

Исследование влияния ультразвука на синтез нанотрубок TiO_2 гидротермальным методом

Ван Зунг Ву, Хю Бач Нгуен, Равиль Исламович Нигметзянов ✉

Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), г. Москва, Россия

АННОТАЦИЯ

Введение. В данном исследовании нанотрубки TiO_2 были синтезированы гидротермальным методом с предварительной ультразвуковой обработкой в течение двух часов для оценки роли ультразвука в формировании наноструктур. Гидротермальный процесс проводился в течение 4, 6, 8 и 10 ч для выявления изменения морфологии и кристаллических фаз.

Цель и задачи. Целью данного исследования была оптимизация ультразвуково-гидротермального метода синтеза нанотрубок TiO_2 путем сокращения времени реакции без ухудшения морфологических и структурных характеристик.

Материалы и методы. Синтезированные образцы были изучены с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для анализа морфологии и размеров, а также с помощью рамановской спектроскопии, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (Фурье-ИК) и рентгеноструктурного анализа (РСА) для определения фазового состава и кристаллической структуры.

Результаты и обсуждение. Использование ультразвуковой предварительной обработки показало, что полученные нанотрубки имели длину от 808 до 1226 нм и диаметр от 172 до 242 нм. Была зафиксирована последовательная фазовая трансформация: начальная фаза $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ переходила в промежуточные титанатные фазы ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), а затем при увеличении времени реакции происходило образование рутила. Фаза анатаза присутствовала лишь в следовых количествах.

Выводы. Настоящее исследование подчеркивает положительное влияние ультразвуковой предварительной обработки на формирование структуры нанотрубок TiO_2 и представляет собой научную основу для оптимизации параметров процесса при получении наноструктурированных материалов на основе TiO_2 .

Ключевые слова: ультразвуковая обработка; гидротермальный синтез; структура нанотрубок TiO_2

Для цитирования: Ван Зунг Ву, Хю Бач Нгуен, Нигметзянов Р.И. Исследование влияния ультразвука на синтез нанотрубок TiO_2 гидротермальным методом // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. 2025. Т. 34. № 4. С. 5–13. DOI: 10.22227/0869-7493.2025.34.04.5-13

✉ Нигметзянов Равиль Исламович, e-mail: lefmo@yandex.ru

Investigation of the influence of ultrasound on the synthesis of TiO_2 nanotubes by the hydrothermal method

Van Zung Vu, Huy Bach Nguyen, Ravil I. Nigmatzyanov ✉

Moscow Automobile and Road Construction State Technical University (MADI), Moscow, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. In this study, the synthesis of TiO_2 nanotubes was carried out via the hydrothermal method, following two hours of ultrasonic pretreatment to evaluate the role of ultrasound in nanostructure formation. The hydrothermal process was conducted for 4, 6, 8, and 10 hours to investigate changes in morphology and crystalline phases.

Research aims and objectives. This study aimed to optimize the ultrasonic-hydrothermal method for synthesizing TiO_2 nanotubes by reducing the reaction time without compromising the morphological and structural characteristics.

Materials and methods. The synthesized specimens underwent characterization by scanning electron microscopy (SEM) for morphological and dimensional analysis, while Raman spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray diffraction (XRD) served to identify phase composition and crystal structure.

Results and discussion. The results indicated that the obtained nanotubes exhibited lengths ranging from approximately 808 to 1,226 nm and diameters from 172 to 242 nm. A sequential phase transformation occurred, beginning with the initial $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ phase, progressing through intermediate titanate phases ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$),

and culminating in rutile crystallization at extended reaction times. The anatase phase appeared only in trace amounts throughout the process.

Conclusions. This study highlights the positive impact of ultrasonic pretreatment on the development of TiO₂ nanotube structures and provides a scientific basis for optimizing process parameters in the fabrication of nanostructured TiO₂ materials.

Keywords: ultrasonic treatment; hydrothermal synthesis; TiO₂ nanotube structure

For citation: Van Zung Vu, Huy Bach Nguyen, Nigmatzyanov R.I. Investigation of the influence of ultrasound on the synthesis of TiO₂ nanotubes by the hydrothermal method. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety*. 2025; 34(4):5-13. DOI: 10.22227/0869-7493.2025.34.04.5-13 (rus).

✉ Ravil Islamovich Nigmatzyanov, e-mail: lefmo@yandex.ru

Введение

Нанотрубки TiO₂, характеризующиеся своей одномерной структурой, обладают высокой удельной поверхностью, а также превосходной электронной и ионной проводимостью, что расширяет спектр их потенциальных применений в области экологии, энергетики, электроники и биомедицины [1]. Одной из ключевых областей применения является антикоррозионное покрытие и хранение ингибиторов коррозии, где способность образовывать стабильный оксидный слой способствует лучшей защите металлических поверхностей за счет минимизации воздействия кислорода и агрессивных сред [2]. В энергетике нанотрубки TiO₂ играют важную роль в красочно-сенсibilizированных красителях солнечных элементах (DSSC) [3], в фотокаталитическом расщеплении воды для получения водорода, а также в качестве электродов в литий-ионных аккумуляторах [4]. В биомедицинской области они применяются как антибактериальные агенты, в составе перевязочных материалов и в системах контролируемого высвобождения лекарственных веществ [5]. Кроме того, благодаря высокой ионной проводимости они представляют собой перспективные материалы для применения в суперконденсаторах для накопления энергии [6].

