
ЦИТРАТНО-НИТРАТНЫЙ СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $K_2O-TiO_2-Fe_2O_3$

© 2021 г. Н. А. Морозов^{1, *}, О. Ю. Синельщикова^{1, **},
Н. В. Беспрованных¹, В. Л. Уголков¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: morozov.na@iscras.ru

**e-mail: sinelshikova@mail.com

Поступила в редакцию 08.04.2021 г.

После доработки 07.06.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2021 г.

В данной работе представлены результаты изучения электропроводящих свойств керамики на основе фаз, кристаллизующихся в системе $K_2O-Fe_2O_3-TiO_2$, при использовании для их синтеза метода пиролиза цитратно-нитратных композиций. Получены как однофазные титанаты, так и их смеси. В работе представлены исследования морфологии и структуры полученных соединений. Измерена величина их электропроводности в интервале температур 150–700°C. Установлено, что фаза со структурой лепидокрокита проявляет наибольшую проводимость среди рассматриваемых составов во всем интервале температур ($E_{ак} = 0.415$ эВ).

Ключевые слова: полтитанаты калия, пиролиз, цитратно-нитратный метод, импедансометрия, лепидокрокит, голландит

DOI: 10.31857/S0132665121050115

ВВЕДЕНИЕ

На нынешнем этапе развития техники и технологии остро стоит вопрос о получении все более емких источников электроэнергии. Так, одним из актуальных направлений поиска решения данной проблемы стали керамические материалы. Из них изготавливают суперконденсаторы, ионисторы и твердотельные топливные элементы. Одним из перспективных материалов для получения керамики, применяемой в указанных выше областях, являются полтитанаты щелочных металлов [1, 2].

Полтитанаты щелочных металлов – класс соединений, с общей формулой $Me_2O : nTiO_2$, где $Me = Li, Na, K, Rb$ и Cs , а в зависимости от n образуются слоистые ($n = 2-4$) или туннельные ($n \geq 5$) структуры. Во всех случаях они образованы из титанкислородных октаэдров TiO_6 и ионов щелочных металлов, располагающихся в межслоевом пространстве. В слоистых структурах октаэдры сочленяются ребрами, образуя зигзагообразные ленты [3], в случае туннелей происходит сочленение и по ребрам, и по вершинам [4, 5]. Благодаря наличию полостей между слоями или туннелей в структуре данных соединений, в них происходит свободное движение ионов щелочных металлов в катионных позициях. Также возможно их замещение другими атомами, в ходе ионного обмена. Благодаря указанным особенностям структуры, данные соединения находят широкое применение в качестве сорбентов, фотокатализаторов, электродов или электролитов топливных элементов, а также сенсоров различных га-

Таблица 1. Номер и расчетный состав синтезируемой оксидной композиции

Номер (значение <i>n</i>)	Состав шихты (в пересчете на соответствующие сложные оксиды)	Номер (значение <i>n</i>)	Состав шихты (в пересчете на соответствующие сложные оксиды)
1	$K_2Fe_{0,1}Ti_{0,9}O_{2,95}$	4	$K_2Fe_{0,4}Ti_{3,6}O_{8,8}$
2	$K_2Fe_{0,2}Ti_{1,8}O_{4,9}$	5	$K_2Fe_{0,5}Ti_{4,5}O_{10,75}$
3	$K_2Fe_{0,3}Ti_{2,7}O_{6,85}$	6	$K_2Fe_{0,6}Ti_{5,4}O_{12,7}$

зов, таких как водород, азот, углекислый газ, пары этанола, изопропанола, ацетона [6–10].

Исходя из того, что возможность движения ионов в катионных позициях связана с размером полостей или каналов и наличием в них свободных вакансий — интересной задачей для исследований является их изменение. Так, одним из подходов к модификации размеров туннелей или слоев является легирование полтитанатов металлами для изоморфного замещения части ионов титана на другие металлы [11] и, как следствие, изменение параметров элементарной ячейки. При допировании железом, которое имеет переменную валентность, его атомы занимают октаэдрические позиции титана, но при его избытке может наблюдаться замещение и катионных позиций калия [12].

В 1986 году Endo и др. [13] опубликовали одну из первых работ по изучению системы $K_2O-TiO_2-Fe_2O_3$. В ней описано фазообразование и исследование электрофизических характеристик получаемых калиевых титанатов при различных частотах и температурах. В дальнейшем большинство работ по изучению материалов в указанной системе посвящено исследованию полтитанатов калия со структурным типом голландита [14–19]. В некоторых статьях изучались и другие формы титанатов калия с добавлением железа [20, 21]. В них авторы исследуют как каталитические свойства данных соединений, так и электрофизические, но стоит отметить, что в этих работах не представлены исследования в области средних и высоких температур (от 300°C и выше), в которой можно ожидать наличие значительной ионной проводимости.

Поэтому целью данной работы является изучение керамики на основе полтитанатов калия с замещением части ионов титана ионами железа и изучение их электрофизических свойств в интервале температур от 150 до 700°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые составы брались в стехиометрическом отношении $K_2O \cdot n(Ti_{0,9}Fe_{0,1})O_{1,95}$, где *n* от 1 до 6 с шагом в единицу (табл. 1).

