hokej i teniski reketi, brodogradnja, smole.^{5,9}

Nanocijevi sprječavaju širenje pukotina u materijalu tako da ih premošćuju. Dodatak MWCNT povećava prigušivanje vibracija za dva puta. Mogu se izdužiti za 18 % svoje početne veličine te se vratiti u svoj originalni oblik, stoga postoji potencijal njihove primjene u nosivoj tehnologiji, na primjer u biomedicinskoj opremi. Odlično su sredstvo za prijenos lijekova u tijelu. Zbog svoje velike površine, kemijske stabilnosti i poliaromatične strukture, mogu apsorbirati široki raspon molekula i prenijeti na željeno mjesto u tijelu bez raspada.⁵

Svojstvo CNT da se ponašaju kao senzori danas se pokušava iskoristiti za tretiranje dijabetesa. CNT sparene s glukoza-oksidadom reagirale bi na povišene razine glukoze u tijelu. Osim senzora za medicinske svrhe, ugljikove nanocjevčice imaju potencijal za unaprjeđenje senzora tlaka, mase ili vrijednosti pH, a od najveće važnosti je razvoj senzora za plinove.⁴

Za razliku od uobičajenih filtera za vodu od ugljena, ugljikove nanocijevi pokazale su se puno učinkovitijima za taj zadatak te bi ih jednog dana mogle i zamijeniti. CNT imaju veliku površinu što znači i visoki kapacitet vezanja i zadržavanje zagađivača iz vode. To mogu biti i tvari topljive u vodi, na primjer, lijekovi. Još uvijek nisu riješene nedoumice vezane uz njihov utjecaj na okoliš i ljudsko zdravlje pa će praktična primjena trebati pričekati.²⁶

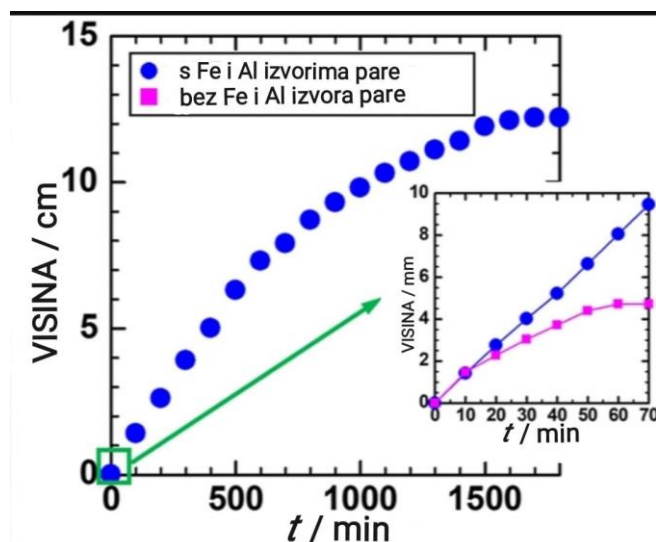
Skeptici kažu da nanocijevi mogu sve, osim napustiti laboratorij. Njihova mala duljina je to ono što predstavlja prepreku njihovoj širokoj primjeni. Znanstvenici su uspjeli sintetizirati individualne nanocijevi do 0,5 m duljine, ali ako ih sintetiziraju više od jednom, takozvane, šume (engl. *forest*) (slika 13), nemoguće je prijeći dva centimetra.



Slika 13. Prikaz šume nanocijevi.²⁷

Danas se radi na izradi boljih i izdržljivih katalizatora jer potrošnjom i njihovom deaktivacijom staje i sinteza nanocijevi. U Japanu, predvodniku ovakvih istraživanja, uspjeli su sintetizirati šume od rekordnih 14 centimetara, čak sedam puta dulje od prijašnjeg maksimuma. Ovaj uspjeh postigli su dodavanjem gadolinija (Gd) uobičajenom željezo-aluminij katalizatoru koji je presvučen preko silicijeva supstrata. Rezultat postignut modificiranjem katalizatora prikazan je grafom na slici 14. Kako bi spriječili uništavanje katalizatora, smjestili su ga u peć za kemijsku dekompoziciju. Katalizator je izdržao 26 sati, a

šuma je narasla 14 centimetara. Analize su pokazale da su cijevi visoke čistoće i kompetitivne snage.²⁸



Slika 14. Ovisnost rasta ugljikovih nanocijevi u vremenu, s i bez dodatka katalizatora.²⁷