Гидротермальный метод синтеза рассматривается как перспективный подход для получения нанотрубок TiO₂ благодаря его масштабируемости, относительной простоте процедуры и высокому выходу искомого продукта [7, 8]. Однако данный метод имеет ряд существенных недостатков, таких как продолжительное время синтеза (от 24 до 72 ч), что замедляет как научные исследования, так и практическое применение. Кроме того, высокая энергоёмкость отрицательно влияет на эффективность применения процесса и увеличивает эксплуатационные затраты [9–11]. В связи с этим изучение и разработка альтернативных или комбинированных методов, таких как ультразвуковой гидротермальный синтез, рассматриваемый в настоящем исследовании, представляют значительный интерес. Этот подход позволяет сократить время синтеза, снизить энергопотребление и при этом сохранить ключевые

свойства нанотрубок TiO₂, что делает его перспективным и актуальным направлением. Ускорение синтеза будет способствовать повышению эффективности производственных процессов и расширению практического применения в различных областях технологий и материаловедения.

Материалы и методы

Материалы: диоксид титана «Degussa P25», гидроксид натрия, соляная кислота, деионизированная вода.

Методы: 1,5 г диоксида титана Degussa P25 добавляли к 50 мл 10М раствора NaOH и перемешивали в течение 15 мин с помощью магнитной мешалки. Затем полученную суспензию подвергали ультразвуковой обработке в течение 2 ч при частоте 22 кГц с использованием ультразвукового диспергатора УЗГ13-0.1/22.

После ультразвуковой обработки суспензию помещали в автоклав для проведения гидротермального синтеза при температуре 200 °С в течение 4, 6, 8 и 10 ч.

По завершении гидротермального процесса суспензию переливали в химический стакан объемом 1000 мл, содержащий 400 мл разбавленного раствора соляной кислоты (0,2М), и перемешивали в течение 30 мин. Полученную смесь фильтровали и промывали несколько раз деионизированной водой для достижения нейтрального pH. В завершение суспензию фильтровали через лабораторную воронку Schott POR 16 и подвергали естественной сушке до получения конечного продукта.

Методы анализа

Оценку синтезированного материала на основе нанотрубок TiO₂ проводили аналитическими методами морфологического и структурного анализа. Морфология материала исследовалась с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке «JEOL-4000 EX High-Resolution Electron Microscopy». Кристаллическая структура определялась методом рентгеновской дифракции (РСА) с применением дифрактометра «Siemens D-500 X-ray Diffraction System». Рамановская спек-

троскопия проводилась на спектрометре «HRS-500» с детектором «Pylop 100BR». Также была выполнена инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИК-Фурье) на спектрометре «Vertex 80v» в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} .

Результаты и обсуждение

Морфологический анализ с использованием СЭМ четырех образцов нанотрубок TiO_2 , синтезированных посредством двухчасовой ультразвуковой предварительной обработки с последующей гидротермальной обработкой в щелочной среде NaOH при различной продолжительности (4, 6, 8 и 10 ч), выявил четкие структурные преобразования в зависимости от времени реакции (рис. 1).

Среди исследованных образцов хорошие морфологические характеристики были зафиксированы у образцов, обработанных в течение 4 и 10 ч. В образце, обработанном в течение 4 ч, образовались нанотрубки с равномерными размерами (средняя длина 1100 нм, средний диаметр 200 нм), гладкой поверхностью, низкой степенью агрегации и хорошей диспергируемостью, что свидетельствует об эффективном начальном этапе формирования нанотрубок.

В то же время образец после 10-часовой обработки продемонстрировал полностью реорганизованную трубчатую структуру с меньшим диаметром ($\sim 170\text{ нм}$), высокой однородностью, гладкой поверхностью и минимальной агрегацией, что указывает на высокую морфологическую стабильность. Несмотря на то что 10-часовой образец демонстрирует оптимальные морфологические параметры, его синтез требует более длительного времени по сравнению с 4-часовым образцом (табл.).

РСА-анализ (рис. 2) показывает выраженное фазовое преобразование материала в зависимости от времени гидротермальной обработки и предоставляет подробную информацию о характерных кристаллографических плоскостях сформированных фаз.

На графиках видно постепенное формирование титанатных структур по мере увеличения времени гидротермальной обработки. Уже после 4 ч обработки (рис. 2, *a*) наблюдался слабый дифракционный пик при $2\theta \approx 9,7^\circ$, соответствующий значению (200) фазы $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, что свидетельствует о начале формирования слоистой титанатной структуры. Одновременное наличие пиков при $2\theta \approx 24,4^\circ$ (значение (110) рутила TiO_2) и $2\theta \approx 28,6^\circ$ (значение (002) фазы $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) указывает на начальную ста-