Далее по тексту составы будут нумероваться как № 1, 2, 3, 4, 5 и 6, в соответствии с отношением количества оксида калия к сумме оксидов титана и железа.

Синтез образцов выполнялся с применением метода пиролиза цитратно-нитратных композиций. Исходными реактивами являлись: KNO_3 (“х. ч.”), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (“ос. ч.”), $TiCl_4$ (“х. ч.”), NH_4OH , HNO_3 , H_2O_2 (“х. ч.”) и $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (“ос. ч.”). Титаносодержащий раствор получали путем медленного приливания $TiCl_4$ в дистиллированную воду (т.к. реакция экзотермическая, процесс осуществлялся при охлаждении). Затем производили осаждение гидроксида титана аммиаком, а получаемый осадок отмывали от нерастворимых примесей. После получения отмытого оксида титана его растворяли в смеси азотной кислоты и перекиси водорода (30 и 70 об. % соответственно). Образовавшийся в результате раствор и применялся в качестве носителя титана.

Далее производили смешивание титаносодержащего раствора с нитратами железа и калия, к которым добавляли лимонную кислоту. В данном методе синтеза лимонная кислота выступала как в качестве восстановителя, так и в качестве топлива. Для формирования комплексных соединений рН раствора повышали водным раствором

аммиака до значения ≈ 7 . Получаемую смесь сушили при температуре 60°C и выдерживали до образования ксерогеля. Режим термообработки выбирали исходя из фазового состава.

На всех этапах синтеза выполняли рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) при комнатной температуре в интервале $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ с шагом 0.02° .

Для проведения комплексного термического анализа из высушенных зольей отбирали образцы, массы которых составляли около 10 мг. Их помещали в алундовые тигли без крышек и устанавливали на держатель образцов, а затем нагревали со скоростью 20°C в минуту в динамической атмосфере воздуха (поток воздуха $50 \text{ см}^3/\text{мин}$) в интервале от 40 до 1000°C . Эксперименты выполняли на установке синхронного термического анализа STA 429 CD фирмы NETZSCH с использованием платино-платинородиевого держателя для образцов типа "TG + DSC". Дополнительно для анализа продуктов разложения был использован квадрупольный масс-спектрометр QMS 403C той же фирмы, позволяющий анализировать продукты термического разложения в интервале от 1 до 121 атомно-зарядных единиц.

Для получения керамики, порошки прессовали при давлении $\approx 1500 \text{ МПа}$ на ручном прессе в таблетки диаметром 5 мм и толщиной от 1 до 2 мм и обжигали при температурах 800°C для состава 1 и 2 и 1000°C для составов 3–6. При более высоких температурах (выше 800°C) первые два состава расплавились.

Для изучения электрофизических свойств, на таблетки наносили платиновые контакты, используя платиносодержащую пасту ПП-20 (ООО "ЭЛМА-ПАСТЫ"), которую вжигали при температуре 800°C . Измерение электропроводности выполняли двухконтактным методом. Значение сопротивления фиксировали автоматическим RLC-метром FLUKE PM6306 в интервале температур от 150 до 700°C . Нагревание образца производили ступенчато с шагом в 50°C с термостатированием на каждой температуре в течение 10 мин в трубчатой печи.

Для исключения влияния поляризации и последующего накопления ионов калия на границе образец–электрод, характерного для ионных проводников, измерение выполняли на переменном токе с частотой в 1 кГц и напряжением 0.125 В. Удельная величина проводимости рассчитывалась по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{S},$$

где R – сопротивление, Ом; L – толщина таблетки, см; S – площадь боковой грани, см^2 .

При температуре 700°C снимали годограф импеданса в диапазоне частот от 2 МГц до 2.5 Гц, используя Impedancemeter Elins Z-2000 и программное обеспечение прибора. Для моделирования эквивалентных схем применялась программа ZView (Scribner Associates Inc.).

Исследования микроструктуры шлифов получаемой керамики выполняли с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Tescan MIRA 3 (15 кВ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для термического исследования были выбраны составы №№ 1, 3 и 6. Первый и шестой как крайние члены исследуемого разреза, а состав 3 как промежуточный состав.

Во всех представленных образцах в интервале температур $180 - 220^\circ\text{C}$ наблюдался сильный эндотермический эффект, сопровождаемый потерей массы порядка 75–83%, что объясняется процессом объемного горения полученных ксерогелей (рис. 1). При этом во всех случаях масс-спектрометром фиксировали значительный прирост угле-

