

Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 2. С. 61–69

Electrochemical Energetics, 2022, vol. 22, no. 2, pp. 61–69

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-2-61-69>, EDN: VEPМКЕ

Научная статья

УДК 546.56

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТИТАНАТОВ КАЛИЯ. I

**В. Г. Гоффман[✉], А. В. Гороховский, А. Д. Макарова, Е. В. Третьяченко, М. А. Викулова,
А. М. Байняшев, Е. В. Колоколова, Т. С. Телюкова**

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

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

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

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

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

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

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

Колоколова Елена Васильевна, кандидат химических наук, доцент, <https://orcid.org/0000-0003-1523-5251>, elenkol@rambler.ru

Телюкова Татьяна Сергеевна, студент, <https://orcid.org/0000-0002-3102-975X>, telyukova02@mail.ru

Аннотация. Методом импедансной спектроскопии исследованы электрохимические и электрофизические свойства титанатов калия, протонированных и модифицированных йодидом серебра, которые могут найти применение в накопителях энергии. Показано, что диэлектрические потери на средних и высоких частотах слабо зависят от поляризующего напряжения. Установлено, что перенос в модифицированном титанате калия может осуществляться по ионам калия и серебра. Предложена эквивалентная схема процесса, вычислены значения импедансов Варбурга.

Ключевые слова: титанат калия, йодид серебра, протонирование, тангенс потерь, импеданс, проводимость, диэлектрическая проницаемость

Для цитирования: Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Макарова А. Д., Третьяченко Е. В., Викулова М. А., Байняшев А. М., Колоколова Е. В., Телюкова Т. С. Импедансная спектроскопия модифицированных титанатов калия. I // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 2. С. 61–69. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-2-61-69>, EDN: VEPМКЕ

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

Article

Impedance spectroscopy of modified potassium titanates. I

**V. G. Goffman[✉], A. V. Gorokhovsky, A. D. Makarova, E. V. Tretyachenko, M. A. Vikulova,
A. M. Bainyashev, E. V. Kolokolova, T. S. Teliukova**

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

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

Alexander V. Gorokhovsky, <https://orcid.org/0000-0002-4210-3169>, algo54@mail.ru

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

Elena V. Tretyachenko, <https://orcid.org/0000-0001-9095-0920>, trev07@rambler.ru

Mariya A. Vikulova, <https://orcid.org/0000-0003-0092-6922>, vikulovama@yandex.ru

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

Elena V. Kolokolova, <https://orcid.org/0000-0003-1523-5251>, elenkol@rambler.ru

Tatiana S. Teliukova, <https://orcid.org/0000-0002-3102-975X>, telyukova02@mail.ru

Abstract. The electrochemical and electrophysical properties of the protonated and modified with silver iodide potassium titanates, which can be applied in energy storage units, have been investigated by impedance spectroscopy. It has been shown that the dielectric losses at medium and high frequencies are weakly dependent on the polarizing voltage. It has also been established that transfer in modified potassium titanate can be made through potassium and silver ions. The equivalent scheme of the process has been proposed and the magnitudes of the Warburg impedances have been calculated.

Keywords: potassium titanate, silver iodide, protonation, loss tangent, impedance, conductivity, permittivity

For citation: Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Makarova A. D., Tretyachenko E. V., Vikulova M. A., Bainyashv A. M., Kolokolova E. V., Teliukova T. S. Impedance spectroscopy of modified potassium titanates. I. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 2, pp. 61–69 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-2-61-69>, EDN: VEPMKE

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

ВВЕДЕНИЕ

Свойства полтитанатов калия (ПТК) [1, 2] весьма 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. В последнее время был проведён комплекс работ по исследованию влияния ряда оксидов на свойства йодида серебра (далее – AgI) [3], однако влияние ПТК на свойства AgI еще недостаточно изучено.