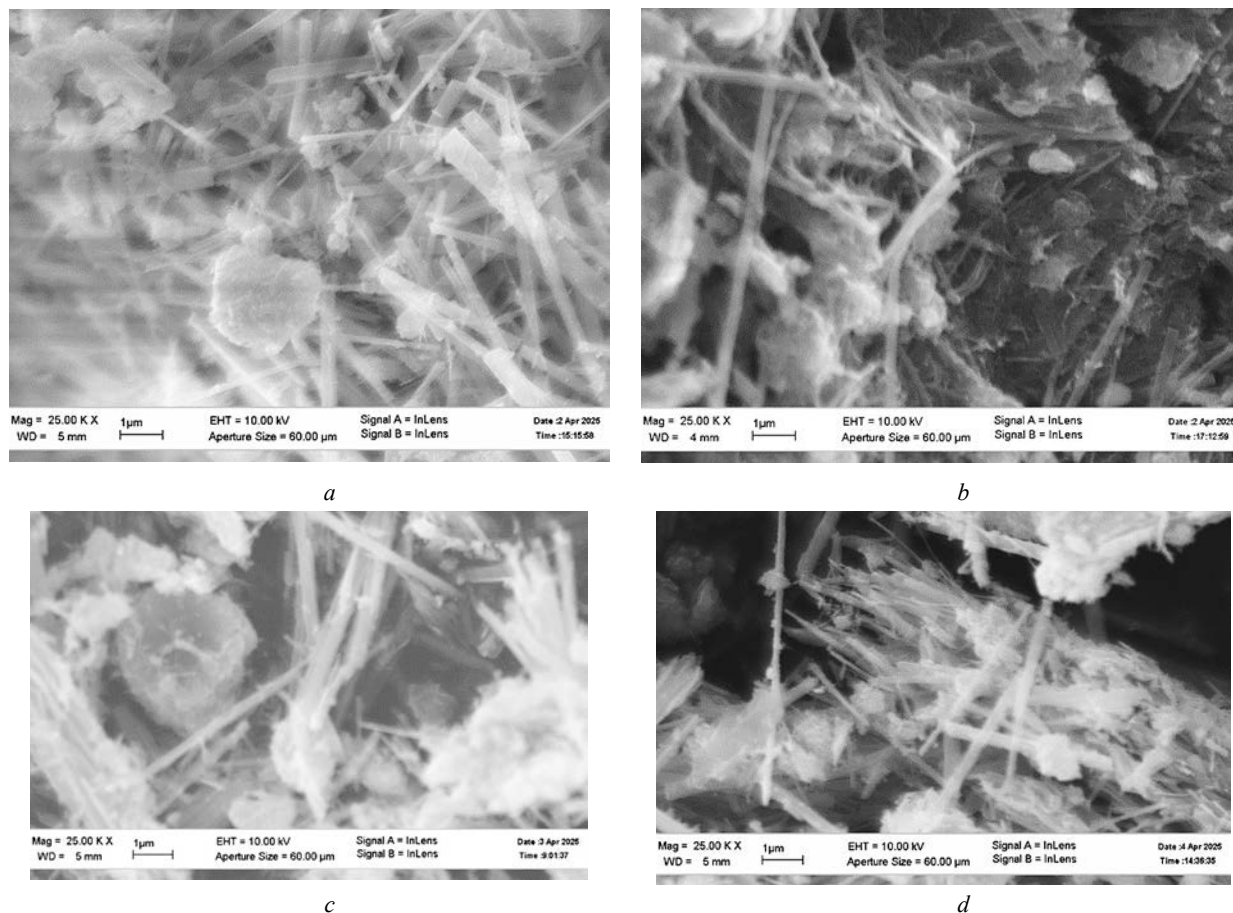


Рис. 1. СЭМ-анализ нанотрубок TiO_2 : *a* — 4 ч; *b* — 6 ч; *c* — 8 ч; *d* — 10 ч

Fig. 1. SEM analysis of TiO_2 nanotubes: *a* — 4 hours; *b* — 6 hours; *c* — 8 hours; *d* — 10 hours

Морфологический анализ на основе СЭМ-изображений образцов нанотрубок TiO₂, синтезированных комбинированной ультразвуково-гидротермальной обработкой при различной продолжительности гидротермальной реакции
Morphological analysis based on SEM images of TiO₂ nanotube specimens synthesized by combined ultrasonic-hydrothermal treatment at different hydrothermal reaction durations

Параметр Parameter	Время гидротермального синтеза Hydrothermal synthesis time			
	4 ч 4 hours	6 ч 6 hours	8 ч 8 hours	10 ч 10 hours
Однородность нанотрубок Homogeneity of nanotubes	Хорошая Good	Неудовлетворительная Poor	Удовлетворительная Fair	Хорошая Good
Степень агрегации Degree of aggregation	Умеренная Moderate	Очень высокая Very high	Умеренная Moderate	Умеренная Moderate
Средняя длина, нм Average length, nm	1118	808	1226	1179
Среднеквадратичное отклонение длины σ , нм Root mean square deviation of length σ , nm	153	106	173	314
Поверхность трубок Surface of the tubes	Гладкая, небольшое количество частиц Smooth, few particles	Неровная, неразборчивые структуры Covered, indistinct	Гладкая, четко выраженные концы трубок Smooth, well-defined tube ends	Гладкая, четко выраженные концы трубок Smooth, well-defined tube ends
Диспергируемость Dispersibility	Хорошая Good	Неудовлетворительная Poor	Хорошая Good	Хорошая Good
Средний диаметр, нм Average diameter, nm	208	219	242	172
Среднеквадратичное отклонение диаметра σ , нм Root mean square deviation of diameter σ , nm	24	36	31	22

дию трансформации TiO₂ в титанатные фазы. При увеличении продолжительности обработки до 6 ч (рис. 2, *b*) характерные пики становятся более отчетливыми, особенно при $2\theta \approx 9,7^\circ$ и $24,3^\circ$, которые соответствуют значениям (200) и (020) фазы H₂Ti₃O₇ соответственно, что указывает на повышение степени кристалличности слоистой структуры. Одновременно наблюдаются пики при $2\theta \approx 31,7^\circ$, $48,6^\circ$ и $50,1^\circ$, соответствующие значениям (110), (020) и (202) фазы H₂Ti₆O₁₃, что подтверждает существование двух титанатных фаз — слоистой H₂Ti₃O₇ и цепочечной H₂Ti₆O₁₃. После 8 ч обработки (рис. 2, *c*) фаза H₂Ti₆O₁₃ становится доминирующей, о чем свидетельствуют интенсивные дифракционные пики при $2\theta \approx 31,7$ и $48,6^\circ$, соответствующие значениям (110) и (400), тогда как пики анатаза и рутила практически исчезают, указывая на завершённую трансформацию TiO₂ в цепочечную титанатную фазу, сопровождаемую выраженной предпочтительной кристаллографической ориентацией вдоль направления роста титанатной структуры. В образце, подвергнутом 10-часовой обработке (рис. 2, *d*), помимо характерных пиков H₂Ti₆O₁₃, появляется новый пик при $2\theta \approx 11,3^\circ$, соответствующий

значению (001) гидратированной фазы H₂Ti₃O₇ · H₂O, что указывает на внедрение молекул воды в слоистую структуру. Дополнительно наблюдается пик при $2\theta \approx 27,5^\circ$, связанный с плоскостью (111) фазы Ti₃O₅, что свидетельствует о возможной структурной перестройке или образовании вторичных фаз, обусловленных длительной гидротермальной обработкой [10–13].

