

## СИНТЕЗ НАНОТРУБОК ИЗ МЕЗОПОРИСТОГО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Н.И. ЕРМОХИНА,<sup>1</sup> В.А. НЕВИНСКИЙ,<sup>1</sup> П.А. МАНОРИК,<sup>1</sup> В.Г. ИЛЬИН,<sup>1</sup>  
Н.Н. ЦЫБА,<sup>2</sup> А.М. ПУЗИЙ,<sup>2</sup> Н.Н. ЩЕРБАТЮК,<sup>3</sup> Д.А. КЛИМЧУК<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины  
(Просп. Науки, 31, Киев 03028; e-mail: v. a. nevinsky@gmail.com)

<sup>2</sup>Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины  
(Ул. Генерала Наумова, 13, Киев 03164)

<sup>3</sup>Институт ботаники им. Н.Г. Холодного НАН Украины  
(Ул. Терещенковская, 2, Киев 01601)

УДК 539  
©2012

Золь-гель синтезом с последующей гидротермальной обработкой были получены образцы мезопористого наноразмерного TiO<sub>2</sub> (анатаз с размером сферических кристаллитов менее 10 нм и диаметром пор свыше 17 нм), из которых гидротермальным процессом в концентрированном растворе щелочи при 130 °С синтезированы титанатные нанотрубки. Текстура и морфология новых материалов была исследована с использованием методов SEM, TEM, XRD и изотерм адсорбции-десорбции N<sub>2</sub>. Однородные нанотубулярные частицы, открытые с обоих концов, диаметром ~8 нм и длиной более 1 мкм собраны в пучки толщиной ~64 нм, которые, в свою очередь, образуют агломераты. Прокаливание на воздухе при 300 °С титанатных нанотрубок приводит к кристаллизации в их стенках анатаза (размер кристаллитов составляет 5,7 нм), что сопровождается уменьшением удельной поверхности образца от 255 м<sup>2</sup>/г до 190 м<sup>2</sup>/г.

### 1. Введение

Наноструктурированные TiO<sub>2</sub> материалы, особенно мезопористые (с диаметром пор от 2 до 50 нм), занимают одно из лидирующих мест среди объектов передовых нанобиотехнологий. Широкие перспективы их использования в различных областях медицины и биологии связаны с созданием новых биоматериалов: биосенсоров, мембранных реакторов, контейнеров биоактивных молекул (в качестве новых форм фармпрепаратов), поглотителей микроволнового излучения, экофотокатализаторов и т. д. [1–6].

TiO<sub>2</sub> кристаллизуется в виде трех основных полиморфов (анатаз, рутил, брукит). Полагают [7, 8], что наибольшей биоактивностью обладает анатаз. Вместе с тем, существует точка зрения [9], согласно которой, рутил и анатаз демонстрируют одинаковую биоактивность, причем последняя определяется, главным образом, размером их тонких частиц

и количеством OH<sup>-</sup> групп. TiO<sub>2</sub> пленки на поверхности биометаллов относят к идеальным биоматериалам, так как они обеспечивают устойчивость к коррозии, химическую инертность и хорошую совместимость с кровью [5, 10–14]. Кроме протекторных свойств TiO<sub>2</sub> покрытия обладают еще и способностью определенным образом взаимодействовать с поверхностью костей [15, 16]. Такая биоактивность приписывается образованию OH<sup>-</sup> групп на поверхности TiO<sub>2</sub>. Особые перспективы исследователи связывают с покрытиями на основе титановых нанотрубок, обладающих, наряду с высокой удельной поверхностью, рядом специфических свойств, обусловленных морфологией этих материалов [6, 17–19].

Ранее нами был предложен подход к темплатному золь-гель синтезу мезопористого нанокристаллического TiO<sub>2</sub> [20], позволивший получить новые TiO<sub>2</sub> материалы, которые по своим текстурным характеристикам и фотокаталитическим свойствам не уступают известным аналогам, а в ряде случаев значительно их превосходят [21].

