

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 4. С. 197–205

Electrochemical Energetics, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 197–205

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-197-205>

Научная статья

УДК 546.56

ТВЕРДЫЙ ПРОТОН – ПРОВОДЯЩИЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

В. Г. Гоффман[✉], **А. Д. Макарова**, **Л. А. Максимова**, **А. В. Гороховский**, **Е. В. Третьяченко**,
Н. В. Горшков, **М. А. Викулова**, **А. М. Байняшев**

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

Гоффман Владимир Георгиевич[✉], доктор химических наук, профессор, vgoff@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2119-7688>

Макарова Анна Дмитриевна, магистрант, gnmak@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9553-4659>

Максимова Лилия Алексеевна, аспирант, liliamacsimova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4351-5739>

Гороховский Александр Владиленович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой, algo54@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4210-3169>

Третьяченко Елена Васильевна, кандидат химических наук, доцент, trev07@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9095-0920>

Горшков Николай Вячеславович, кандидат технических наук, доцент, navigator03@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3248-3257>

Викулова Мария Александровна, кандидат химических наук, доцент, vikulovama@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0092-6922>

Байняшев Алексей Михайлович, аспирант, ambal281191@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1562-1187>

Аннотация. Рассмотрены электрохимические свойства полтитаната калия, синтезированного при значениях pH, изменяющихся от 3 до 8 в рабочем интервале температур от –26 до +80°C. Методом импедансной спектроскопии определены значения проводимости и энергии активации. Рассматривается применение полученного материала в качестве керамического твёрдого электролита в накопителях энергии, эксплуатирующихся при низких температурах в районах Крайнего Севера.

Ключевые слова: полтитанат калия, отрицательные температуры, импеданс, проводимость, накопитель энергии

Для цитирования: Гоффман В. Г., Макарова А. Д., Максимова Л. А., Гороховский А. В., Третьяченко Е. В., Горшков Н. В., Викулова М. А., Байняшев А. М. Твёрдый 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>

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

Article

Solid proton-conducting ceramic electrolyte for energy storage units

V. G. Goffman[✉], **A. D. Makarova**, **L. A. Maksimova**, **A. V. Gorokhovskiy**, **E. V. Tretyachenko**,
N. V. Gorshkov, **M. A. Vikulova**, **A. M. Bainyashev**

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

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

Anna D. Makarova, gnmak@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9553-4659>

Liliia A. Maksimova, liliamacsimova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4351-5739>

Alexander V. Gorokhovskiy, algo54@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4210-3169>
Elena V. Tretyachenko, trev07@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9095-0920>
Nikolai V. Gorshkov, navigator03@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3248-3257>
Mariya A. Vikulova, vikulovama@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0092-6922>
Alexey M. Bainyashhev, ambal281191@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1562-1187>

Abstract. The paper considers the electrochemical properties of potassium polytitanate synthesized at the values of pH varying from 3 to 8 in a wide temperature range from -26 to $+80^{\circ}\text{C}$. The conductivity values and the activation energy were determined with the help of the method of impedance spectroscopy. The application of the obtained material used as a ceramic solid electrolyte in the energy storage units operating at low temperatures in the Far North is considered in the article.

Keywords: potassium polytitanate, negative temperatures, impedance, conductivity, energy storage

For citation: Goffman V. G., Makarova A. D., Maksimova L. A., Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Gorshkov N. V., Vikulova M. A., Bainyashhev A. M. Solid proton-conducting ceramic electrolyte for energy storage units. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 197–205 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-197-205>

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

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется созданию накопителей энергии (НЭ) и твёрдых электролитов для эксплуатации в экстремальных условиях, в том числе для эксплуатации в условиях Крайнего Севера при низких температурах, достигающих значений до -60°C . В связи с этим исследователи и разработчики обращают внимание на твердые полимерные и керамические электролиты [1]. Полимерные электролиты при низких температурах обладают удовлетворительными транспортными свойствами, проводимость которых варьируется в пределах от 10^{-2} до 10^{-5} См/см [2]. Например, наилучшие транспортные свойства полимерных электролитов на основе мембраны Нафион-115 в форме литиевой соли демонстрируют образцы, пластифицированные высококипящими диполярными апротонными растворителями – сульфоланом, этиленкарбонатом и диглимом, а также их двух- и трёхкомпонентными смесями, проводимость которых достигает 10^{-5} – 10^{-4} См/см в интервале от -20 до $+70^{\circ}\text{C}$ [3]. В работе [4] рассматриваются полимерные матрицы на основе полинитрилов, допированные LiBr с одноатомными галогенид-анионами (от 0.05 до 3.35 моль/кг), на основе которых полу-

чены гетерогенные образцы с максимальной проводимостью $\approx 10^{-4}$ См/см при температуре $> 50^{\circ}\text{C}$. Фирма «EEMBattery» (Калифорния, США) производит на основе литий-полимерных композитов аккумуляторы, работающие при температуре до -20°C , и аккумуляторы в низкотемпературных модификациях для военного применения, работающие при температуре до -40°C , которые сохраняют порядка 80% номинальной ёмкости, однако срок их службы составляет около 300 циклов [5].

