

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $K_2Me_xTi_{8-x}O_{16}$ (Me = Mg, Ni, Al) СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ГОЛЛАНДИТА

© Н. В. Беспрозванных^{1*}, О. Ю. Синельщикова^{1**}, Н. А. Морозов¹,
С. К. Кучаева¹, А. Ю. Постнов²

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

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190015, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
E-mail: * besprozvannykh.nv@gmail.com; ** sinelshikova@mail.ru

Поступила в Редакцию 13 декабря 2019 г.

После доработки 24 февраля 2020 г.

Принята к публикации 27 мая 2020 г.

Изложены результаты физико-химического исследования материалов со структурой типа голландита, синтезированных двумя способами — твердофазным и пиролизом цитратно-нитратных композиций, в системе $K_2O-MeO(Me_2O_3)-TiO_2$ (Me = Al, Ni, Mg). Применение метода пиролиза позволило получить материалы с более развитой удельной поверхностью, чем при использовании традиционного твердофазного синтеза и, как следствие, с повышенной сорбционной активностью в отношении модельного красителя — метиленового голубого (для $K_2MgTi_7O_{16}$ $q = 18.75$ мг·г⁻¹). Наилучшие каталитические свойства в реакциях окисления CO и H₂ показал образец $K_2Al_2Ti_6O_{16}$, также полученный с использованием пиролиза. Окисление водорода на 95% происходило на данном составе при температуре 355°C и соответствовало производительности $\sim 0.21 \cdot 10^{-5}$ моль·г⁻¹·с⁻¹, что в 2 раза больше, чем при катализе на образце того же состава, но приготовленном твердофазным методом. Проведенные эксперименты подтверждают перспективность применения голландитов в качестве сорбентов и катализаторов газоочистки.

Ключевые слова: голландиты; сорбция; фотокатализ; окисление CO и H₂; ширина запрещенной зоны
DOI: 10.31857/S0044461820080046

Адсорбция с последующим гетерогенным фотокатализом — один из наиболее перспективных процессов, применяемых в очистке сточных вод от органических загрязнителей. В настоящее время наиболее активно используемым и изученным материалом для этого процесса является диоксид титана. В последние годы многие исследования направлены на увеличение его фотокаталитической активности путем изменения условий синтеза TiO₂ и получения материалов с более развитой поверхностью [1] допированием различными элементами [2, 3], а также формированием сложных оксидов [4–7]. Перечисленные подходы позволяют сдвинуть поглощение электромагнитного излучения в видимую область солнечного спектра, а также за счет формирования гетеропереходов снизить вероятность электрон-дырочной рекомбинации.

Фотокаталитическая активность сложных титанатов со структурой типа голландита, несмотря на

особенности структуры, позволяющей широко варьировать их состав, недостаточно изучена, однако имеющиеся исследования [8, 9] показывают актуальность изучения фотокаталитических и оптических свойств соединений данного типа. Также следует отметить, что полученные методом кристаллизации в расплаве солей частицы калий-магниевого титаната со структурой типа голландита обладают высоким коэффициентом отражения в ближнем ИК-диапазоне, это важно для огнеупорных материалов и теплоотражающих покрытий [10].

Изучение электрофизических характеристик керамики на основе целого ряда голландитовых фаз показало низкие значения проводимости при комнатной температуре, а также достаточно высокую К-ионную проводимость в районе 700–1000°C, сопровождающуюся для некоторых составов аномально высоким ростом диэлектрической проницаемости

[11–14]. Такое сочетание свойств делает, по мнению авторов [11], керамику на основе голландитовых фаз перспективной для создания термоэлектрических преобразователей тепловой энергии, позволяющих не только генерировать электроэнергию за счет поглощения рассеиваемого тепла промышленных печей, но и накапливать ее для последующего применения (керамический суперконденсатор).

Интересно также применение титанатов группы голландита в качестве гетерогенных катализаторов. В работах [15–18] был исследован ряд составов рассматриваемых сложных оксидов в реакциях окисления С, СО и Н₂, а также при восстановлении NO_x в присутствии углеводородов.

Цель исследования — выявление взаимосвязи между составом, методом синтеза и рядом функциональных физико-химических свойств сложных оксидов со структурой типа голландита, кристаллизующихся в системе K₂O–MeO (Me₂O₃)–TiO₂ (Me = Al, Ni, Mg), для определения перспективы практического применения материалов на их основе.

Экспериментальная часть

Синтез образцов осуществляли двумя способами: а) твердофазным методом; б) пиролизом цитратно-нитратных композиций.

