

## МЕЗОПОРИСТЫЕ НАНОТРУБЧАТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ АРХИТЕКТУРОЙ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Д.П. Опра, С.Л. Синебрюхов, А.И. Неумоин, А.Б. Подгорбунский, С.В. Гнеденков

Денис Павлович Опра (ORCID 0000-0003-4337-5550), Сергей Леонидович Синебрюхов (ORCID 0000-0002-0963-0557), Антон Иванович Неумоин\*, Анатолий Борисович Подгорбунский (ORCID 0000-0002-0764-391X), Сергей Васильевич Гнеденков (ORCID 0000-0003-1576-8680)

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, Российская Федерация, 690022

E-mail: dp.opra@ich.dvo.ru, sls@ich.dvo.ru, anton\_neumoin@ich.dvo.ru\*, pab@ich.dvo.ru, svg21@hotmail.com

*Создание материалов с иерархической структурой, имеющих значительный потенциал практического использования, является сегодня активно развивающимся направлением нанотехнологий и промышленности наносистем. В настоящем исследовании разработан способ получения материалов на основе трититаната натрия,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , с иерархической двухуровневой (микро/нано) архитектурой, составленной из тонкостенных нанотрубок с внешним диаметром 6–9 нм, толщиной стенок 2–3 нм и длиной в несколько сотен нанометров. Синтез проведен в гидротермальных условиях при температуре 130 °С в течение 36 ч в сильнощелочной среде (10М водный раствор NaOH). Полученные образцы  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  обладают высокоразвитой поверхностью (удельная площадь – до 314 м<sup>2</sup>/г, объем пор – до 0,54 см<sup>3</sup>/г), имеют поры с преимущественным размером в диапазоне мезопор (средний диаметр равен приблизительно 5,7 нм). Изучено фазообразование в ходе прокаливания: при 500 °С зафиксировано появление  $\text{TiO}_2$  в модификации анатаз отжиг до 350 °С не приводит к кардинальным изменениям в фазовом составе. Установлено, что в ходе термообработки при 350 °С материалы сохраняют структуру мезопористой системы, “слипания” нанотрубок не наблюдается. Продукты характеризуются относительно высокой удельной электропроводностью вплоть до 10<sup>-3</sup> См/см при комнатной температуре, термообработка способствует ее увеличению в 3 раза. Приведенные данные позволяют заключить, что описанные иерархические пористые структуры на основе нанотрубок из  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  могут иметь потенциальное применение в различных областях промышленности, включая электрохимические накопители энергии нового поколения.*

**Ключевые слова:** иерархические материалы, нанотрубки, мезопористость, трититанат натрия, гидротермальный синтез

## MESOPOROUS $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ NANOTUBE-CONSTRUCTED MATERIALS WITH HIERARCHICAL ARCHITECTURE: SYNTHESIS AND PROPERTIES

D.P. Opra, S.L. Sinebryukhov, A.I. Neumoin, A.B. Podgorbunsky, S.V. Gnedenkov

Denis P. Opra (ORCID 0000-0003-4337-5550), Sergey L. Sinebryukhov (ORCID 0000-0002-0963-0557), Anton I. Neumoin\*, Anatoly B. Podgorbunsky (ORCID 0000-0002-0764-391X), Sergey V. Gnedenkov (ORCID 0000-0003-1576-8680)

Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of RAS, 100-letiya Vladivostoka pr., 159, Vladivostok, 690022, Russia  
E-mail: dp.opra@ich.dvo.ru, sls@ich.dvo.ru, anton\_neumoin@ich.dvo.ru\*, pab@ich.dvo.ru, svg21@hotmail.com

*Recently, design of hierarchical materials with remarkable and unusual properties, useful for practical applications, has become more and more meaningful in nanosciences and nanoengineering. This report presents a method of fabricating  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -based materials with hierarchical two-level (micro/nano) architecture. The products are microparticles constructed of thin-walled nanotubes having an outer diameter of 6–9 nm, wall thickness of 2–3 nm, and length of several hundred nanometers. The synthesis was carried in hydrothermal conditions at 130 °C for 36 h in*

*a highly alkaline medium (10M NaOH aqueous solution). The obtained hierarchical materials exhibit surface roughness and porosity (specific surface area of 314 m<sup>2</sup>/g and pore volume of 0.54 cm<sup>3</sup>/g are achieved) with a narrow pore-size distribution in the mesopore range (average pore diameter is around 5.7 nm). Phase formation of products has been studied as a function of calcination temperature. It was found that Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-based materials is obtained for calcination conditions of near 350 °C. Higher temperatures (more than 500 °C) favored anatase TiO<sub>2</sub> formation. There are no significant changes were detected in morphology and texture of products calcined at 350 °C. An electrical conductivity of over 10<sup>-3</sup> S/cm at room temperature was registered for materials. Besides, it is increased for three times after thermal treatment at 350 °C. The results suggest that obtained hierarchical nanotube-constructed porous Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> microparticles can be involved for various industrial uses, including next generation electrochemical power sources.*

**Key words:** hierarchical materials, nanotubes, mesoporosity, sodium trititanate, hydrothermal synthesis

**Для цитирования:**

Опра Д.П., Синебрюхов С.Л., Неумоин А.И., Подгорбунский А.Б., Гнеденков С.В. Мезопористые нанотрубчатые материалы на основе Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> с иерархической архитектурой: синтез и свойства. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 12. С. 37–43. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6552.