Целью данной работы было синтезировать образцы мезопористого нанокристаллического TiO<sub>2</sub> (анатаз) с различными текстурными характеристиками для использования их в качестве источников титана в синтезе образцов TiO<sub>2</sub> нанотрубок (TNT) и исследовать влияние природы прекурсора на текстуру и морфологию нанотрубок.

### 2. Экспериментальная часть

Образцы мезопористого наноразмерного TiO<sub>2</sub> были получены золь-гель синтезом в сочетании с последующей гидротермальной обработкой (ГТО) по предложенной нами методике [20]. В качестве источника титана служили тетрабутоксид (ТВОТ, Aldrich) или

**Т а б л и ц а 1.** Текстурные и структурные характеристики образцов мезопористого нанокристаллического  $\text{TiO}_2$  (анатаз)

№ п/п	Образец $\text{TiO}_2$	Аллоксид титана	$S_{уд}$ , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Диаметр пор, нм	Размер кристаллитов анатаза, нм	
						XRD	ТЕМ
1	1 $\text{TiO}_2$	ТРОТ	110	0,66	23,0	8,4	8,8
2	2 $\text{TiO}_2$	ТВОТ	78	0,41	21,0	7,3	8,0
3	3 $\text{TiO}_2$	ТВОТ	117	0,69	23,5	8,1	8,3
4	4 $\text{TiO}_2$	ТВОТ	100	0,51	20,4	7,0	7,7
5	5 $\text{TiO}_2$	ТВОТ	86	0,69	17,3	9,0	9,0

тетраизопропоксид титана (ТРОТ, Aldrich), а краун эфир дибензо-18-краун-6 (Fluca), в виде его натриевого комплекса  $[\text{Na}(\text{DB16C6})]\text{Cl}$  – в качестве темплата (необходимость использования комплекса связана с очень низкой растворимостью дибензо-18-краун-6 в пропанол и бутанол, в которых осуществлялся синтез). Гидротермальную обработку образцов проводили в автоклаве из нержавеющей стали при температуре  $175^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Кальцинирование проводили на воздухе при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

$\text{TiO}_2$  нанотрубки были синтезированы щелочным гидротермальным процессом согласно методике, описанной группой Касуги [22, 23]. В качестве источника титана использовали образцы синтезированного мезопористого нанокристаллического  $\text{TiO}_2$  (анатаз). Гидротермальную обработку образцов концентрированным водным раствором щелочи (10М NaOH) проводили при  $130^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Обработанные таким образом образцы отделяли фильтрованием и промывали сначала большим количеством дистиллированной воды, затем 0,1М раствором соляной кислоты, потом вновь дистиллированной водой до тех пор, пока pH промывных вод не достигнет  $\leq 7$ . Отмытые образцы нанотрубок сушили сначала на воздухе в течение 48 ч, потом при  $80^\circ\text{C}$  – 7 ч. Кальцинирование проводили на воздухе при  $300^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

Дифрактометр Дрон-3М ( $\text{CuK}\alpha$ ) был использован для рентгенофазового анализа кристаллической структуры образцов. Средний размер  $\text{TiO}_2$  кристаллитов рассчитывали по ширине пика анатаза при  $2\theta = 25,4^\circ$  (101) на дифрактограмме (XRD), используя хорошо известную формулу Шеррера.

Пористая текстура  $\text{TiO}_2$  описана по изотермам адсорбции-десорбции  $\text{N}_2$  при 77 К (система Autosorb-6, Quantachrome). Перед адсорбцией образец откачивали при  $200^\circ\text{C}$  в течение 20 ч. Удельную поверхность образцов определяли по методу ВЕТ. Распределение пор по размерам получали из десорбционной ветви изотермы с помощью метода NLDFT. Общее количество  $\text{N}_2$ , адсорбированного при  $p/p_0 = 0,997$ , было использовано для определения общего объема пор.

Морфология и состав образцов были исследованы методами трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ, микроскоп JEM-1230) и сканирующей электронной микроскопии (SEM, микроскоп JEOL JSM-6060LA). Предварительно небольшое количество порошка помещали в этанол и перемешивали (или диспергировали с помощью ультразвука в течение 5 мин). Для ТЕМ каплю раствора помещали на углеродную пленку, нанесенную на медную сетку. SEM микрографии получали после покрытия тестируемых образцов тонким слоем золота.