В первом случае для получения исходной смеси использовали следующие карбонаты и оксиды: K₂CO₃ (х.ч.), Al₂O₃ (ос.ч.), NiCO₃ (ч.), MgCO₃ (ос.ч.), TiO₂ (ос.ч.). Измельчение и смешивание исходных реагентов проводили вручную. Соотношение металлов соответствовало стехиометрии синтезируемого титаната: K₂Me_xTi_{8-x}O₁₆, где $x = 2$ при Me = Al и $x = 1$ при Me = Mg, Ni. Полученную смесь прессовали при давлении 100 МПа и подвергали ступенчатому обжигу при температуре 1000, 1100°C. В случае синтеза голландита, содержащего алюминий, производился третий обжиг при 1250°C. Время выдержки каждой ступени термообработки составляло 6 ч.

Исходные смеси при использовании метода пиролиза цитратно-нитратных композиций получали по схеме, описанной в статье [18]. В качестве реактивов для приготовления исходных растворов брали: KNO₃ (ос.ч.), Al(NO₃)₃·9H₂O (ос.ч.), MgO (ос.ч.), Ni₃(OH)₄CO₃·4H₂O (ч.д.а.), TiCl₄ (ос.ч.). Раствор нитрата магния получали реакцией MgO с разбавленной HNO₃ (ос.ч.), никель вводили в состав смеси в виде раствора цитрата, полученного реакцией карбоната никеля основного с лимонной кислотой (C₆H₈O₇·H₂O, ос.ч.).

Как и при твердофазном синтезе, соотношение металлов соответствовало стехиометрии. Необходимый объем лимонной кислоты рассчитывали исходя из количества групп NO₃ в азотнокислых солях, входящих в состав смеси компонентов. Для полного восстановления азота, входящего в состав нитратов, необходимо, чтобы выполнялось следующее соотношение:

$$n = 5(\sum \text{NO}_3)/m,$$

где n — количество молей восстановителя на 1 моль продукта, m — число окисляемых связей в 1 молекуле органического вещества (для лимонной кислоты $m = 20$).

В ходе эксперимента были приготовлены составы с количеством восстановителя, соответствующим расчетному, т. е. с условным отношением восстановителя к окислителю $\phi = 1.0$.

После растворения смеси в лимонной кислоте сильноразбавленным водным раствором аммиака pH раствора довели до 6.5, что приводило к образованию золя, который в процессе выпаривания при 80°C превращался в гель. Порошки голландитовых фаз были получены сжиганием и последующей термообработкой гелей при температуре 650°C в течение 1–2 ч.

Фазовый анализ образцов на различных стадиях синтеза проводили рентгеновским методом (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М с использованием СиK_α-излучения. Исследования пористой структуры проводили методом низкотемпературной сорбции азота (Quantachrome NOVA 1200e, США). Дегазацию осуществляли при температуре 300°C в течение 0.5 ч. Удельную площадь поверхности ($S_{уд}$) образцов рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

Исследование параметров зонной структуры, включая ширину запрещенной зоны (E_g) полученных составов, проводили путем математической обработки спектров диффузного отражения, полученных с использованием УФ-спектрометра с интегрирующей сферой Shimadzu UV2600 в диапазоне длин волн 220–850 нм. Измерения проводили с использованием уплотненных порошкообразных образцов. Ширину запрещенной зоны E_g определяли экстраполяцией прямолинейных участков функции Кубелки–Мунка $F(E)$ до пересечения с осью E :

$$F(E) = (1 - R)^2/2R,$$

где R — коэффициент диффузного отражения, $E = hc/\lambda$ — энергия кванта света (эВ).

Каталитическую активность образцов в модельных реакциях окисления СО ($c_0 = 2$ об%) и Н₂ ($c_0 = 3$ об%) исследовали на проточных установках;

объем гранул, сформированных прессованием исследуемых составов, фракции 1–2 мм составлял 2–3 см³; расход газовой смеси $V = 3.3 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Анализ смеси проводили на хроматографе Цвет-500.

Производительность окисления СО (Н₂) в расчете на 1 г катализатора [моль СО (Н₂)/с·г] вычисляли по уравнению

$$P_m = V_{CO}x/22.4m,$$

где x — степень превращения (об. доли), 22.4 — мольный объем (дм³·моль⁻¹), m — масса катализатора (г), c_0 — исходная концентрация окисляемого газа (об. доли), V — расход газовой смеси (дм³·с⁻¹).

