

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 1. С. 26–32

*Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 1, pp. 26–32

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-26-32>, EDN: VGWMTR

Научная статья

УДК 546.56

## ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТИТАНАТОВ КАЛИЯ. II

А. Д. Макарова, В. Г. Гоффман<sup>✉</sup>, А. В. Гороховский, Е. В. Третьяченко, М. А. Викулова,  
Н. О. Морозова, А. М. Байняшев, В. М. Кузьмина, Я. А. Гоннова

*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.  
Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77*

**Макарова Анна Дмитриевна**, аспирант, [gnmak@mail.ru](mailto:gnmak@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-9553-4659>

**Гоффман Владимир Георгиевич**, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры «Химия и химическая технология материалов», [vgoff@mail.ru](mailto:vgoff@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-2119-7688>

**Гороховский Александр Владиленич**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия и химическая технология материалов», [algo54@mail.ru](mailto:algo54@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4210-3169>

**Третьяченко Елена Васильевна**, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры «Химия и химическая технология материалов», [trev07@rambler.ru](mailto:trev07@rambler.ru), <https://orcid.org/0000-0001-9095-0920>

**Викулова Мария Александровна**, кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия и химическая технология материалов», [vikulovama@yandex.ru](mailto:vikulovama@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0092-6922>

**Морозова Наталья Олеговна**, аспирант, [dlg2@ya.ru](mailto:dlg2@ya.ru), <https://orcid.org/0000-0002-1470-0011>

**Байняшев Алексей Михайлович**, аспирант, [ambal281191@gmail.com](mailto:ambal281191@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0003-1562-1187>

**Кузьмина Вера Максатовна**, студент, [verahhhhh@yandex.ru](mailto:verahhhhh@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-3022-3785>

**Гоннова Яна Алексеевна**, студент, [gonnova2020@mail.ru](mailto:gonnova2020@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-7484-743X>

**Аннотация.** Методом импедансной спектроскопии исследованы электрохимические и электрофизические свойства базовых и протонированных титанатов калия в контакте с графитовыми электродами. Приводятся характеристики титанатов калия в зависимости от методов модификации и способов их обработки. Определены энергии активации для некоторых составов.

**Ключевые слова:** титанат калия, протонирование, проводимость, тангенс потерь, импеданс

**Для цитирования:** Макарова А. Д., Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Третьяченко Е. В., Викулова М. А., Морозова Н. О., Байняшев А. М., Кузьмина В. М., Гоннова Я. А. Импедансная спектроскопия модифицированных титанатов калия. II // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 1. С. 26–32. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-26-32>, EDN: VGWMTR

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

## Impedance spectroscopy of modified potassium titanates. II

A. D. Makarova, V. G. Goffman<sup>✉</sup>, A. V. Gorokhovskiy, E. V. Tretyachenko, M. A. Vikulova,  
N. O. Morozova, A. M. Bainyashov, V. M. Kuzmina, I. A. Gonnova

*Yuri Gagarin State Technical University of Saratov  
77 Politechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia*

**Anna D. Makarova**, [gnmak@mail.ru](mailto:gnmak@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-9553-4659>

**Vladimir G. Goffman**, [vgoff@mail.ru](mailto:vgoff@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-2119-7688>

**Alexander V. Gorokhovskiy**, [algo54@mail.ru](mailto:algo54@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4210-3169>

**Elena V. Tretyachenko**, [trev07@rambler.ru](mailto:trev07@rambler.ru), <https://orcid.org/0000-0001-9095-0920>

**Mariya A. Vikulova**, [vikulovama@yandex.ru](mailto:vikulovama@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0092-6922>

Natalia O. Morozova, dlq2@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1470-0011>

Alexey M. Bainyashv, ambal281191@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1562-1187>

Vera M. Kuzmina, verahhhhh@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3022-3785>

Iana A. Gonnova, gonnova2020@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7484-743X>

**Abstract.** The electrochemical and electrophysical properties of basic and protonated potassium titanates in contact with the graphite electrodes were studied using the method of impedance spectroscopy. The characteristics of potassium titanates are given depending on the methods of modification and on the methods of their processing. The activation energies for some compositions were determined.

