

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
INORGANIC CHEMISTRY

УДК 661.882:661.8'023
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-150-157>

Поступила в редакцию 03.01.2020
Received 03.01.2020

А. Н. Мурашкевич

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА ТИТАНА С ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

Аннотация. Титанаты натрия получали с использованием тетрабутоксид титана (ТБТ), тетроиетропроксида титана (ТИПТ), гидратированного диоксида титана (полученного гидролизом алкоксида титана) или воздушно высушенного золя TiO_2 методом гидротермальной обработки при молярном отношении (ТБТ, ТИПТ, TiO_2) : NaOH, равном 1: (10–80), температуре 130–180 °С и времени 24–72 ч. Свойства полученных образцов охарактеризованы с использованием адсорбционного метода, рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии. Оценивали фотокаталитические свойства наноструктурированного титаната в Н-форме по реакции разложения Родамина FL–BM под действием УФ-излучения ($K = 0,03\text{--}0,05 \text{ мин}^{-1}$) и электрореологические свойства, согласно которым полученный частично гидролизованный титанат натрия демонстрирует в составе 5 % по наполнителю электрореологических дисперсий величину напряжения сдвига 50–60 Па и плотности токов утечки 1,0–1,5 мкА/см² при напряженности электрического поля $E = 4 \text{ кВ/см}$ и скорости сдвига $17,1 \text{ с}^{-1}$.

Ключевые слова: титанат натрия, диоксид титана, электрореологические дисперсии, гидротермальная обработка, морфология, фотокатализ

Для цитирования. Мурашкевич, А. Н. Взаимодействие оксида титана с гидроксидом натрия в гидротермальных условиях /А. Н. Мурашкевич // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 150–157. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-150-157>

A. N. Murashkevich

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

**INTERACTION OF TITANIUM OXIDE WITH SODIUM HYDROXIDE AT HYDROTHERMAL
CONDITIONS**

Abstract. Sodium titanates were obtained by hydrothermal treatment using titanium tetrabutoxide (TBT), titanium tetraisopropoxide (TIPT), hydrated titanium dioxide (prepared by hydrolysis of titanium alkoxide) or air-dried TiO_2 sol with a molar ratio of TBT/TIPT/ TiO_2 : NaOH equal to 1:10–80, at the temperature 130–180 °C and treatment time 24–72 h. Samples were characterized by the adsorption method, X-ray phase analysis, scanning electron microscopy. The photocatalytic properties of nanostructured titanate in the H-form in the process of Rhodamine FL–BM photodegradation under UV-irradiation ($K = 0.03\text{--}0.05 \text{ min}^{-1}$), as well as the electrorheological properties, were evaluated. Partially hydrated sodium titanates as a filler of the electrorheological dispersion (the filler content of dispersion was 5 %) exhibited the shear stress of 50–60 Pa and the leakage current density of 1.0–1.5 $\mu\text{A/cm}^2$ at an electric field strength of $E = 4 \text{ kV/cm}$ at a shear rate of 17.1 s^{-1} .

Keywords: sodium titanate, titanium dioxide, electrorheological dispersions, hydrothermal treatment, morphology, photocatalysis

For citation. Murashkevich A. N. Interaction of titanium oxide with sodium hydroxide at hydrothermal conditions. *Vestsi Natsyunal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 2, pp. 150–157 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-150-157>

Введение. В настоящее время активно развиваются исследования, направленные на разработку методов получения и изучение свойств новых наноструктурированных материалов на основе гидратированного диоксида титана и титанатов натрия в виде нанотрубок и родственных квази-одномерных структур (жгутов, стержней, лент и других морфологий) [1–4]. Это связано с их исполь-