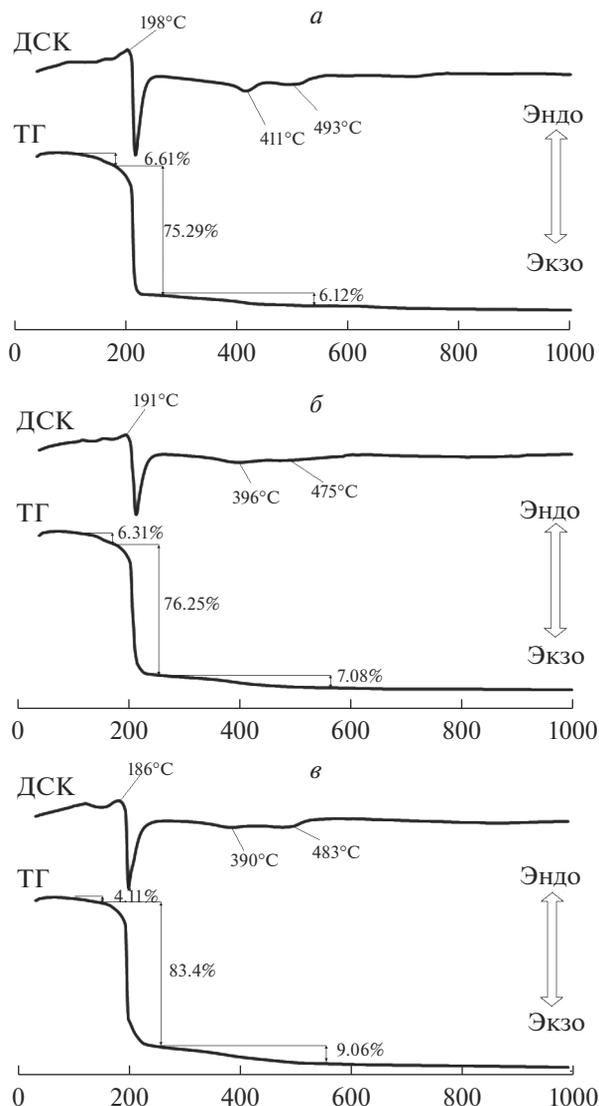


Рис. 1. Данные ДСК и ТГ для образцов 1 (а), 3 (б) и 6 (в).

кислого газа и воды, кроме того, в составах 3 и 6 отмечали горение и разложение нитрата, которое приводило к появлению в газовой фазе оксидов азота. При термическом разложении органических веществ в потоке воздуха такая ситуация наблюдается практически всегда: экзотермическому эффекту горения предшествует небольшой эндотермический пик. Это явление можно объяснить тем, что перед горением происходит плавление исследуемых ксерогелей, которое протекает с поглощением энергии.

При дальнейшем нагревании в интервале температур 311–561°C наблюдались два заметных экзотермических эффекта. В обоих случаях зафиксировано выделение углекислого газа, что объясняется сгоранием карбонизированного углерода, который образовывался в условиях недостатка кислорода на стадии горения органического веще-

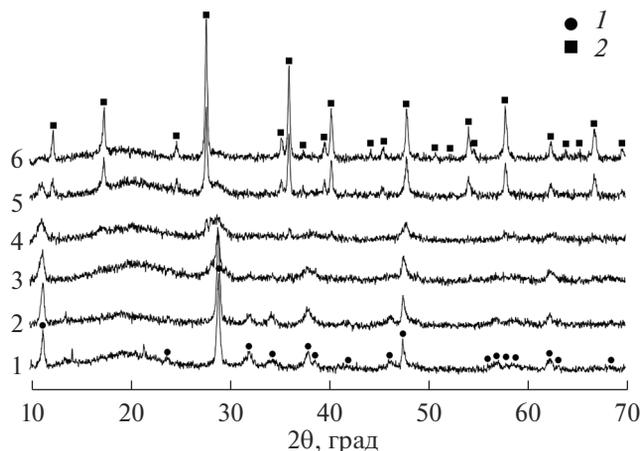


Рис. 2. Данные РФА составов, отожженных при 650°C. Обозначения: 1 – фаза со структурой лепидокрокита, 2 – фаза со структурой голландита.

ства. Это было подтверждено в ходе эксперимента, где ксерогели указанных составов также были сожжены при температуре 450°C. Полученные порошки имели черную окраску, что свидетельствует об образовании сажи на их поверхности.

Исходя из данных термического анализа образцов, была выбрана оптимальная температура для первичного сжигания ксерогелей и полного удаления всех органических примесей – 650°C. После этого был выполнен РФА полученных порошков (рис. 2). На дифрактограммах отчетливо видно различие фазового состава образцов: в 1 образовалась чистая фаза со структурой типа лепидокрокита $K_x(Fe_yTi_{4-y})O_8$ – слоистого полититаната [22, 23]. Образцы 2, 3 и 4 имели аналогичный фазовый состав, но с менее выраженной кристаллическостью, что проявляется в уширенных пиках интенсивности. В 6 происходило образование сложного оксида с туннельной структурой типа голландита $K_2(Fe_yTi_{8-y})O_{16}$ [24]. Состав 5 же можно охарактеризовать как голландит с примесью лепидокрокита.

После компактирования и повторной термообработки при температурах 800–1000°C, проведенной для получения плотноспеченных образцов, также выполняли РФА для уточнения фазового состава керамики (рис. 3). Установлено, что при увеличении температуры обжига фазовый состав образцов 1 и 2 сохранялся – все рефлексы относились к структуре лепидокрокита, происходило только увеличение их интенсивности, свидетельствующее о повышении кристаллическости. В третьем образце формировалась смесь фаз: $K_x(Fe_yTi_{4-y})O_8$ и полититаната калия $K_2Ti_8O_{17}$ (ПТК) с туннельной структурой [25, 26]. В составах 4 и 5 наблюдалось образование ПТК и фазы со структурой голландита $K_2(Fe_yTi_{8-y})O_{16}$. Шестой образец представлял собой керамику на основе голландитовой фазы.