Для изучения сорбционной емкости полученных материалов в отношении органических красителей в качестве модельного применяли метиленовый голубой. Исходный раствор метиленового голубого готовили исходя из минимального значения светопропускания, регистрируемого используемым спектрофотометром (ПЭ-5400 УФ), которое соответствовало концентрации 210 мг·л⁻¹. Подготовленный раствор красителя отбирали в объеме 5 мл и приливали в кварцевую кювету толщиной 10 мм с предварительно помещенным туда исследуемым составом массой 0.015 г. Сразу после этого кювету устанавливали в спектрофотометр, где проводили измерение светопропускания каждые 2 с в течение 60 мин. Полученные данные обрабатывали с учетом заранее построенных градуировочных графиков.

Электрофизические свойства, включая мнимую и действительную части комплексного сопротивления (Z'' , Z'), общую электропроводность σ , определяли с помощью импедансметра Z-2000 по двухэлектродной схеме в диапазоне частот 1 Гц–2 МГц с амплитудой измерительного сигнала 125 мВ в интервале температур 600–700°C. Контакты на образцы керамики наносили в виде серебряной проводниковой пасты (производства «Элма-пасты») и отжигали при 700°C в течение 4 ч.

Обсуждение результатов

По результатам РФА (рис. 1) большинство полученных материалов являются однофазными и имеют кристаллическую структуру типа голландита ($K_{1.35}Ti_8O_{16}$, по данным порошковой дифракционной картотеки PDF 47-0690). Однако при использовании цитратно-нитратного метода синтеза в образцах с магнием и никелем присутствует небольшое количество оксида титана в модификации анатаза.

При использовании материалов в сорбции, катализе и ряде электрохимических применений одним

из ключевых факторов, связанных с гетерогенным характером перечисленных процессов, является удельная поверхность. В данном исследовании применение пиролиза цитратно-нитратных композиций при синтезе привело к увеличению вышеуказанного параметра лишь до $\sim 10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (см. таблицу).

Тем не менее структура голландита, представляющая собой каркас из металл-кислородных октаэдров, пронизанный в одном из направлений «туннелями», в которых расположены крупные одно- или двухвалентные катионы, позволяет рассматривать данные соединения как одну из разновидностей молекулярных сит. В условиях невысоких значений удельной поверхности поверхностные явления будут существенно зависеть от физико-химического состояния последней, в том числе от дефектности кристаллической решетки, наличия координационно-ненасыщенных катионов, кислотно-основного характера, что отражается на кривых сорбции красителя для рассматриваемых составов. В данном случае полученные

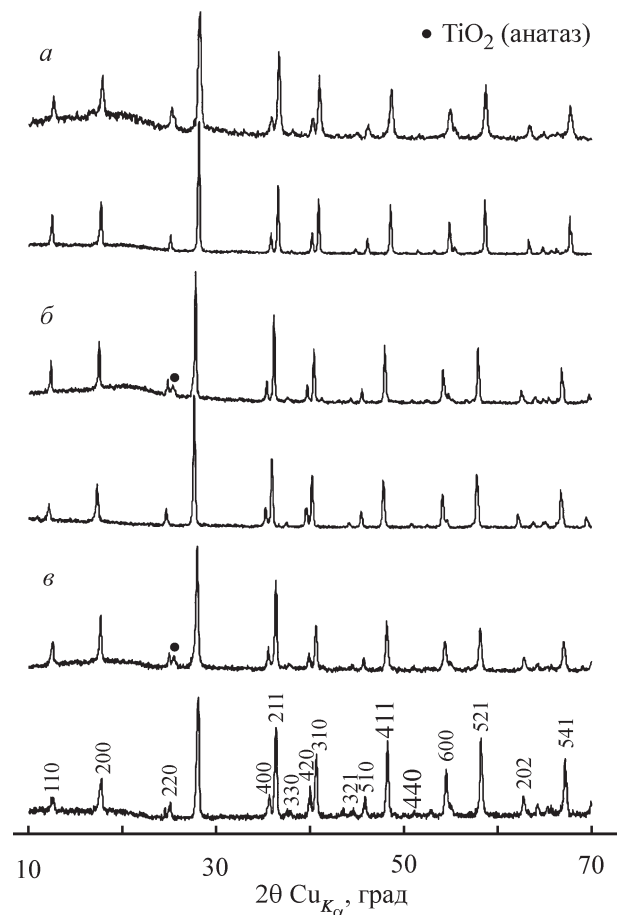


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $K_2Al_2Ti_6O_{16}$ (а), $K_2MgTi_7O_{16}$ (б), $K_2NiTi_7O_{16}$ (в), полученных твердофазным методом (нижний график) и пиролизом цитратно-нитратных композиций (верхний график).