Настоящая работа посвящена исследованию титанатов калия, протонированных и модифицированных AgI, методом импедансной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез титанатов калия (ТК), модифицированных AgI, проводили методом механического смешивания ТК с добавками AgI в количестве от 0.5 до 50 масс.% с последующим отжигом при температурах 600, 700 и 800°C. Такой набор температур подобран для возможного внедрения AgI в межслоевые пространства ТК, учитывая, что темпе-

ратура плавления AgI приблизительно равна 554°C, а температура разложения выше 560°C [4]. Однако в работе [5] показано, что AgI в стекольной матрице показал себя устойчивым вплоть до 870°C, поэтому можно предположить, что AgI в матрице ТК также не подвергнется разложению.

Протонирование ТК проводили путём добавления к водной суспензии, содержащей базовый ТК, определённых количеств 10%-ного раствора H₂SO₄ до получения стабильных значений pH [6].

Фазовый состав полученных композиционных материалов изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) в диапазоне углов 2θ от 5 до 60 градусов на CuK_{α1}-излучении (λ = 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 с ПТК, модифицированного AgI, в зависимости от количества добавки AgI и от температуры отжига были проведены методом импедансной спектроскопии (преци-

зионный 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 изменением измерительной амплитуды от 50 мВ до 25 В или с поляризацией DC, изменяющейся от 0 до 25 В. Измерения импеданса образцов композитов осуществляли по двухэлектродной схеме с электродами, нанесёнными из графитовой или серебряной пасты. По измеренным значениям Z' и Z'' строили годографы импеданса в координатах Коула-Коула и вычисляли значения проводимости, тангенса диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости. Подгонку и оптимизацию значений эквивалентных схем проводили с помощью программы ZView (Scribner Associates, Inc., 2015). Импедансная спектроскопия протонированных титанатов калия проводилась как описано в работе [6].

Целью настоящего исследования композитов на основе титаната калия было определение зависимости тангенса диэлектрических потерь, диэлектрической проницаемости и комплексной проводимости от величины поляризующего напряжения (от величины рабочего напряжения макетной ячейки накопителя энергии) и от величины измерительного сигнала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Годографы импеданса титанатов калия, модифицированных йодистым серебром, в зависимости от изменяющейся амплитуды измерительного сигнала в диапазоне от 0.1 до 20 В, представляли собой дуги в области высоких частот, центр которых лежал ниже оси реальных сопротивлений, и прямые линии в области низких частот (рис. 1). Увеличение измерительного сигнала приводило к уменьшению радиуса высокочастотных дуг. Такая же зависимость наблюдалась и при воздействии поляризующего напряжения. На основе импедансных измерений были получены частотные зависи-

мости тангенса потерь, проводимости и диэлектрической проницаемости.

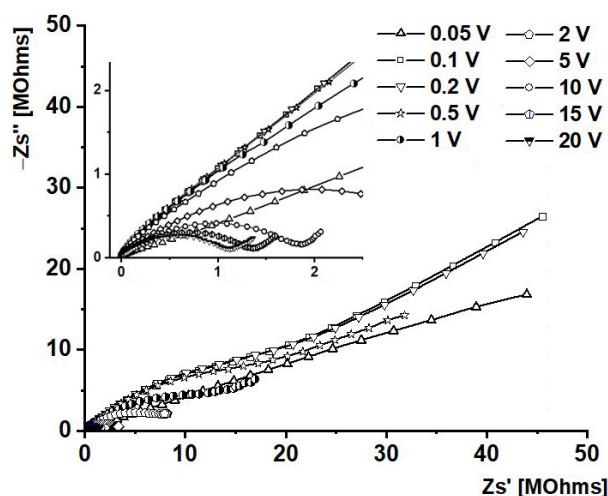


Рис. 1. Годографы импеданса в зависимости от величины амплитуды измерительного сигнала ячейки, содержащей ПТК, модифицированного AgI с концентрацией 5%, отожжённого при 700°C (на вставке увеличенная высокочастотная область)

Fig. 1. Impedance hodographs depending on the magnitude of the amplitude of the measuring signal of a cell containing PPT and modified by AgI with the concentration of 5%, annealed at 700°C (the enlarged high-frequency region being shown in the insert)

На полученных частотных зависимостях для протонированного и модифицированного йодистым серебром титаната калия наблюдается увеличение величины тангенса потерь ($\text{tg } \delta = -Z''/Z'$) от величины амплитуды измерительного сигнала (рис. 2). В протонированном титанате калия такой эффект может быть связан с процессом переноса по кристаллогидратной воде, однако в образце, модифицированном йодистым серебром, вода в любом виде отсутствует, так как образцы были подвергнуты отжигу при температурах 560, 600 и 700°C. Как видно из графиков, тангенс угла потерь значительно изменялся в области средних частот и особенно в области низких частот, которая связана с переносом зарядов или с релаксационными процессами по границам зёрен.