**For citation:**

Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Neumoin A.I., Podgorbunsky A.B., Gnedenkov S.V. Mesoporous Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanotube-constructed materials with hierarchical architecture: synthesis and properties. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 12. P. 37–43. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6552.

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы внимание привлекают функциональные материалы с иерархической структурой, имеющие особую архитектуру упаковки образующих их элементов и развитую систему пор. Такие вещества включают несколько структурных уровней различного масштаба и организованы так, что элементы меньшего размера образуют модули более высокого уровня. Формирование иерархических структур, как правило, происходит посредством самосборки (самоорганизации), характер строения и особенности интеграции при этом определяются различием в природе сил взаимодействия, за счет которых происходит образование уровней [1, 2]. Особенности микроструктуры таких материалов делают их ценными для практического применения.

Соединения титана сегодня востребованы в таких областях как лакокрасочная промышленность, энергетика, катализ, сенсорики, фармакология и биомедицина, защита окружающей среды и пр. [3-5]. Спрос на них сформировался и в аккумуляторной промышленности (пример тому коммерциализация литий-ионных систем на основе Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C [6]), где сегодня новые сферы применения стимулируют создание электрохимических систем следующего поколения с пониженной стоимостью компонентной базы, таких как натрий-ионные аккумуляторы (НИА). Однако коммерциализации НИА препятствует отсутствие материалов электродов, способных при со-

хранении конкурентных преимуществ (удешевление производства, доступность сырья), обеспечить необходимые показатели энергоемкости, удельной мощности, циклируемости, надежности и безопасности. Учитывая это и основываясь на литературных данных [7-10], среди титаносодержащих соединений для применения в роли активных веществ для электродов НИА интерес представляют NaTiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, Na<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, ATiOPO<sub>4</sub> (A = NH<sub>4</sub>, K, Na) и Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. К преимуществам последнего относится высокая ионная проводимость [11, 12].

Целью настоящей работы являлась разработка способа получения титаната Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> с иерархической структурой, а также изучение особенностей его состава, морфологии, электронных и электрофизических свойств. Для синтеза предложено использовать гидротермальную технологию, отвечающую требованиям масштабируемости.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Наноструктурированные мезопористые материалы на основе Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> с иерархической архитектурой получали посредством гидротермального синтеза. В роли предшественника выступал коммерческий нанопорошок (размер частиц < 25 нм) диоксида титана марки P25 (99,7%, “Sigma-Aldrich”). Вначале 0,4 г прекурсора водили в 20 мл 10 М водного раствора NaOH при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Затем полученную суспензию помещали в автоклав, представляющий собой герметичный реактор из

политетрафторэтилена объемом 25 мл в корпусе из нержавеющей стали. Автоклав выдерживали в печи при температуре 130 °С в течение 36 ч. По завершении реакции осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до нейтрального pH. Наконец образец сушили на воздухе при 120 °С в течение 12 ч (образец NTO-120). С целью оценки влияния температурного фактора на физико-химические свойства полученный продукт подвергали термообработке при 250 °С (NTO-250), 350 °С (NTO-350) и 500 °С (NTO-500) в течение 3 ч.

Кристаллическую структуру фаз в образцах определяли методом рентгеновского фазового анализа (РФА) на дифрактометре Stoe Stadi P (Германия) в диапазоне значений  $2\theta = 5-60^\circ$  с шагом  $0,024^\circ$ ,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Расшифровку экспериментальных дифрактограмм осуществляли в программном пакете EVA ("Bruker") в соответствии с картотекой PDF-2 (2015 г.). Морфологические особенности и элементный состав материалов исследовали методами сканирующей (СЭМ) и сканирующей просвечивающей (СПЭМ) электронной микроскопии с помощью микроскопов Carl Zeiss Sigma 300VP (Германия) и Hitachi S5500 (Япония), снабженного рентгеновским микроанализатором. Текстуальные характеристики продукта изучали методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на Autosorb iQ производства "Quantachrome" (США). Расчет удельной площади поверхности, объема и размера пор осуществляли с применением моделей Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) и Баррета–Джойнера–Халенда (БДХ). Электрофизические характеристики образцов, спрессованных в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 0,4–0,5 мм, определяли методом электрохимической импедансной спектроскопии с использованием комплекса, включающего анализатор частотного отклика SI 1260 и диэлектрический интерфейс 1296, фирмы "Solartron Analytical" (США). Для обеспечения электрического контакта использовали серебряную токопроводящую пасту, измерения проводили в частотном диапазоне 1 Гц–20 МГц, амплитуда возбуждающего сигнала составляла 0,5 В. Объемное сопротивление рассчитывали из высокочастотной области спектра с использованием метода эквивалентных электрических схем (ЭЭС). Моделирование экспериментальных импедансных спектров осуществляли с помощью параллельной RC-цепочки.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы продуктов, полученных при температурах 120, 250,