Удельная поверхность образцов в зависимости от метода синтеза

Стехиометрический состав	Метод синтеза	Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
$\text{K}_2\text{NiTi}_7\text{O}_{16}$	Твердофазный	0.268
$\text{K}_2\text{MgTi}_7\text{O}_{16}$		1.718
$\text{K}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$		1.148
$\text{K}_2\text{NiTi}_7\text{O}_{16}$	Цитратно-нитратный	11.529
$\text{K}_2\text{MgTi}_7\text{O}_{16}$		11.128
$\text{K}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$		12.457

цитратно-нитратным методом керамические материалы, содержащие Mg и Al, проявляют примерно в 2 раза большую сорбционную активность по сравнению с теми же составами, но приготовленными методом твердофазных реакций (рис. 2, кривые 2 и 3 по сравнению с 5 и 6 соответственно). В случае же никелевого голландита повышения сорбционной емкости за счет применения пиролиза цитратно-нитратных композиций не наблюдается. При этом следует отметить, что использование данного метода снижает скорость сорбции в начальный период времени (рис. 2, кривые 1 и 4).

Тестирование катализаторов в модельных процессах показало (рис. 3), что окисление CO на всех голландитах происходит в среднем интервале температур: 250–540°C, а водорода — при температуре от 60 до 350°C. Применение метода пиролиза цитратно-нитратных композиций при синтезе образцов позволяет существенно, примерно на 100°C, снизить начальную температуру окисления CO (рис. 3, а), в то время как в реакции окисления H_2 такого эффекта не наблюдается (рис. 3, б). Учитывая, что окисление водорода и CO происходит по различным механизмам, можно предположить, что в процессе пиролиза

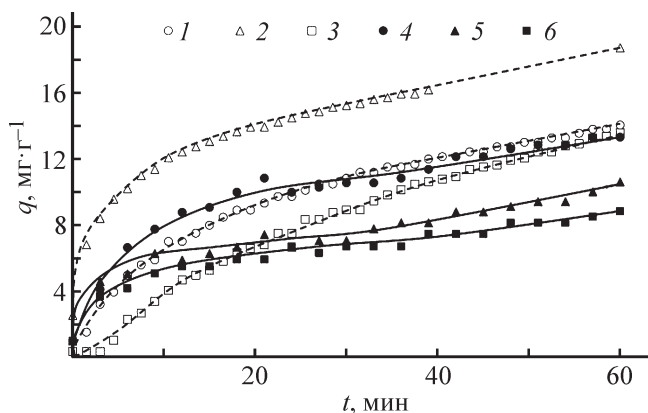


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции метилового голубого образцами $\text{K}_2\text{NiTi}_7\text{O}_{16}$ (1, 4), $\text{K}_2\text{MgTi}_7\text{O}_{16}$ (2, 5), $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ (3, 6), полученных твердофазным методом (сплошные линии) и пиролизом цитратно-нитратных композиций (пунктирные линии).

цитратно-нитратных композиций на поверхности материала увеличивается количество каталитически активных центров, способных обеспечивать активированную адсорбцию большего количества CO. Следовательно, образцы, полученные методом пиролиза цитратно-нитратных композиций, могут быть перспективны при применении в каталитических процессах, в том числе и фотокаталитической очистке сточных вод от токсичных компонентов. Наиболее высокую каталитическую активность в обеих модельных реакциях показал образец, полученный с использованием пиролиза и содержащий алюминий (рис. 3, кривые б). Так, окисление водорода на 95% происходило на нем при температуре 355°C и соответствовало производительности $\sim 0.21 \cdot 10^{-5}$ моль·г⁻¹·с⁻¹, что в 2 раза больше, чем при катализе на образце того же химического состава, но приготовленном твердофазным методом (рис. 3, б, кривая 3).

Методом импедансной спектроскопии были изучены электротранспортные свойства керамических образцов, полученных твердофазным синтезом. Типичные годографы импеданса, характерные для рассматриваемых соединений, приведены на рис. 4. Показано, что они могут быть аппроксимированы двумя частично перекрывающимися полуокружностями с центром, лежащим ниже оси абсцисс. Особенно заметно данное искажение в низкочастотной части импеданса, что, вероятно, связано с наличием ограниченного диффузионного слоя, на эквивалентной схеме чаще всего описываемого элементом постоянной фазы CPE.* Наименьшую электропроводность при 650°C имеет магниевый голландит: $\sigma \approx 1.29 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹, никелевый и алюминиевый образцы показывают соответственно $1.91 \cdot 10^{-4}$ и $1.92 \cdot 10^{-4}$ См·см⁻¹. Рассчитанная на основании полученных при различных температурах зависимо-

* Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications. Second Ed. / Eds E. Barsoukov, J. Ross Macdonald. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005. P. 14–128.