**Keywords:** potassium titanate, protonation, conductivity, loss tangent, impedance

**For citation:** Makarova A. D., Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Vikulova M. A., Morozova N. O., Bainyashv A. M., Kuzmina V. M., Gonnova I. A. Impedance spectroscopy of modified potassium titanates. II. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 1, pp. 26–32 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-1-26-32>, EDN: VGWMTR

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Окончание (начало см.: 2022. Т. 22, № 2. С. 61–69).

## ВВЕДЕНИЕ

Полититанаты калия могут являться прекурсорами для конструирования широкого спектра функциональных материалов [1], в том числе и протон-проводящих твёрдых электролитов, способных сохранять свои характеристики в широком интервале температур. Свойства полититанатов калия (ПТК) [2, 3] сильно зависят как от модифицирующих материалов, так и от способов их температурной обработки. ПТК, модифицированные и обработанные разными методами, могут обладать свойствами полупроводников, ионных проводников, релаксаторов [4].

В настоящей работе проведены исследования образцов ПТК разного состава методом импедансной спектроскопии. В экспериментальных полититанатах менялся как состав прекурсоров ( $\text{TiO}_2 : \text{KOH} : \text{KNO}_3$ ), так и степень их протонирования. Также изменялись методика просушивания и методы компактирования образцов из подготовленных порошков ПТК.

Целью настоящего исследования являлось продолжение изучения базовых и протонированных полититанатов калия, поиск условий, при которых возможно получение композитов с максимально высокой ион-

ной проводимостью в зависимости от методов синтеза ПТК и его начального состава, определения температурных зависимостей проводимости и комплексной проводимости с необратимыми графитовыми электродами методом импедансной спектроскопии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования явились образцы порошков ПТК, синтезированные по методике, описанной в [5], в которых массовое отношение  $\text{TiO}_2 : \text{KOH} : \text{KNO}_3$  изменялось следующим образом: 30 : 30 : 40, 30 : 50 : 20, 20 : 20 : 60, 10 : 3 : 87 и 30 : 70 : 0, при этом pH колебалось около значения 10–11. Также в качестве объектов исследования использовались образцы ПТК, полученные по несколько измененной технологии [6–8].

Протонирование ПТК проводили путём добавления к водной суспензии, содержащей базовый ПТК, определённых количеств 10%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до получения стабильных значений pH [5].

Фазовый состав полученных композиционных материалов изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA (ThermoFisherScientific, Швейцария) в диапазоне углов  $2\theta$  от 5 до 60 градусов на  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении ( $\lambda = 0.15406$  нм). С помощью обработки данных методом Ритвельда уточнены параметры кристаллических

фаз модифицированного ПТК, которые оказались близки к литературным значениям.

Исследования электрохимических свойств композиционных материалов, состоящих из базового и протонированного ПТК, были проведены методом импедансной спектроскопии (прецизионный импедансметр Novocontrol Alpha AN (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Germany) при шаговом изменении частоты в диапазоне частот переменного поля от 0.01 Гц до 1 МГц при комнатной температуре с измерительной амплитудой 50 мВ. Также были проведены исследования проводимости при изменении температуры от  $-26$  до  $60^\circ\text{C}$ . Измерения импеданса образцов ПТК осуществляли по двухэлектродной схеме с электродами, нанесёнными в виде графитовой или серебряной пасты. По измеренным значениям  $Z'$  и  $Z''$  строили годографы импеданса в координатах Коула–Коула и вычисляли значения проводимости, тангенса диэлектрических потерь, частотной зависимости проводимости [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Максимальное значение проводимости среди образцов, полученных по методике [5], равное  $10^{-3}$  См/см, было получено для состава с соотношением прекурсоров 30 : 50 : 20 (рис. 2, а). При длительном хранении (порядка 1 года) и периодическом циклировании в образцах произошли небольшие необратимые изменения (рис. 2, б). Проводимость состава 30 : 50 : 20 незначительно снизилась до  $8 \cdot 10^{-4}$  См/см, а проводимость композита состава 30 : 70 : 0 увеличилась. Длительное хранение, как показали рентгенофазовые исследования, приводило к частичной кристаллизации в протонированных полититанатах калия. По-видимому, ионный перенос по границам мелких кристаллических образований более предпочтителен, чем в квазиаморфной фазе, которая присуща свежеприготовленному ПТК. Одним из направлений увеличения проводимости в исследованном ряду может быть поиск оптимального состава около точки 30 : 50 : 20 на тройной диаграмме, в которой