350 и 500 °С. В соответствии с приведенными данными, для образцов NTO-120, NTO-250 и NTO-350 характерным является наличие уширенных дифракционных максимумов малой интенсивности. При этом, учитывая схожую геометрию и уширение пиков, можно сделать вывод, что в ходе термообработки вплоть до 350 °С с материалом не происходит каких-либо значимых изменений. Расшифровка дифракционных картин показывает, что наиболее интенсивные рефлексы отвечают титанату натрия (PDF № 59-0666), который имеет моноклинную решетку (пространственная группа  $P2_1/m$ ) с параметрами:  $a = 9,3987 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,7566 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,0272 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101,6^\circ$ . Помимо этого зафиксировано наличие в анализируемых образцах в виде примеси диоксида титана в фазе анатаза (PDF № 21-1272). Последующий рост температуры обработки материала сопровождается необратимыми фазовыми превращениями. Так в образце, полученном при 500 °С, доля анатаза заметно возрастает. Это согласуется с данными других исследователей [13, 14].

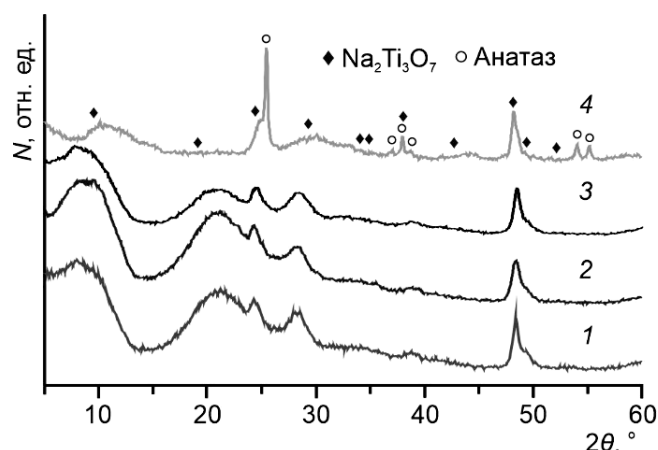


Рис. 1. Рентгенограммы полученных продуктов: NTO-120 (1), NTO-250 (2), NTO-350 (3) и NTO-500 (4)

Fig. 1. XRD patterns of the prepared products: NTO-120 (1), NTO-250 (2), NTO-350 (3), and NTO-500 (4)

На рис. 2 приведены изображения, характеризующие микроструктуру синтезированных материалов (на примере NTO-120). Согласно результатам, продукты демонстрируют сложную иерархически организованную двухуровневую архитектуру. Так, данные СЭМ указывают, что на первом уровне иерархии материалы представлены имеющими развитую поверхность микрочастицами диаметром от одного до десяти микрон. Углубленный же анализ в режиме СПЭМ (рис. 2, вставка) обнаруживает, что эти микрообъекты состоят (организованы) из элементов меньшего масштаба – нанотрубок с внешним диаметром 6–9 нм и длиной в не-

сколько сотен нанометров. Толщина стенок нанотрубок составляет 2-3 нм (тонкостенные). При этом установлено (данные эксперимента не включены в статью), что отжиг при 350 °С не оказывает заметного влияния на микроструктуру: “срастания” нанотрубок не наблюдается. По данным электронно-зондового микроанализа все исследуемые материалы включают элементы О, Na и Ti.