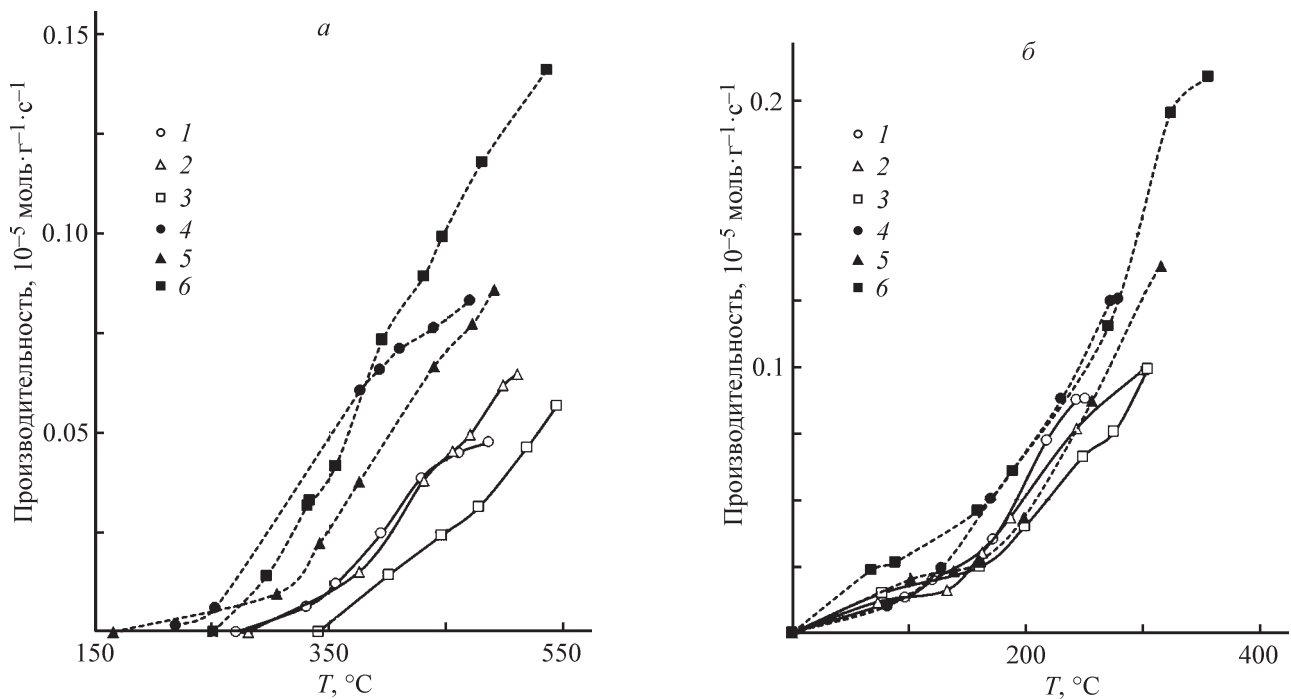


Рис. 3. Производительность окисления оксида углерода (а) и водорода (б) на голландитах состава $K_2NiTi_7O_{16}$ (1, 4), $K_2MgTi_7O_{16}$ (2, 5), $K_2Al_2Ti_6O_{16}$ (3, 6), полученных твердофазным методом (сплошные линии) и пиролизом цитратно-нитратных композиций (пунктирные линии).