Исходя из полученных рентгенодифракционных данных, методом Ритвельда была уточнена структура получаемых фаз. Сравнительные данные представлены в табл. 2.

Для изучения морфологии полученных составов были выполнены исследования методом сканирующей электронной микроскопии некоторых образцов. Как видно из микрофотографий, приведенных на рис. 4, морфология полититаната калия и голландита сильно различается. Состав 3 представляет собой крупнозернистые вытянутые столбчатые структуры длиной ~5 мкм и шириной ~1–2 мкм, которые имеют значи-

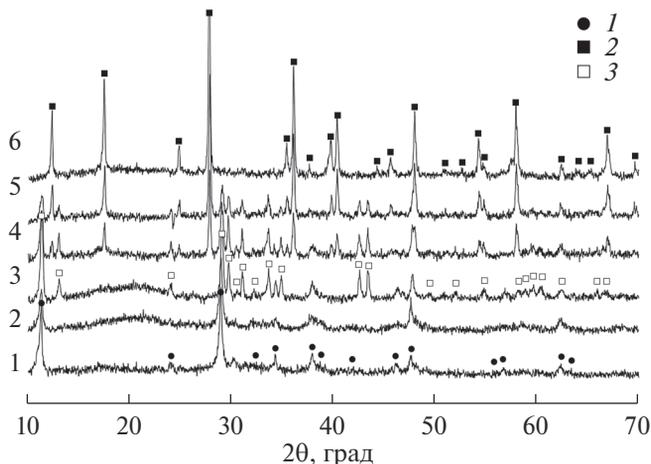


Рис. 3. Данные РФА после обжига при температурах: 800°С для 1 и 2, 1000°С для 3–6. 1 – фаза со структурой лепидокрокита, 2 – фаза ПТК ($K_2Ti_8O_{17}$), 3 – фаза со структурой голландита.

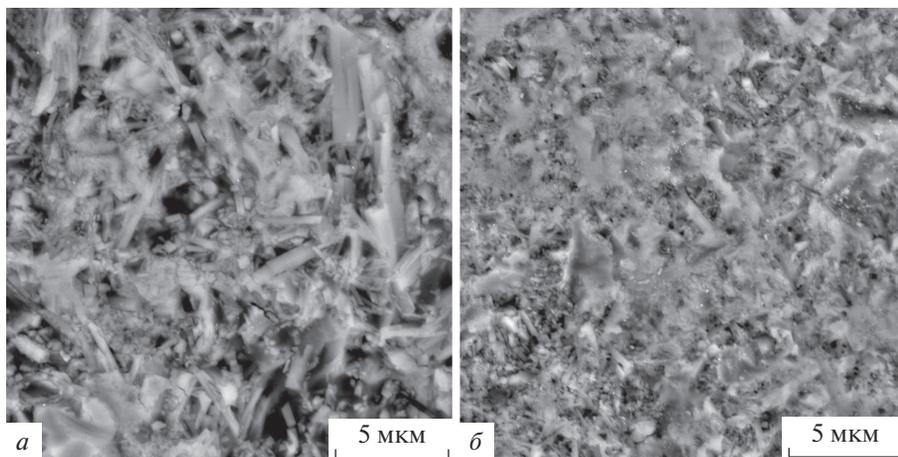


Рис. 4. Микрофотографии составов 3 (а) и 6 (б).

тельное расстояние между кристаллами. Образец 6 имеет более плотную микроструктуру из сросшихся волокнистых частиц.

Температурная зависимость удельной проводимости исследованных образцов представлена на рис. 5, в координатах Аррениуса она линейно увеличивается во всем интервале температур. Составы 1 и 2, имеющие структуру лепидокрокита, проявляют наиболее высокие значения электропроводности ($\sigma_{700^\circ\text{C}} = 2.42 \times 10^{-3}$ и 4.74×10^{-3} См/см соответственно). По-видимому, это связано с наличием вакантных позиций для ионов калия и кислорода в структуре, которое может приводить как к повышению К-ионной, так и к возникновению кислородной проводимости. Наличие данных вакансий установлено исходя из результатов расчета методом Ритвельда (табл. 2). В образцах, содержащих ПТК (№ 3–5), электропроводность существенно ниже, чем в однофаз-

Таблица 2. Фазообразование и параметры элементарных ячеек синтезированных составов