зованием в качестве основных компонентов так называемых «умных материалов», механически-ми и физико-химическими свойствами которых можно управлять с помощью внешних воздействий (например, световым потоком, электрическим или магнитным полем) [5–6]. Настраиваемая и быстрая реологическая реакция на внешние поля позволяет использовать их для усиления эффективности преобразования электрической энергии в механическую в демпфирующих устройствах, в процессах полировки, в качестве механических сенсоров. Они же в силу ряда уникальных свойств являются весьма эффективными фотокатализаторами. Наряду с такими важными свойствами данных материалов, как структурно-фазовый состав, размер частиц, строение гидратно-гидроксильного покрова для улучшения некоторых эксплуатационных характеристик (седиментационной устойчивости в дисперсиях, реологических и фотокаталитических свойств), важна анизотропия морфологии. Так, например, использование титанатов натрия, обладающих анизотропной морфологией, позволяет получать электрореологические дисперсии, характеризующиеся стабильностью электрореологического отклика в интервале температур от 20 до 90 °С, что особенно актуально при создании эффективных термостабильных электрореологических материалов, характеризующихся значительными напряжениями сдвига при наложении электрических полей с небольшими затратами электрической мощности [7]. Также трититанат натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ среди других титанатов натрия представляет наибольший интерес как твердый электролит, в силу более высокой проводимости [10, 11]. Актуально использование гидратированного наноструктурированного диоксида титана в качестве фотокатализатора в процессах разложения ряда органических компонентов, присутствующих в сточных водах промышленных предприятий [4, 12–15]. Ранее показано, что условия синтеза оказывают существенное влияние на морфологию и свойства соединений в системе $\text{TiO}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ [3, 16]. В этой связи проведение исследований, направленных на уточнение условий получения титанатов натрия и наноструктурированного диоксида титана в Н-форме при невысоких температурах синтеза, обладающих разнообразными функциональными свойствами, представляется актуальной задачей, чему и посвящено настоящее исследование.

Экспериментальная часть. Получение соединений титана в системе $\text{TiO}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ проводили с использованием тетрабутоксид титана (ТБТ) и тетраизопропоксида титана (ТИПТ) одно- и двухстадийными методами. Согласно двухстадийному методу, на первой стадии осуществляли гидролиз спиртового раствора алкоксида титана с получением нанодисперсного гидратированного диоксида титана. Суспензию выдерживали в статическом состоянии в течение 24 ч в закрытом сосуде при комнатной температуре, фильтровали, промывали и сушили при 80 °С до постоянной массы. На второй стадии полученный диоксид титана смешивали при комнатной температуре с раствором NaOH и структурирующим компонентом – полиэтиленгликолем (ПЭГ). Автоклавную обработку проводили в интервале температур 130–150 °С в течение 48–72 ч. Объем используемого стального автоклава с фторопластовым вкладышем составлял 70 мл. Осадок фильтровали, промывали деионизованной водой до $\sim \text{pH}$ 7 и сушили при 110 °С. В качестве титаносодержащего компонента использовали также высушенный на воздухе золь диоксида титана.

В одностадийном методе проводили гидротермальную обработку спиртовых растворов ТБТ, ТИПТ или золя TiO_2 и 10М NaOH /0,1М HCl при молярном отношении (ТБТ, ТИПТ, TiO_2) : NaOH или HCl , равном 1: (10–80), в интервале температур 150–180 °С в течение 24–72 ч. Согласно литературным данным, это обеспечивает преимущественное образование таких соединений, как $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Осадок фильтровали и промывали деионизованной водой или этиловым спиртом до pH 7 с последующей сушкой до постоянной массы аналогично двухстадийному методу.

Замену катиона Na^+ в структуре титаната натрия на H^+ -ион с получением гидратированного наноструктурного диоксида титана осуществляли аналогично [17], помещая влажный продукт, получаемый по одностадийной технологии, после автоклавной обработки в раствор уксусной или хлороводородной кислот на 2 ч при постоянном перемешивании с последующей промывкой и сушкой продукта. Получение золя TiO_2 осуществляли золь-гель методом аналогично [18].

Удельная поверхность образцов измерена адсорбционным методом с использованием в качестве адсорбтива – фенола из раствора в н-гептане. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрак-

тометре D8 Advance (Bruker-AXS, Германия) при комнатной температуре в диапазоне углов $2\theta = 11\text{--}70$ град со скоростью сканирования 2 град/мин. Содержание натрия в образцах определено методом эмиссионной фотометрии пламени. Морфология, состав и размеры частиц образцов изучены с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi РЭМ 5–4800 при ускоряющем напряжении 5 кВ. Для съемки энергодисперсионных спектров использованы порошки исследуемых образцов. Электрореологическую чувствительность дисперсий (ЭРЧ) измеряли аналогично [18] по изменению вязкости, которую характеризовали напряжением сдвига дисперсии при заданной скорости в условиях воздействия внешнего электрического поля напряженностью от 0 до 3,5–4,0 кВ/мм. Опыты проводили при температуре $T = 20$ °С в ячейке-конденсаторе соосноцилиндрического типа с помощью ротационного вискозиметра Rheotest 2.1 при фиксированном значении скорости сдвига, равном $17,1 \text{ с}^{-1}$. Количество наполнителя в дисперсиях составляло 5 мас. %, что достаточно для оценки их электрореологической чувствительности.