В области высоких частот, в области переноса заряда по объёму зёрен или переноса катионов в пределах кристаллических решёток смещение тангенса потерь практически

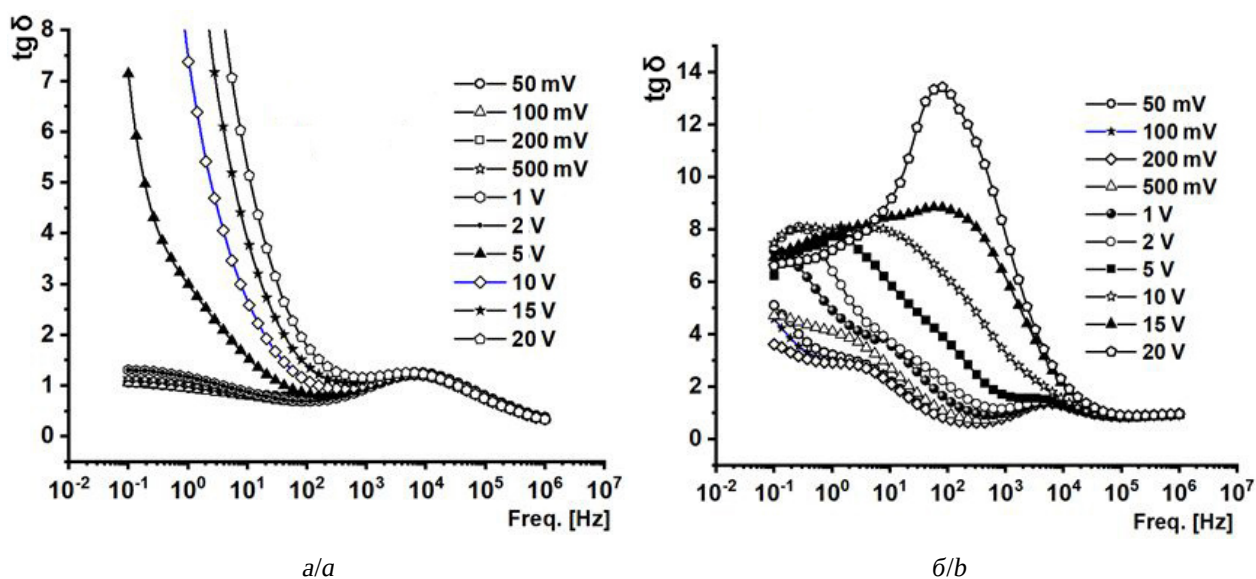


Рис. 2. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь с ПТК, модифицированного AgI с концентрацией 0.5%, отожженного при 600°C (а), и с протонированным ПТК (pH = 8.88) (б) при изменении величины амплитуды измерительного сигнала

Fig. 2. Frequency dependences of the tangent of the dielectric loss angle with PPT modified by AgI with the concentration of 5%, annealed at 600°C (a) and with protonated PPT (pH = 8.88) (b) when the amplitude of the measuring signal changes

не наблюдалось или оно было незначительным (например, для протонированного ПТК в диапазоне 10⁴–10⁶ Гц (рис. 2, б)).

