

УДК 544.623

**ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
НА ОСНОВЕ ГОЛЛАНДИТА, ПОЛУЧЕННЫХ В СИСТЕМЕ  
CS<sub>2</sub>O–AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ**

© 2024 г. Синельщикова О. Ю.\*, Беспрозванных Н. В.\*\*, Ершов Д. С.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
199034 Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2**\*e-mail: sinelshikova@mail.ru**\*\*e-mail: besprozvannykh.nv@gmail.com*

Поступила в редакцию 4.04.24

После доработки 8.07.24

Принята к публикации 9.07.24

В статье представлены результаты исследования концентрационных границ существования голландитовой фазы в системе Cs<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>. Методом сжигания цитратно-нитратных композиций был получен ряд образцов с различным соотношением цезия, алюминия и титана. С помощью рентгенофазового анализа, а также электронной сканирующей микроскопии изучены фазовый состав и микроструктура полученных материалов. При исследовании электрических свойств было установлено, что наибольшей удельной электропроводностью обладал образец Cs<sub>1.16</sub>Al<sub>1.84</sub>Ti<sub>6.33</sub>O<sub>16</sub> ( $\sigma = 5.45 \times 10^{-5}$  См/см при  $t = 750$  °С).

**Ключевые слова:** метод сжигания, голландиты, электрическая проводимость**DOI:** 10.31857/S0132665124040082, **EDN:** QBNDRN**ВВЕДЕНИЕ**

Керамика на основе титанатных голландитовых фаз за счет большой вариативности состава имеет хорошие перспективы использования в качестве электродных материалов топливных элементов [1], аккумуляторных батарей [2], основы для создания катализаторов [3, 4] и матриц для иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов [5, 6]. Основная формула голландита — A<sub>2</sub>B<sub>8</sub>O<sub>16</sub>, где А может быть одновалентным или двухвалентным (чаще это калий или барий), а В может быть двух-, трех-, четырех- или пятивалентным в зависимости от выбранного состава. В большинстве опубликованных работ, где рассматривают данные объекты в качестве матриц для иммобилизации ядерных отходов, голландиты содержат барий (Ba) и цезий (Cs) в А-позиции и титан (Ti), частично замещенный для поддержания зарядовой нейтральности в системе, двух- или трехвалентными катионами в В-позиции [7–10]. Кроме того, включение Cs оказало стабилизирующее влияние на радиационную устойчивость и поведение голландита общей формулы Ba<sub>x</sub>Cs<sub>y</sub>Zn<sub>x+y/2</sub>Ti<sub>8-x-y/2</sub>O<sub>16</sub> при выщелачивании [11]. Отсюда следует, что есть определенные перспективы для разработки голландитовой керамики с более высоким содержанием Cs, используя радиационную и выщелачивающую стабильность, которая зависит от состава.

Известно, что, в основном, влияние на концентрационные пределы образования голландитовых фаз оказывает природа катионов, заселяющих октаэдрические позиции в их структуре, в особенности, если они близки по величинам электроотрицательности и ионных радиусов. Однако, увеличение размеров катионов, находящихся в туннельных позициях, ведет к уменьшению концентрационных областей кристаллизации [12]. Поэтому важно при синтезе голландитов рассчитывать состав, балансируя от максимально возможного количества токонесущих ионов (K, Ba, Rb, Cs), заселяющих А-позиции, до таких (меньших) значений, при которых еще возможно попасть в пределы кристаллизации.