### 3. Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены текстурные и структурные характеристики мезопористого  $\text{TiO}_2$  (анатаз), полученных золь-гель синтезом по нашей методике [20]. Как видно,  $\text{TiO}_2$  во всех образцах имеет высокоразвитую поверхность ( $S_{уд}$  составляет от 78 до  $117 \text{ м}^2/\text{г}$ ), значительный объем пор (от 0,41 до  $0,69 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и большие мезопоры (свыше 17 нм).

Во всех образцах  $\text{TiO}_2$  представляет собой чистый анатаз без примесей рутила и брукита. Размеры сферических кристаллитов анатаза (первичных частиц), определенные по формуле Шеррера, не превышают 9 нм. Эти первичные сферические частицы образуют агрегаты (вторичные частицы), представляющие собой наносферы (размером 35–40 нм), которые, в свою очередь, и формируют большие мезопоры. Таким образом, мезопоры – это поровое пространство внутри ансамблей, образованных вторичными частицами.

В табл. 2 приведены текстурные характеристики  $\text{TiO}_2$  нанотрубок (1TNT-5TNT), полученных щелочным гидротермальным методом [22, 23] из соответствующих образцов мезопористого  $\text{TiO}_2$  (1 $\text{TiO}_2$ –5 $\text{TiO}_2$ ). Как известно [2–4, 6, 22–27], кристаллическая структура и морфология нанотрубок зависят от условий синтеза и выбора исходного источника титана. Все полиморфы  $\text{TiO}_2$  (анатаз, рутил, брукит) при температуре гидротермального синтеза  $100$ – $160^\circ\text{C}$  трансформируются в нанотубулярные продукты, а

аморфные формы  $\text{TiO}_2$  производят нанопористые  $\text{TiO}_2$  материалы.

Из приведенных в табл. 1 и 2 данных следует, что нанотрубки, так же как и исходные образцы  $\text{TiO}_2$ , имеют различные текстурные характеристики. В результате щелочной обработки происходит почти трехкратное увеличение удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) и резкое уменьшение диаметра пор образцов. При этом для образцов 1TNT-3TNT одновременно наблюдается и очень значительное уменьшение объема пор, в то время как для образцов 4TNT и 5TNT, наоборот, имеет место увеличение объема пор.

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов исходного диоксида титана  $5\text{TiO}_2$  и соответствующего образца нанотрубок 5TNT. Исходный образец  $5\text{TiO}_2$  (рис. 1,а) представляет собой анатаз, поскольку все пики идентифицируются как рефлексы (101), (004), (200), (105), (211) кристаллической фазы анатаза при полном отсутствии каких-либо признаков наличия рефлексов брукита и рутила. Размер кристаллитов анатаза по Шерреру составляет 9,0 нм. Как видно, структура нанотрубок 5TNT (рис. 1,б) коренным образом отличается от структуры прекурсора – образца  $5\text{TiO}_2$  (рефлексы анатаза полностью исчезли). Профиль, наблюдаемый на дифрактограмме образца 5TNT, аналогичен профилям, представленным в работах других авторов [4, 6, 24–26, 28–35].

Чен и др. [26, 28, 30] считают, что наблюдаемые дифракционные пики намного шире, чем пики обычных кристаллов и, с учетом имеющихся литературных данных, такой профиль нельзя отнести ни к одной из известных кристаллических структур  $\text{TiO}_2$ . Но с другой стороны [26], все наблюдаемые XRD пики могут быть отнесены к  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -структуре, которая проявляет свойства слабой кислоты Бренстеда и может существовать в щелочных растворах. Учитывая тот факт, что при использованном нами способе отмыва раствором HCl полученных нанотрубок в них остае-

**Т а б л и ц а 2.** Текстурные характеристики образцов  $\text{TiO}_2$  – нанотрубок, полученных из соответствующих образцов мезопористого  $\text{TiO}_2$  (табл. 1)

№ п/п	Образец нанотрубок	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Диаметр пор, нм
1	1TNT	269	0,25	3,7
2	2TNT	204	0,20	3,9
3	3TNT	191	0,17	3,6
4	4TNT	290	1,24	3,3
5	5TNT	254	0,73	9,4
6*	5TNT-300	190	0,60	9,4

\*образец 5TNT после кальцинирования при 300 °С.