При увеличении значения амплитуды измерительного сигнала увеличивалась

среднечастотная проводимость по межзёрненным границам или через межзёрненные границы (рис. 3, а), а также увеличивалась диэлектрическая проницаемость (рис. 3, б) в области низких частот, что, видимо, свя-

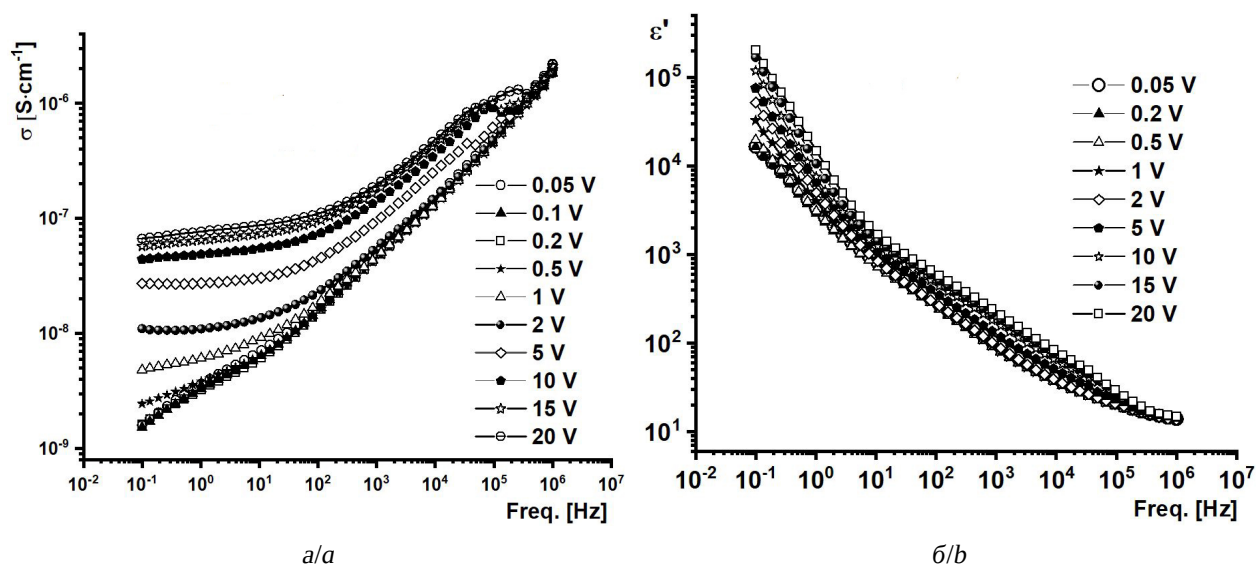


Рис. 3. Частотные зависимости проводимости (а) и диэлектрической проницаемости (б) с ПТК, модифицированного AgI с концентрацией 0.5%, отожженного при 700°C

Fig. 3. Frequency dependences of conductivity (a) and permittivity (b) with PPT modified by AgI with the concentration of 0.5

зано с увеличением проводимости. Увеличение тангенса потерь связано как с увеличением низкочастотной проводимости, так и с уменьшением мнимой составляющей импеданса (рис. 4, а), т. е. со снижением ёмкостного сопротивления и, как следствие, это приводило к увеличению ёмкости C_s . Учитывая соотношение $Z'' = -1/(\omega C_s)$, можно было вычислить частотную зависимость ёмкости, которая представлена на рис. 4, б.

Процесс, проходивший при фиксированной величине амплитуды измерительного сигнала, был эквивалентен процессу зарядки-разрядки конденсатора с частотой, изменяющейся в интервале 0.1 Гц – 1 МГц. При низких частотах ячейка успевала полностью зарядиться, при более высоких частотах, по-видимому, процесс зарядки-разрядки протекал в области только двойного слоя. Годографы импеданса, полученные при напряжениях от 5 до 20 В, представлены на рис. 5. Эквивалентная схема такого процесса представляет собой две параллельные цепочки, содержащие два импеданса Варбурга W_1 и W_2 , которые связаны с диффузионными процессами. Два импеданса Варбурга предполагают два разных носителя заряда. В ПТК, прошедшем термическую об-

работку, возможен перенос заряда только по ионам калия [7], в ПТК, модифицированном йодистым серебром, также прошедшем термическую обработку, носителями заряда могут быть как ионы калия, так и ионы серебра.