В дополнение к вышеуказанным широко известным применениям, некоторые голландиты с большими туннелями, после ионного обмена, могут вмещать большое количество ионов натрия и способствовать диффузии  $\text{Na}^+$  в натрий-ионных батареях [13–15]. Следует отметить, что все потенциальные области применения непосредственно определяются структурными и электротранспортными свойствами (особенно ионной и электронной проводимостью). Например, в работе [16] при изучении голландита состава  $\text{K}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$  было показано, что проводимость ионов калия увеличивается при температуре ниже  $800^\circ\text{C}$ , а в электронной проводимости наблюдались два максимума при  $400$  и  $800^\circ\text{C}$ . Эти интересные свойства переноса электричества авторы связали с присутствием  $\text{Ti}^{3+}$  и структурным преобразованием из  $\text{K}_{1.36}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$  в смесь  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  и  $\text{TiO}_2$ . Также, был сделан вывод, что повышение температуры может ускорить ионную проводимость  $\text{K}^+$  и вызвать большую и быструю поляризацию. Важно отметить, что замещение некоторых позиций  $\text{Ti}^{4+}$  двух- или трехвалентными переходными металлами ( $\text{M}^{n+}$ ), приводящее к образованию твердых растворов, подобных голландиту ( $\text{K}_x(\text{M}_y\text{Ti}_{8-y})\text{O}_{16}$ ), способствует повышению поляризационной способности и диэлектрической проницаемости [17, 18]. Так, в статье [19] при исследовании керамики на основе голландита  $\text{K}_{1.53}(\text{Cu}_{0.76}\text{Ti}_{7.24})\text{O}_{16}$  было высказано предположение, что неконгруэнтное плавление некоторой части твердого раствора, происходящее при  $T = 1025\text{--}1075^\circ\text{C}$ , способствует образованию плотного керамического тела, характеризующегося хорошо развитыми диэлектрическими границами зерен, состоящими из  $\text{CuO}$ . Данное структурное преобразование, сопровождающееся увеличением границы зерен, может объяснить повышенную диэлектрическую проницаемость, связанную с поляризацией Максвелла—Вагнера, а также большие диэлектрические потери. Таким образом, полученные материалы, как считают авторы, полезны при изготовлении различных элементов электронных устройств именно благодаря наличию колоссальной диэлектрической проницаемости и специфической частотной зависимости электрических свойств.

Исходя из вышеперечисленного, изучение влияния состава голландитов, на электропроводность является актуальной задачей, позволяющей выявить соединения наиболее перспективные для практического применения в качестве твердых электролитов.

В настоящей работе представлены результаты исследования электропроводности фаз со структурой голландита, полученных с использованием метода сжигания цитратно-нитратных композиций в системе  $\text{Cs}_2\text{O}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{TiO}_2$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реактивов использовались  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , а также  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ . Для синтеза выбранным методом предварительно

Таблица 1. Состав образцов по шихте и согласно ЭДС, условное обозначение

Расчетный состав образцов по шихте	Химический состав образцов по ЭДС	Условное обозначение
$\text{Cs}_{1.4}\text{Al}_{1.4}\text{Ti}_{6.6}\text{O}_{16}$	$\text{Cs}_{1.03}\text{Al}_{1.19}\text{Ti}_{6.85}\text{O}_{16}$	CA1.4
$\text{Cs}_{1.6}\text{Al}_{1.6}\text{Ti}_{6.4}\text{O}_{16}$	$\text{Cs}_{1.09}\text{Al}_{1.53}\text{Ti}_{6.58}\text{O}_{16}$	CA1.6
$\text{Cs}_{1.8}\text{Al}_{1.8}\text{Ti}_{6.2}\text{O}_{16}$	$\text{Cs}_{1.16}\text{Al}_{1.84}\text{Ti}_{6.33}\text{O}_{16}$	CA1.8
$\text{Cs}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	$\text{Cs}_{1.33}\text{Al}_{2.01}\text{Ti}_{6.16}\text{O}_{16}$	CA2

реакцией  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  с разбавленной  $\text{HNO}_3$  получали водный раствор нитрата цезия, а Ti-содержащий раствор синтезировали, аналогично методике, изложенной в [4]. Исходные компоненты смешивали, согласно выбранной расчетной стехиометрии. Количество лимонной кислоты соответствовало соотношению:  $1 \text{ Cs}_x\text{Al}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16} : 4.5 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ . После смешения всех компонентов введением раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  pH доводили до 6.5, затем смесь выпаривали при  $80^\circ\text{C}$  до состояния ксерогеля. Термообработка проводилась в две стадии и включала: сжигание при  $650^\circ\text{C}$ , и после прессования под давлением около 100 МПа – обжиг при  $1050^\circ\text{C}$  в течение 34 ч для получения керамики. Всего было синтезировано 4 образца (см. табл. 1).