Рамановские спектры образцов нанотрубок TiO₂, подвергнутых ультразвуковой и гидротермальной обработке, свидетельствуют о преимущественном формировании рутильной фазы (рис. 3), о чем говорят характерные пики при 452 см^{-1} (E_g), 615 см^{-1} (A_{1g}) и 684 см^{-1} (связанный с колебаниями Ti–O–H или модой A_{1g} рутила). Пик анатаза при 150 см^{-1} (E_g) проявляется относительно слабо, что может указывать на низкое содержание анатаза или его преобразование в другие фазы. Постепенное снижение интенсивности рамановских пиков с увеличением продолжительности гидротермальной обработки отражает снижение степени кристалличности или изменения в кристаллической структуре TiO₂ [14, 15].

Диаграмма фазового распределения в зависимости от времени гидротермальной обработки (рис. 4)

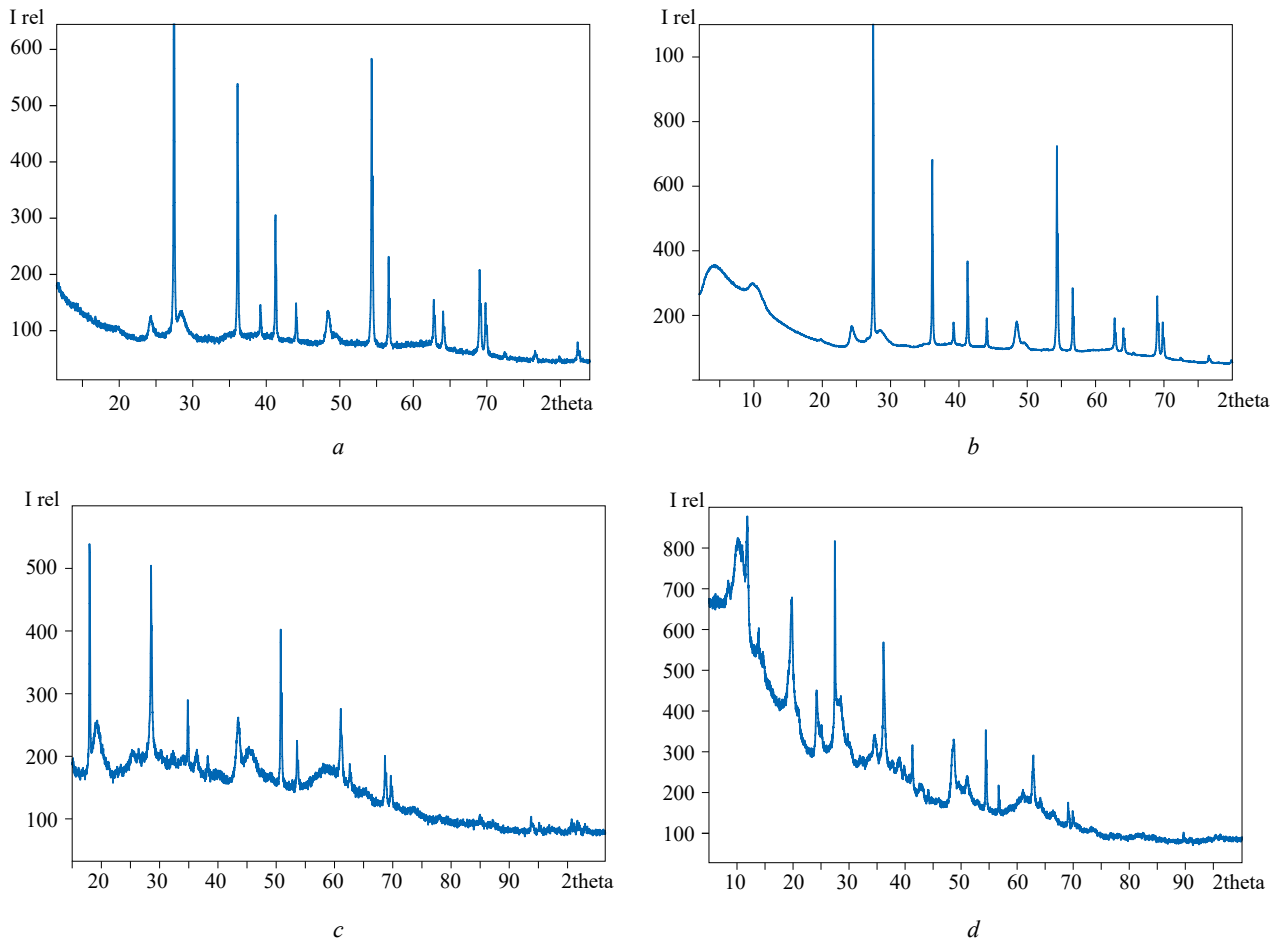


Рис. 2. Графики PCA анализа образцов нанотрубок TiO_2 : *a* — 4 ч; *b* — 6 ч; *c* — 8 ч; *d* — 10 ч

Fig. 2. XRD analysis graphs of TiO_2 nanotube specimens: *a* — 4 hours; *b* — 6 hours; *c* — 8 hours; *d* — 10 hours