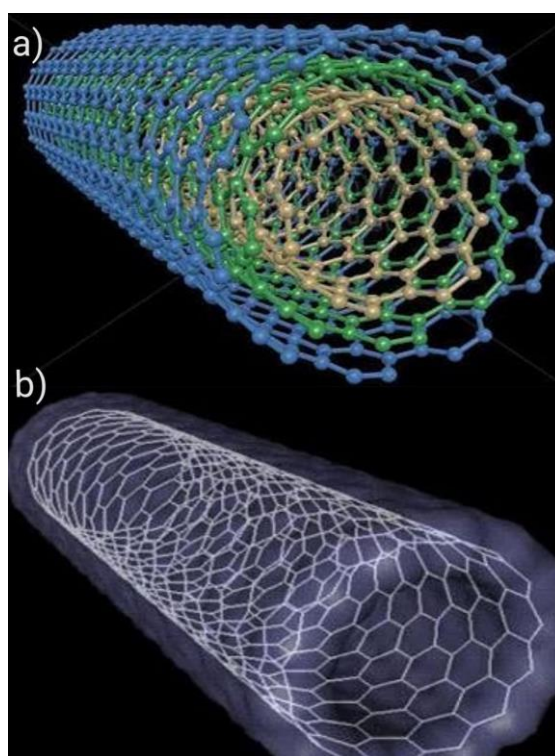
2.2. BCN sustavi

Često se umjesto ugljikovih nanocijevi kaže samo nanocijevi, no one nisu jedine nanocijevi koje danas postoje. Kontrola strukture i svojstava još uvijek predstavlja veliki izazov prilikom proizvodnje i istraživanja ugljikovih nanocijevi. Skupni uzorci često sadrže nanocijevi različitih promjera od kojih neke od njih pokazuju poluvodička, a drugi vodička svojstva. Kontrolirana modifikacija njihovih svojstava može se postići supstitucijom ugljika s određenim heteroatomima. Zamjena atoma ugljika atomima bora, učinit će nanocijevi boljim vodičima, dok supstitucija atomima bora i dušika daje poluvodička svojstva. Mješovite nanocijevi imaju širok spektar prednosti nad čistim ugljikovim nanocijevima. Njihova stabilnost u atmosferskim uvjetima povećava se udjelom bora i dušika, a raste i kemijska i termička stabilnost. Do danas, električka svojstva, morfologija, uvijenost, promjer i broj slojeva nije moguće kontrolirati tijekom njihove sinteze. Hoće li se raditi o vodiču ili poluvodiču, saznaje se tek naknadno, njihovom izvedbom u nekom elektroničkom uređaju. BCN nanocijevi uvijek su poluvodiči. Kemijska modifikacija nanocijevi bolja je ruta dobivanja željenih električnih svojstava, od kompliciranih kontrola zavijenosti i sličnih promjena.²⁹

2.2.1. Nanocijevi bor-nitrida

Nanocijevi bor-nitrida (engl. *boron nitride nanotubes* BNNT), zahvaljujući svojim jedinstvenim mikrostrukturama, također se odlikuju odličnim fizikalnim i kemijskim svojstvima. Slične su strukture ugljikovim nanocijevima, ali umjesto ugljikovih atoma naizmjenično su postavljeni atomi bora i dušika.

Nanocijevi borova nitrida mogu biti izgrađene od jedne ili više stijenki (slika 15) i na krajevima formiraju jednoslojne ili višeslojne nanočestice borovog nitrida.



Slika 15. Nanocijevi borova nitrida: **a)** s više stijenki **b)** s jednom stijenkom.³⁰

Njihovo je postojanje pretpostavljeno 1994., a eksperimentalno su otkrivene 1995. Tehnike proizvodnje ugljikovih nanocijevi (lučno pražnjenje, laserska ablacija i kemijsko taloženje) koriste se i za proizvodnju nanocijevi borova nitrida. Postoji još metoda dobivanja, a jedna od njih je kugličnim mljevenjem amornog bora, s metalnim katalizatorom, u atmosferi amonijaka. Proizvodnja BNNT je lošijeg prinosa i manje kvalitete od CNT.³⁰ Još je jedna metoda, a znana pod imenom sinteza nanocijevi borova nitrida koristi reakcije supstitucije. Ugljikove nanocijevi koriste se kao predložak za kemijske reakcije, a može se proizvesti