Фазовый состав полученных образцов на различных стадиях синтеза контролировали методом порошковой рентгенографии (РФА), используя дифрактометр ДРОН-3,  $\text{CuK}\alpha$  излучение. Микроструктуру образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа SM-32 (Мелитэк) с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром – Oxford Instruments. Изображения были получены в режиме отраженных электронов с различным увеличением. Источник электронов – термоэмиссионный вольфрамовый катод. Для снижения поляризации на поверхность образцов был напылен углерод. Химический состав керамических элементов определяли с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) отдельных точек и участков.

Электропроводность образцов определяли двухконтактным методом в универсальной ячейке переменного тока с помощью RLC-метра PM6306. Измерения проводились на воздухе. Образцы для измерения электрических характеристик имели форму правильного цилиндра, без трещин, сколов, расслоений и т.п. На торцевые поверхности этих таблеток наносились металлические контакты путем вжигания платиносодержащей проводниковой пасты (производства ООО «ЭЛМА-ПАСТЫ») при температуре  $1050^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Мнимую и действительную часть комплексного сопротивления ( $Z''$ ,  $Z'$ ), полную электропроводность  $\sigma$  определяли с помощью измерителя импеданса (Z-2000, ООО «Элинс») по двухэлектродной схеме в диапазоне частот от 1 Гц до 2 МГц с амплитудой измерительного сигнала 125 мВ в диапазоне температур  $50\text{--}1050^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенофазового анализа полученный пористый керамический материал представлял собой тетрагональную голландитовую фазу (I4/m). Однако

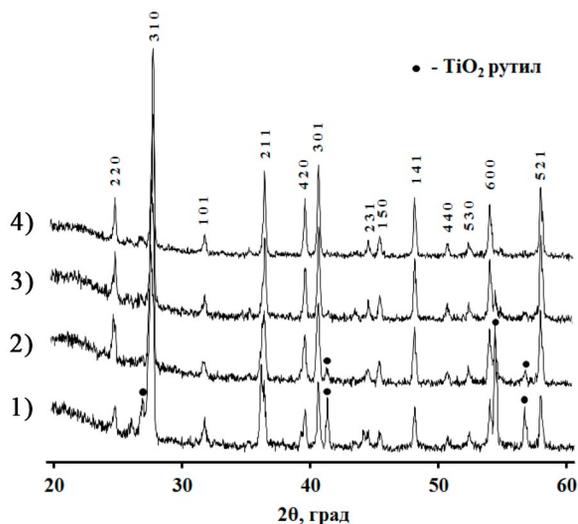


Рис. 1. Дифрактограммы полученных образцов: 1) CA1.4; 2) CA1.6; 3) CA1.8; 4) CA2.

Примечание: hkl указаны в соответствии с данными для  $\text{Cs}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$  ICDD 01-082-3100 [20], рефлексы  $\bullet$  -  $\text{TiO}_2$  - ICDD 01-084-1284 [21].

при меньших содержаниях цезия и алюминия, в образцах CA1.4 и CA1.6, наблюдалась примесь  $\text{TiO}_2$  в модификации рутил (рис. 1).

По результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), зерна примеси  $\text{TiO}_2$  в CA1.4 и CA1.6 данным методом определить не удалось. На рис. 2 представлены электронные микрофотографии, полученные на шлифе образца CA1.4 с различным увеличением, а также его картирование по результатам энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭРФА).