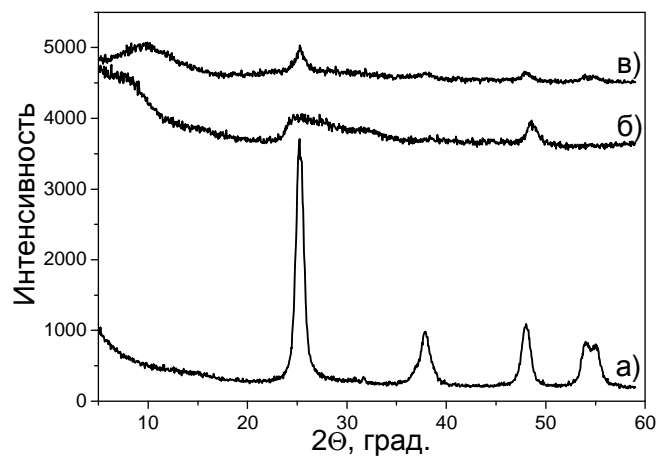


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: а –  $5\text{TiO}_2$ ; б – 5TNT; в – 5TNT-300

тся некоторое количество ионов  $\text{Na}^+$  [25, 34, 35], следует полагать, что полученные титанатные нанотрубки описываются формулой  $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Пики около  $10^\circ$  и  $28^\circ$  являются характерными для Na-TNT формы, а H-TNT форма демонстрирует широкий пик от  $2\theta = 23^\circ$  до  $25^\circ$  [25, 34]. Авторы [25] показали наличие большого количества воды в нанотрубках и пришли к заключению, что ионы  $\text{Na}^+$  находятся не только в физически адсорбированном состоянии, но и частично входят в кристаллическую решетку.

На рис. 2 и 3 представлены результаты ТЕМ и SEM исследований образцов  $5\text{TiO}_2$  и 5TNT. Как видно (рис. 2,а,б), исходный диоксид титана демонстрирует однородность и сферическую форму первичных частиц (размер кристаллитов анатаза 9,0 нм совпадает с величиной, рассчитанной по формуле Шеррера). Соответствующая электронная дифрактограмма приведена на рис.2,а. Первичные частицы образуют агрегаты сферической формы размером около 40 нм (вторичные частицы), которые, в свою очередь, собраны в частицы сфероидальной формы (рис. 3,а) микрометрового масштаба, образуя внутри последних мезопоры.

Как следует из данных ТЕМ (рис. 2,в,г), полученные титанатные нанотрубки (образец 5TNT) представляют собой чистые (без примеси вокруг частиц прекурсора  $5\text{TiO}_2$ ) с гладкой поверхностью, однородные нанотубулярные частицы, которые открыты с обоих концов и имеют диаметр  $\sim 8$  нм. Результаты SEM исследований (рис. 3,б,в) показывают, что нанотрубки собраны в однородные пучки толщиной примерно 64 нм и протяженностью более 1 мкм. Пучки формируют ансамбли размером от 2,7 до 3,2 мкм