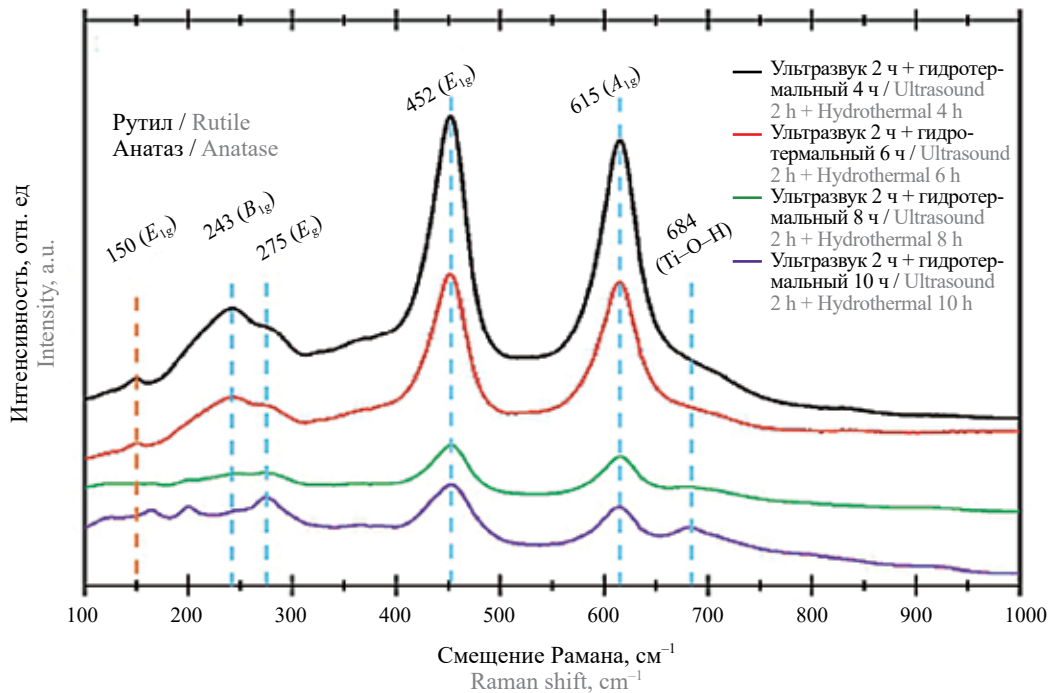


Рис. 3. Рамановские спектры образцов нанотрубок TiO_2 , синтезированных комбинированной ультразвуково-гидротермальной обработкой

Fig. 3. Raman spectra of TiO_2 nanotube specimens synthesized by combined ultrasonic-hydrothermal treatment

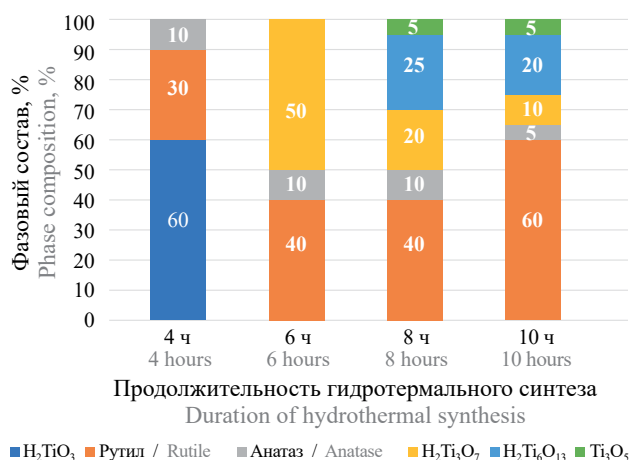


Рис. 4. Распределение кристаллических фаз в зависимости от времени гидротермальной обработки

Fig. 4. Distribution of crystalline phases as a function of hydrothermal treatment time

была построена на основе данных РСА и рамановской спектроскопии с целью прояснения процесса кристаллографической фазовой трансформации материала нанотрубок TiO₂.

В процессе гидротермальной обработки распределение кристаллических фаз существенно изменялось в зависимости от времени реакции. На начальном этапе доминирующей фазой была H₂TiO₃, что отражает ее роль в качестве промежуточного продукта ранней стадии. По мере развития реакции основную фазу стала составлять H₂Ti₃O₇, что свидетельствует

о продолжающейся фазовой трансформации, при этом начала появляться рутильная фаза, доля которой постепенно увеличивалась. В образцах, полученных на более поздних стадиях, система эволюционировала в многофазный материал с наличием H₂Ti₆O₁₃ и Ti₃O₅, что указывает на выраженный переходный этап. В конечном итоге рутил стал преобладающей фазой, а содержание промежуточных фаз снизилось, что свидетельствует о стабилизации кристаллизации при длительной гидротермальной обработке. Фаза анатаза сохранялась в незначительном количестве на протяжении всего процесса. Таким образом, гидротермальная реакция способствовала фазовой трансформации от слоистых титанатов к рутилу — наиболее термодинамически стабильной фазе [16].

Спектры ИК-Фурье (рис. 5) четырех образцов свидетельствуют о формировании титанатных структур в синтезированных нанотрубках TiO₂, что подтверждается характерными полосами поглощения в районе 450 см⁻¹ (деформация Ti–O–Ti), 890 см⁻¹ (растяжение Ti–O) и выраженным пиком при 995 см⁻¹, ассоциированным с образованием связей Ti–O–Na или Ti–O–H в щелочной среде. Дополнительные полосы в области около 1620 см⁻¹ и 3500 см⁻¹ соответствуют адсорбированной воде и поверхностным гидроксильным группам, отражая особенности химии поверхности и каталитических свойств материала [17–20].

Выраженные изменения в интенсивности и положении полос поглощения на ИК-Фурье спектрах отражают структурные преобразования поверхности