Номер состава	Состав шихты	Условия термообработки	Фазовый состав и соотношение, вес. %	ПЭЯ, Å	Рассчитанный состав
1	$K_2Fe_{0.1}Ti_{0.9}O_{2.95}$	650°C – 1 ч	Леп.		
		800°C – 5 ч	Леп.	$a = 3.811(1)$ $b = 15.651(8)$ $c = 2.978(1)$ $V = 177.62(1)$	$K_{1.2}Fe_{0.8}Ti_{3.2}O_{6.2}$ ($R_f^* = 0.055$)
2	$K_2Fe_{0.2}Ti_{1.8}O_{4.9}$	650°C – 1 ч	Леп.		
		800°C – 5 ч	Леп.	$a = 3.812(1)$ $b = 15.655(8)$ $c = 2.980(1)$ $V = 177.83(1)$	$K_{1.8}Fe_{1.4}Ti_{2.6}O_6$ ($R_f = 0.076$)
3	$K_2Fe_{0.3}Ti_{2.7}O_{6.85}$	650°C – 1 ч	Леп.		
		1000°C – 5 ч	Леп. (≈ 33)	$a = 3.806(1)$ $b = 15.635(6)$ $c = 2.974(1)$ $V = 176.973(8)$	$K_{2.8}Fe_{0.2}Ti_{3.8}O_8$ ($R_f = 0.068$)
			ПТК (≈ 67)	$a = 15.540(4)$ $b = 3.8005(5)$ $c = 11.992(2)$ $\beta = 95.16(1)^\circ$ $V = 705.43(1)$	$K_2Ti_8O_{17}$ ($R_f = 0.068$)
4	$K_2Fe_{0.4}Ti_{3.6}O_{8.8}$	650°C – 1 ч	Леп.		
		1000°C – 5 ч	Гол. (≈ 41)	$a = b = 10.110(1)$ $c = 2.9743(4)$ $V = 304.039(5)$	$K_2Fe_{0.2}Ti_{0.8}O_{16}$ ($R_f = 0.061$)
			ПТК (≈ 59)	$a = 15.563(4)$ $b = 3.8036(5)$ $c = 11.994(2)$ $\beta = 95.18(1)^\circ$ $V = 707.16(1)$	$K_2Ti_8O_{17}$ ($R_f = 0.061$)
5	$K_2Fe_{0.5}Ti_{4.5}O_{10.75}$	650°C – 1 ч	Леп. + Гол.		
		1000°C – 5 ч	Гол. (≈ 67)	$a = b = 10.1202(6)$ $c = 2.9761(2)$ $V = 304.819(8)$	$K_{2.08}Fe_{0.32}Ti_{6.78}O_{16}$ ($R_f = 0.062$)
			ПТК (≈ 33)	$a = 15.576(4)$ $b = 3.8035(6)$ $c = 12.003(2)$ $\beta = 95.21(1)^\circ$ $V = 708.19(2)$	$K_2Ti_8O_{17}$ ($R_f = 0.062$)
6	$K_2Fe_{0.6}Ti_{5.4}O_{12.7}$	650°C – 1 ч	Гол.		
		1000°C – 5 ч	Гол.	$a = b = 10.1290(6)$ $c = 2.9723(4)$ $V = 304.96(1)$	$K_{1.84}Fe_{0.16}Ti_{7.84}O_{16}$ ($R_f = 0.065$)

Леп. – лепидокрокит (Smc21), ПТК – полититанат калия (C2/m), Гол. – голландит (I4/m)

$$R_f^* = \frac{\sum |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum I_{obs}}$$

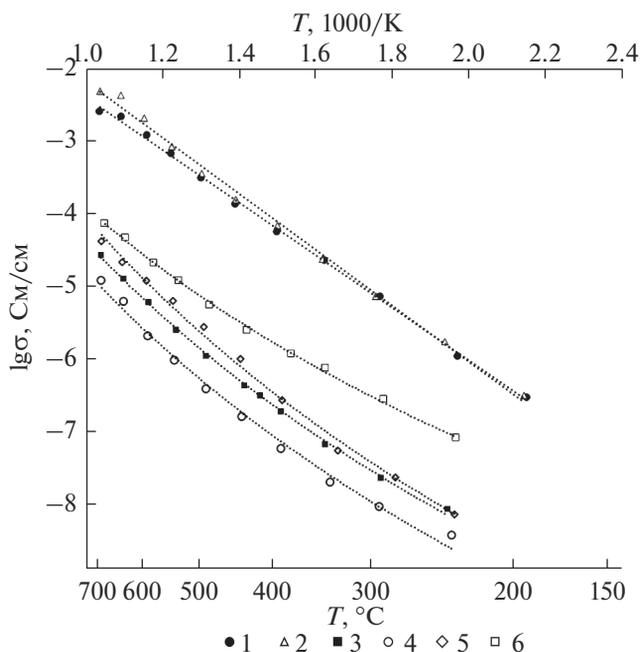


Рис. 5. Температурная зависимость проводимости синтезированных составов.

ных, вероятно из-за высокого сопротивления полититаната $K_2Ti_8O_{17}$. Составы 4 и 5, представляющие из себя смесь из ПТК и $K_2(Fe_yTi_{8-y})O_{16}$, постепенно увеличивают свою проводимость с увеличением доли голландитовой фазы. Проводимость образца 6 соотносится с имеющимися литературными данными [11].