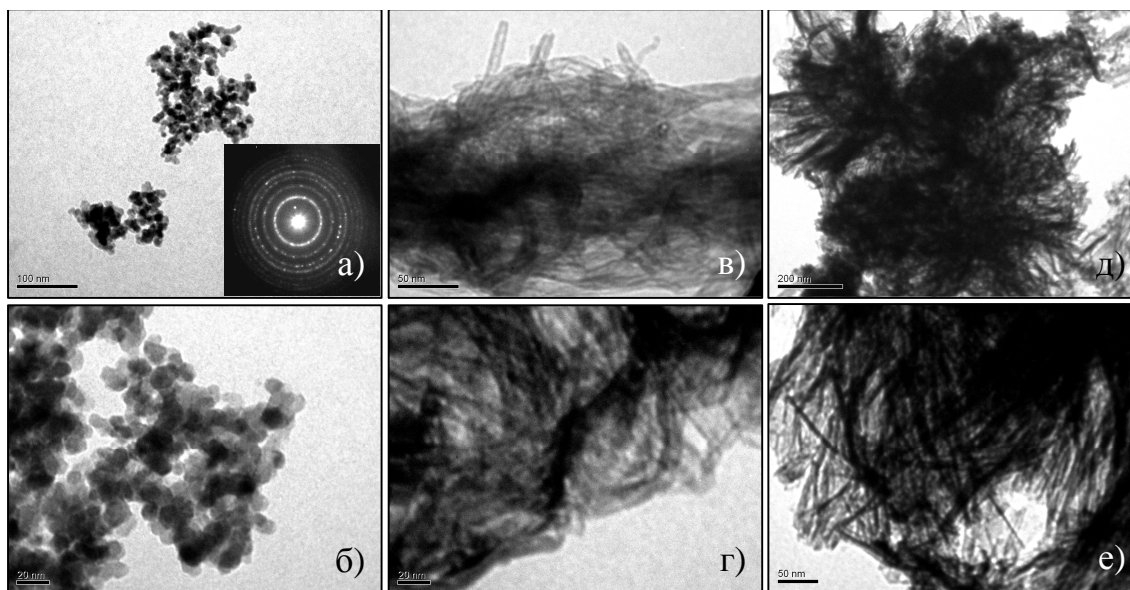


Рис. 2. ТЕМ (при разных увеличениях) образцов: *a*\* , *б*\* – 5TiO<sub>2</sub> (с электронной дифрактограммой); *в*, *г* – 5TNT; *д*, *е* – 5TNT-300. (\*образец после обработки ультразвуком)

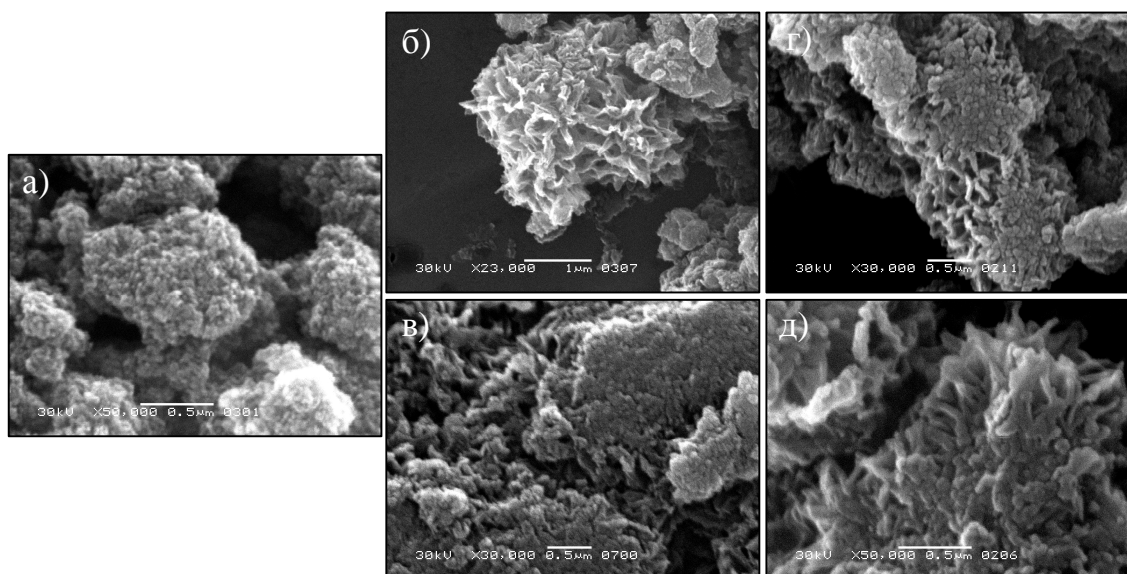


Рис. 3. SEM (при разных увеличениях) образцов: *a* – 5TiO<sub>2</sub>; *б*, *в*\* – 5TNT; *г*, *д*\* – 5TNT-300. (\*образец после обработки ультразвуком)

(рис. 3,б), которые в совокупности напоминают скопления морских кораллов.