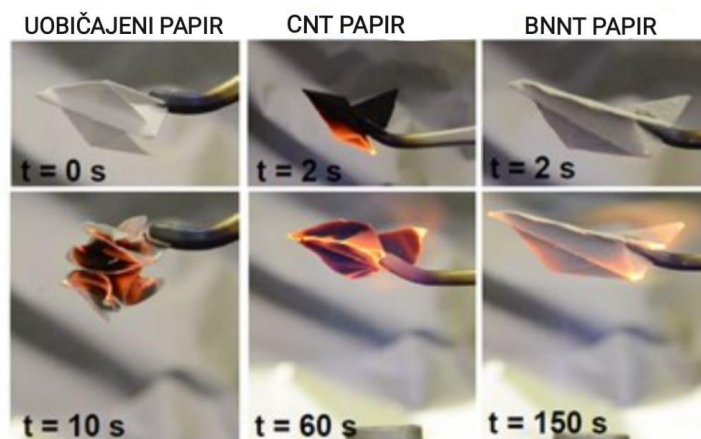
velika količina BNNT ili mješoviti sustavi CNT i BNNT. Reakcija kojom se opisuje supstitucija atoma ugljika s atomima bora i atomima dušika ide na sljedeći način; plinoviti borov oksid (B_2O_3) u plinovitom stanju reagira s ugljikom iz CNT i plinovitim dušikom. Iako postoje jednoslojne BNNT njih je teško sintetizirati. Kako se veza između atoma bora i atoma dušika, koja ima karakteristike ionske veze, razlikuje od ugljik-ugljik kovalentne veze, između slojeva susjednih B–N veza dolazi do međusobnih interakcija koje formiraju stabilne dvoslojne i višeslojne strukture. Između slojeva CNT postoje slabije veze, van der Waalsove interakcije pa nije teško sintetizirati jednoslojne nanocijevi u ovom slučaju.

Nanocijevi borova nitrda imaju usporedivu toplinsku provodljivost s ugljikovim nanocijevima, i odlična ostala mehanička svojstva kao čvrstoća i termička stabilnost. Dok su ugljikove nanocijevi dobri vodiči i poluvodiči, nanocijevi borova nitrda izvrsni su izolatori s opsegom $\approx 5,5$ eV. BNNT mogu izdržati temperature do 1200 K, a CNT samo do 650 K. Usporedba nekih svojstava BNNT i CNT prikazana je u tablici 2. Dok su ugljikove nanocijevi crne, cijevi borova nitrda su bijele i ne pokazuju apsorpciju u vidljivom dijelu spektra.³¹

Tablica 2. Usporedba BNNT i CNT.

Nanocijev	Kemijska veza	Elektonska struktura	Luminiscentna svojstva	Youngov modul (TPa)	Termička stabilnost Na zraku (K)
BNNT	Ionska veza	5,0-6,0 eV, izolacija	Ljubičasta ili ultraljubičasta svjetlost	1,22 +/- 0,24	800-900
CNT	Kovalentna veza	Vodič ili poluvodič	Infracrvena svjetlost	1,09 +/- 1,25	500

Koliko je termička i kemijska stabilnost BNNT impresivna vidljivo je na slici 16. Uspoređena su tri zapaljena papira, jedan običan papir, jedan CNT papir i jedan BNNT papir. Dok CNT može izdržati nekoliko sekundi duže u plamenu, BNNT i nakon 150 sekundi je još uvijek u komadu. Time je dokazana teško zapaljiva priroda BNNT.



Slika 16. Pokus paljenja papira. Uobičajeni papir jest celulozni papir, CNT papir je papir napravljen agregiranjem MWCNT čija je čistoća do 95 %, a BNNT papir disperzijom BNNTs i filtracijom pri sniženom tlaku.³¹

Njihova je praktična primjena također različita. Mogu se koristiti kao materijal za skladištenje vodika. BNNT su bolji izbor od CNT jer imaju veću kemijsku stabilnost. Primjenjuju se i u biološkim istraživanjima, kombiniraju se s biomaterijalima.³⁰

BNNT sadrže atome bora i atome dušika koji su često inicijacijska mjesta za mnoge reakcije. Atom dušika puno je reaktivniji od atoma bora te će on češće koristiti za površinsku funkcionalizaciju. Reakcija s amino-skupinama najjednostavniji je pristup kovalentnoj funkcionalizaciji BNNT. Mogu reagirati s acil-kloridima, kiselinama i ostalim organskim molekulama.³²

2.3. Utjecaj na zdravlje i okoliš

Svi proizvodi imaju svoj rok trajanja nakon čega postaju otpadom. Zbog toga je potrebno, prije nego se proizvodi plasiraju na tržište, osigurati njihovo sigurno zbrinjavanje. Znanstvenici još razmatraju potencijalne opasnosti vezane uz nanomaterijale i njihov utjecaj na okoliš. S druge strane, postoje i oni koji tvrde kako nanočestice nisu nikakva novost u okolišu te se zbog toga napredak znanosti u tom smjeru ne bi smio zaustavljati.² Kad je u pitanju zdravlje, dobro se sjetiti načela – nijedna kemikalija nije sigurna dok se ne dokaže suprotno.²⁰