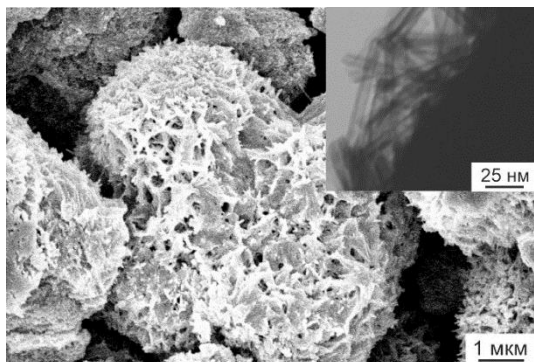


Рис. 2. Изображения поверхности образца NTO-120, полученные методами СЭМ и СПЭМ  
Fig. 2 SEM and STEM images of the NTO-120 surface

Для анализа текстуры полученных материалов, проводили измерения с использованием метода низкотемпературной адсорбции–десорбции N<sub>2</sub>. Рис. 3 иллюстрирует экспериментальные изотермы и данные о распределении пор для образца NTO-120. Исходя из классификации ИЮПАК, измеренные изотермы следует отнести к IV типу, характерному для мезопористых продуктов. Согласно модели БЭТ обнаружены, соответственно, следующие значения удельной площади поверхности и объема пор: 314 м<sup>2</sup>/г и 0,54 см<sup>3</sup>/г. Расчет (метод БДХ) кривой распределения пор по размерам

(вставка к рис. 3) из соответствующей десорбционной ветви указывает на преобладающую роль пор с размером 5,7 нм в анализируемом образце. После отжига при 350 °С значения S<sub>уд</sub> и V<sub>пор</sub> составили 283 м<sup>2</sup>/г и 0,60 см<sup>3</sup>/г, соответственно; форма кривой распределения пор по размерам не изменилась, положение максимума – 6,3 нм. Таким образом, можно заключить, что полученные материалы представляют собой пористые системы с высоко развитой поверхностью, термостабильные вплоть до 350 °С. Создание функциональных материалов с упорядоченной особым образом микроструктурой, большой площадью поверхности и пористостью, перспективных к применению в различных областях, например, в накопителях энергии (конденсаторах, аккумуляторах и т.д.) – важная задача материаловедения [15-17].

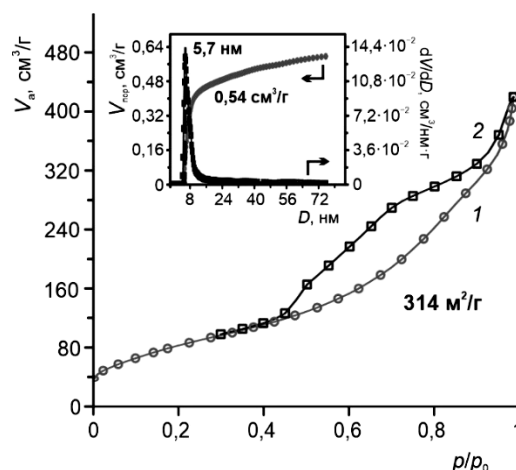


Рис. 3. Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) азота при 77 К и распределение пор по размерам (на вставке) для образца NTO-120  
Fig. 3. Absorption (1) and desorption (2) isotherms of N<sub>2</sub> at 77 K and the pore size distribution for the NTO-120

**Таблица**

**Сведения о способе синтеза и текстурных характеристиках некоторых перспективных функциональных материалов на основе Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>**

**Table. Synthesis technique and textural characteristics for a number of promising functional Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-based materials**

Материал	Способ получения	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	Год и ссылка
Гибрид нанопроволок Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> и графена	Сольвотермальный	62	0,33 (мезо)	2016 [19]
Стержни самодопированного (Ti <sup>3+</sup> ) Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> с углеродным покрытием	Золь-гель, прокалывание в H <sub>2</sub> /Ar	134	–	2018 [18]
Нановолокна Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> инкапсулированные в углерод	Гидротермальный, отжиг в присутствии MXene (Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> )	133	(мезо)	2019 [20]
Нанопроволочный Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> покрытый нанопластинами MoS <sub>2</sub> и углерода	Гидротермальный, карбонизация Мо-полидопамина на поверхности	260	–	2019 [21]
Гетероструктура на основе нанотрубок Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> и наночастиц V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Гидротермальный, двухстадийный	284	0,32 (мезо)	2018 [22]
Нанопластины Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	Гидротермальный	70	–	2016 [23]

В таблице суммированы соответствующие характеристики наноструктурированных образцов  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  по данным работ [18-22]. Сравнение показывает перспективность предложенного в рамках данного исследования способа получения функциональных материалов на основе трититаната натрия.

Анализ импедансных спектров образцов (рис. 4 и соответствующая вставка) показал, что минимальное значение импеданса составляет 117 Ом (образец NTO-350), а удельное сопротивление, рассчитанное с использованием ЭЭС (вставка) с учетом геометрии образцов, достигает значений 590 Ом·см и 201 Ом·см для NTO-120 и NTO-350, соответственно. Исходя из данных эксперимента, продукт NTO-120 имеет удельную электропроводность  $1,70 \cdot 10^{-3}$  См/см. Отжиг приводит к росту проводимости нанотрубчатого  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  в 3 раза (до  $4,97 \cdot 10^{-3}$  См/см для образца NTO-350). Можно предположить, что это связано с изменением соотношения фаз  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  и анатаза, вероятного наличия между ними гетеропереходов. Литературный поиск показывает, что зафиксированные значения являются высокими. Так, например, в [24] установлено, что микроразмерный  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , полученный твердофазным способом, имеет электропроводность  $1,19 \cdot 10^{-7}$  См/см (допирование иттербием приводит к увеличению значения данного параметра до  $1,89 \cdot 10^{-7}$  См/см).