Установлено, что при нагревании нанотрубок на воздухе в их стенках происходит кристаллизация анатаза, о чем свидетельствуют появления характерных рефлексов на дифрактограмме образца 5TNT-300 (рис. 1,в). Кальцинирование нанотрубок при 300 °C в течение 4 ч приводит к образованию кри-

сталлической фазы анатаза с размером кристаллитов 5,7 нм. Как видно из данных ТЕМ (рис. 2,в-е) и SEM (рис. 3,б-д) морфология образца 5TNT-300 не имеет значительных отличий от морфологии образца 5TNT. Однако следует отметить, что после кальцинирования средняя толщина пучков нанотрубок уменьшилась от 64 нм до 53 нм (рис. 3,б-д).

На рис. 4 приведены изотермы адсорбции-десорбции  $N_2$  исходного образца  $5TiO_2$  и титанатных нанотрубок до и после кальцинирования, а также соответствующие кривые распределения пор по размерам. Все образцы показывают IV тип изотерм, что является свидетельством наличия в этих материалах однородных мезопор (2–50 нм) [36].

Удельная поверхность исходного образца  $5TiO_2$  составляет  $86 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , в то время как у соответствующего образца нанотрубок 5TNT она очень высока и составляет  $254 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . В процессе нагревания нанотрубок происходит уменьшение величины удельной поверхности и для образца 5TNT-300 она равна  $190 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Диаметр пор образца 5TNT, полученный этим методом (9,4 нм), отличается от среднего диаметра, определенного по данным ТЕМ (внутренний диаметр нанотрубок составляет примерно 4 нм), поскольку учитывается не только поровое пространство внутри трубок, но также и поры между трубками [4].

#### 4. Выводы

Большинство описанных в литературе процедур получения титанатных нанотрубок предполагают использование в качестве прекурсоров непористых коммерческих марок  $TiO_2$ . В рамках предложенного нами ранее способа синтезированы образцы мезопористого нанокристаллического  $TiO_2$  (анатаз с размером сферических кристаллитов менее 10 нм с различными текстурными характеристиками), и показано, что использование их в качестве прекурсоров позволяет получать образцы титанатных нанотрубок с различной текстурой. Синтезированный из образца  $TiO_2$  (анатаз с размером кристаллитов 9,0 нм,  $S_{уд} = 86 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , объем пор –  $0,69 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  и диаметром пор – 17,3 нм) образец титанатных нанотрубок представляет собой однородные, гладкие нанотубулярные частицы, открытые с обоих концов, диаметром  $\sim 8$  нм и длиной более 1 мкм, которые собраны в пучки толщиной  $\sim 64$  нм, образующие, в свою очередь, ансамбли частиц размером от 2,7 до 3,2 мкм. При нагревании нанотрубок до  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  в их стенках происходит кристаллизация анатаза (с размером кристаллитов 5,7 нм), что приводит к изменению удельной поверхности материала нанотрубок от  $254 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  до  $190 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Такой подход в дальнейшем позволит установить факторы, влияющие на текстуру и морфологию титанатных нанотрубок, в целях оптимизации выбора  $TiO_2$  прекурсора для синтеза титанатных нанотрубок с необходимой текстурой и морфологией, что

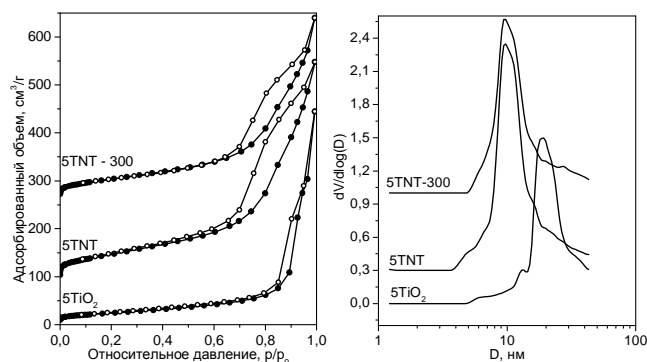


Рис. 4. Изотермы адсорбции-десорбции  $N_2$  образцов  $5TiO_2$ , 5TNT, 5TNT-300 и соответствующие этим образцам NLDFT распределения пор по размерам

расширит перспективы получения биоматериалов с уникальными свойствами.