Оценку фотокаталитической активности образцов проводили в реакции разложения красителя Родамина FL–BM под действием УФ-излучения без детального рассмотрения промежуточных продуктов деградации. Использован промышленный краситель без дополнительной очистки. Источником УФ-излучения являлась ртутная лампа сверхвысокого давления ДРШ 250-3. Исходная концентрация красителя составляла 10^{-5} моль/л, массовое соотношение краситель: катализатор = 1:21. Фотокаталитическую активность оценивали по уменьшению концентрации красителя во времени, определяемой по коэффициенту поглощения в периодически отбираемых пробах после отделения катализатора на фотоколориметре КФК–3 при длине волны 566 нм, соответствующей максимуму поглощения красителя. Расчет констант скорости вели исходя из предположения, что кинетические закономерности реакции разложения красителя соответствуют первому порядку. Известно достаточное количество экспериментальных данных по разложению органических красителей, в том числе Родамина, в присутствии диоксида титана при УФ облучении, подтверждающих это предположение [19–20]. Потери при прокаливании (п. п. п.) определяли путем прогрева образцов до температуры 1000 °С в течение 1 ч.

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 представлены результаты исследования свойств образцов, при получении которых варьировали условия синтеза: температуру, продолжительность автоклавной обработки и соотношение между титансодержащим компонентом и гидроксидом натрия. Согласно данным табл. 1, увеличение количества NaOH в исходной системе и продолжительности автоклавной обработки позволяет получить продукт с более развитой удельной поверхностью (образцы 1–3, табл. 1).

Следует отметить, что во всех образцах (табл. 1) содержание натрия ниже, чем в $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, что может быть обусловлено высокой степенью гидратации полученного продукта, о чем свидетельствуют данные потерь при прокаливании образца № 5, табл. 1, и протеканием на стадии промывки продукта водой обмена Na^+ на H^+ . Однако наиболее низкое содержание натрия в образце 4, табл. 1, полученного двухстадийным способом, связано, вероятнее всего, с неполнотой протекания реакции взаимодействия гидратированного диоксида титана с гидроксидом натрия, поскольку избыток последнего был минимальным.

В результате одностадийного синтеза, особенностью которого является параллельное протекание процессов гидролиза титансодержащего компонента и взаимодействия продуктов гидролиза с гидроксидом натрия, так же как в двухстадийном методе увеличение продолжительности гидротермальной обработки способствует получению продукта более высокой дисперсности, о чем свидетельствует рост удельной поверхности (образцы 6–8, табл. 1). Однако увеличение исходного количества гидроксида натрия так же как и более высокая температура гидротермальной обработки (образцы № 9–11) не позволяют получить продукт с более высоким содержанием натрия по сравнению с двухстадийным синтезом. Замена ТБТ на более реакционноспособный ТИПТ также не приводит к существенному изменению удельной поверхности и содержания натрия в полученном продукте. В то же время при промывке образца этиловым спиртом содержание натрия в продукте оказывается самым высоким, подтверждая предположение о заметном влиянии ионного обмена Na^+ на H^+ при промывке продукта водой (образец 14, табл. 1). Результаты опыта 15 свидетельствуют о принципиальной возможности замены алкоксидов титана высушенным