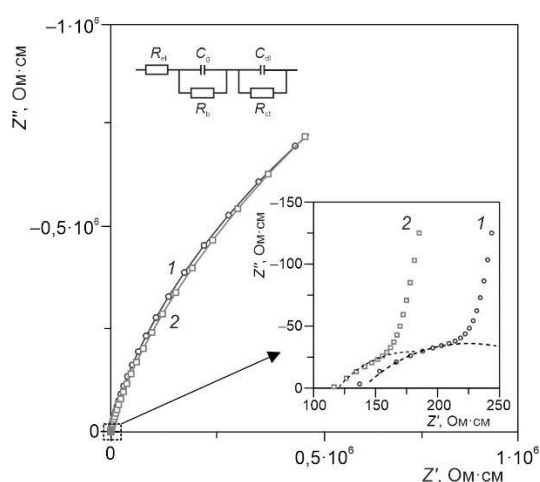


Рис. 4. Импедансные спектры образцов NTO-120 (1) и NTO-350 (2). На вставках представлены участки спектров в увеличенном масштабе с результатами моделирования (пунктир) и соответствующая ЭЭС ( $R_{el}$  – сопротивление омического контакта электродов,  $R_b$  и  $C_g$  – объемное сопротивление образца и его ёмкость,  $R_{ct}$  и  $C_{dl}$  – фарадеевское сопротивление переносу заряда и емкость двойного электрического слоя)

Fig. 4. Impedance spectra for the NTO-120 (1) and NTO-350 (2) samples. The insets depict an enlarged plots with modeling (dashed lines) and equivalent electric circuit ( $R_{el}$  is the electrode resistance,  $R_b$  and  $C_g$  are the bulk resistance and geometric capacitance of the sample,  $R_{ct}$  and  $C_{dl}$  are the charge transfer resistance and double-layer capacitance)

## ВЫВОДЫ

Таким образом, в настоящей работе гидротермальным способом получен  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  с иерархической микро-/наноразмерной структурой, сформированной тонкостенными нанотрубками с внешним диаметром 6-9 нм, толщиной стенок 2-3 нм и длиной в несколько сотен нанометров. Для материала обнаружены высокие значения удельной площади поверхности ( $314 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и пористости ( $0,54 \text{ см}^3/\text{г}$ ) с узким распределением пор по размерам вблизи 5,7 нм. При этом продукт термостабилен вплоть до  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ : агломерации нанотрубок не наблюдается, значения  $S_{уд}$  и  $v_{пор}$  после термообработки сохраняются на уровне  $283 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0,60 \text{ см}^3/\text{г}$ , соответственно, преобладают поры диаметром 6,3 нм. При изучении характера воздействия температуры обработки материала на фазовый состав зафиксировано образование анатаза вблизи  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Термообработка сказывается на электрофизических свойствах нанотрубок  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ : проводимость увеличивается в 3 раза до  $4,97 \cdot 10^{-3}$  См/см (отжиг при  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Синтезированная nanoархитектура на основе трититаната натрия с пористой структурой может быть практически востребована, например, в области электрохимических устройств хранения и преобразования энергии нового поколения.

За участие в проведении экспериментов и обсуждении результатов авторы выражают благодарность коллегам из ИХ ДВО РАН: к.х.н. В.Г. Курявому и к.х.н. В.Ю. Майорову. Данные электронно-микроскопических исследований и электронно-зондового микроанализа получены на оборудовании ЦКП «ДВЦЭМ» ННЦМБ ДВО РАН и ЦКП «ДВЦСИ» ИХ ДВО РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00912).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

For helpful in experiments, the authors are grateful to colleagues from the Institute of Chemistry FEB RAS: Ph.D. V.G. Kuryavyi and Ph.D. V.Yu. Mayorov. Electron-microscopic studies of the morphology and energy-dispersive X-ray analysis were carried out using the core facilities available at the A.V. Zhirmunsky National Scientific Center of Marine Biology FEB RAS and Institute of Chemistry FEB RAS.