Согласно результатам СЭМ керамика представляет собой пористый материал с размером зерен примерно 0.7–1.5 мкм.

По результатам ЭДС содержание цезия во всех образцах меньше номинального по шихте (табл. 1). Вероятно, это связано с преимущественным формированием голландитов определенного, наиболее устойчивого состава, которое может сопровождаться испарением избытка Cs при длительном обжиге.

Температурные зависимости электропроводности представлены на рис. 3. Наибольшая общая проводимость наблюдается у голландита CA1.8, тогда как для других образцов эти значения ниже. Данный факт, возможно, объясняется наименьшим заселением туннельных позиций [22], а также отсутствием примеси рутила.

По температурным зависимостям проводимости для каждого из составов в диапазоне от 700 до 1000 °С была рассчитана энергия активации электропроводности  $E_a$ , которая вместе со значениями удельной проводимости при температуре 750 °С приведена в табл. 2.

Спектр импеданса для образца CA1.8 при температуре 750 °С приведен на рис. 4. Моделирование указанного спектра и построение эквивалентной схемы было произведено с использованием программного обеспечения Zview4, что позволило определить параметры цепи, представленные в табл. 3.

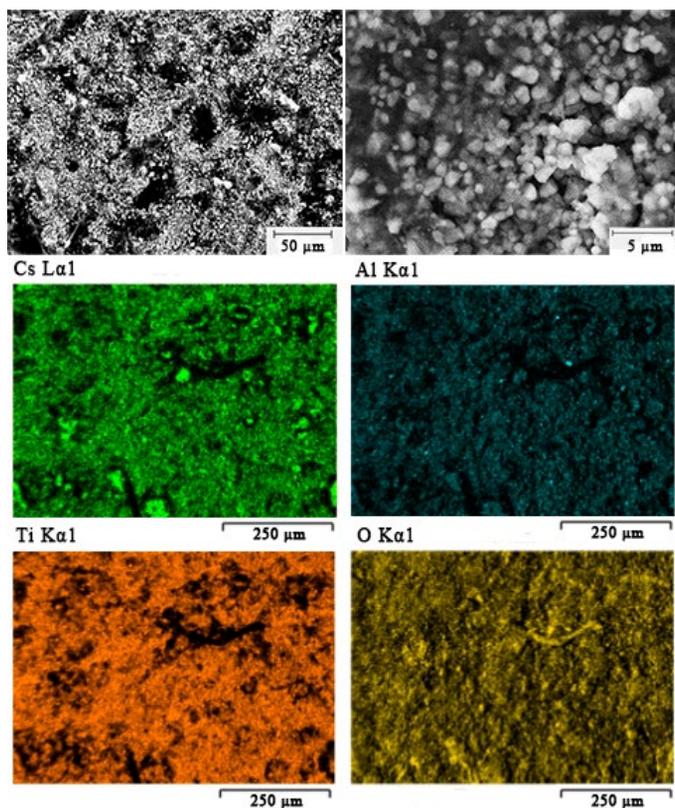


Рис. 2. Микрофотографии образца CA1.4 при различном увеличении (черно-белые изображения) и его картирование согласно ЭРФА (цветные изображения).