Т а б л и ц а 1. Условія получения и результаты исследования образцов

Table 1. Production conditions and characteristic of samples

| Номер образца | $M_{\text{TiO}_2(\text{ГБТ,ТИПТ})}/M_{\text{NaOH}}$ | Условия автоклавной обработки | | $S_{\text{уд}}$, м ² /г | Na, мас.% | п.п.п мас.% |
|----------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------|----------|-------------------------------------|-----------|-------------|
| | | τ , ч | T , °C | | | |
| Двухстадийный синтез | | | | | | |
| 1 | 1:30 | 72 | 150 | 137 | 9,65 | – |
| 3 | 1:80 | 48 | 150 | 197 | 9,80 | – |
| 2 | 1:80 | 72 | 130 | 252 | 9,91 | – |
| 4* | 1:10 | 48 | 130 | 143 | 7,90 | – |
| 5* | 1:18 | 70 | 130 | 145 | 11,00 | 20,30 |
| Одностадийный синтез | | | | | | |
| 6 | 1:30 | 26 | 150 | 188 | 7,95 | 15,79 |
| 7 | 1:30 | 46 | 150 | 199 | 9,99 | 18,40 |
| 8 | 1:30 | 72 | 150 | 214 | 7,99 | 10,50 |
| 9 | 1:80 | 48 | 150 | 195 | 7,43 | – |
| 10 | 1:30 | 24 | 180 | 208 | 6,32 | – |
| 11 | 1:80 | 24 | 180 | 214 | 6,10 | – |
| 12* | 1:68 | 24 | 180 | 187 | 7,48 | 22,45 |
| 13* | 1:71 | 48 | 150 | 159 | 7,84 | 15,50 |
| 14** | 1:30 | 65 | 150 | 232 | 10,37 | – |
| 15♣ | 1:29 | 24 | 150 | 68 | 6,66 | – |

Примечания: • – в качестве титансодержащего компонента использовали ТИПТ; * – образцы после автоклава прогревали 2 ч при 250 °C; ** – образец промывали этиловым спиртом; ♣ – в качестве титансодержащего компонента использовали высушенный на воздухе золь TiO_2 ; содержание натрия в образцах определяли из данных планетной фотометрии (1–13,15) и энергодисперсионного спектра (14).

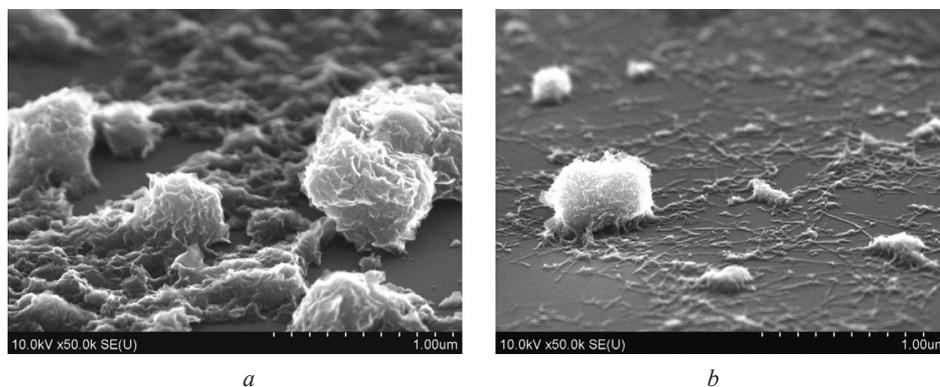


Рис. 1. РЭМ-изображения образцов 6 (a) и 8 (b) (номера образцов соответствуют номерам табл. 1)

Fig. 1. SEM images of samples 6 (a) and 8 (b), respectively (sample numbers correspond to the numbers in Table 1)

золе TiO_2 , однако свойства полученного продукта (более низкие значения удельной поверхности и содержания натрия) позволяют считать использование алкоксидов титана в качестве исходных титансодержащих компонентов предпочтительным при получении титанатов как одностадийным, так и двухстадийным методами.

Морфология продукта, полученного одностадийным методом, представлена на рис. 1. Видно, что порошок агрегирован, а фрагменты агрегатов имеют слоистую структуру. После длительной обработки суспензии влажного продукта ультразвуком удалось зафиксировать, что агрегаты состоят из нанотрубок с внешним диаметром 10 нм и длиной около 100–200 нм, что согласуется с литературными данными [1].

Замена катионов Na^+ на H^+ на примере образца 2 (табл. 2) путем выдержки их в растворах кислот показывает возможность получения гидратированного диоксида титана из титаната натрия с сохранением первоначальной морфологии (рис. 2).