Анализ спектров комплексного импеданса, частотной зависимости проводимости показал, что экспериментально измеренный импеданс может быть описан эквивалентной схемой, представленной на вкладке рис. 5. Расчёты параметров эквивалентной схемы проводили, допуская, что элементы Варбурга можно представить в виде обобщённых элементов СРЕ с постоянным сдвигом фаз [8, 9], описываемых соотношением $Z_{CPE} = Y^{-1}(i\omega)^{-n}$ и n , изменяющимся вблизи значения 0.5. Такой подход позволил, не накладывая жёстких условий на величину показателя степени n , вычислить параметры эквивалентной схемы, описывающей расчётный годограф с минимальными отклонениями от экспериментального. Зависимости параметров эквивалентной схемы от величины амплитуды приведены в таблице. Для значений величин амплитуды, изменявшихся от 5 до 20 В, были получены значения n_1 и n_2 , которые изменялись

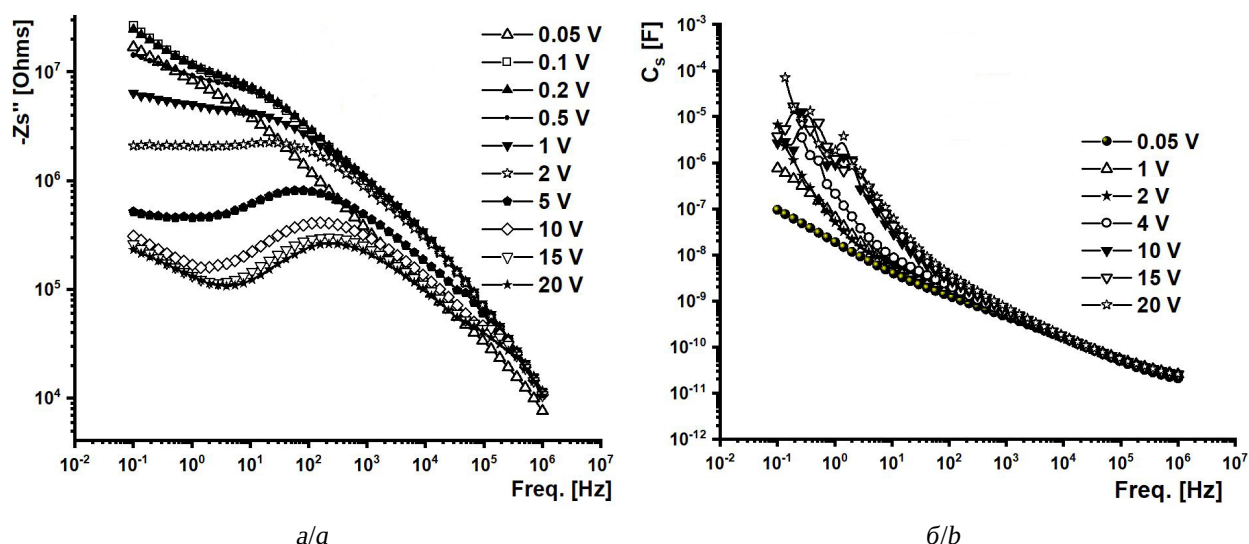


Рис. 4. Частотные зависимости мнимого сопротивления Z'' (а) и ёмкости C_s (б) для ячейки, содержащей ПТК, модифицированного AgI с концентрацией 0.5%, отожженного при 700°C при изменении амплитуды

Fig. 4. Frequency dependences of the imaginary resistance Z'' (a) and the capacitance C_s (b) of a cell with PPT modified by AgI with the concentration of 0.5%, annealed at 700°C when the amplitude changes

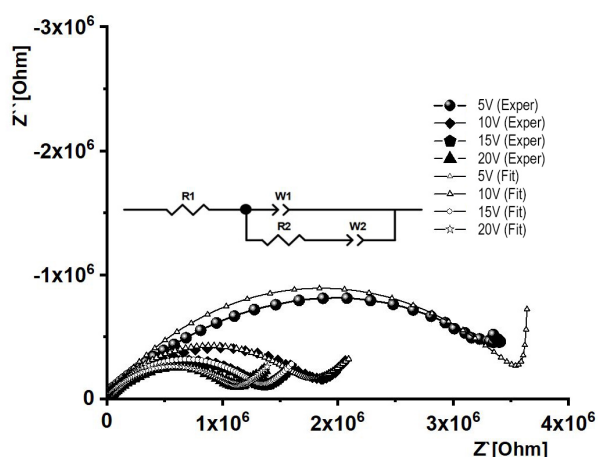


Рис. 5. Годографы импеданса в зависимости от величины амплитуды измерительного сигнала (экспериментальные и расчётные годографы) для ячейки, содержащей ПТК, модифицированного AgI с концентрацией 5%, отожженного при 700°C