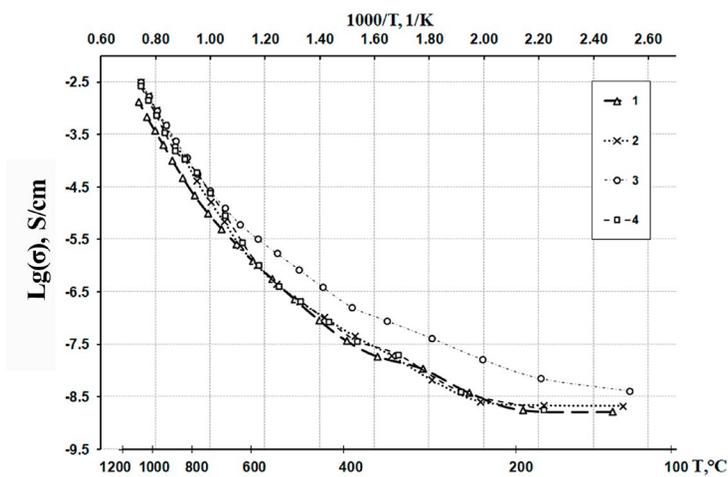
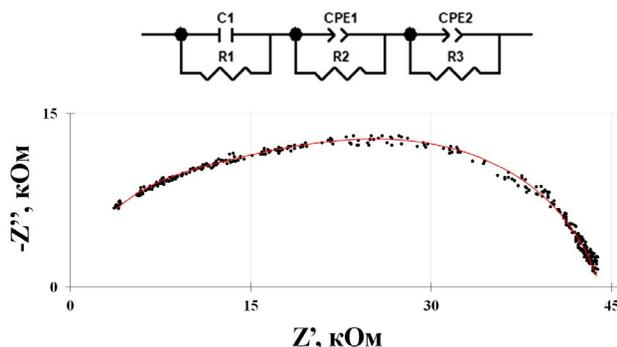


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности образцов: 1) CA1.4; 2) CA1.6; 3) CA1.8; 4) CA2.

**Таблица 2.** Энергия активации проводимости исследуемых образцов и значения их удельной проводимости  $\sigma$  при 750 °С

Условное обозначение	Энергия активации проводимости полученных образцов, эВ	Значение удельной проводимости образцов $\sigma$ при 750 °С, См/см
CA1.4	1.623	$2.19 \times 10^{-5}$
CA1.6	1.770	$4.09 \times 10^{-5}$
CA1.8	1.582	$5.45 \times 10^{-5}$
CA2	1.545	$4.95 \times 10^{-5}$



**Рис. 4.** Годограф импеданса и эквивалентная схема для образца CA1.8 при температуре 750 °С. Точками приведены экспериментальные значения, линией показаны результаты моделирования по построенной эквивалентной схеме.

**Таблица 3.** Параметры эквивалентной цепи для образца CA1.8 при температуре 750 °С

Условное обозначение	$C_1, \Phi$	$R_1, \text{Ом}$	$\text{CPE}_1, \Phi$		$R_2, \text{Ом}$	$\text{CPE}_2, \Phi$		$R_3, \text{Ом}$
			T	n		T	n	
CA1.8	$2.276 \times 10^{-11}$	4716	$7.283 \times 10^{-11}$	0.95	8699	$9.82 \times 10^{-10}$	0.8	30813

Как видно из приведенных данных, график можно описать тремя полуокружностями, первая из которых может быть продолжена в сторону начала координат. Согласно значениям емкости первые два контура ( $R_1/C_1$  и  $R_2/CPE_1$ ) можно отнести к объемному сопротивлению зерен образца, а два значения емкости может свидетельствовать о наличии дисперсии зерен по составу, как это ранее наблюдалось в калий-титанатных голландитах [23]. Третий контур ( $R_3/CPE_2$ ), наибольшего радиуса – согласно величине емкостной составляющей отвечает сопротивлению границ зерен.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования показано формирование голландитовой фазы в системе  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  при синтезе методом сжигания, исходя из состава:  $\text{Cs}_x\text{Al}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$  при  $x$  от 1.8 до 2.0. При этом химический анализ полученной керамики указывает на существенное снижение концентрации цезия за счет испарения

в процессе обжига. Однофазный образец голландита с наименьшим содержанием Cs проявил максимальную общую электропроводность.