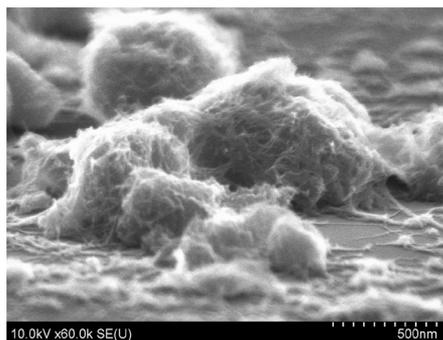


Рис. 2. Образец 2 после замены катионов Na^+ на H^+ (номер образца в табл. 2)

Fig. 2. Sample 2 after substitution of the Na^+ cations with H^+ (sample number corresponds to the number in Table 2)

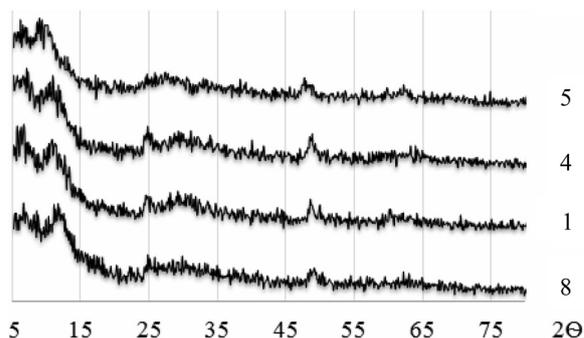


Рис. 3. Рентгенограммы образцов 1, 4, 5, 8 (номера образцов в табл. 1)

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of samples 1, 4, 5, 8 (sample numbers correspond to the numbers in Table 1)

Рентгенограммы образцов 1, 4, 5, 8 (номера образцов в табл. 1) представлены на рис. 3. На рентгенограммах фиксируются рефлексы, принадлежащие $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Их небольшая высота доказывает невысокую степень кристалличности получаемых образцов, а уширение дифракционных максимумов – малый размер нанокристаллитов (рис. 3).

Поскольку содержание натрия в образцах заметно ниже, чем в $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, то фактически образцы представляют собой $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [12]. Смещение первого дифракционного максимума в область углов 2θ , менее $9,7$ град для образца 4 на рис. 3 свидетельствует об увеличении межплоскостного расстояния, что характерно для слоистых структур.

На рис. 4 показаны зависимости напряжения сдвига τ и плотности тока утечки j электрореологических дисперсий (ЭРД), содержащих 5 мас.% наполнителя, от напряженности электрического поля E . Видно, что полученные образцы, состоящие преимущественно из $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, демонстрируют в составе электрореологических дисперсий высокие ЭР-отклики при сравнительно невысоких плотностях тока утечки. Вероятнее всего, это связано с развитой поверхностью и слоистой структурой образцов.

В табл. 2 приведены условия получения образцов титаната в H^+ -форме путем замены Na^+ на H^+ (образцы 1, 2, 4) и синтезом титаната в присутствии HCl (образец 3, табл. 2). Анализ состава образцов, по данным энергодисперсионных спектров, свидетельствует о практически полной замене Na^+ на H^+ .

Согласно данным фотокаталитического исследования, наибольшая константа разложения принадлежит образцу 3, прогретому при температуре 500°C . Ее значение сопоставимо с фотокаталитической активностью известных фотокатализаторов на основе диоксида титана [19, 20]. Наименьшая каталитическая активность характерна для Na^+ -содержащих титанатов.

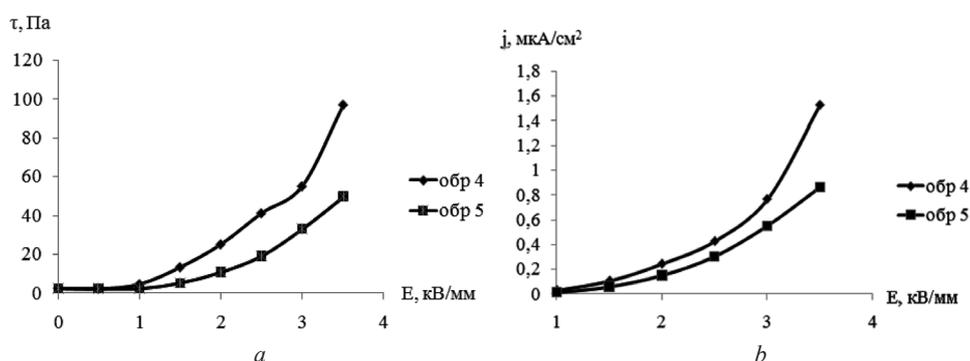


Рис. 4. Зависимости напряжения сдвига τ (a) и плотности тока j (b) ЭРД от напряженности электрического поля (номер образца соответствует номеру в табл. 1)