Керамические материалы, обладающие протонной проводимостью при сравнительно низких температурах, разрабатываются для применения в накопителях энергии и для применения в топливных элементах. Например, протонпроводящий электролит пирофосфат церия, исследованный в сухой и во влажной атмосфере в диапазоне температур 100 – 220°C , показал максимальную проводимость порядка $2.1 \cdot 10^{-4}$ См/см при 175°C и при давлении паров воды 0.06 атм [6]. Проводимость в CeP_2O_7 в основном обусловлена включением воды.

Вызывает интерес сравнительно новый вид твёрдых электролитов на основе полтитанатов калия, в которых транспортные свойства связаны с ионным переносом по водороду [7]. Полтитанаты калия (ПТК) и композиционные материалы на основе

модифицированного и допированного ПТК достаточно хорошо изучены при средних и высоких температурах [8]. Квазиаморфная структура частиц ПТК при комнатной температуре построена из двойных слоёв, сформированных титан-кислородными октаэдрами (сильно искажённая слоистая структура, подобная структуре кристаллического лепидокрокита), сгруппированных в двойные цепи и состоящих из трёх- и четырёхзвенных фрагментов [9]. Стоит отметить, что носителями заряда в ПТК в широком диапазоне температур (от -25 до $+160^\circ\text{C}$), по-видимому, являются протоны. Перенос протонов может осуществляться по адсорбционной (12%) или кристаллизационной (1.8%) воде, входящей в структуру квазиаморфного ПТК [10].

Однако электрохимические и электрофизические свойства, такие как проводимость объёма зёрен, границ зёрен; электродный импеданс; энергия активации, связанная с транспортом в объёме зерен, границ зёрен и электрохимические свойства электродов при комнатных температурах и ниже комнатных изучены недостаточно. Также не изучено влияние степени кислотности на электрохимические свойства протонированного ПТК, в частности на проводимость и энергию активации.

Настоящая работа посвящена определению электрохимических и электрофизических характеристик ПТК при средних и низких температурах с целью применения в перспективе как твёрдого электролита в накопителях энергии, работающих при отрицательных температурах (по шкале Цельсия). Конечными пользователями результатов данной работы могут стать нефтегазодобывающие, электросетевые и «зелёные» генерирующие компании, работающие в экстремальных условиях Крайнего Севера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Протонированные формы полититаната калия (ППТК) получали путём добавления к водной суспензии, содержащей ба-

зовый ПТК, определённых количеств 10%-ного раствора H_2SO_4 при постоянном перемешивании до получения стабильных значений pH. Полученные суспензии отстаивали, промывали и сушили. При увеличении кислотности среды количество калия в получаемом материале снижалось при одновременном росте степени протонирования, т. е. происходило внедрение в межслоевые пространства ионов водорода с вытеснением ионов калия по механизму ионного обмена [11].

Для изучения фазового состава синтезированных материалов использовали рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария). Как показали исследования, все образцы имели квазиаморфную структуру (рис. 1), за исключением образца, полученного при $\text{pH} = 3.11$.

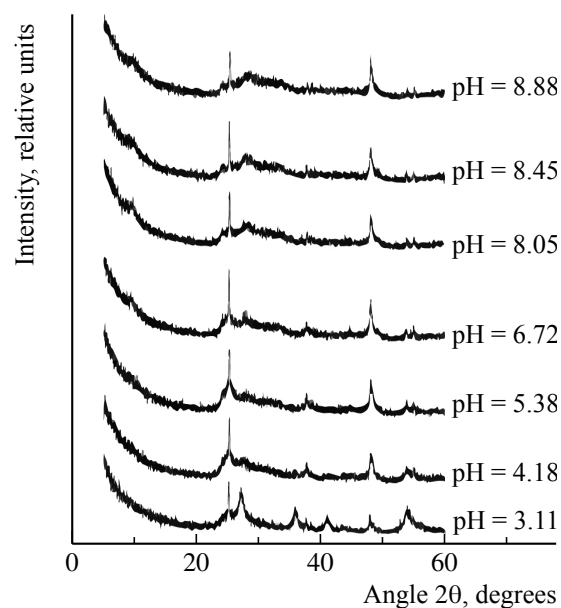


Рис. 1. Дифрактограммы протонированного ППТК, синтезированного при разных pH

Fig. 1. Diffraction patterns of the protonated PPTK synthesized at different pH levels