Определяющим фактором, влияющим на электропроводность в изученной керамике, согласно анализу спектров импеданса является сопротивление границ зерен. Это связано с образованием пористой микроструктуры.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № 1023032900322-9-1.4.3).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cao C., Singh K., Hay Kan W., Avdeev M. and Thangadurai V. Electrical properties of hollandite-type  $Ba_{1.33}Ga_{2.67}Ti_{5.33}O_{16}$ ,  $K_{1.33}Ga_{1.33}Ti_{6.67}O_{16}$ , and  $K_{1.54}Mg_{0.77}Ti_{7.23}O_{16}$  // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 4782–4791. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03152
2. Kijima N., Sakao M., Manabe T. and Akimoto J. Synthesis, crystal structure, and electrochemical properties of niobium-substituted hollandite-type titanium dioxides,  $K_xTi_{1-y}Nb_yO_2$ , with different potassium content in the tunnel space // *Solid State Ion.* 2021. V. 369. 115727. DOI: 10.1016/j.ssi.2021.115727
3. Khan M.N., Han L., Wang P., He J., Yang B., Yan T., Shi L. and Zhang D.  $SO_2$ -tolerant  $NO_x$  reduction over ceria-based catalysts: Shielding effects of hollandite Mn-Ti oxides // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 397. 125535. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125535
4. Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю., Кучаева С.К., Уголков В.Л., Альмяшев В.И., Смирнова А.М., Коптелова Л.А. и Петров С.А. Методика золь гель синтеза и выщелачивания калиевых голландитов // *ЖПХ.* 2015. Т. 88. С. 185–189. [Besprozvannykh N.V., Sinel'nikova O.Y., Kuchaeva S.K., Ugolkov V.L., Al'myashev V.I., Smirnova A.M., Koptelova, L.A. and Petrov, S.A., Sol-gel synthesis and leaching of potassium hollandites // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. P. 192–196. DOI: 10.1134/S1070427215020020]
5. Fang Z., Xu X., Yang X., Xie H., Zhao X., Wang B., Zhao D. and Yang Y. Structural stability and aqueous durability of Cs incorporation into  $BaAl_2Ti_6O_{16}$  hollandite. // *J. Nucl. Mater.* 2022. V. 565. 153716. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2022.153716
6. Bailey D.J., Stennett M.C., Mason A.R. and Hyatt N.C. Synthesis and characterisation of the hollandite solid solution  $Ba_{1.2-x}Cs_xFe_{2.4-x}Ti_{5.6+x}O_{16}$  for partitioning and conditioning of radio-caesium // *J. Nucl. Mater.* 2018. V. 503. P. 164–170. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.03.005
7. Aubin-Chevaldonnet V., Caurant D., Dannoux A., Gourier D., Charpentier T., Mazerolles L., et al. Preparation and characterization of (Ba,Cs)(M,Ti) $_8O_{16}$  (M =  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) hollandite ceramics developed for radioactive cesium immobilization // *J. Nucl. Mater.* 2007. V. 366. P. 137–160. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2006.12.051
8. Carter M.L., Withers R.L. A universally applicable composite modulated structure approach to ordered  $Ba_xM_yTi_{8-y}O_{16}$  hollandite-type solid solutions // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. P. 1903–1914. DOI: 10.1016/j.jssc.2005.03.040
9. Tang M., Tumurugoti P., Clark B., Sundaram S.K., Amoroso J., Marra J., et al. Heavy ion irradiations on synthetic hollandite-type materials:  $Ba_{1.0}Cs_{0.3}A_{2.3}Ti_{5.7}O_{16}$  (A=Cr, Fe, Al) // *J. Solid State Chem.* 2016. V. 239. P. 58–63. DOI: 10.1016/j.jssc.2016.04.014