Fig. 5. Impedance hodographs depending on the magnitude of the amplitude of the measuring signal (experimental and calculated hodographs) for a cell containing PPT modified by AgI with the concentration of 5%, annealed at 700°C

в интервале 0.45–0.57, что соответствует показателю степени n для импеданса Варбурга. Значения постоянной Варбурга W_1 изменялись в интервале $7.8 \cdot 10^{-9}$ до 1.5×10^{-8} Ом·см²·с^{-0.5} и W_2 в интервале 2.3×10^{-6} до $3.6 \cdot 10^{-6}$ Ом·см²·с^{-0.5}. Как известно, импеданс Варбурга связан с коэффициентом диффузии соотношением [10]

$$D = 0.5 \left(\frac{RT}{AF^2 W_x C} \right),$$

где A – площадь, R – газовая константа (8.314 Дж·моль⁻¹К⁻¹), T – температура, К, F – постоянная Фарадея (96500 Кл моль⁻¹), C – молярная концентрация катионов, участвовавших в переносе заряда, W_x – постоянная Варбурга, в нашем случае зависящая от амплитуды воздействующего напряжения. Зная концентрации ионов калия и серебра, можно оценить коэффициенты диффузии каждого катиона.

Таким образом, воздействие увеличенной амплитуды приводит к увеличению тангенса потерь и к увеличению проводимости межзёрненных границ, в то время как прово-

димность и тангенс потерь для объёма зёрен (в области высоких частот) не меняются.

Измерения импеданса при постоянном поляризующем потенциале позволяют исследовать электрохимические или электрофизические характеристики заряженной ячейки (конденсатора). Для образцов, модифицированных йодистым серебром и отожженных при температурах 600 и 700°C, поляризующее напряжение оказывает неодинаковый эффект (рис. 6). При температуре отжига 600°C наблюдали широкий пик средне-частотного тангенса потерь (рис. 6, а) с максимумом пика при частоте 10^4 Гц, который при увеличении поляризующего напряжения не претерпевал изменений. Высокочастотная составляющая тангенса потерь также оставалась неизменной. На образце, отожженном при температуре 700°C, также наблюдали дисперсию спектра диэлектрических потерь (рис. 6, б). Однако максимум пика сместился в область более низких частот и установился на частоте 10^3 Гц. Общая закономерность увеличения тангенса потерь сохранялась. Следствием этого является вывод: заряженный конденсатор, изготовленный на основе керамического модифицированного титаната калия, не увеличивает диэлектрические потери в области высоких частот, что является важным фактором при эксплуатации таких конденсаторов в разного рода высокочастотных электронных приборах.

Параметры эквивалентной схемы
Parameters of the equivalent circuit

U, V	$W_1 \times 10^9, \text{ Ohm} \times \text{cm}^2 \times \text{s}^{-0.5}$	n_1	$R_2 \times 10^{-6}, \text{ Ohm}$	$W_2 \times 10^6, \text{ Ohm} \times \text{cm}^2 \times \text{s}^{-0.5}$	n_2
5	7.84	0.57	3.7	2.33	–
10	8.99	0.57	1.8	2.62	0.45
15	11.8	0.56	1.4	3.35	0.50
20	14.9	0.54	1.2	3.46	0.48

Одним из возможных механизмов, объясняющих увеличение проводимости при наложении на исследуемую ячейку с модифицированным титанатом калия поляризующего потенциала или амплитуды переменного