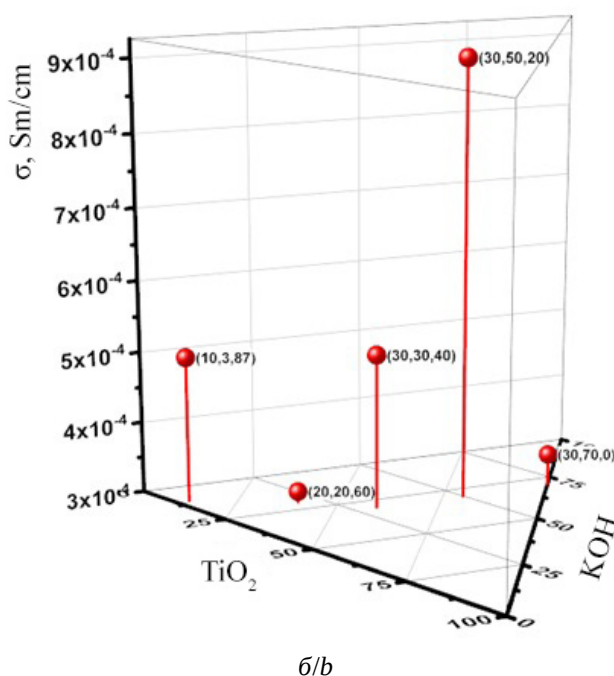
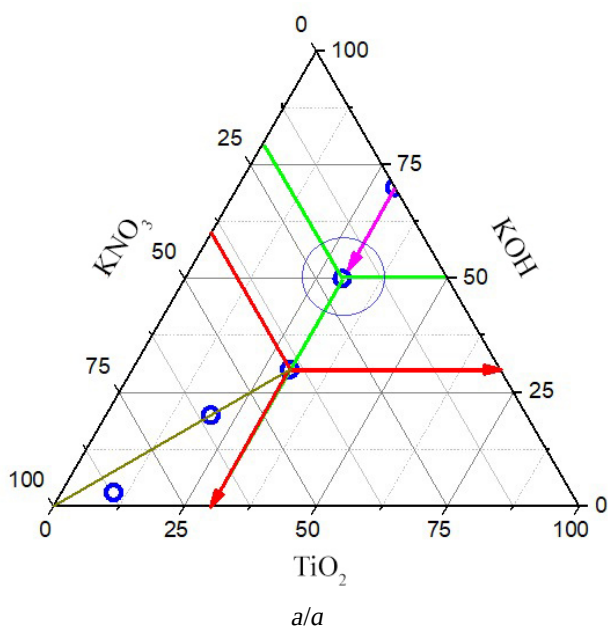


Рис. 1. Тройная диаграмма состава прекурсоров при синтезе ПТК (а) и график зависимости ионной проводимости от начального состава (б)

Fig. 1. The triple diagram of the composition of precursors in the synthesis of PTC (а) and the graph of the dependence of ionic conductivity on the initial composition (б)