This work was financially supported by the Russian Science Foundation (grant № 22-23-00912).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Kuznezov V.V., Maximov A.I., Karpova S.S., Ponomareva A.A. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors. *J. Non. Cryst. Solids*. 2010. V. 356. N 37–40. P. 2020–2025. DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2010.06.030.
2. Xu Y. Chapter 19 - Hierarchical materials. In: Modern inorganic synthetic chemistry. Ed. by: R. Xu, Y. Xu. Elsevier. 2017. P. 545–574. DOI: 10.1016/B978-0-444-63591-4.00019-7.
3. Haider A.J., Jameel Z.N., Al-Hussaini I.H.M. Review on: titanium dioxide applications. *Energy Proced.* 2019. V. 157. P. 17–29. DOI: 10.1016/j.egypro.2018.11.159.
4. Zhang Y., Jiang Z., Huang J., Lim L.Y., Li W., Deng J., Gong D., Tang Y., Lai Y., Chen Z. Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: a review. *RSC Adv.* 2015. V. 5. N 97. P. 79479–79510. DOI: 10.1039/C5RA11298B.
5. Shikina N.V., Bessudnova E.V., Nikitin A.P., Ishchenko A.V., Rudina N.A., Selishchev D.S., Kozlov D.V., Ismagilov Z.R. Study of nanostructured TiO<sub>2</sub> rutile with hierarchical 3D-architecture. Effect of the synthesis and calcinations temperature. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2020. V. 20. N 2. P. 1303–1314. DOI: 10.1166/jnn.2020.16977.
6. Zeng X., Li M., Abd El-Hady D., Alshitari W., Al-Bogami Abdullah S., Lu J., Amine K. Commercialization of lithium battery technologies for electric vehicles. *Adv. Energy Mater.* 2019. V. 9. N 27. P. 1900161. DOI: 10.1002/aenm.201900161.
7. Wang Y., Zhu W., Guerfi A., Kim C., Zaghbi K. Roles of Ti in electrode materials for sodium-ion batteries. *Front. Energy Res.* 2019. V. 7. DOI: 10.3389/fenrg.2019.00028.
8. Wang W., Liu Y., Wu X., Wang J., Fu L., Zhu Y., Wu Y., Liu X. Advances of TiO<sub>2</sub> as negative electrode materials for sodium-ion batteries. *Adv. Mater. Technol.* 2018. V. 3. N 9. P. 1800004. DOI: 10.1002/admt.201800004.
9. Doeff M.M., Cabana J., Shirpour M. Titanate anodes for sodium ion batteries. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2014. V. 24. N 1. P. 5–14. DOI: 10.1007/s10904-013-9977-8.
10. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Gerashimenko A.V., Ziatdinov A.M., Sokolov A.A., Podgorbunsky A.B., Ustinov A.Yu., Kuryavyi V.G., Mayorov V.Yu., Tkachenko I.A., Sergienko V.I. Enhancing lithium and sodium storage properties of TiO<sub>2</sub>(B) nanobelts by doping with nickel and zinc. *Nanomaterials*. 2021. V. 11. N 7. P 1703. DOI: 10.3390/nano11071703.
11. Стенина И.А., Козина Л.Д., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Чеканников А.А., Ярославцев А.Б. Синтез и ионная проводимость титаната натрия Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. *Журн. неорг. химии*. 2016. Т. 61. № 10. С. 1292–1297. DOI: 10.7868/S0044457X16100202.
12. Dynarowska M., Kotwiński J., Leszczynska M., Marzantowicz M., Krok F. Ionic conductivity and structural properties of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> anode material. *Solid State Ionics*. 2017. V. 301. P. 35–42. DOI: 10.1016/j.ssi.2017.01.002.
13. Зима Т.М., Бакланова Н.И., Уткин А.В. Гидротермальный синтез наноструктурированного материала на основе TiO<sub>2</sub> в присутствии хитозана. *Неорг. матер.* 2012. Т. 48. № 8. С. 935–941.
14. Kim G.-S., Kim Y.-S., Seo H.-K., Shin H.-S. Hydrothermal synthesis of titanate nanotubes followed by electrodeposition process. *Korean J. Chem. Eng.* 2006. V. 23. N 6. P. 1037–1045. DOI: 10.1007/s11814-006-0027-x.