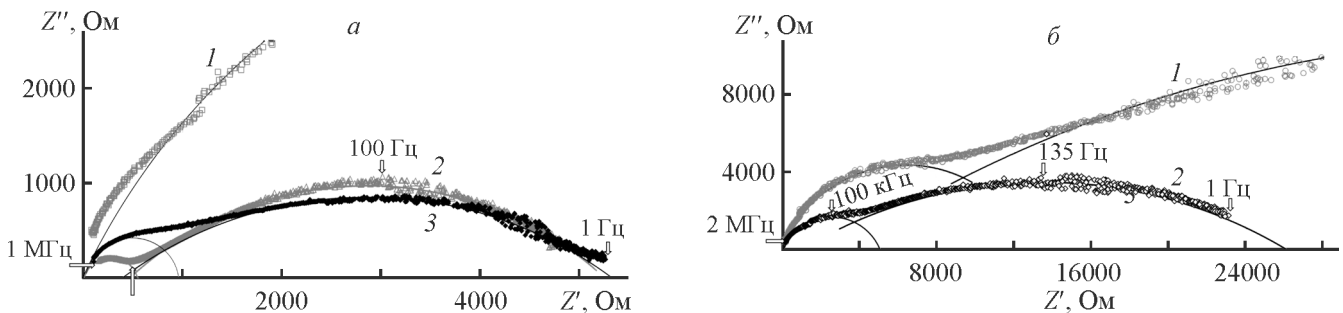


Рис. 4. Годографы импеданса, измеренные при 650°C , на голландитах состава $K_2MgTi_7O_{16}$ (1), $K_2NiTi_7O_{16}$ (2), $K_2Al_2Ti_6O_{16}$ (3) (а), а также годограф $K_2MgTi_7O_{16}$ при 650 (1) и 700°C (2) в другом масштабе (б).

стей энергия активации переноса заряда имеет значение для $K_2NiTi_7O_{16}$ — 1.12, $K_2MgTi_7O_{16}$ — 1.65, и $K_2Al_2Ti_6O_{16}$ — 0.82 эВ, что достаточно хорошо согласуется с литературными данными [14].

Как показали спектроскопические исследования (рис. 5, а), интенсивность отражения голландитов $K_2MgTi_7O_{16}$ и $K_2Al_2Ti_6O_{16}$ составляет 84 и 91% соответственно в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне длин волн (>400 нм). У голландита состава $K_2NiTi_7O_{16}$ независимо от метода синтеза наблюдаются два пика диффузного отражения. На основании представленной зависимости функции Кубелки–Мунка от энергии фотона можно сделать вывод, что у образцов, содержащих магний и никель, полученных цитратно-нитратным методом, наблюдается большее

значение $F(R)$ (рис. 5, б). Вероятно, это связано с меньшим размером частиц и, как следствие, большей величиной рассеивания падающего на них излучения. Для всех голландитов графическим методом были определены края полос поглощения. Данные значения можно принять близкими по величине к энергии перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости, т. е. к ширине запрещенной зоны (E_g). В соответствии с представленными графиками E_g образцов, содержащих алюминий и магний, находится в интервале 3.55–3.70 эВ. Только для никелевого голландита край полосы поглощения смещен в видимый диапазон и соответствует значению ширины запрещенной зоны для образца, синтезированного твердофазным методом, — 2.65 эВ, а для полученно-