Fig. 4. Dependences of shear stress τ (a) and current density j (b) of ERD on electric field strength (sample number corresponds to the number in Table 1)

Таблица 2. Условия получения и результаты исследования образцов гидратированного диоксида титана
Table 2. Production conditions and characteristic of hydrated titanium dioxide samples

| Номер образца | M _{ТБТ} /M _{NaOH·HCl} | Условия автоклавной обработки | | S _{уд} , м ² /г | Na, мас. % | Замещение Na ⁺ | Константа скорости до/после 500 °С, мин ⁻¹ |
|----------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|-------|-------------------------------------|------------|---------------------------|-------------------------------------------------------|
| | | τ, ч | T, °С | | | | |
| Одностадийный синтез | | | | | | | |
| 1 | 1:69 | 72 | 150 | 251 | нет | HCl | 0,0035/0,0277 |
| 2 | 1:69 | 72 | 150 | 227 | 1,1 | CH ₃ COOH | 0,0007/0,0368 |
| 3 ^x | 1:30 | 24 | 180 | 175 | нет | – | –/0,0496 |
| 4 | 1:80 | 24 | 180 | 342 | – | CH ₃ COOH | 0,0016/0,0345 |

Примечание. ^x – синтез в присутствии HCl.

Заключение. Таким образом, установлены условия получения наноструктурных Na⁺- и H⁺-титанатов, обладающих развитой удельной поверхностью (140–250 м²/г), путем гидротермальной обработки титаносодержащих компонентов (гидратированного диоксида титана или алкоксидов титана в присутствии раствора гидроксида натрия) в интервале температур 130–180 °С. Показано, что по химическому составу продукты, получаемые как одностадийным, так и двухстадийным методами, представляют собой нанодисперсный порошок, состоящий преимущественно из трититаната натрия с небольшим количеством H⁺-титаната. Электрореологические отклики дисперсий с использованием в качестве наполнителя натрийсодержащих титанатов демонстрируют высокие сдвиговые характеристики на фоне невысоких токов утечки. Фотокаталитическую активность, сравнимую с известными фотокатализаторами на основе нанодисперсного диоксида титана, проявляют лишь титанаты в H⁺-форме.

Благодарности. Автор благодарит сотрудника лаборатории реофизики и макрокинетики Института тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси З. А. Новикову за проведение измерений электрореологических свойств дисперсий на основе полученных образцов.

Acknowledgements. The author thanks Z. A. Novikov – the employee of the laboratory of rheophysics and macrokinetics of the A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus for taking measurements of the electrorheological properties of dispersions based on the obtained samples.

Список использованных источников

1. Yin, J. Electrorheological properties of titanate nanotube suspensions / J. Yin, X. Zhao // *J. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2008. – Vol. 329. – P. 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.07.006>
2. Yin, J. Electrorheology of nanofiber suspensions / J. Yin, X. Zhao // *Nanoscale Research Letters*. – 2011. – Vol. 6. – P. 256–273. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-256>
3. Bionic cactus-like titanium oxide microspheres and its smart electrorheological activity / Zh. Wang [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – Vol. 256. – P. 268–279. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.115>
4. Hiang, L. Wet-Chemical Preparation of TiO₂-Based Composites with Different Morphologies and Photocatalytic Properties / L. Hiang, X. Zhao // *Nanomaterials*. – 2007. – Vol. 7. – P. 310–328. <https://doi.org/10.3390/nano7100310>
5. Synthesis and electrorheology of rod-like titanium oxide particles prepared via microwave-assisted molten-salt method / M. Sedlacik [et al.] // *Colloid. Polym. Sci.* – 2013. – Vol. 291. – P. 1105–1111. <https://doi.org/10.1007/s00396-012-2834-4>
6. Preparation, microstructure and electrorheological property of nano-sized TiO₂ particle materials doped with metal oxides / Yan-Li Shang [et al.] // *J. Mater. Sci.* – 2007. – Vol. 42. – P. 2586–2590. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1336-5>
7. Yin, J. Temperature effect of rare earth-doped TiO₂ electrorheological fluids / J. Yin, X. Zhao // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 34. – P. 2063–2067. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/13/317>
8. An enhanced polarization mechanism for the metal cations modified amorphous TiO₂ based electrorheological materials / Q. Wu [et al.] // *Eur. Phys. J. E.* – 2005. – Vol. 17. – P. 63–67. <https://doi.org/10.1140/epje/i2004-10108-y>
9. Preparation and electrorheological effect of acetamide-modified titanate nanotube suspensions instructions / Y. Cheng [et al.] // *Electro-Rheological Fluids and Magneto-Rheological Suspensions*. – 2011. – P. 390–396. <https://doi.org/10.1142/9789814340236-0054>
10. Синтез и ионная проводимость титаната натрия Na₂Ti₃O₇ / И. А. Стенина [и др.] // *Журн. неорган. химии*. – 2016. – Т. 61, № 10. – С. 1292–1297.
11. Synthesis and characterization of sodium titanates Na₂Ti₃O₇ and Na₂Ti₆O₁₃ / A-L. Sauvet [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2004. – Vol. 177. – P. 4508–4515. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.09.008>
12. H₂Ti₃O₇ Nanotubes Decorated with Silver Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Atenolol / M. Hinojosa-Reyes [et al.] // *J. of Nanomaterials*. – 2017. – Vol. 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/9610419>