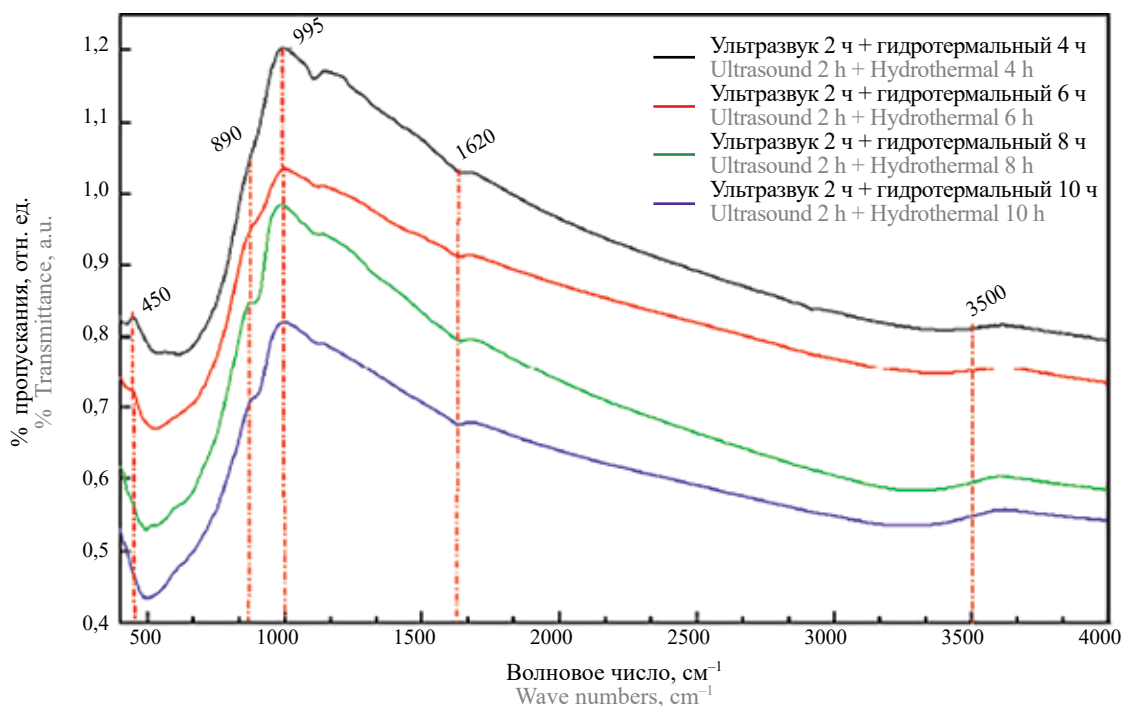


Рис. 5. ИК-Фурье спектры образцов нанотрубок, синтезированных методом комбинированной ультразвуково-гидротермальной обработки

Fig. 5. FTIR spectra of nanotube specimens synthesized by the combined ultrasonic-hydrothermal treatment method

нанотрубок, в первую очередь связанные с функциональными группами Ti–ОН и –ОН в ходе гидротермальной обработки. Постепенное снижение интенсивности сигналов, связанных с гидроксильными группами, указывает на поверхностную реорганизацию и постепенное удаление нестабильных гидроксильных фрагментов, сопровождающееся структурной перестройкой и повышением степени кристалличности материала. Полученные результаты согласуются с данными РСА, которые демонстрируют образование стабильных кристаллических фаз, таких как рутил и Ti_3O_5 , после определенной продолжительности обработки, что свидетельствует о фазовом переходе от первоначально аморфной структуры к более упорядоченным кристаллическим формам. Эти наблюдения также подтверждаются результатами СЭМ-анализа. Одновременно рамановская спектроскопия демонстрирует появление и усиление характерных полос, что коррелирует с формированием кристаллических фаз, идентифицированных методом РСА.

Выводы

В данном исследовании введение предварительной ультразвуковой обработки до стадии гидротер-

мального синтеза оказало решающее влияние на формирование физико-химических свойств системы $TiO_2/NaOH$. Ультразвуковые колебания создают интенсивные сдвиговые напряжения, которые эффективно разрушали агрегаты частиц TiO_2 , способствуя их диспергированию и увеличению удельной реакционной поверхности в щелочной среде. Это, в свою очередь, облегчало растворение TiO_2 и инициировало перестройку его кристаллической решетки. Совокупный анализ, основанный на данных ИК-Фурье спектроскопии, РСА и рамановской спектроскопии, наглядно демонстрирует эффективность синергетического подхода, заключающегося в сочетании ультразвуковой обработки на предварительном этапе с последующим гидротермальным синтезом, для целенаправленного управления степенью кристалличности, наноразмерной морфологией и фазовым составом материала. Полученные результаты подчеркивают высокую перспективность синтеза титановых нанотрубок как функциональных материалов для применения в передовых технологических областях, требующих высокой структурной упорядоченности и стабильных фазовых характеристик.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Wang B., Xue D., Shi Y., Xue F. Titania 1D nanostructured materials: synthesis, properties and applications // *Nanorods, nanotubes and nanomaterials research progress*. 2008. Pp. 163–201. EDN SRGJZJ.
2. Ubaid F., Naeem N., Shakoor R.A., Kahraman R., Mansour S., Zekri A. Effect of concentration of DOC loaded TiO_2 nanotubes on the corrosion behavior of smart coatings // *Ceramics International*. 2019. No. 45 (8). Pp. 10492–10500. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.02.111
3. Mehmood U., Hussein I.A., Harrabi K., Mekki M.B., Ahmed S., Tabet N. Hybrid TiO_2 -multiwall carbon nanotube (MWCNTs) photoanodes for efficient dye sensitized solar cells (DSSCs) // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015. No. 140. Pp. 174–179. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.04.004
4. Ge M., Li Q., Cao C., Huang J., Li S., Zhang S. et al. One-dimensional TiO_2 nanotube photocatalysts for solar water splitting // *Advanced science*. 2016. No. 4 (1). P. 1600152. DOI: 10.1002/advs.201600152
5. Jafari S., Mahyad B., Hashemzadeh H., Janfaza S., Gholikhani T., Tayebi L. Biomedical applications of TiO_2 nanostructures: recent advances // *International journal of nanomedicine*. 2020. No. 2020 (15). Pp. 3447–3470. DOI: 10.2147/IJN.S249441
6. Raj C.C., Prasanth R. Advent of TiO_2 nanotubes as supercapacitor electrode. *Journal of The Electrochemical Society*. 2018. No. 165 (9). Pp. 345–358. DOI: 10.1149/2.0561809jes. EDN YIVEHJ.
7. Vuong D.D., Tram D.T.N., Pho P.Q., Chien N.D. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of TiO_2 nanotubes // *In Physics and Engineering of New Materials*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2009. No. 127. Pp. 95–101. DOI: 10.1007/978-3-540-88201-5_11
8. Wang D., Zhou F., Liu Y., Liu W. Synthesis and characterization of anatase TiO_2 nanotubes with uniform diameter from titanium powder // *Materials Letters*. 2008. No. 62 (12–13). Pp. 1819–1822. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.10.011
9. Cui L., Hui K.N., Hui K.S., Lee S.K., Zhou W., Wan Z.P. et al. Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO_2 nanotubes // *Materials Letters*. 2012. No. 75. Pp. 175–178. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.02.004
10. Victoria Dimas B., Hernández Pérez I., Febles V.G., Arceo L.D.B., Parra R.S., Rivera Olvera J.N. et al. Atomic-scale investigation on the evolution of TiO_2 -anatase prepared by a sonochemical route and treated with NaOH // *Materials*. 2020. No. 13 (3). P. 685. DOI: 10.3390/ma13030685
11. Alkanad K., Hezam A., Al-Zaqri N., Bajiri M.A., Alnaggar G., Drmash Q.A. et al. One-step hydrothermal synthesis of anatase TiO_2 nanotubes for efficient photocatalytic CO_2 reduction // *ACS omega*. 2022. No. 7 (43). Pp. 38686–38699. DOI: 10.1021/acsomega.2c04211