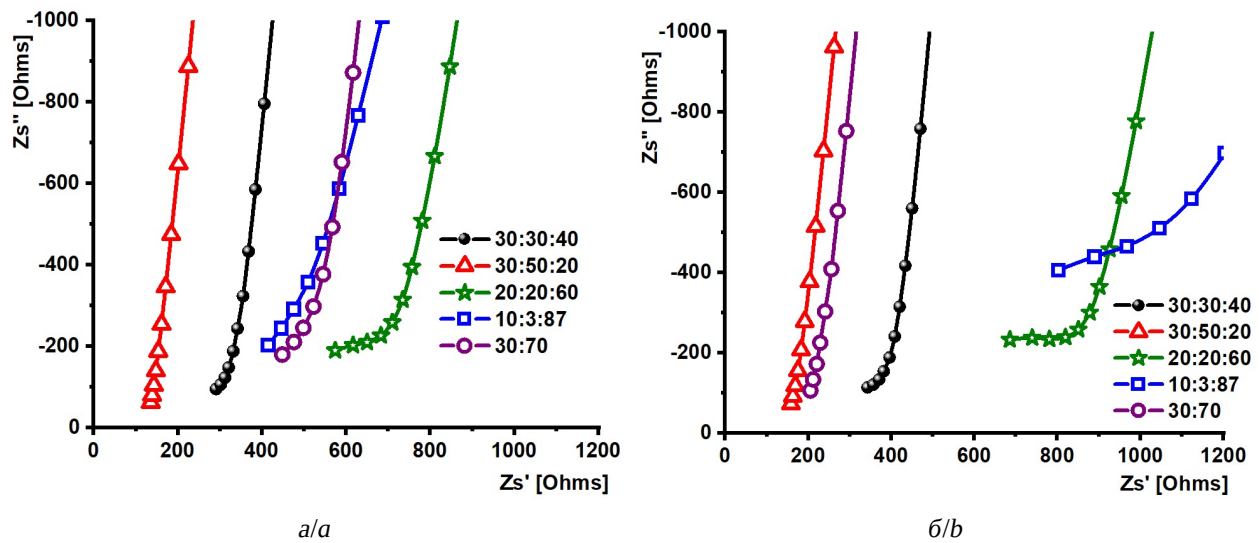


Рис. 2. Годографы импеданса исследованных композитных ПТК в области высоких частот: свежеприготовленный ПТК (а), ПТК, хранившийся в течение 1 года (б)

Fig. 2. The hodographs of the impedance of the studied composite PTCs in the high-frequency region; the freshly prepared PTC (a) and the PTC stored for 1 year (b)

ионная проводимость на настоящий момент достигала максимума. Направления поиска на графике (см. рис. 1, а) обозначены окружностью.

Годографы импеданса в высокочастотной области для системы  $\text{TiO}_2 : \text{KOH} : \text{KNO}_3$  представляли собой прямые линии, и определение  $R_0$  сводилось к экстраполяции прямой зависимости на ось  $Z'$ . Однако некоторые годографы выглядели как прямые линии лишь с выходом на высокочастотную дугу. Определение значения активного сопротивления  $R_0$  композита в этих случаях было затруднительным. Построение дуг годографов показано на рис. 2. Удельные значения проводимости рассчитывали по соотношению

$$\sigma = 1/R_0 \cdot (l/S),$$

где  $R_0$  – сопротивление объёма таблетки,  $l$  – толщина таблетки,  $S$  – площадь таблетки. Для уточнения значений проводимости были вычислены и построены частотные значения проводимости (рис. 3). Вычисленные значения проводимости на частоте 1 МГц хорошо согласуются с расчётными значениями проводимости, полученными из экстраполяции годографов импеданса на бесконечно высокие частоты.

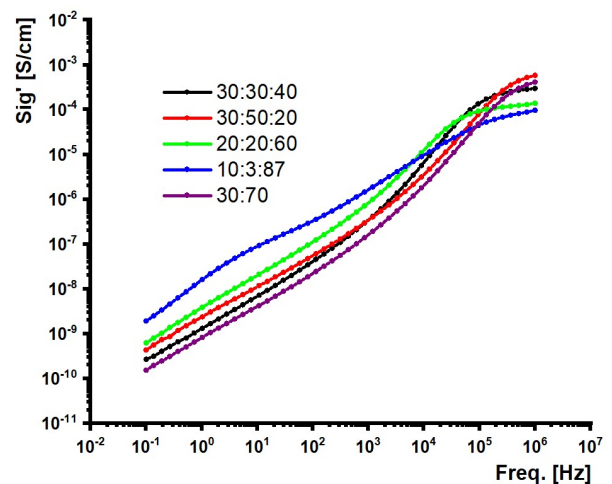


Рис. 3. Частотная зависимость проводимости свежеприготовленного ПТК (цвет онлайн)

Fig. 3. The frequency dependence of the conductivity of the freshly prepared PTC (color online)

Электронная проводимость полученных материалов, определяемая как проводимость на сверхнизкой частоте 0.01 Гц, не превышала  $10^{-10}$ – $10^{-11}$  См/см (см. рис. 3). Низкие значения электронной проводимости предполагают сохранность накопленной энергии в накопителях, создаваемых на основе исследованных композитов.