Термические исследования проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) и на системе совмещённого термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии TGA/DSC1 (METTLER TOLEDO, Швейцария) в интер-

вале температур от -100 до $+700^{\circ}\text{C}$ со скоростью изменения температуры $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Анализ термограммы образца, полученного при $\text{pH} = 8.88$, показал, что при первом нагревании в интервале от $+25$ до $+350^{\circ}\text{C}$ исходный композит, начиная с температуры примерно $+36$ и до $+350^{\circ}\text{C}$, теряет около 14.4% своей массы (адсорбционной воды), далее до 500°C наблюдается потеря ещё 0.97% массы уже кристаллизационной связанной воды. Охлаждение от комнатной температуры ($+25^{\circ}\text{C}$) до -100°C не зафиксировало ни одного экзотермического или эндотермического эффекта. На основании этого результата можно сделать заключение, что кристаллизационная и адсорбционная вода не претерпевает фазовых превращений. Слоистая структура полититаната калия способствует воде оставаться в том же состоянии, при котором она находится при температурах выше нуля градусов, и сохранять ионную проводимость.

Частотные зависимости комплексного импеданса $Z^* = (Z' + i \cdot Z'')$ компактированных образцов измеряли с помощью прецизионного измерителя импеданса Novocontrol Alpha AN (Zurich Instruments, Швейцария) при шаговом изменении частоты в диапазоне частот переменного поля от 0.01 Гц до 1 МГц с амплитудой измеряемого сигнала от 10 до 50 мВ. Измерения проводимости образцов композитов осуществляли по двухэлектродной схеме с электродами, нанесёнными из серебряной пасты «Контактол К-13» (НИИ «ГИРИКОНД», Россия). Температура изменялась ступенчато и контролировалась с помощью циркуляционного криотермостата WCR-6P (Daihan Scientific Co., Корея). По измеренным значениям импеданса Z' и Z'' строили годографы импеданса в координатах Коула – Коула и вычисляли значения проводимостей – объёмной, межзёрненной и электродной, тангенса диэлектрических потерь, диэлектрической проницаемости. Подгонку и оптимизацию значений эквивалентной схемы проводили с помощью программы ZView (Scribner Associates, Inc., 2015).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Годографы импеданса представляют собой последовательно расположенные три дуги разного радиуса: высокочастотную, с малым радиусом, описывающую релаксацию и транспортные процессы в объёме частиц; среднечастотную, с радиусом, значительно превосходящим высокочастотный, относящуюся к переносу зарядов по границам зёрен; низкочастотную, определяющую электродные процессы. Причём центры дуг лежат значительно ниже оси реальных сопротивлений (рис. 2).

Если бы центр дуг лежал на оси Z' , то процесс можно было представить в виде эквивалентной схемы, состоящей из трёх цепочек, соединённых последовательно, состоящих из параллельно соединённых между собой резисторов и ёмкостей. Однако, как было замечено, центры дуг лежат ниже оси Z' , поэтому ёмкостные элементы были заменены на элементы с постоянной фазой CPE [12]. Соответствующая эквивалентная схема представлена на рис. 2, *г*. Элемент CPE выражается в виде зависимости импеданса $Z_{\text{CPE}} = Y^{-1}(i\omega)^{-n}$, где Y – фактор, отражающий комбинацию свойств, связанных как с поверхностью, так и с электроактивной частью, а n – экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение. Целые значения n , равные 1 , 0 , -1 , позволяют отнести импеданс Z_{CPE} элемента к импедансу ёмкости (ZC), омическому сопротивлению (ZR) и импедансу индуктивности (ZL) соответственно. Для $n = 0.5$ элемент Z_{CPE} соответствует импедансу Варбурга [13], который связан с диффузионными процессами. Промежуточные значения n позволяют отнести элемент Z_{CPE} к переходным процессам, связанным с суперпозицией элементов C , W , R и L , т. е. к плавному переходу физических процессов от одного к другому, например от ёмкостного к диффузионному, от диффузионного к резистивному.

Как видно из годографов импеданса (см. рис. 2), на низких и высоких температурах экспериментальные точки и расчётные годографы согласуются. Удовлетвори-