13. Мурашкевич, А. Н. Физико-химические и фотокаталитические свойства наноразмерного диоксида титана, осажденного на микросферах диоксида кремния / А. Н. Мурашкевич, О. А. Алисиенок, И. М. Жарский // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52. – С. 830–837.
14. Qamar, M. Photodegradation of acridine orange catalyzed by nanostructured titanium dioxide modified with platinum and silver metals / M.Qamar // Desalination. – 2010. – Vol. 254. – P. 108–113. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.006>
15. Stengl, V. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles / V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafa // Materials Chemistry and Physics. – 2009. – Vol. 114. – P. 217–226. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.025>
16. Zhao, B. Phase and morphological transitions of titania/titanate nanostructures from an acid to an alkali hydrothermal environment / B. Zhao, Lin Lin, D. He // J. of Materials Chemistry A. – 2013. – Vol. 1. – P. 1659–1668. <https://doi.org/10.1039/c2ta00755j>
17. Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed H₂Ti₂O₄(OH)₂ / M. Zhang [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: – 2004. – Vol. 217. – P. 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.03.032>
18. Физико химические и электрореологические свойства диоксида титана, модифицированного оксидами металлов / А. Н. Мурашкевич [и др.] // Коллоид журн. – 2014. – Т. 76. – С. 506–512.
19. Titania-Silica composites: a review on the photocatalytic activity and synthesis methods / Y. Hendrix [et al.] // Journal of Nano Science and Engineering. – 2015. – Vol. 5, № 4. – P. 161–177. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2015.54018>
20. Epling, G. A. Photoassisted bleaching of dyes utilizing TiO₂ and visible light / G. A. Epling, C. Lin // Chemosphere. – 2002. – Vol. 46, N 4. – P. 561–570. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00173-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00173-4)