Расчет энергии активации проводили исходя из уравнения Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(\frac{E_{ak}}{kT}\right)},$$

$$E_{ak} = \frac{k(\ln \sigma_1 - \ln \sigma_2)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)},$$

где k – постоянная Больцмана (8.617×10^{-5} эВ/К), T – абсолютная температура, К.

Данные о проводимости при различных температурах и рассчитанная энергия активации представлены в табл. 3.

Экспериментальные годографы импеданса при 700°C , эквивалентные схемы и кривые, смоделированные на основании этих схем, для некоторых образцов приведены на рис. 6. Параметры подгонки элементов электрической цепи указаны в табл. 4.

Структурные импедансные модели строятся из элементов, которые по своему физическому смыслу соответствуют моделируемым с их помощью процессам. Поскольку электрохимический импеданс представляет собой соотношение между током и напряжением, являющимися электрическими величинами, то для построения эквивалентных схем использованы электротехнические элементы. R – различные виды сопротивления электролита (сопротивление границ зерен, межзеренное сопротивление и др.), C – величина накапливаемого заряда в разных частях образца, СРЕ – элемент постоянной фазы (СРЕ), является обобщенным и универсальным средством для мо-

Таблица 3. Проводимость и энергия активации синтезированных образцов

	№ состава	1	2	3	4	5	6
Проводимость σ , См/см	150°C	2.87×10^{-7}	3.1×10^{-7}	2.73×10^{-9}	1.46×10^{-9}	3.08×10^{-9}	3.15×10^{-8}
	450°C	2.94×10^{-4}	3.47×10^{-4}	1.08×10^{-6}	3.73×10^{-7}	2.66×10^{-6}	5.33×10^{-6}
	700°C	2.43×10^{-3}	4.75×10^{-3}	2.65×10^{-5}	1.18×10^{-5}	4×10^{-5}	7×10^{-5}
Энергия активации $E_{ак}$, эВ		0.463	0.415	1.002	0.848	0.763	0.732

Таблица 4. Номиналы элементов эквивалентных схем для составов 1, 2, 3 и 6

Состав	R1, Ом	R2, Ом	C/CPE2, 10^{-12} Ф	n	R3, Ом	C/CPE3, 10^{-9} Ф	n	R4, кОм	CPE4, 10^{-6} Ф	n
1(А)	81	283	90	1	7.5	400	1	0.3	1500	0.31
2(Б)	10	152	60	1	—	—	—	0.37	2300	0.23
3(В)	—	25×10^3	6	1	3.1×10^3	0.9	0.98	30	2	0.38
6(Г)	—	900	30	0.9	1.4×10^3	10	0.8	28.5	0.9	0.54

делирования импеданса обширного класса электрохимических систем. Импеданс такого элемента можно выразить уравнением

$$Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n},$$

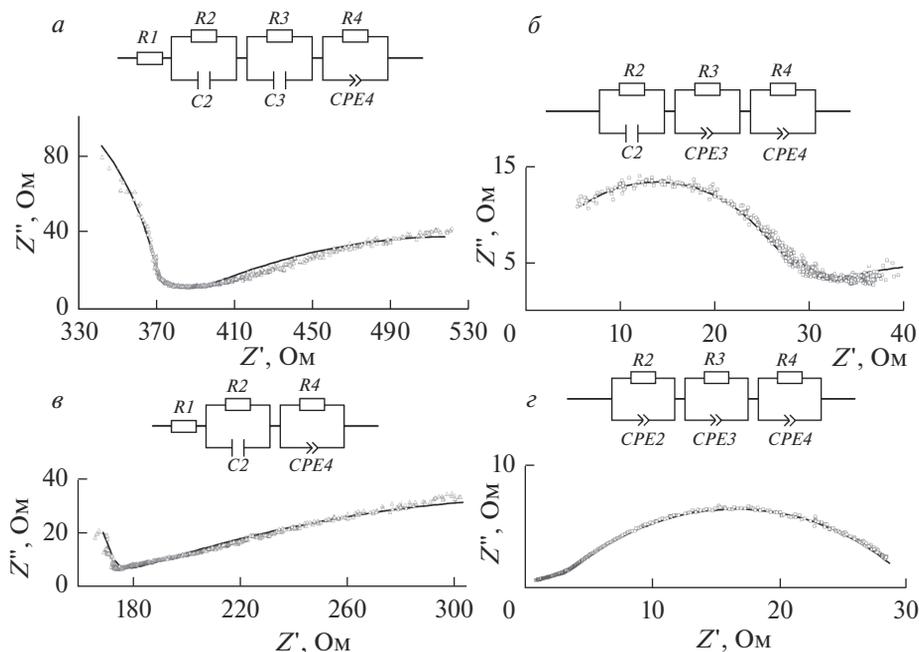


Рис. 6. Годографы импеданса (точки) и результат моделирования (сплошные линии) по указанным эквивалентным схемам для составов: 1 (а), 3 (б), 2 (в), 6 (г) при температуре 700°C.

где A – фактор пропорциональности, n – экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение для элементов СРЕ.