12. Moreno M., Arredondo M., Ramasse Q.M., McLaren M., Stötzner P., Förster S. et al. ZnO nucleation into trititanate nanotubes by ALD equipment techniques, a new way to functionalize layered metal oxides // *Scientific Reports*. 2021. No. 11 (1). P. 7698. DOI: 10.1038/s41598-021-86722-0
13. El-Desoky M.M., Morad I., Wasfy M.H., Mansour A.F. Synthesis, structural and electrical properties of PVA/TiO₂ nanocomposite films with different TiO₂ phases prepared by sol–gel technique // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020. No. 31. Pp. 17574–17584. DOI: 10.1007/s10854-020-04313-7
14. Valeeva A.A., Dorosheva I.B., Sushnikova A.A. Influence of high energy milling on titanium oxide Ti₃O₅ crystal structure // *Hanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2023. No. 14 (1). Pp. 107–111. DOI: 10.17586/2220-8054-2023-14-1-107-111. EDN ZWDXYJ.
15. Ramanavicius S., Tereshchenko A., Karpicz R., Ratautaite V., Bubniene U., Maneikis A. et al. TiO₂-x/TiO₂-structure based ‘self-heated’ sensor for the determination of some reducing gases // *Sensors*. 2020. No. 20 (1). P. 74. DOI: 10.3390/s20010074
16. Ohtani B., Prieto-Mahaney O.O., Li D., Abe R. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2010. No. 216 (2–3). Pp. 179–182. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2010.07.024
17. Dimitrijevic N.M., Saponjic Z.V., Rabatic B.M., Poluektov O.G., Rajh T. Effect of size and shape of nanocrystalline TiO₂ on photogenerated charges. An EPR study // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007. No. 111 (40). Pp. 14597–14601. DOI: 10.1021/jp0756395
18. Liao M.H., Hsu C.H., Chen D.H. Preparation and properties of amorphous titania-coated zinc oxide nanoparticles // *Journal of Solid State Chemistry*. 2006. No. 179 (7). Pp. 2020–2026. DOI: 10.1016/j.jssc.2006.03.042
19. Niu L., Zhao X., Tang Z., Lv H., Wu F., Wang X. et al. Difference in performance and mechanism for methylene blue when TiO₂ nanoparticles are converted to nanotubes // *Journal of Cleaner Production*. 2021. No. 297. P. 26498. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126498
20. Mino L., Spoto G., Ferrar A.M. CO₂ capture by TiO₂ anatase surfaces: a combined DFT and FTIR study // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014. No. 118 (43). Pp. 25016–25026. DOI: 10.1021/jp507443k

REFERENCES

1. Wang B., Xue D., Shi Y., Xue F. Titania 1D nanostructured materials: synthesis, properties and applications. *Nanorods, nanotubes and nanomaterials research progress*. 2008; 163–201. EDN SRGJZJ.
2. Ubaid F., Naeem N., Shakoor R.A., Kahraman R., Mansour S., Zekri A. Effect of concentration of DOC loaded TiO₂ nanotubes on the corrosion behavior of smart coatings. *Ceramics International*. 2019; 45(8):10492–10500. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.02.111
3. Mehmood U., Hussein I.A., Harrabi K., Mekki M.B., Ahmed S., Tabet N. Hybrid TiO₂-multiwall carbon nanotube (MWCNTs) photoanodes for efficient dye sensitized solar cells (DSSCs). *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015; 140:174–179. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.04.004
4. Ge M., Li Q., Cao C., Huang J., Li S., Zhang S. et al. One-dimensional TiO₂ nanotube photocatalysts for solar water splitting. *Advanced science*. 2016; 4(1):1600152. DOI: 10.1002/adv.201600152
5. Jafari S., Mahyad B., Hashemzadeh H., Janfaza S., Gholikhani T., Tayebi L. Biomedical applications of TiO₂ nanostructures: recent advances. *International journal of nanomedicine*. 2020; 2020(15):3447–3470. DOI: 10.2147/IJN.S249441
6. Raj C.C., Prasanth R. Advent of TiO₂ nanotubes as supercapacitor electrode. *Journal of The Electrochemical Society*. 2018; 165(9):345–358. DOI: 10.1149/2.0561809jes. EDN YIVEHJ.
7. Vuong D.D., Tram D.T.N., Pho P.Q., Chien N.D. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of TiO₂ nanotubes. *In Physics and Engineering of New Materials*. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 2009; 127:95–101. DOI: 10.1007/978-3-540-88201-5_11
8. Wang D., Zhou F., Liu Y., Liu W. Synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanotubes with uniform diameter from titanium powder. *Materials Letters*. 2008; 62(12–13):1819–1822. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.10.011
9. Cui L., Hui K.N., Hui K.S., Lee S.K., Zhou W., Wan Z.P. et al. Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO₂ nanotubes. *Materials Letters*. 2012; 75:175–178. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.02.004
10. Victoria Dimas B., Hernández Pérez I., Febles V.G., Arceo L.D.B., Parra R.S., Rivera Olvera J.N. et al. Atomic-scale investigation on the evolution of TiO₂-anatase prepared by a sonochemical route and treated with NaOH. *Materials*. 2020; 13(3):685. DOI: 10.3390/ma13030685
11. Alkanad K., Hezam A., Al-Zaqri N., Bajiri M.A., Alnaggar G., Drmash Q.A. et al. One-step hydrothermal synthesis of anatase TiO₂ nanotubes for efficient photocatalytic CO₂ reduction. *ACS omega*. 2022; 7(43):38686–38699. DOI: 10.1021/acsomega.2c04211
12. Moreno M., Arredondo M., Ramasse Q.M., McLaren M., Stötzner P., Förster S. et al. ZnO nucleation into trititanate nanotubes by ALD equipment techniques, a new way to functionalize layered metal oxides. *Scientific Reports*. 2021; 11(1):7698. DOI: 10.1038/s41598-021-86722-0