## REFERENCES

1. Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Kuznezov V.V., Maximov A.I., Karpova S.S., Ponomareva A.A. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors. *J. Non. Cryst. Solids*. 2010. V. 356. N 37–40. P. 2020–2025. DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2010.06.030.
2. Xu Y. Chapter 19 - Hierarchical materials. In: Modern inorganic synthetic chemistry. Ed. by: R. Xu, Y. Xu. Elsevier. 2017. P. 545–574. DOI: 10.1016/B978-0-444-63591-4.00019-7.
3. Haider A.J., Jameel Z.N., Al-Hussaini I.H.M. Review on: titanium dioxide applications. *Energy Proced.* 2019. V. 157. P. 17–29. DOI: 10.1016/j.egypro.2018.11.159.
4. Zhang Y., Jiang Z., Huang J., Lim L.Y., Li W., Deng J., Gong D., Tang Y., Lai Y., Chen Z. Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: a review. *RSC Adv.* 2015. V. 5. N 97. P. 79479–79510. DOI: 10.1039/C5RA11298B.
5. Shikina N.V., Bessudnova E.V., Nikitin A.P., Ishchenko A.V., Rudina N.A., Selishchev D.S., Kozlov D.V., Ismagilov Z.R. Study of nanostructured TiO<sub>2</sub> rutile with hierarchical 3D-architecture. Effect of the synthesis and calcinations temperature. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2020. V. 20. N 2. P. 1303–1314. DOI: 10.1166/jnn.2020.16977.
6. Zeng X., Li M., Abd El-Hady D., Alshitari W., Al-Bogami Abdullah S., Lu J., Amine K. Commercialization of lithium battery technologies for electric vehicles. *Adv. Energy Mater.* 2019. V. 9. N 27. P. 1900161. DOI: 10.1002/aenm.201900161.
7. Wang Y., Zhu W., Guerfi A., Kim C., Zaghbi K. Roles of Ti in electrode materials for sodium-ion batteries. *Front. Energy Res.* 2019. V. 7. DOI: 10.3389/fenrg.2019.00028.
8. Wang W., Liu Y., Wu X., Wang J., Fu L., Zhu Y., Wu Y., Liu X. Advances of TiO<sub>2</sub> as negative electrode materials for sodium-ion batteries. *Adv. Mater. Technol.* 2018. V. 3. N 9. P. 1800004. DOI: 10.1002/admt.201800004.
9. Doeff M.M., Cabana J., Shirpour M. Titanate anodes for sodium ion batteries. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2014. V. 24. N 1. P. 5–14. DOI: 10.1007/s10904-013-9977-8.
10. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Gerashimenko A.V., Ziatdinov A.M., Sokolov A.A., Podgorbunsky A.B., Ustinov A.Yu., Kuryavyi V.G., Mayorov V.Yu., Tkachenko I.A., Sergienko V.I. Enhancing lithium and sodium storage properties of TiO<sub>2</sub>(B) nanobelts by doping with nickel and zinc. *Nanomaterials*. 2021. V. 11. N 7. P 1703. DOI: 10.3390/nano11071703.
11. Stenina I.A., Kozina L.D., Kulova T.L., Skundin A.M., Chekannikov A.A., Yaroslavtsev A.B. Synthesis and ionic conduction of sodium titanate Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. *J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. N 10. P. 1235–1240. DOI: 10.1134/S003602361610020X.
12. Dynarowska M., Kotwiński J., Leszczynska M., Marzantowicz M., Krok F. Ionic conductivity and structural properties of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> anode material. *Solid State Ionics*. 2017. V. 301. P. 35–42. DOI: 10.1016/j.ssi.2017.01.002.
13. Zima T.M., Baklanova N.I., Utkin A.V. Hydrothermal synthesis of a nanostructured TiO<sub>2</sub>-based material in the presence of chitosan. *Inorg. Mater.* 2012. V. 48. N 8. P. 821–826. DOI: 10.1134/S0020168512080171.
14. Kim G.-S., Kim Y.-S., Seo H.-K., Shin H.-S. Hydrothermal synthesis of titanate nanotubes followed by electrodeposition process. *Korean J. Chem. Eng.* 2006. V. 23. N 6. P. 1037–1045. DOI: 10.1007/s11814-006-0027-x.