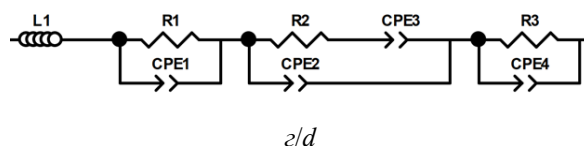
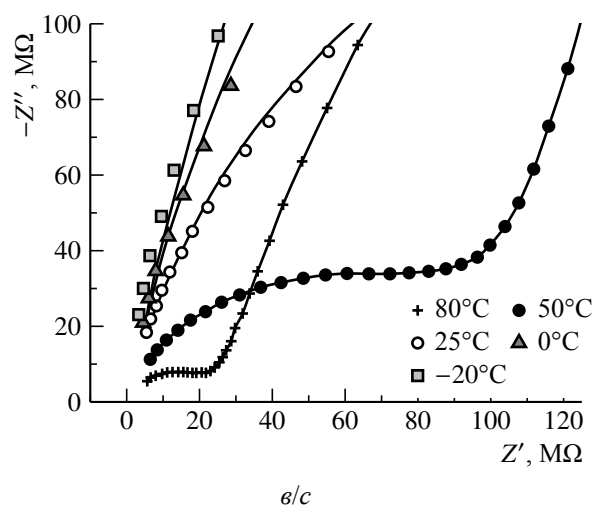
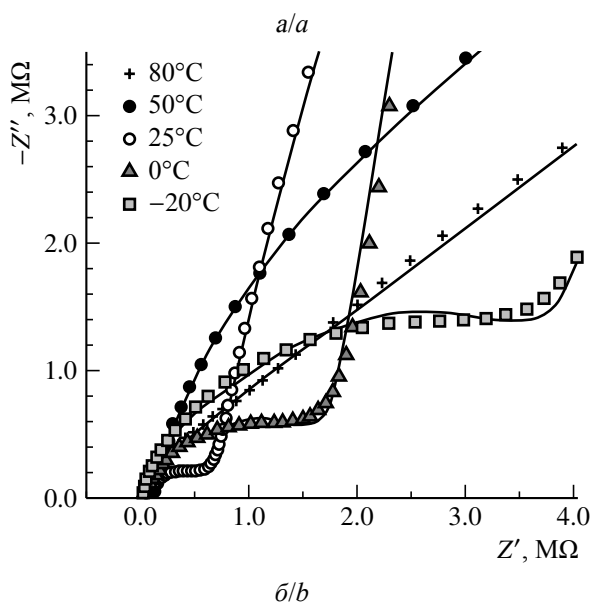
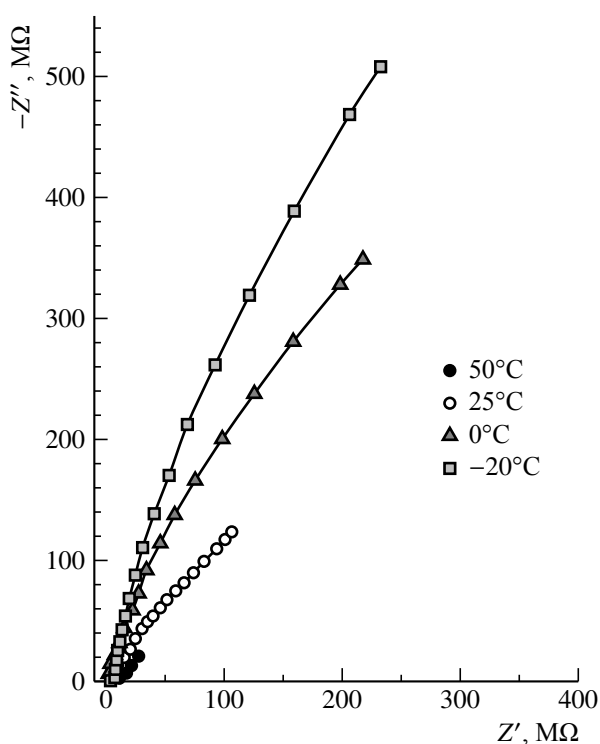


Рис. 2. Годографы импеданса образцов с $\text{pH} = 3.11$ в разных масштабах при температурах от -20 до $+80^\circ\text{C}$ (а, б, в) и эквивалентная схема (г). Точки – экспериментальные значения импеданса, сплошные линии – расчётные годографы

Fig. 2. Impedance hodographs of the samples with the $\text{pH} = 3.11$ on different scales at the temperatures varying from -20 to $+80^\circ\text{C}$ (a, b, c) and the equivalent circuit (d). Points being the experimental impedance values and the solid lines are calculated hodographs

тельное совпадение на высоких и низких частотах является также подтверждением соответствия выбранной эквивалентной схемы экспериментальным данным.

Температурные зависимости проводимости от обратной температуры приведены на рис. 3. Энергии активации рассчитаны для процессов транспорта в объёмах зёрен, для межзёрненного пространства и для

электродных областей. Как показали вычисления, значения проводимости изменяются в зависимости от pH . Увеличение pH приводит к снижению проводимости σ_g в объёме зёрен (см. рис. 3, а), но при этом энергия активации E_g не изменяется. Это может быть следствием того, что природа носителей заряда не изменяется, а их концентрация, если и изменяется, то незначительно.