13. El-Desoky M.M., Morad I., Wasfy M.H., Mansour A.F. Synthesis, structural and electrical properties of PVA/TiO₂ nanocomposite films with different TiO₂ phases prepared by sol-gel technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020; 31:17574-17584. DOI: 10.1007/s10854-020-04313-7
14. Valeeva A.A., Dorosheva I.B., Sushnikova A.A. Influence of high energy milling on titanium oxide Ti₃O₅ crystal structure. *Hanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2023; 14(1):107-111. DOI: 10.17586/2220-8054-2023-14-1-107-111. EDN ZWDXYJ.
15. Ramanavicius S., Tereshchenko A., Karpicz R., Ratautaite V., Bubniene U., Maneikis A. et al. TiO₂-x/TiO₂-structure based 'self-heated' sensor for the determination of some reducing gases. *Sensors*. 2020; 20(1):74. DOI: 10.3390/s20010074
16. Ohtani B., Prieto-Mahaney O.O., Li D., Abe R. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2010; 216(2-3):179-182. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2010.07.024
17. Dimitrijevic N.M., Saponjic Z.V., Rabatic B.M., Poluektov O.G., Rajh T. Effect of size and shape of nanocrystalline TiO₂ on photogenerated charges. An EPR study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007; 111(40):14597-14601. DOI: 10.1021/jp0756395
18. Liao M.H., Hsu C.H., Chen D.H. Preparation and properties of amorphous titania-coated zinc oxide nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006; 179(7):2020-2026. DOI: 10.1016/j.jssc.2006.03.042
19. Niu L., Zhao X., Tang Z., Lv H., Wu F., Wang X. et al. Difference in performance and mechanism for methylene blue when TiO₂ nanoparticles are converted to nanotubes. *Journal of Cleaner Production*. 2021; 297:126498. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126498
20. Mino L., Spoto G., Ferrar A.M. CO₂ capture by TiO₂ anatase surfaces: a combined DFT and FTIR study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014; 118(43):25016-25026. DOI: 10.1021/jp507443k

Поступила 18.04.2025, после доработки 16.06.2025;

Принята к публикации 23.06.2025

Received April 18, 2025; Received in revised form June 16, 2025;

Accepted June 23, 2025

Информация об авторах

ВАН Зунг Ву, аспирант кафедры «Технология конструкционных материалов», Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), Россия, 125319, г. Москва, Ленинградский пр-т, 64; ORCID: 0009-0000-0660-0144; e-mail: vandungph2605@gmail.com

ХЮ Бач Нгуен, студент факультета «Энерго-экологический», Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), Россия, 125319, г. Москва, Ленинградский пр-т, 64; ORCID: 0009-0008-4597-7567; e-mail: huybach484@gmail.com

НИГМЕТЗЯНОВ Равиль Исламович, к.т.н., доцент кафедры «Технология конструкционных материалов», Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), Россия, 125319, г. Москва, Ленинградский пр-т, 64; ORCID: 0009-0008-1443-7584; e-mail: lefmo@yandex.ru

Вклад авторов:

Ван Зунг Ву — концептуализация; обработка данных; исследование; методология; написание — первоначальный вариант.

Хю Бач Нгуен — концептуализация; обработка данных; визуализация.

Нигметзянов Р.И. — концептуализация; методология; редактирование.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors

Zung Vu VAN, postgraduate student of the Department "Technology of structural materials", Moscow Automobile and Road Construction State Technical University (MADI), Leningradskiy Prospekt, 64, Moscow, 125319, Russian Federation; ORCID: 0009-0000-0660-0144; e-mail: vandungph2605@gmail.com

Bach Nguyen HUY, student of the Faculty of Energy and Ecology, Moscow Automobile and Road Construction State Technical University (MADI), Leningradskiy Prospekt, 64, Moscow, 125319, Russian Federation; ORCID: 0009-0008-4597-7567; e-mail: huybach484@gmail.com

Ravil I. NIGMETZYANOV, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of "Technology of Structural Materials", Moscow Automobile and Road Construction State Technical University (MADI), Leningradskiy Prospekt, 64, Moscow, 125319, Russian Federation; ORCID: 0009-0008-1443-7584; e-mail: lefmo@yandex.ru

Contribution of the authors:

Van Zung Vu — conceptualization; data processing; research; methodology; writing — initial version.

Huy Bach Nguyen — conceptualization; data processing; visualization.

Nigmatzyanov R.I. — conceptualization; methodology; editing.

The authors declare no conflicts of interests.