References

1. Yin J., Zhao X. Electrorheological properties of titanate nanotube suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, vol. 329, pp. 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.07.006>
2. Yin J., Zhao X. Electrorheology of nanofiber suspensions. *Nanoscale Research Letters*, 2011, vol. 6, pp 256–273. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-256>
3. Wang Z., Song X., Wang B., Tian X., Hao Ch., Chen K. Bionic cactus-like titanium oxide microspheres and its smart electrorheological activity. *Chemical Engineering Journal*, 2014, vol. 256, pp. 268–279. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.115>
4. Xiang L., Zhao X. Wet-Chemical Preparation of TiO₂-Based Composites with Different Morphologies and Photocatalytic Properties. *Nanomaterials*, 2007, vol. 7, pp. 310–328. <https://doi.org/10.3390/nano7100310>
5. Sedlacik M., Mrlik M., Kozakova Z., Pavlinek V., Kuritka I. Synthesis and electrorheology of rod-like titanium oxide particles prepared via microwave-assisted molten-salt method. *Colloid and Polymer Science*, 2013, vol. 291, pp. 1105–1111. <https://doi.org/10.1007/s00396-012-2834-4>
6. Shang Yan-Li, Jia Yun-Ling, Liao Fu-Hui, Li Jun-Ran, Li Ming-Xiu, Wang Juan, Zhang Shao-Hua. Preparation, microstructure and electrorheological property of nano-sized TiO₂ particle materials doped with metal oxides. *Journal of Materials Science*, 2007, vol. 42, pp. 2586–2590. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1336-5>
7. Yin J., Zhao X. Temperature effect of rare earth-doped TiO₂ electrorheological fluids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2001, vol. 34, pp. 2063–2067. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/13/317>
8. Wu Q., Zhao B.Y., Fang Ch., Hu Ke Ao. An enhanced polarization mechanism for the metal cations modified amorphous TiO₂ based electrorheological materials. *The European Physical Journal E*, 2005, vol. 17, pp. 63–67. <https://doi.org/10.1140/epje/i2004-10108-y>
9. Cheng Y., Guo J., Liu X., Xu G., Cui P. Preparation and electrorheological effect of acetamide-modified titanate nanotube suspensions instructions. *Electro-Rheological Fluids and Magneto-Rheological Suspensions*, 2011, pp. 390–396. <https://doi.org/10.1142/9789814340236-0054>
10. Stenina I. A., Kozina L. D., Kulova T. L., Skundin A. M., Chekannikov A. A., and Yaroslavtsev A. B. Synthesis and Ionic Conduction of Sodium Titanate Na₂Ti₃O₇. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, vol. 61, no. 10, pp. 1235–1240. <https://doi.org/10.1134/s003602361610020x>
11. Sauvet A-L., Baliteau S., Lopes C., Fabry P. Synthesis and characterization of sodium titanates Na₂Ti₃O₇ and Na₂Ti₆O₁₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, vol. 177, pp. 4508–4515. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.09.008>
12. Hinojosa-Reyes M, Camposeco-Solis R., Ruiz F., Martínez N N., González V. R., and Compeán-Jasso M. E. H₂Ti₃O₇ Nanotubes Decorated with Silver Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Atenolol. *Journal of Nanomaterials*, 2017, vol. 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/9610419>
13. Murashkevich A. N., Alisienok O. A., Zharskii I. M. Physicochemical and Photocatalytic Properties of Nanosized Titanium Dioxide Deposited on Silicon Dioxide Microspheres. *Kinetics and Catalysis*, 2011, vol. 52, no. 6, pp. 809–816. <https://doi.org/10.1134/s0023158411060140>
14. Qamar, M. Photodegradation of acridine orange catalyzed by nanostructured titanium dioxide modified with platinum and silver metals. *Desalination*, 2010, vol. 254, pp. 108–113. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.006>
15. Stengl V., Bakardjieva S., Murafa N. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, vol. 114, pp. 217–226. [doi:10.1016/j.matchemphys.2008.09.025](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.025)
16. Zhao B., Lin L., He D. Phase and morphological transitions of titania/titanate nanostructures from an acid to an alkali hydrothermal environment. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, vol. 1, pp. 1659–1668. <https://doi.org/10.1039/c2ta00755j>

17. Zhang M., Jin Zh., Zhang J., Guo X., Yang J., Li W., Wang X., Zhang Zh. Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. *Journal of Molecular Catalysis A*, 2004, vol. 217, pp. 203–210. doi:10.1016/j.molcata.2004.03.032

18. Murashkevich A.N., Alisienok O.A., Zharskii I.M., Korobko E.V., Zhuravskii N.A., Novikova Z.A. Physicochemical and electrorheological properties of titanium dioxide modified with metal oxides. *Colloid Journal*, 2014, vol. 76, pp. 465–470. <https://doi.org/10.1134/s1061933x14040115>

19. Hendrix, Y., Lazaro Garcia, A., Yu, Q., & Brouwers, H. J. H. Titania-Silica composites: a review on the photocatalytic activity and synthesis methods. *Journal of Nano Science and Engineering*, 2015, vol. 5, (4), pp. 161–177. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2015.54018>

20. Epling G. A., Lin C. Photoassisted bleaching of dyes utilizing TiO_2 and visible light. *Chemosphere*, 2002, vol. 46, no 4, pp. 561–570. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00173-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00173-4)

Информация об авторе

Мурашкевич Анна Николаевна – д-р техн. наук, профессор. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13^а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: man@belstu.by

Information about the autor

Anna N. Murashkevich – D. Sc. (Engineering), Professor. Belarusian State Technological University (13^a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: man@belstu.by