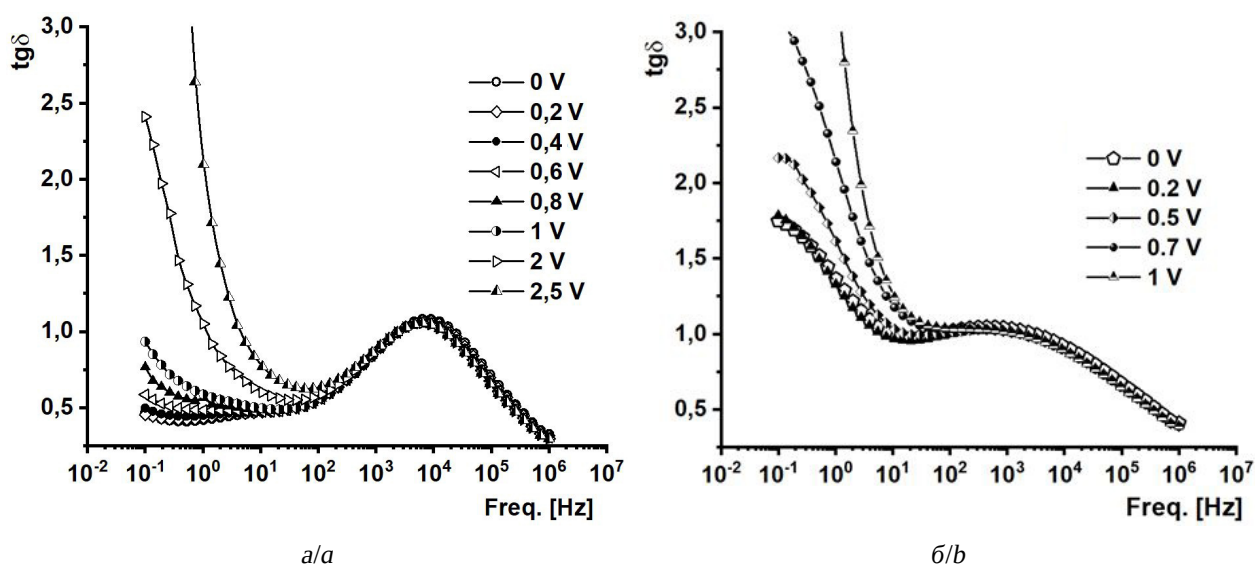


Рис. 6. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для ПТК, модифицированного AgI с концентрацией 2%, после отжига при 600°C (а) и 700°C (б) при изменении величины поляризующего потенциала

Fig. 6. Frequency dependences of the tangent of the dielectric loss angle for PPT modified by AgI annealed at 600°C (a) and 700°C (b) with the change in the magnitude of the polarizing potential

тока, превышающих 3–5 В, может быть понижение потенциальных барьеров, характерных для перескока носителей заряда из позиции в позицию. Учитывая, что титанаты калия изначально отличаются невысокими значениями энергии активации, составляющими 0.1–0.2 эВ [11], воздействие внешнего поля может дополнительно снизить энергию активации, тем самым способствовать увеличению проводимости. Подобные предположения и выводы были сделаны в работах R. Oven [12] и А. Макаровой [6].

Как описывалось выше, проводимость увеличивалась по межзёрненному пространству, и тангенс потерь увеличивался в среднечастотном диапазоне. Синтез модифицированного титаната калия проводился с небольшими порциями модифицирующего йодида серебра и тем самым подразумевалось распределение AgI по поверхности зёрен титаната калия и, возможно, частичное внедрение в межслоевые пространства. Вторым предположением был переход в суперионное состояние в поверхностном слое, т. е. образование на поверхности зёрен титаната калия суперионной α -фазы AgI. В обычных условиях йодид серебра переходит в су-

персионное состояние при температурах выше температуры фазового перехода 147°C. Для подтверждения или опровержения этого предположения были проведены температурные исследования титаната калия, модифицированного 10 мас. % AgI (рис. 7).