Для целых значений $n = 1, 0$, элемент СРЕ вырождается до классических элементов с сосредоточенными параметрами C, R . Для $n = 0.5$, СРЕ дает импеданс Варбурга в чистом виде. Для промежуточных значений n , СРЕ описывает различный тип частотного распределения, аппроксимирующего поведение C, R , и W с распределенными параметрами [27].

Как видно из этих данных, общее сопротивление образцов 1 и 2 можно описать как последовательно соединенные $R1$ и две или три RC -цепочки. Где $R1$ – объемное сопротивление зерен образца, соответствующее сдвигу полуокружности по оси Z , и не вошедшее в измеряемый частотный диапазон. RC -цепочки: высокочастотная ($R2, C2$) и среднечастотная ($R3, C3$) по данным работы [28] отвечают объемному сопротивлению (только для состава 1) и сопротивлению границ зерен. Низкочастотная $R4, CPE4$ может быть отнесена к процессам диффузии на границе образец–электрод. Годографы импеданса составов 3 и 6 могут быть описаны тремя $R, C/СРЕ$ цепочками. При этом наибольший вклад в сопротивление образца 3 вносит объемное сопротивление зерен ($R2, C2$), тогда как полуокружности, отвечающие границам зерен ($R3, C/СРЕ3$) и электродному процессу ($R4, CPE4$), обчитываются элементами одного порядка. Значения параметра n низкочастотной полуокружности составов 1–3 указывает на диффузионный характер электродного процесса, что может косвенно свидетельствовать о наличии кислородной проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием цитратно-нитратного метода синтеза получены керамические образцы с общей формулой $K_2O \cdot n(Ti_{0.9}Fe_{0.1})O_{1.95}$, где n от 1 до 6 с шагом в единицу. Установлен их фазовый состав, который в зависимости от n содержит полититанаты со структурой типа лепидокрокита, $K_3Ti_8O_{17}$, голландит, либо их смеси. Показано, что получаемые слоистые титанаты обладают хорошей ионной проводимостью (до 4.75×10^{-3} См/см при температуре 700°C), что допускает их применение в качестве ионных электролитов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90108 “Аспиранты” и частичной поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № АААА-А19-119022290092-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gorokhovskiy A.V., Tretyachenko E.V., Goffman V.G., Gorshkov N.V., Fedorov F.S., Sevryugin A.V. Preparation and dielectric properties of ceramics based on mixed potassium titanates with the hollandite structure // *Inorganic Materials*. 2016. V. 52(6). P. 587–592.
2. Goffman V.G., Gorokhovskiy A.V., Gorshkov N.V., Fedorov F.S., Tretyachenko E.V., Sevryugin A.V. Data on electrical properties of nickel modified potassium polytitanates compacted powders // *Data in Brief*. 2015. V. 4. P. 193–198
3. Mumme W.G., Reid A.F. Non-stoichiometric sodium iron titanate, $Na_xFe_xTi_{2-x}O_4$ $0.9 > x > 0.75$ // *Acta Crystallographica*. 1968. V. 24. P. 625–631.
4. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J.I. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied TiO_2/K_2O molar ratios // *J. American Ceramic Society*. 2008. V. 91. № 9. P. 3058–3065.
5. Dion M., Piffard Y., Tournoux M. The tetratitanates $M_2Ti_4O_9$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag$) // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1978. V. 40. № 5. P. 917–918.
6. Morozov N.A., Sinelshchikova O.Yu., Besprozvannykh N.V., Maslennikova T.P. Effect of the method of synthesis on the photocatalytic and sorption properties for potassium polytitanates doped with di- and trivalent metal ions // *Russian J. Inorganic Chemistry*. 2020. V. 65. № 8. P. 1127–1134.