10. *Ewing R.C., Weber W.J., Clinard F.W.* Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste // *Prog. Nucl. Energy*. 1995. V. 29. P. 63–127. DOI: 10.1016/0149-1970(94)00016-Y
11. *Grote R., Hong T., Shuller-Nickles L., Amoroso J., Tang M., Brinkman K.S.* Radiation tolerant ceramics for nuclear waste immobilization: Structure and stability of cesium containing hollandite of the form  $(\text{Ba,Cs})_{1.33}(\text{Zn,Ti})_8\text{O}_{16}$  and  $(\text{Ba,Cs})_{1.33}(\text{Ga,Ti})_8\text{O}_{16}$  // *J. Nucl. Mater.* 2019. V. 518. P. 166–176. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2019.03.005
12. *Петров С.А., Григорьева Л.Ф., Сазеев И.Ю., Филатов С.К.* Некоторые кристаллохимические особенности фаз со структурой голландита, кристаллизующихся в системах  $\text{K}_2\text{O}-\text{MO}(\text{M}_2\text{O}_3)-\text{TiO}_2$  ( $\text{M} - \text{Mg, Zn, Ga}$ );  $\text{M}^1_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$  ( $\text{M}^1 - \text{Li, K, Rb, Cs}$ ) // *Неорган. материалы*. 1994. Т. 30. С. 963–966.
13. *Vasileiadis A. and Wagemaker M.* Thermodynamics and kinetics of Na-ion insertion into hollandite- $\text{TiO}_2$  and  $\text{O}_3$ -layered  $\text{NaTiO}_2$ : an unexpected link between two promising anode materials for Na-ion batteries // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. P. 1076–1088. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b03928
14. *Zhang Q., Wei Y., Yang H., Su D., Ma Y., Li H., Zhai T.* Tunnel-structured  $\text{K}_2\text{TiO}_2$  nanorods by in situ carbothermal reduction as a long cycle and high rate anode for sodiumion batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. P. 7009–7016. DOI: 10.1021/acsami.6b13869
15. *Ding J., Hu W., Paek E., Mitlin D.* Review of hybrid ion capacitors: from aqueous to lithium to sodium // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 6457–6498. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00116
16. *Feng T., Li L., Lv Z., Li B., Zhang Y., Li G.* Temperature-dependent electrical transport behavior and structural evolution in hollandite-type titanium-based oxide // *J. Amer. Chem. Soc.* 2019. V. 102. P. 6381–7030. DOI: 10.1111/jace.16520
17. *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. P. 587–592. DOI: 10.1134/S0020168516060042
18. *Gorshkov N.V., Goffman V.G., Vikulova M.A., Burmistrov I.N., Kovnev A.V., Gorokhovskiy A.V.* Dielectric properties of the polymer–matrix composites based on the system of Co-modified potassium titanate–polytetrafluoroethylene // *J. Compos. Mater.* 2018. V. 52. P. 135–144. DOI: 10.1177/0021998317703692
19. *Gorshkov N., Vikulova M., Gorbunov M., Mikhailova D., Burmistrov I., Kiselev N., Artyukhov D., Gorokhovskiy A.* Synthesis of the hollandite-like copper doped potassium titanate high-k ceramics // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 5721–5729. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.10.158
20. *Knyazev A.V., Maczka M., Ladenkov I.V., Bulanov E.N., Ptak M.* Crystal structure, spectroscopy, and thermal expansion of compounds in  $\text{M}^1_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  system // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 196. P. 110–118. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.05.043
21. *Burdett J.K., Hughbanks T., Miller G.J., Richardson J.W.jr., Smith J.V.* Structural-electronic relationships in inorganic solids: Powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 3639–3646. DOI: 10.1021/ja00246a021
22. *Takahashi T., Kuwabara K.* Ionic conductivities of hollandites // *Electrochim. Acta*. 1978. V. 23. P. 375–379. DOI: 10.1016/0013-4686(78)80077-2
23. *Besprozvannykh N.V., Sinel'shchikova O.Yu., Morozov N.A., Kuchaeva S.K., Galankina O.L.* Combustion synthesis and electrophysical properties of hollandites of the system  $\text{K}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{TiO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Mg, Ni, Cu}$ ) // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. P. 24283–24289. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.04.048