1. C.A. Grimes and G.K. Mor, in *TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications* (Springer, Dordrecht, 2009), p. 358.
2. X. Chen and S.S. Mao, *Chem. Rev.* **107**, 2891 (2007).
3. S.M. Gupta and M. Tripathi, *Chinese Sci. Bull.* **56**, 1639 (2011).
4. D.V. Bavykin, J.M. Friedrich, and F.C. Walsh, *Adv. Mater.* **18**, 2807 (2006).
5. Y. Cui, H. Du, and L. Wen, *J. Mater. Sci. Technol.* **24**, 675 (2008).
6. H.-H. Ou and S.-L. Lo, *Separat. Purif. Technol.* **58**, 179 (2007).
7. M. Uchida, H.M. Kim, T. Kokubo *et al.*, *J. Biomed. Mater. Res. A* **64**, 164 (2003).
8. X.X. Wang, S. Hayakawa, K. Tsuru *et al.*, *Biomaterials* **23**, 1353 (2002).
9. J.M. Wu, S. Hayakawa, K. Tsuru *et al.*, *Am. Ceram. Soc.* **87**, 1635 (2004).
10. F. Zhang, Z. Zheng, Y. Chen *et al.*, *J. Biomed. Mater. Res.* **42**, 128 (1998).
11. H.C. Cheng, S.Y. Lee, C.C. Chen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 173902 (2006).
12. X. Liu, P.K. Chu, and C. Ding, *Mater. Sci. Eng.* **47**, 49 (2004).
13. M. Long and H.J. Rack, *Biomaterials* **19**, 1621 (1998).
14. A. Cambell, D. Hamai, and S.C. Bondy, *Neurotoxicology* **22**, 63 (2001).
15. T. Kokubo, T. Matsushita, and H. Takadama, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 1553 (2007).
16. T. Kokubo, H.M. Kim, and M. Kawashita, *Biomaterials* **24**, 2955 (2003).
17. K.C. Popat, M. Elgroth, T. La Tempa *et al.*, *Biomaterials* **28**, 4880 (2007).

18. M. Paulose, K. Shankar, O.K. Varghese *et al.*, *Nanotechnology* **17**, 1446 (2006).
19. N.I. Ermokhina, V.I. Litvin, V.G. Ilyin, and P.A. Manorik, *Ukr. Khim. Zh.* **73**, 21 (2007).
20. A.V. Korzhak, N.I. Ermokhina, A.L. Stroyuk, V.K. Bukhtiyarov, A.E. Raevskaya, V.I. Litvin, S.Ya. Kuchmiy, V.G. Ilyin, and P.A. Manorik, *J. Photochem. Photobiol. A* **198**, 126 (2008).
21. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson *et al.*, *Adv. Mater.* **11**, 1307 (1999).
22. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson *et al.*, *Langmuir* **14**, 3160 (1998).
23. M. Qamar, C.R. Yoon *et al.*, *J. Korean Phys. Soc.* **49**, 1493 (2006).
24. M. Qamar, C.R. Yoon *et al.*, *Catalysis Today* **131**, 3 (2008).
25. Q. Chen, W. Zhou *et al.*, *Adv. Mater.* **14**, 1208 (2002).
26. D. Wang, B. Yu, F. Zhou *et al.*, *Mat. Chem. Phys.* **113**, 602 (2009).
27. G.H. Du, Q. Chen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3702 (2001).
28. Y. Yuan, W. Zhou, and B.-L. Su, *Chem. Commun.* **XX**, 1202 (2002).
29. Q. Chen, G.H. Du, S. Zhang *et al.*, *Acta Crystallogr.* **B58**, 587 (2002).
30. J. Yu, H. Yu, B. Cheng *et al.*, *J. Mol. Catal. A* **249**, 135 (2006).
31. M.A. Khan, H.-T. Jung, and O.-B. Yang, *J. Phys. Chem. B* **110**, 6626 (2006).
32. L. Zhang, H. Lin, N. Wang *et al.*, *J. Alloys Compounds* **431**, 230 (2007).
33. L.Q. Weng, S.H. Song *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 1405 (2006).
34. E. Morgado, jr., M.A.S. de Abreu *et al.*, *Solid State Sci.* **8**, 888 (2006).
35. M. Kruk and M. Jaroniec, *Chem Mater.* **13**, 3169 (2001).