7. Mori T., Suzuki J., Fujimoto K., Watanabe M., Hasegawa Y. Reductive decomposition of nitrate ion to nitrogen in water on a unique hollandite photocatalyst // *Applied Catalysis B: Environmental*. 1999. V. 23. P. 283–289.
8. Fedorov F.S., Varezchnikov A.S., Kiselev I., Kolesnichenko V.V., Burmistrov I.N., Sommer M., Fuchs D., Kubel C., Gorohovsky A.V., Sysoev V.V. Potassium polytitanate gas-sensing study by impedance spectroscopy // *Analytica Chimica Acta*. 2015. V. 897. P. 81–86.
9. Fort A., Addabbo T., Vignoli V., Bertocchia F., Magnaini M., Atrei A., Gregorkiewitz M. Gas-sensing properties and modeling of silver doped potassium hollandite // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014. V. 194. P. 427–439.
10. Cao C., Singh K., Hay Kan W., Avdeev M., Thangadurai V. Electrical Properties of Hollandite-Type $\text{Ba}_{1.33}\text{Ga}_{2.67}\text{Ti}_{5.33}\text{O}_{16}$, $\text{K}_{1.33}\text{Ga}_{1.33}\text{Ti}_{6.67}\text{O}_{16}$, and $\text{K}_{1.54}\text{Mg}_{0.77}\text{Ti}_{7.23}\text{O}_{16}$ // *Inorganic Chemistry*. 2019. V. 58. № 8. P. 4782–4791.
11. Reddy M.V., Sharma N., Adams S., Prasada Rao R., Peterson V.K., Chowdari B.V.R. Evaluation of undoped and M-doped TiO_2 , where M = Sn, Fe, Ni/Nb, Zr, V, and Mn, for lithium-ion battery applications prepared by the molten-salt method // *RSC Advances*. 2015. V. 37. № 5. P. 29535–29544.
12. Белоконева Е.Л., Смирницкая Ю.А. Кристаллическая структура Na, Ti-бронзы $(\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_{0.10})(\text{Ti}_{1.54}\text{Fe}_{0.40})(\text{Ti}_{1.81}\text{Fe}_{0.19})\text{O}_8$ // *Кристаллография*. 1993. Т. 38. № 6. С. 83–87.
13. Endo T., Nagayama H., Sato T., Shimada M. Crystal growth of potassium titanates in the system $\text{K}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ // *J. Crystal Growth*. 1986. V. 78. P. 423–430.
14. Marimuthu K.N., Smart L.E., Berry F.J., Varadaraju U.V. Solid state studies on $\text{K}_2\text{Ti}_{6-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2\text{O}_{16}$ ($x = 0$ and 1) and lithium insertion into $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{M}_2\text{O}_{16}$ (M = Cr, Fe and Ga) and $\text{K}_2\text{Ti}_5\text{NbFe}_2\text{O}_{16}$ hollandite type phases // *Materials Chemistry and Physics*. 2003. V. 82. P. 672–678.
15. Ramakrishna S., Mahender N., Reddy J.R., Kurra S., Nagabhushan E., Vithal M. Preparation and characterization of nitrogen doped $\text{K}_2\text{M}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ (M = Cr and Fe) with enhanced photocatalytic activity // *Indian Journal of Chemistry*. 2015. V. 54A. P. 1026–1031.
16. Hasan Q.U., Yang D., Zhou J.P., Lei Y.X., Wang J.Z., Awan S.U. Novel Single-Crystal Hollandite $\text{K}_{1.46}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{7.2}\text{O}_{16}$ Microrods: Synthesis, Double Absorption, and Magnetism // *Inorganic chemistry*. 2018. V. 57. № 24. P. 15187–15197.
17. Bevara S., Achary S.N., Garg N., Chitnis A., Sastry P.U., Shinde A.B., Krishna P.S.R., Tyagi A.K. Pressure and Temperature Dependent Structural Studies on Hollandite Type Ferrotitanate and Crystal Structure of a High Pressure Phase // *Inorganic Chemistry*. 2018. V. 57. № 4. P. 2157–2168.
18. Knyazev A.V., Chernorukov N.G., Letyanina I.A., Zakharova Y.A., Ladenkov I.V. Crystal structure and thermodynamic properties of dipotassium diiron(III) hexatitanium oxide // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2013. V. 112. P. 991–996.
19. Hayashi F., Furui K., Shiiba H., Yubuta K., Sudare T., Terashima C., Teshima K. Flux Growth of Single-Crystalline Hollandite-Type Potassium Ferrotitanate Microrods from KCl Flux // *Frontiers in Chemistry*. 2020. V. 20. P. 1–7.
20. Machida M., Ma X.W., Taniguchi H., Yabunaka J., Kijima T. Pillaring and photocatalytic property of partially substituted layered titanates, $\text{Na}_2\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_7$ and $\text{K}_2\text{Ti}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) // *J. Molecular Catalysis A: Chemical*. 2000. V. 155. P. 131–142.
21. Kang S.O., Jang H.S., Kim Y.I., Kim K.B., Jung M.J. Study on the growth of potassium titanate nanostructures prepared by sol-gel–calcination process // *Materials Letters*. 2007. V. 61. P. 473–477.
22. Groult D., Mercey C., Raveau B. Nouveaux oxydes a structure en fauillets: Les titanates de potassium non-stoechiometriques $\text{K}_x(\text{M}_y\text{Ti}_{2-y})\text{O}_4$ // *J. Solid State Chemistry*. V. 32. P. 289–296.
23. Reid A.F., Mumme W.G., Wadsley A.D. A new class of compound $\text{M}_x\text{A}_x^{3+}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.60 < x < 0.80$) typified by $\text{Rb}_x\text{Mn}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ // *Acta Crystallographica Section B*. 1968. V. 24. P. 1228–1233.
24. Генкина Е.А., Максимов Б.А., Демьянец Л.Н., Лазаревская О.А. Синтез и структура нового соединения голландитового ряда // *Кристаллография*. 1993. Т. 38. № 6. С. 66–70.
25. Sasaki T., Watanabe M., Fujiki Y., Kitami Y., Yokoyama M. Crystal structure of octatitanate $\text{M}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ (M = K, Rb) // *Journal of Solid State Chemistry*. 1991. V. 92. P. 537–542.
26. Watts J.A. $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$, a new alkali titanate bronze // *J. Solid State Chemistry*. 1970. V. 1. № 3–4. P. 319–325.
27. Вест. А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Ч. 2. М.: Мир, под редакцией академика Ю. Д. Третьякова. 1988. С. 558.
28. Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy // *Advanced Materials*. 1990. V. 3. P. 132–138.