Иначе ведут себя процессы, связанные с межзёрненным транспортом и электродным импедансом. В случае с межзёрненной проводимостью (σ_{gb}), её значения снижаются при увеличении pH (табл. 1) и вместе с этим снижается энергия активации E_{gb} межзёрненной проводимости (см. рис. 3, б). Поведение электродного импеданса близко к поведению межзёрненного, проводимость σ_{ec} снижается вместе со снижением энергии активации E_{ec} .

Следует заметить, что проводимость объёма зёрен σ_g существенно выше проводимости σ_{gb} по границам зёрен (см. табл. 1). Такое поведение может быть связано с транспортом ионов водорода по структурирован-

Таблица 1 / Table 1

Значения ионной проводимости в зависимости от температуры

The values of the ionic conductivity depending on the temperature

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_g \cdot 10^7, \text{Cm/cm}$		$\sigma_{gb} \cdot 10^9, \text{Cm/cm}$	
	3.11	4.18	3.11	4.18
-20	4.9	3.4	0.2	0.07
25	28.9	20.3	0.6	0.2
80	879.4	—	2592	—

ной воде в межслойных пространствах зёрен с энергией активации $E_g = 0.33 \text{ eV}$. С другой стороны, основное количество адсорбционной воды собирается в межзёрненном пространстве, поэтому транспорт по неупорядоченной воде может быть более затрудните-

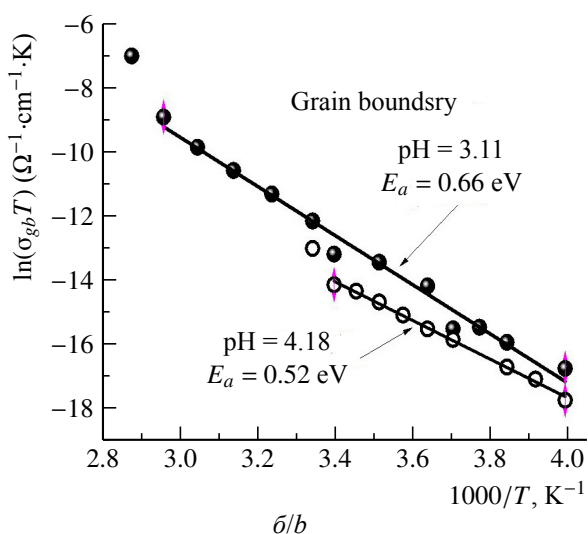
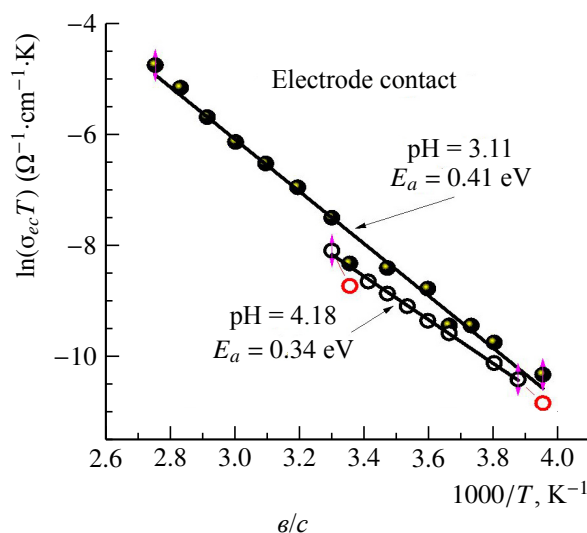
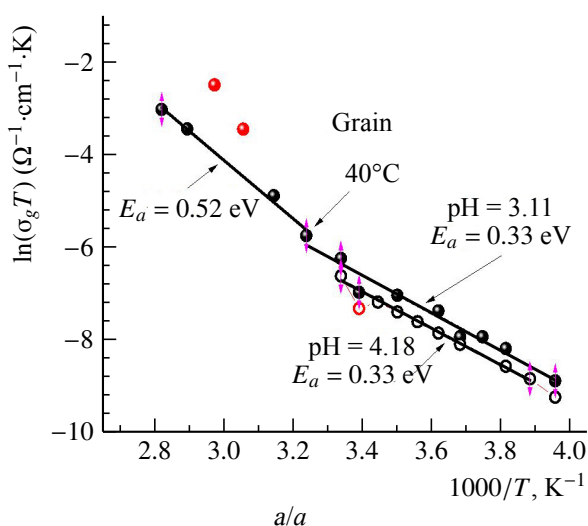


Рис. 3. Температурные зависимости энергии активации для образцов с pH = 3.11 и 4.18. Энергии активации зёрен E_g (а), границ зёрен E_{gb} (б) и электродных процессов E_{ec} (в)

Fig. 3. The temperature dependences of the activation energy for the samples with the pH level of 3.11 and 4.18. The activation energies of the grains E_g (a), the grain boundaries E_{gb} (b), and the electrode processes E_{ec} (c)

лен и энергия активации в этом случае выше ($E_{gb} = 0.66\text{--}0.52$ eV). Чем меньше количество адсорбционной воды в межкристаллитном пространстве, тем более она упорядочена на поверхности зёрен, тем меньше, как следствие, энергия активации E_{gb} . Такое поведение согласуется с результатами, полученными в работе [14], в которой показано, что по мере снижения концентрации воды в ПТК общая энергия активации проводимости снижается. Значения энергии активации для описанных выше процессов представлены в табл. 2.