Композит состава 30 : 50 : 20 был подвергнут процедуре протонирования, кислотность базового ПТК (рН = 11.59) была снижена до значения 7.89. Импедансные исследования позволили получить годографы для исследуемых композитов (рис. 4). Как следует из анализа годографов, проводимость протонированного композита незначительно увеличилась до  $5.7 \cdot 10^{-3}$  См/см относительно базового ПТК с рН = 11.59, у которого проводимость составляла  $2.8 \cdot 10^{-3}$  См/см. Ранее в нашей работе [5] было показано, что для состава 30 : 30 : 40 ионная проводимость уменьшается при проведении процесса протонирования. В случае состава 30 : 50 : 20 проводимость увеличивается. И экстраполяция дуги на бесконечно высокую частоту или экстраполяция прямой линией с более низких частот не изменяет основной тенденции для соотношения 30 : 50 : 20 повышения ионной проводимости при снижении значений рН. По-видимому, соотношение исходных компонентов  $\text{TiO}_2$  :  $\text{KOH}$  :  $\text{KNO}_3$  играет значительную роль в механизме протонной проводимости в модифицированных (протонированных) ПТК.

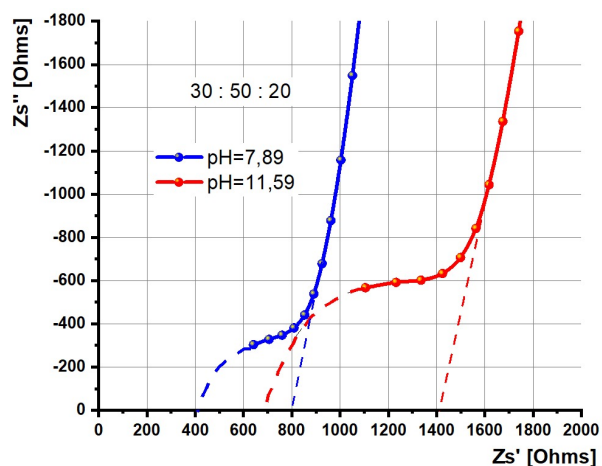


Рис. 4. Годографы протонированного (рН = 7.89) и базового (рН = 11.59) импеданса (цвет онлайн)

Fig. 4. The hodographs of the protonated (рН = 7.89) and the basic (рН = 11.59) impedance (color online)

Синтез по другой методике [6–8] заключался в обработке порошкообразного  $\text{TiO}_2$  (анатаз, чистоты 99% со средним размером частиц около 3 мкм) в тиглях из  $\text{Al}_2\text{O}_3$

в расплавленных смесях  $\text{KOH}$  и  $\text{KNO}_3$ . Смеси состояли из: 30 мас.%  $\text{TiO}_2$ , 30 мас.%  $\text{KOH}$ , 40 мас.%  $\text{KNO}_3$ . Синтез проводили в электрической муфельной печи при  $500^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Рентгенофазовый анализ данных композитов показал, что получен ПТК со следами непрореагировавшего анатаза  $\text{TiO}_2$ . Синтезированный продукт помещали в дистиллированную воду, промывали до полного растворения водорастворимых продуктов синтеза и остатков исходных реагентов. После оседания (седиментации) частиц титаната калия продукт отделяли от раствора декантацией и заливали водным раствором различных анионных, неионогенных или катионных ПАВ в весовом соотношении 1 : 10. Затем отделяли водный раствор от осадка декантацией и просушивали полученный продукт в сушильном шкафу при температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение 2 часов.

Полученный вышеописанным способом продукт исследовали методом импедансной спектроскопии в интервале температур от  $-26$  до  $+60^\circ\text{C}$ . Вычисленные значения ионной проводимости хорошо согласуются с аррениусовской зависимостью проводимости от обратной температуры (рис. 5). На графиках обнаружено изменение энергии активации проводимости как для состава со значением рН = 8.5, так и для высокопротонированного состава с рН = 2.5, однако вид зависимостей различается.

На графике состава 30 : 30 : 40 с рН = 8.5 наблюдается один перегиб при температуре  $+2^\circ\text{C}$ , при котором энергия активации изменяется от 0.15 до 0.30 эВ. Для состава 30 : 30 : 40 с рН = 2.5 наблюдалось два перегиба на аррениусовской зависимости при температуре  $19^\circ\text{C}$  и  $35^\circ\text{C}$ . При этом энергия активации в первом случае изменялась от 0.10 до 0.30 эВ, во втором случае – от 0.30 до 0.051 эВ. Абсолютное значение проводимости при рН = 8.5 составляло  $4.3 \times 10^{-2}$  См/см ( $22^\circ\text{C}$ ); при рН = 2.5 составляло  $1.0 \cdot 10^{-2}$  См/см ( $21^\circ\text{C}$ ). Полученный результат согласуется с ранее опубликованными данными [5], в которых показано, что увеличение кислотности приводит к умень-