15. Вервикишко Д.Е., Кочанова С.А., Долженко А.В., Липатова И.А., Школьников Е.И. Ресурсная стабильность активированных углей из древесины в суперконденсаторах с органическим электролитом. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 43–49. DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.8y.
16. Колесников С.А., Максимова Д.С. Формирование физико-механических характеристик углерод-углеродных материалов при изостатической технологии получения углеродной матрицы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 50–61. DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.14y.
17. Бутман М.Ф., Карасев Н.С., Овчинников Н.Л., Виноградов А.В. Al<sub>30</sub>-пилларный монтмориллонит с улучшенными текстурными свойствами обусловленными предварительной механической обработкой. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 45–50. DOI: 10.6060/ivkkt.20196212.5935.
18. Song T., Ye S., Liu H., Wang Y.-G. Self-doping of Ti<sup>3+</sup> into Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> increases both ion and electron conductivity as a high-performance anode material for sodium-ion batteries. *J. Alloys Compd.* 2018. V. 767. P. 820–828. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.07.186.
19. Zhou Z., Xiao H., Zhang F., Zhang X., Tang Y. Solvothermal synthesis of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanowires embedded in 3D graphene networks as an anode for high-performance sodium-ion batteries. *Electrochim. Acta.* 2016. V. 211. P. 430–436. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.06.036.
20. Zhong W., Tao M., Tang W., Gao W., Yang T., Zhang Y., Zhan R., Bao S.-J., Xu M. MXene-derivative pomponlike Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>@C anode material for advanced sodium ion batteries. *Chem. Eng. J.* 2019. V. 378. P. 122209. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122209.
21. Wang S., Cao F., Li Y., Zhang Z., Zhou D., Yang Y., Tang Z. MoS<sub>2</sub>-coupled carbon nanosheets encapsulated on sodium titanate nanowires as super-durable anode material for sodium-ion batteries. *Adv. Sci.* 2019. V. 6. N 10. P. 1900028. DOI: 10.1002/advs.201900028.
22. Vattikuti S.V.P., Reddy P.A.K., NagaJyothi P.C., Shim J., Byon C. Hydrothermally synthesized Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanotube-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> heterostructures with improved visible photocatalytic degradation and hydrogen evolution – its photocorrosion suppression. *J. Alloys Compd.* 2018. V. 740. P. 574–586. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.12.371.
23. Hayashi H., Nakamura T., Ebina T. Hydrothermal synthesis of sodium titanate nanosheets using a supercritical flow reaction system. *J. Ceram. Soc. Japan.* 2016. V. 124. N 1. P. 74–78. DOI: 10.2109/jcersj2.15186.
24. Xia J., Zhao H., Pang W. K., Yin Z., Zhou B., He G., Guo Z., Du Y. Lanthanide doping induced electrochemical enhancement of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> anodes for sodium-ion batteries. *Chem. Sci.* 2018. V. 9. N 14. P. 3421–3425. DOI: 10.1039/C7SC05185A.
15. Vervikishko D.E., Kochanova S.A., Dolzhenko A.V., Lipatova I.A., Shkolnikov E.I. Resource stability of activated carbon from wood in supercapacitors with organic electrolyte. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 11. P. 43–49 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.8y.
16. Kolesnikov S.A., Maximova D.S. Formation of physical and mechanical characteristics of carbon-carbon materials in iso-static technology for producing carbon matrix. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 11. P. 50–61 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.14y.
17. Butman M.F., Karasev N.S., Ovchinnikov N.L., Vinogradov A.V. Al<sub>30</sub>-pillared montmorillonite with enhanced textural properties due to preliminary mechanical treatment. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 12. P. 45–50. DOI: 10.6060/ivkkt.20196212.5935.
18. Song T., Ye S., Liu H., Wang Y.-G. Self-doping of Ti<sup>3+</sup> into Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> increases both ion and electron conductivity as a high-performance anode material for sodium-ion batteries. *J. Alloys Compd.* 2018. V. 767. P. 820–828. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.07.186.
19. Zhou Z., Xiao H., Zhang F., Zhang X., Tang Y. Solvothermal synthesis of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanowires embedded in 3D graphene networks as an anode for high-performance sodium-ion batteries. *Electrochim. Acta.* 2016. V. 211. P. 430–436. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.06.036.
20. Zhong W., Tao M., Tang W., Gao W., Yang T., Zhang Y., Zhan R., Bao S.-J., Xu M. MXene-derivative pomponlike Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>@C anode material for advanced sodium ion batteries. *Chem. Eng. J.* 2019. V. 378. P. 122209. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122209.
21. Wang S., Cao F., Li Y., Zhang Z., Zhou D., Yang Y., Tang Z. MoS<sub>2</sub>-coupled carbon nanosheets encapsulated on sodium titanate nanowires as super-durable anode material for sodium-ion batteries. *Adv. Sci.* 2019. V. 6. N 10. P. 1900028. DOI: 10.1002/advs.201900028.
22. Vattikuti S.V.P., Reddy P.A.K., NagaJyothi P.C., Shim J., Byon C. Hydrothermally synthesized Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanotube-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> heterostructures with improved visible photocatalytic degradation and hydrogen evolution – its photocorrosion suppression. *J. Alloys Compd.* 2018. V. 740. P. 574–586. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.12.371.
23. Hayashi H., Nakamura T., Ebina T. Hydrothermal synthesis of sodium titanate nanosheets using a supercritical flow reaction system. *J. Ceram. Soc. Japan.* 2016. V. 124. N 1. P. 74–78. DOI: 10.2109/jcersj2.15186.
24. Xia J., Zhao H., Pang W. K., Yin Z., Zhou B., He G., Guo Z., Du Y. Lanthanide doping induced electrochemical enhancement of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> anodes for sodium-ion batteries. *Chem. Sci.* 2018. V. 9. N 14. P. 3421–3425. DOI: 10.1039/C7SC05185A.

Поступила в редакцию 22.11.2021

Принята к опубликованию 30.09.2022

Received 22.11.2021

Accepted 30.09.2022