Таблица 2 / Table 2

Значения энергии активации в зависимости от pH
The values of the activation energy depending on pH level

pH	E_a , eV		
	E_g	E_{gb}	E_{ec}
3.11	0.33	0.66	0.41
4.18	0.33	0.52	0.34

Частотные зависимости общей проводимости σ для образцов, полученных при pH = 3.11 и 8.88 (рис. 4), позволяют определить низкочастотную проводимость, которую можно приблизительно охарактеризовать

как проводимость, связанную с токами утечки. Получаемые значения проводимости после экстраполяции на сверхнизкие частоты равны $10^{-11}\text{--}10^{-8}$ См/см при температурах от -20 до 80°C соответственно.

Следует заметить, что проводимость при pH = 8.88 на высоких частотах выше, чем проводимость образцов с pH = 3.11. И наоборот, постоянно токовая проводимость (низкочастотная) выше у образцов с pH = 3.11, чем у образцов с pH = 8.88. Полученные результаты требуют дальнейших исследований. Как показывают предварительные результаты, межслоевые расстояния в протонированных полититанатах калия могут изменяться в зависимости от степени протонирования (pH) и, как следствие, проводимость и энергия активации проводимости могут являться функциями pH.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведя анализ результатов, полученных при исследовании протонированных полититанатов калия, можно сделать вывод, что разное поведение носителей заряда в объёме зёрен и на границах зёрен, по-

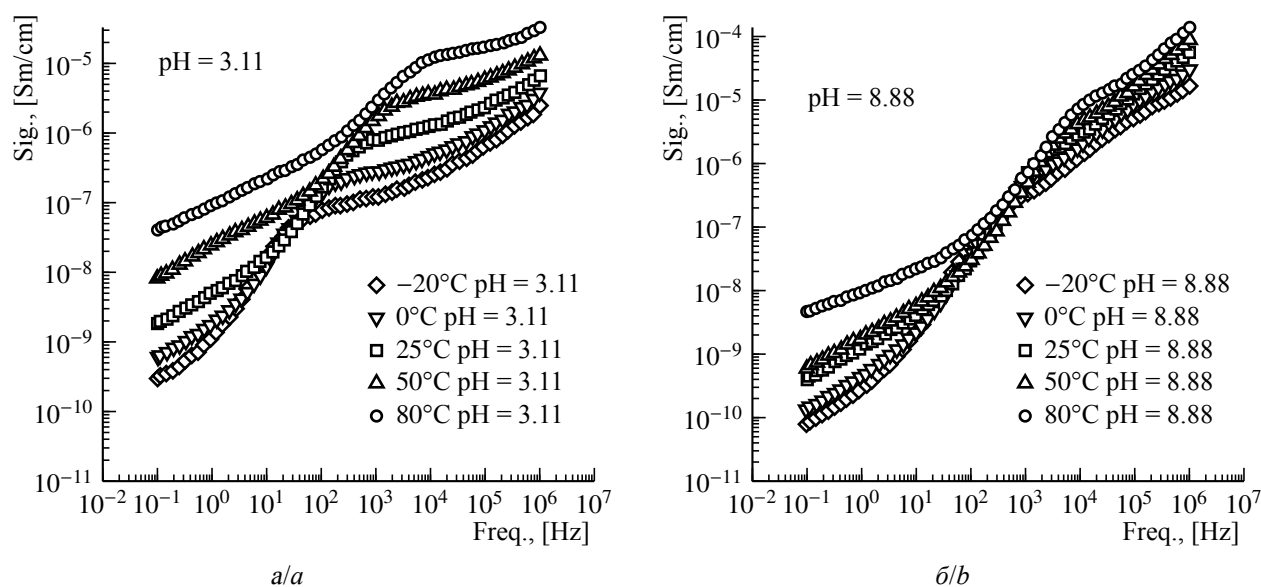


Рис. 4. Частотные зависимости проводимости от температуры для образца с pH = 3.11(a) и 8.88 (б)

Fig. 4. The frequency dependences of the conductivity for the sample having pH level of 3.11 (a) and 8.88 (b) on the temperature

видимому, связано с тем, что в слоистой структуре полититанатов калия вода находится в виде упорядоченных нанослоёв (количество кристаллизационной воды 0.97%), а на границах зёрен – в большем количестве, достигающем 14.4% в виде адсорбционной, неупорядоченной.