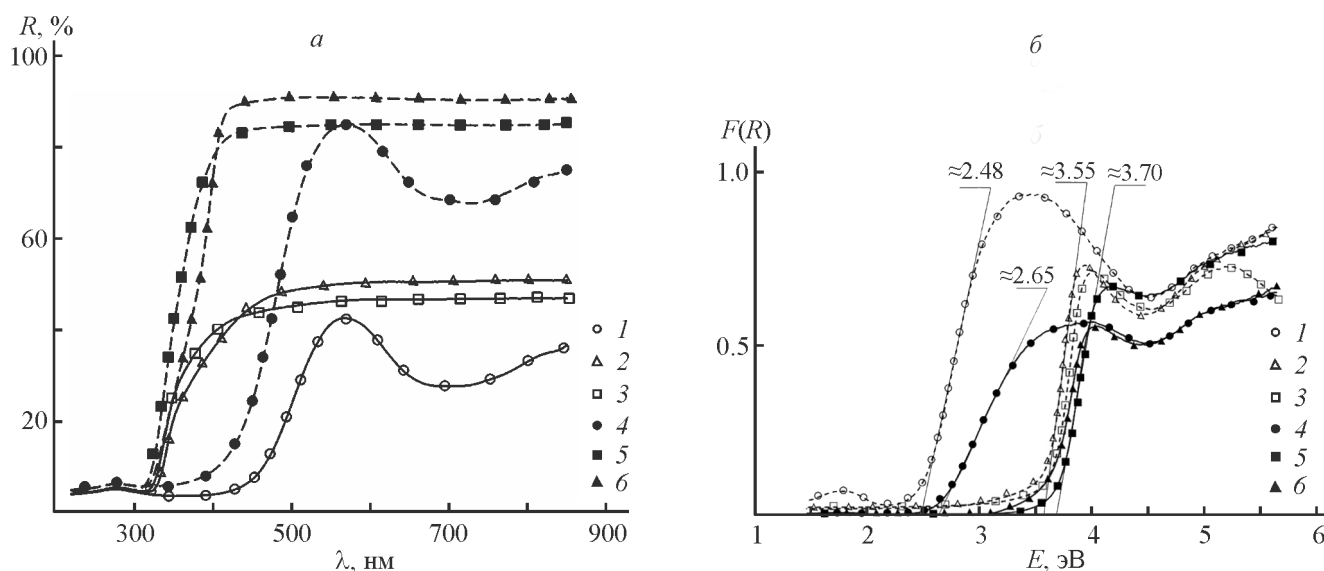


Рис. 5. Спектры диффузного отражения (а) и графики функции Кубелки–Мунка (б) для образцов $K_2NiTi_7O_{16}$ (1, 4), $K_2MgTi_7O_{16}$ (2, 5), $K_2Al_2Ti_6O_{16}$ (3, 6), полученных твердофазным методом (сплошные линии) и пиролизом цитратно-нитратных композиций (пунктирные линии).

го с помощью пиролиза цитратно-нитратных композиций — 2.48 эВ, что свидетельствует о возможной перспективности применения данного голландита в качестве фотокатализатора, активируемого видимым светом.

Выводы

Экспериментально показано преимущество использования пиролиза цитратно-нитратных композиций перед твердофазным методом при синтезе материалов со структурой типа голландита общей формулы $K_2Me_xTi_{8-x}O_{16}$ ($Me = Mg, Ni, Al$). Полученные пиролизом материалы обладают более развитой удельной поверхностью и являются перспективными сорбентами и катализаторами газоочистки. Кроме того, установлено, что образец $K_2NiTi_7O_{16}$, также полученный с помощью цитратно-нитратного метода, имеет ширину запрещенной зоны, равную 2.48 эВ. Данный факт говорит о возможности его применения в качестве эффективного фотокатализатора, активируемого видимым светом.

Благодарности

Авторы благодарят н.с. Н. Ю. Ульянову и м.н.с. Е. Ю. Бразовскую за помощь в исследовании текстурных и оптических характеристик образцов (ИХС РАН), а также Т. А. Вишневу и Г. А. Галкину, проводивших испытания образцов в процессах окисления CO и H_2 [инженеры СПбГТИ (ТУ), кафедра ОХТ и катализа].

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов РАН по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2019–2021 годы (тема № 0097-2019-0012).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Беспрозванных Надежда Владимировна, к.х.н., с.н.с. ИХС РАН,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9459-8960>

Синельщикова Ольга Юрьевна, к.х.н., с.н.с. ИХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0207-8429>

Морозов Никита Андреевич, аспирант, м.н.с. ИХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3157-757X>

Кучаева Саня Касимовна, н.с. ИХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3593-8683>

Постнов Аркадий Юрьевич, к.т.н., доцент, заведующий кафедрой общей химической технологии и катализа СПбГТИ (ТУ),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2302-0103>