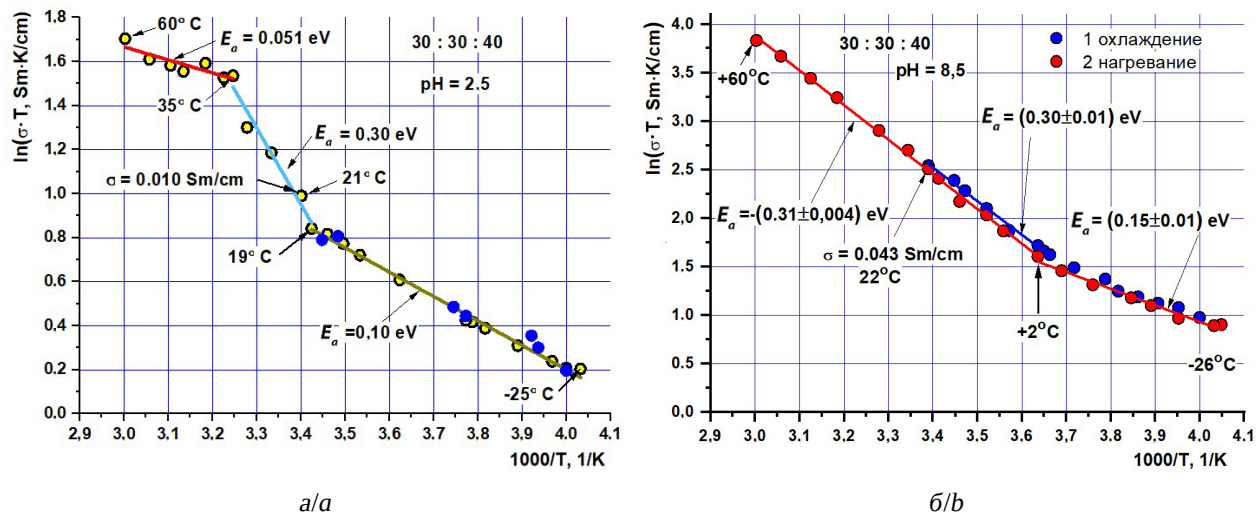


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости для состава 30 : 30 : 40, pH = 2.5 (а) и pH = 8.5 (б)  
 Fig. 5. The temperature dependences of the conductivity for the composition of 30 : 30 : 40, pH = 2.5 (a) and pH = 8.5 (b)

шению ионной составляющей проводимости. Однако способ синтеза, приведенный выше, позволяет получить более высокие значения ионной проводимости для аналогичного состава.

Методом термического анализа было установлено, что вплоть до температуры  $-100^{\circ}\text{C}$  полтитанат стабилен и не претерпевает эндотермических и экзотермических превращений. Поэтому перегибы на зависимостях проводимости от обратной температуры, видимо, могут быть объяснены изменением проводимости, связанной с механизмами переноса протонов как в адсорбционной, так и в кристаллизационной воде, которая присуща для ПТК, не претерпевшего высокотемпературного отжига.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенный материал соответствует промежуточному этапу исследований электрохимических и электрофизических свойств титанатов калия, протонированных и базовых модификаций при нормальных и низких температурах.

Разрабатываемые композиты с протонной проводимостью  $4.3 \cdot 10^{-2}$  См/см при температуре  $22^{\circ}\text{C}$ , возможно, смогут найти своё применение как твёрдые электролиты в накопителях энергии, эксплуатируемых в районах Крайнего Севера. Также разрабатываемые твёрдые электролиты могут быть применены в программах импортозамещения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Телегина О. С., Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Компан М. Е., Слепцов В. В., Горшков Н. В., Ковнев А. В. Характер проводимости в аморфном полтитанате калия // Электрохимическая энергетика. 2015. Т. 15, № 1. С. 23–28. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2015-15-1-23-28>
2. 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 гол-

ландита // Новые огнеупоры. 2016. № 8. С. 43–47. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2016-8-43-47>

3. Слепцов В. В., Кожитов Л. В., Дителева А. О., Кукушкин Д. Ю., Нагаев А. А. Новое поколение нанокompозитных материалов на основе углерода и титана для использования в суперконденсаторных накопителях энергии // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 3. С. 212–218. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2019-3-212-218>

4. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Gorshkov N. V., Fedorov F. S., Tretychenko E. V., Sevrugin A. V. Data on electrical properties of nickel modified potassium polytitanates compacted powders // *Data in Brief*. 2015. Vol. 4. P. 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2015.05.010>

5. Гоффман В. Г., Макарова А. Д., Максимова Л. А., Гороховский А. В., Третьяченко Е. В., Горшков Н. В., Викулова М. А., Байняшев А. М. Твердый протон – проводящий керамический электролит для накопителей энергии // *Электрохимическая энергетика*. 2021. Т. 21, № 4. С. 197–205. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-197-205>

6. Гороховский А. В., Палагин А. И., Сафонов В. В., Азаров А. С., Третьяченко Е. В.; ООО «Нанокompозит». Порошок титаната калия. Патент № 2420459 РФ, МПК C01G 23/00. № 200937938/05; Заявл. 14.10.09, Оpubл. 10.06.11. Бюл. № 16.

7. Gorokhovskiy A. V., Escalante-Garcia J. I., Sanchez-Monjaras T., Gutiérrez-Chavarría C. A.

Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of TiO<sub>2</sub> with molten mixtures of KNO<sub>3</sub> and KOH // *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. Vol. 24, № 13. P. 3541–3546. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.12.006>

8. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied TiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O molar ratios // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91, № 9. P. 3058–3065. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x>

9. Максимова Л. А., Третьяченко Е. В., Гороховский А. В., Викулова М. А., Байняшев А. М., Гоффман В. Г. Электрофизические свойства керамических материалов на основе марганецсодержащих полититанатов калия // *Электрохимическая энергетика*. 2022. Т. 22, № 4. С. 170–180. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-170-180>

#### REFERENCES

1. Telegina O. S., Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Kompan M. E., Sleptsov V. V., Gorshkov N. V., Kovnev A. V. Character of conductivity in amorphous potassium polytitanate. *Electrochemical Energetics*, 2015, vol. 15, no. 1, pp. 23–28. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2015-15-1-23-28>

2. Gorshkov N. V., Goffman V. G., Khorriukov A. S., Sevrugin A. V., Burmistrov I. N., Gorokhovskiy A. V. High-temperature technical ceramics based on complex titanates, having the structure of hollandite. *New Refractories*, 2016, no. 8, pp. 43–47. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2016-8-43-47>

3. Sleptsov V. V., Kozhitov L. V., Diteleva A. O., Kukushkin D. Yu., Nagaev A. A. New generation of nanocomposite materials based on carbon and titanium for use in supercapacitor energy storage devices. *News of Higher Educational Institutions. Materials of Electronic Engineering*, 2019, vol. 22, no. 3, pp. 212–218. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2019-3-212-218>

4. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Gorshkov N. V., Fedorov F. S., Tretychenko E. V., Sevrugin A. V. Data on electrical properties of nickel modified potassium polytitanates compacted powders. *Data in Brief*, 2015, vol. 4, pp. 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2015.05.010>

5. Goffman V. G., Makarova A. D., Maksimova L. A., Gorokhovskiy A. V., Tretychenko E. V., Gorshkov N. V., Vikulova M. A., Bainyashev A. M.

Solid proton – Conductive Ceramic Electrolyte for Energy Storage. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 197–205. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-197-205>

6. Gorokhovskiy A. V., Palagin A. I., Safonov V. V., Azarov A. S., Tretychenko E. V. *Poroshok titanata kaliya* [Potassium titanate powder]. Patent RF, no. 2420459, 2009.

7. Gorokhovskiy A. V., Escalante-Garcia J. I., Sanchez-Monjaras T., Gutiérrez-Chavarría, C. A. Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of TiO<sub>2</sub> with molten mixtures of KNO<sub>3</sub> and KOH. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, vol. 24, no. 13, pp. 3541–3546 <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.12.006>

8. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied TiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O molar ratios. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, vol. 91, no. 9, pp. 3058–3065. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x>

9. Maksimova L. A., Tretychenko E. V., Gorokhovskiy A. V., Vikulova M. A., Bainyashev A. M., Goffman V. G. Electrical properties of ceramic materials based on manganese-containing potassium polytitanates. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 4, pp. 170–180. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-170-180>