В работе впервые показано, что в полититанатах калия кристаллизационная и адсорбционная вода не претерпевают фазовых превращений при температурах ниже нуля градусов (-26°C) и энергии активации проводимостей объёма зёрен E_g , межзёренных границ E_{gb} и электродных областей E_{ec} сохраняют постоянные значения. Методом термического анализа показана неизменность фазового состава элект-

тролита, вплоть до температуры -100°C . Максимальная проводимость σ_g составляет $1 \cdot 10^{-4}$ См/см при температуре 80°C для образцов с $\text{pH} = 3.88$.

Авторы продолжают работы по дальнейшей модификации разрабатываемого твёрдого электролита с протонной проводимостью с целью увеличения его общей удельной ионной проводимости. Один из путей достижения поставленной цели – это нивелирование влияния границ зёрен (межзёренного импеданса) на общую проводимость. Разрабатываемый оксидный твёрдый электролит может найти своё применение в накопителях энергии, эксплуатируемых в районах Крайнего Севера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao H., Lian K. Characterizations of proton conducting polymer electrolytes for electrochemical capacitors // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 56, № 1. P. 122–127. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.036>
2. Muthuvinayagam M., Sundaramahalingam K. Characterization of proton conducting poly ethylene oxide : Polyvinyl pyrrolidone based polymer blend electrolytes for electrochemical devices // *High Performance Polymers*. 2021. Vol. 33, № 2. P. 205–216. <https://www.doi.org/10.1177/0954008320953467>
3. Kayumov R. R., Shmygleva L. V., Evshchik E. Y., Sanginov E. A., Popov N. A., Bushkova O. V., Dobrovolsky Y. A. Conductivity of Lithium-Conducting Nafion Membranes Plasticized by Binary and Ternary Mixtures in the Sulfolan-Ethylene Carbonate-Diglyme System // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2021. Vol. 57, № 8. P. 911–920. <https://www.doi.org/10.1134/S1023193521060045>
4. Yaroslavtseva T. V., Reznitskikh O. G., Sherstobitova E. A., Erkabaev A. M., Brezhestovsky M. S., Bushkova O. V. Solid polymer electrolytes in a poly(butadiene-acrylonitrile)-LiBr system // *Ionics*. 2017. Vol. 23, № 12. P. 3347–3363. <https://www.doi.org/10.1007/s11581-017-2149-z>
5. Звонарев Е. Батареи и аккумуляторы компании ЕЕМВ. Год 2010 // *Электронные компоненты*. 2010. № 8. С. 63–68.
6. Singh B., Im H. N., Park J. Y., Song S. J. Electrical Behavior of CeP_2O_7 Electrolyte for the Application in Low-Temperature Proton-Conducting Ceramic Electrolyte Fuel Cells // *Journal of the Electrochemical Society*. 2012. Vol. 159, № 12. P. F819–F825. <https://www.doi.org/10.1149/2.055212jes>
7. Gorokhovskii A. V., Goffman V. G., Gorshkov N. V., Tret'yachenko E. V., Telegina O. S., Sevryugin A. V. Electrophysical Properties of Ceramic Articles Based on Potassium Polytitanate Nanopowder Modified by Iron Compounds // *Glass and Ceramics*. 2015. Vol. 72, № 1–2. P. 54–56. <https://www.doi.org/10.1007/s10717-015-9722-6>
8. Goffman V., Gorokhovskiy A., Kompan M., Tret'yachenko E., Telegina O., Kovnev A., Fedorov F. Electrical properties of the potassium polytitanate compacts // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 615. P. 526–529. <https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.121>
9. Aguilar-González M. Á., Gorokhovskiy A. V., Aguilar-Elguezabal A. Removal of lead and nickel from aqueous solutions by SiO_2 doped potassium titanate // *Materials Science and Engineering : B*. 2010. Vol. 174, № 1–3. P. 105–113.
10. Телегина О. С., Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Компан М. Е., Слепцов В. В., Горшков Н. В., Ковынева Н. Н., Ковнев А. В. Характер проводимости в аморфноптитанате калия // *Электрохимическая энергетика*. 2015. Т. 15, № 1. С. 23–28.
11. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ molar ratios // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91, № 9. P. 3058–3065. <https://www.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x>
12. Zidi N., Chaouchi A., Rguiti M., Lorgouilloux Y., Courtois C. Dielectric, ferroelectric, piezoelectric properties, and impedance spectroscopy of

(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_{3-x}% (K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ + lead-free ceramics // *Ferroelectrics*, 2019, Vol. 551, № 1. P. 152–177. <https://www.doi.org/10.1080/00150193.2019.1658043>

13. Cruz-Manzo S., Greenwood P., Chen R. An Impedance Model for EIS Analysis of Nickel Metal Hydride Batteries // *Journal of the Electrochemical*

Society, 2017, Vol. 164, № 7. P. A1446–A1453. <https://www.doi.org/10.1149/2.0431707jes>

14. Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Горшков Н. В., Телегина О. С., Ковнев А. В., Орозалиев Э. Э., Слепцов В. В. Импедансная спектроскопия полимерного композита на основе базового полититанатакалия // *Электрохимическая энергетика*, 2014, Т. 14, № 3. С. 141–148.