Postoje nacionalni i globalni standardi za zdravlje i sigurnu uporabu kemikalija kojeg se trebaju pridržavati sve države, industrijska postrojenja i javne ustanove. Neki stručnjaci će reći kako nije potrebno posebno klasificirati nanomaterijale jer su građeni od već poznatih i klasificiranih čestica. Druga strana smatra kako nanomaterijale ne karakterizira samo njihov kemijski sastav već i njihova fizička veličina te bi zbog toga bilo dobro napraviti rigorozna testiranja, ne samo nanomaterijala, već i njihovih međuprodukata. Europska je unija 2007. održala znanstveni odbor na temu nanoznanosti i nanotehnologije gdje su članovi znanstvene zajednice i vanjski suradnici prepoznali važnost definiranja pojmova vezanih uz nanoznanost i nanotehnologiju kako bi mogli prepoznati potencijalne opasnosti i donijeti potrebne regulative.³³

Nanočestice se dijele u dvije skupine. Prvu skupinu čine labilne nanočestice, sklone raspadu na sastavne molekule u dodiru s kožom. Drugu skupinu čine netopljive čestice, u ovu grupu spadaju fulereni i nanocijevi. Za prvu je skupinu lakše procijeniti rizik na temelju mjerenja mase, ali to nije dovoljno za drugu skupinu jer se takve tvari nakupljaju u organizmu i mogu vremenom izazvati zdravstvene probleme. Glavni problem, kad se govori o CNT, je njihov nepoznati utjecaj na ljude koji sudjeluju u njihovoj proizvodnji i prijenosu. Od 2001. provedeno je nekoliko istraživanja koja pokazuju kako postoji povezanost između ugljikovih nanocijevi i zdravstvenih problema. Istraživanja otkrivaju kako se najčešće radi o toksičnosti za pluća, iritacije kože i citotoksičnost. Iako postoje dokazi o njihovoj štetnosti, neke studije sugeriraju kako su nanocijevi biokompatibilne, što znači da nisu toksične niti reaktivne te ne bi trebale prouzročiti odgovor imunskog sustava. Ovakve kontradikcije mogu biti objašnjene činjenicom da nisu sve nanocijevi jednake čistoće te uzrok štetnosti može biti ostatak metalnih katalizatora koji se koriste u sintezi.³⁴ CNT koje se koriste za prijenos lijekova nisu pokazale nikakvu štetnost za organizam. BNNT visoke čistoće i kvalitete ne pokazuju toksičnost, te su također biokompatibilne pa i one imaju potencijal za biomedicinske svrhe.³²

Zasada nije previše jasno kakvu opasnost sa sobom nosi uporaba nanomaterijala, ali kako njihova uporaba bude rasla tako će biti i dostupan veći broj znanstvenih radova vezanih uz zdravlje i sigurnost. Osim još uvijek nejasnih utjecaja na zdravlje i okoliš postoji još nekoliko zapreka u širenju nanotehnologije, visoke cijena rada i ulaganja u materijale, a postoji i prirodan otpor ljudi prema novim tehnologijama stoga je bitno što više govora o ovakvim temama.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. <https://enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=42898> (datum pristupa 20. lipnja 2021.)
2. <https://nanopinion.archiv.zsi.at/hr/about-nano/%C5%A1-je-bilo.html> (datum pristupa 20. lipnja 2021.)
3. M. Holzinger, J. Steinmetz, D. Samaille, M. Glerup, P. Bernier, L. Ley, R. Graupner, *Polymerization Of SWCNTs With Di-Nitrens*, XVII International/Euroconference on Electronic Properties of Novel Materials: Molecular Nanostructures, Austria, 2003, AIP Conf. Proc. Vol. **685**, str. 86.
4. S. Kurajica, S. Lučić Blagojević, *Uvod u nanotehnologiju*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017, str. 276-333.
5. T. Fredriksson, *Carbon nanotubes, A theoretical study of Youngs modulus*, Independent thesis Advanced level, Karlstads University, 2014, str. 15-29.
6. P. Pandey, M. Dahiya, *Carbon*, Vol. **1** (2016) str. 15-19.
7. M. Klaić (ur.), *ATKAAF* Vol. **42**, Novosti i zanimljivosti, 2001, str 217-221.
8. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Arc_discharge_nanotube.png (datum pristupa 10. srpnja 2021.)
9. https://www.hdki.hr/_download/repository/5_OIE_Jukic_uvod_nanotehnologija_u_energetici%5B1%5D.pdf (25. lipnja 2021.)
10. https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-laser-ablation-method_fig3_226320272 (datum pristupa 14. srpnja 2021.)
11. L. Hu, Y. Song, J. Ge, J. Zhu, Z. Han, S. Jiao, *J. Mater. Chem. A*, **5** (2017) 6219-6225.
12. <https://enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=47> (datum pristupa 28. kolovoza 2021.)
13. <https://www.graphenea.com/pages/graphene-properties#.YHn8b-9Kj8Y> (30.06.2021.) (datum pristupa 30. lipnja 2021.)