Одержано 04.11.11

#### СИНТЕЗ НАНОТРУБОК З МЕЗОПОРИСТОГО НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ДИОКСИДУ ТИТАНУ

*Н.І. Ермохіна, В.А. Невинський, П.А. Манорик, В.Г. Ільїн, М.М. Циба, А.М. Пузій, М.М. Щербатюк, Д.А. Климчук*

#### Резюме

Золь-гель синтезом з подальшою гідротермальною обробкою було отримано зразки мезопористого нанорозмірного TiO<sub>2</sub>

(анатаз з розміром сферичних кристалітів менше 10 нм і діаметром пор понад 17 нм), з яких гідротермальним процесом у концентрованому розчині лугу при 130 °С синтезовано титанатні нанотрубки. Текстура і морфологія нових матеріалів була досліджена за допомогою методів SEM, TEM, XRD і ізотерм адсорбції-десорбції N<sub>2</sub>. Однорідні нанотубулярні частинки, відкриті з обох боків, діаметром ~ 8 нм і довжиною більше 1 мкм зібрані в пучки товщиною ~ 64 нм, які, в свою чергу, утворюють агломерати. Кальцинування на повітрі при 300 °С титанатних нанотрубок приводить до кристалізації в їх стінках анатазу (розмір кристалітів становить 5,7 нм), що супроводжується зменшенням питомої поверхні зразка від 255 м<sup>2</sup>/г до 190 м<sup>2</sup>/г.

#### SYNTHESIS OF NANOTUBES FROM MESOPOROUS NANOCRYSTALLINE TITANIUM DIOXIDE

*N.I. Ermokhina<sup>1</sup>, V.A. Nevinsky<sup>1</sup>, P.A. Manorik<sup>1</sup>, V.G. Ilyin<sup>1</sup>, N.N. Tsiba<sup>2</sup>, A.M. Puziy<sup>2</sup>, N.N. Shcherbatyuk<sup>3</sup>, D.O. Klymchuk<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>L.V. Pysarzhevskiy Institute of Physical Chemistry, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine  
(31, Nauka Ave., Kyiv 03028, Ukraine;  
e-mail: v.a.nevinsky@gmail.com)

<sup>2</sup>Institute for Sorption and Problems of Endoecology, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine  
(13, Gen. Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine)

<sup>3</sup>M.G. Kholodnyi Institute of Botany, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine  
(2, Tereshchenkivska Str., Kyiv 01601, Ukraine)

#### Summary

Mesoporous nanocrystalline TiO<sub>2</sub> (the anatase phase with spherical crystallites smaller than 10 nm and with the pore diameter larger than 17 nm) is obtained by the sol-gel synthesis followed by a hydrothermal treatment. It is used for the fabrication of titanate nanotubes using the hydrothermal process in a concentrated aqueous NaOH solution at 130 °C. The SEM, TEM, XRD, and nitrogen adsorption-desorption methods were used to study the texture and morphology of new materials. Uniform nanotubular open-ended particles characterized by an average outer diameter of about 8 nm and a length larger than 1 μm are observed. The particles are assembled into bundles about 64 nm in diameter, and the bundles were also aggregated. The calcination of titanate nanotubes in air at 300 °C gave rise to the formation of the anatase phase (the size of crystallite was 5.7 nm), which was accompanied by a reduction of the specimen specific surface area from 255 to 190 m<sup>2</sup>/g.