Список литературы

- [1] 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 Advances. 2015. V. 97. P. 79479–79510.
<https://doi.org/10.1039/C5RA11298B>
- [2] *Chen J., Ding T., Cai J., Wang Y., Wu M., Zhang H., Zhao W., Tian Y., Wang X., Li X.* Synergistic effects of K addition and hydrogenation of TiO₂ on photocatalytic hydrogen production under simulated solar light // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 453. P. 101–109.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.189>
- [3] *Здравков А. В., Горбунова М. А., Волкова А. В., Химич Н. Н.* Получение фотокаталитически активного диоксида титана, допированного оксидами переходных металлов // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. № 3. С. 502–505 [*Zdravkov A. V., Gorbunova V. A., Volkova A. V., Khimich N. N.* Preparation of photocatalytically active titanium dioxide doped with transition metal oxides // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. N 3. P. 528–531. <https://doi.org/10.1134/S1070363218030210>].
- [4] *Wang Q., Guo Q., Li B.* Low temperature synthesis and characterization of substitutional Na-modified K₂Ti₆O₁₃ nanobelts with improved photocatalytic activity under UV irradiation // *RSC Advances.* 2015. V. 5. P. 66086–66095. <https://doi.org/10.1039/c5ra10640k>
- [5] *Garay-Rodríguez L. F., Yoshida H., Torres-Martínez L. M.* Flux synthesis of Ba₂Li_{2/3}Ti_{16/3}O₁₃ and its photocatalytic performance // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. P. 12105–12115.
<https://doi.org/10.1039/C9DT01452G>
- [6] *Li Q., Kako T., Ye J.* Strong adsorption and effective photocatalytic activities of one-dimensional nanostructured silver titanates // *Appl. Catal. A: General.* 2010. V. 375. P. 85–91.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.12.020>
- [7] *Phoon B. L., Lai C. W., Juan J. C., Show P.-L., Pan G.-T.* Recent developments of strontium titanate for photocatalytic water splitting application // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. N 28. P. 14316–14340.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.166>
- [8] *Liu X., Xu L., Huang Y., Qin C., Seo H. J.* Preparation and photochemical properties of ferrotitanate NaFeTi₃O₈ nanoparticles // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017. V. 76. P. 126–131.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.03.036>
- [9] *Sanford S., Misture S. T., Edwards D. D.* A comparison of the photocatalytic activity of six tunneled titanates // *J. Solid State Chem.* 2013. V. 200. P. 189–196.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2012.12.036>
- [10] *Chen M., Wang Z., Liu H., Wang X., Ma Y., Liu J.* Synthesis of potassium magnesium titanate whiskers with high near-infrared reflectivity by the flux method // *Mater. Lett.* 2017. V. 202. P. 59–61.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.072>
- [11] *Горшков Н. В., Гоффман В. Г., Хорюков А. С., Севрюгин А. В., Бурмистров И. Н., Гороховский А. В.* Высокотемпературная техническая керамика на основе сложных титанатов, имеющих структуру голландита // *Новые огнеупоры.* 2016. № 8. С. 43–47 [*Gorshkov N. V., Goffman V. G., Khoryukov A. S., Sevryugin A. V., Burmistrov I. N., Gorokhovskii A. V.* High-temperature engineering ceramic based on complex titanates having a hollandite structure // *Refract. Ind. Ceram.* 2016. V. 57. N 4. P. 413–416. <https://doi.org/10.1007/s11148-016-9995-5>].
- [12] *Гороховский А. В., Третьяченко Е. В., Гоффман В. Г., Горшков Н. В., Федоров Ф. С., Севрюгин А. В.* Синтез и диэлектрические свойства керамики на основе сложных титанатов калия со структурой голландита // *Неорганические материалы.* 2016. Т. 52. № 6. С. 638–643.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X1606004X>
[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 // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. N 6. P. 587–592. <https://doi.org/10.1134/S0020168516060042>].
- [13] *Khanna S. K., Griener G., Orbach R., Beyeler H. U.* Thermally activated microwave conductivity in the superionic conductor hollandite (K_{1.54}Mg_{0.77}Ti_{7.23}O₁₆) // *Phys. Rev. Lett.* 1981. V. 47. N 4. P. 255–257.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.47.255>
- [14] *Reau J.-M., Moali J., Hagenmuller P.* Etude de la conductivite ionique des solutions solides de structure hollandite K_xM_{x/2}Ti_{8-x/2}O₁₆ (M = Mg, Zn) et K_xAl_xTi_{8-x}O₁₆ // *J. Phys. Chem. Solids.* 1977. V. 38. N 12. P. 1395–1398.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(77\)90014-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(77)90014-2)
- [15] *Liu T., Li Q., Xin Y., Zhang Z., Tang X., Zheng L., Gao P.-X.* Quasi free K cations confined in hollandite-type tunnels for catalytic solid (catalyst)-solid (reactant) oxidation reactions // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2018. V. 232. P. 108–116.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.049>
- [16] *Watanabe M., Mori T., Yamauchi S., Yamamura H.* Catalytic property of the hollandite-type 1-D ion-conductors: Selective reduction of NO_x // *Solid States Ion.* 1995. V. 79. P. 376–381.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00091-J](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00091-J)
- [17] *Синельщикова О. Ю., Кучаева С. К., Дроздова И. Б., Уголков В. Л., Власов Е. А., Петров С. А.* Синтез и исследование новых катализаторов на основе голландита K₂Ga₂Ti₆O₁₆ // *ФХС.* 2011. Т. 37. № 4. С. 112–122 [*Sinelshchikova O. Y., Kuchaeva S. K., Drozdova I. A., Ugolkov V. L., Petrov S. A., Vlasov E. A.* Synthesis and study of novel catalysts based on hollandite K₂Ga₂Ti₆O₁₆ // *Glass Phys. Chem.* 2011. V. 37. N 4. P. 433–440. <https://doi.org/10.1134/S1087659611040146>].
- [18] *Sinelshchikova O. Yu., Petrov S. A., Besprozvannykh N. V., Kuchaeva S. K., Vlasov E. A.* Features of sol-gel synthesis of new functional materials based on complex oxides with tunnel structure // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2013. V. 68. N 3. P. 495–499.
<https://doi.org/10.1007/s10971-013-2988-7>