14. M. Monthieux, *Introduction to Carbon Nanotubes*, Conference Paper, CEMES, CNRS, University of Toulouse, France, 2010, str 1-33.
15. https://hjp.znanje.hr/index.php?show=search_by_id&id=e19kWRI%3D (datum pristupa 28. kolovoza 2021.)
16. L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, A. V. Gusel'nikov, U. Dettlsff-Weglikowska, S. Roth, *Purification Effect on the Electronic State of Carbon in HiPco Nanotubes*, XVII International/Euroconference on Electronic Properties of Novel Materials: Molecular Nanostructures, Austria, 2003, AIP Conf. Proc. Vol. **685**, str 108-111.
17. R. Pfeiffer, Ch. Kramberger, Ch. Schaman, A. Sen. M. Holzweber, H. Kuzmany, T. Pichler, H. Kataura, Y. Achiba, *Defect Free Inner Tubes in DWCNTs*, XVII International/Euroconference on Electronic Properties of Novel Materials: Molecular Nanostructures, Austria, 2003, AIP Conf. Proc. Vol. **685**, str 297-302.
18. <http://struna.ihjj.hr/naziv/biokonjugati/41871/> (datum pristupa 28. kolovoza 2021.)
19. K. Varshney, *Int. J. Eng. Res.*, **2** (2011) 660-677.
20. <https://digitalcommons.pittstate.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1271&context=etd> (datum pristupa 02. srpnja 2021.)
21. M. Zhang,, J. Li, *Mater. Today Commun.*, **12** (2012) 12-18
22. A. Hirsch, O. Vostrowsky (ur.), *Top. Curr. Chem.*, Vol. **245**, Functional Molecular Nanostructures, Berlin Heidelberg, 2005, str. 193-239
23. G. A. Ozin, A. C. Arsenault, *Nanochemistry A Chemical Approach to Nanomaterials*, RSC Publishing, Toronto, 2006, str. 229-240.
24. K. Niesz, Z. Konya, A. A. Koos, L. P. Biro, A. Kukovecz, I. Kiricsi, *Synthesis Procedures for Production of Carbon Nanotube Junctions*, XVII International/Euroconference on Electronic Properties of Novel Materials: Molecular Nanostructures, Austria, 2003, AIP Conf. Proc. Vol. **685**, str 253-256.
25. F. Simon, A. Kukovecz, H. Kuzmany, *Controlled Oxidation of Single-Wall Carbon Nanotubes: A Raman Study*, XVII International/Euroconference on

- Electronic Properties of Novel Materials: Molecular Nanostructures, Austria, 2003, AIP Conf. Proc. Vol. **685**, str 185-188.
26. <https://www.zdnet.com/article/5-surprising-uses-for-carbon-nanotubes/> (datum pristupa 13. srpnja 2021.)
27. H. Sugime, S. Noda, *Carbon* **172** (2021) 772-780.
28. <https://digitalcommons.pittstate.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1271&context=etd> (datum pristupa 11. srpnja 2021.)
29. D. Goldberg, Y. Bando, P. S. Dorozhkin, Z.-C. Dong, C.-C. Tang, M. Mitome, K. Kurashima, *Measure of Compound Nanotubes in the B-C-N System*, XVII International/Euroconference on Electronic Properties of Novel Materials: Molecular Nanostructures, Austria, 2003, AIP Conf. Proc. Vol. **685**, str. 366-370.
30. <http://ba.sinyonitride.com/info/properties-and-applications-of-boron-nitride-n-32237756.html> (datum pristupa 11. srpnja 2021.)
31. <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/microelectronics-and-nanoelectronics/boron-nitride-nanotubes> (datum pristupa 11. srpnja 2021.)
32. <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/boron-nitride-nanotube> (datum pristupa 11. srpnja 2021.)
33. SCENIHR, *Opinion On The Scientific aspects of the existing and proposed definitions relating to products of nanoscience and nanotechnologies*, 2007
34. S. K. Smart, *Carbon* **44** (2006) 1034-1047.