REFERENCES

1. Gao H., Lian K. Characterizations of proton conducting polymer electrolytes for electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 56, no. 1, pp. 122–127. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.036>

2. Muthuvinaiyagam M., Sundaramahalingam K. Characterization of proton conducting poly ethylene oxide : Polyvinyl pyrrolidone based polymer blend electrolytes for electrochemical devices. *High Performance Polymers*, 2021, vol. 33, no. 2, pp. 205–216. <https://www.doi.org/10.1177/0954008320953467>

3. Kayumov R. R., Shmygleva L. V., Evshchik E. Y., Sanginov E. A., Popov N. A., Bushkova O. V., Dobrovolsky Y. A. Conductivity of Lithium-Conducting Nafion Membranes Plasticized by Binary and Ternary Mixtures in the Sulfolan-Ethylene Carbonate-Diglyme System. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2021, vol. 57, no. 8, pp. 911–920. <https://www.doi.org/10.1134/S1023193521060045>

4. Yaroslavtseva T. V., Reznitskikh O. G., Sherstobitova E. A., Erkabaev A. M., Brezhnevskiy M. S., Bushkova O. V. Solid polymer electrolytes in a poly(butadiene-acrylonitrile)-LiBr system. *Ionics*, 2017, vol. 23, no. 12, pp. 3347–3363. <https://www.doi.org/10.1007/s11581-017-2149-z>

5. Zvonarev E. EEMB Batteries and Accumulators. Year 2010. *Elektronnye komponenty* [Electronic Components], 2010, no. 8, pp. 63–68 (in Russian).

6. Singh B., Im H. N., Park J. Y., Song S. J. Electrical Behavior of CeP₂O₇ Electrolyte for the Application in Low-Temperature Proton-Conducting Ceramic Electrolyte Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, vol. 159, no. 12, pp. F819–F825. <https://www.doi.org/10.1149/2.055212jes>

7. Gorokhovskii A. V., Goffman V. G., Gorshkov N. V., Tret'yachenko E. V., Telegina O. S., Sevryugin A. V. Electrophysical Properties of Ceramic Articles Based on Potassium Polytitanate Nanopowder Modified by Iron Compounds. *Glass and Ceramics*, 2015, vol. 72, no. 1–2, pp. 54–56. <https://www.doi.org/10.1007/s10717-015-9722-6>

8. Goffman V., Gorokhovskiy A., Kompan M., Tret'yachenko E., Telegina O., Kovnev A., Fedorov F. Electrical properties of the potassium polytitanate compacts. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 615, pp. 526–529. <https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.121>

9. Aguilar-González M. Á., Gorokhovskiy A. V., Aguilar-Elguezabal A. Removal of lead and nickel from aqueous solutions by SiO₂ doped potassium titanate. *Materials Science and Engineering : B*, 2010, vol. 174, no. 1–3, pp. 105–113.

10. Telegina O. S., Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Kompan M. E., Slepcov V. V., Gorshkov N. V., Kovynova N. N., Kovnev A. V. The nature conductivity in the amorphous potassium polytitanate. *Electrochemical Energetics*, 2015, vol. 15, no. 1, pp. 23–28 (in Russian).

11. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied TiO₂/K₂O molar ratios. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, vol. 91, no. 9, pp. 3058–3065. <https://www.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x>

12. Zidi N., Chaouchi A., Rguiti M., Lorgouilloux Y., Courtois C. Dielectric, ferroelectric, piezoelectric properties, and impedance spectroscopy of (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_{3-x}% (K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ + lead-free ceramics. *Ferroelectrics*, 2019, vol. 551, no. 1, pp. 152–177. <https://www.doi.org/10.1080/00150193.2019.1658043>

13. Cruz-Manzo S., Greenwood P., Chen R. An Impedance Model for EIS Analysis of Nickel Metal Hydride Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, vol. 164, no. 7, pp. A1446–A1453. <https://www.doi.org/10.1149/2.0431707jes>

14. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Gorshkov N. V., Telegina O. S., Kovnev A. V., Oрозалиев E. E., Slepcov V. V. Impedance spectroscopy of polymer composites based on base potassium polytitanate. *Electrochemical Energetics*, 2014, vol. 14, no. 3, pp. 141–148 (in Russian).