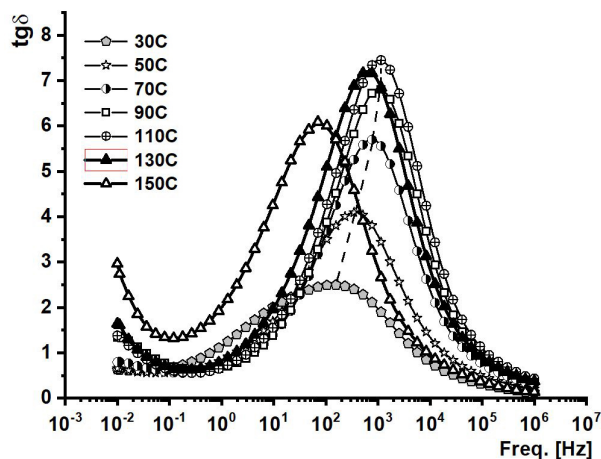


Рис. 7. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь с ПТК, модифицированного AgI с концентрацией 10%, после отжига при 600°C в зависимости от температуры

Fig. 7. Frequency dependences of the tangent of the dielectric loss angle with PPT modified by AgI annealed at 600°C depending on the temperature

Пик тангенса потерь при увеличении температуры смещался в область высоких частот и увеличивался по своей интенсивности что, по-видимому, было связано с увеличением частоты колебаний решётки от изменения температуры. На рис. 7 пунктирной линией отмечено монотонное температурное смещение вплоть до 110°C. Начиная со 130°C, смещение максимума пика тангенса потерь меняет свое направление и смещается в область низких частот с уменьшением интенсивности. Как показал рентгенофазовый анализ, в ПТК, модифицированном йодистым серебром, последнее находится в трёх фазах, в основном в гексагональной β -фазе и незначительно – в суперионных α - и γ -фазах. По-видимому, смещение пика тангенса потерь является следствием взаимодействия AgI с ПТК и поэтому более раннего начала перехода β -фазы йодида серебра в суперионную α -фазу. Этот эффект представляет интерес как с научной точки зрения, так и с прикладной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенный материал соответствует промежуточному этапу исследований электрохимических и электрофизических

свойств титанатов калия, протонированных и модифицированных йодидом серебра, обладающих сравнительно высокой проводимостью при низких и средних температурах.

Проведённые исследования выявили эффект постоянного значения тангенса диэлектрических потерь не только в протонированных титанатах калия [5], но и в модифицированных йодидом серебра образцах, отожжённых при температурах 600 и 700°C. Следствием этого эффекта является вывод, согласно которому заряженный конденсатор, изготовленный на основе керамического модифицированного титаната калия, может стабильно работать при напряжениях, значительно превышающих номинальные значения, что является важным фактором при эксплуатации конденсаторных структур в области высоких частот в различного рода электронных приборах.

Эффекты воздействия сравнительно высоких значений поляризационного напряжения и измерительного переменного напряжения на ячейки с ПТК, протонированным и модифицированным йодидом серебра, требуют дальнейших исследований, которые авторы намереваются продолжить.

Продолжение следует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x>
2. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Gorshkov N. V., Fedorov F. S., Tretyachenko E. V., Sevryugin A. V. Data on electrical properties of nickel modified potassium polytitanates compacted powders // Data in Brief. 2015. Vol. 4. P. 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2015.05.010>
3. Уваров Н. Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2008. 254 с.
4. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Константы неорганических веществ : справочник. М. : Дрофа, 2008. 685 с.
5. Гирсова М. А., Головина Г. Ф., Куриленко Л. Н., Анфимова И. Н. Влияние режима термообработки на элементный состав и спектральные свойства композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол, легированных AgI и ионами Er^{3+} // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46, № 6. С. 574–584.
6. 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>
7. Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Goffman V. G., Gorshkov N. V., Fedorov F. S., Sevryugin A. V. Preparation and Dielectric Properties of Ceramics Based on Mixed Potassium Titanates with the Hollandite Structure // Inorganic Materials. 2016.

Vol. 52, № 6. P. 587–592. <https://doi.org/10.1134/S0020168516060042>

8. Zidi N., Chaouchi A., Rguiti M., Lorgouilloux Y., Courtois C. Dielectric, ferroelectric, piezoelectric properties, and impedance spectroscopy of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_{3-x\%}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free ceramics // *Ferroelectrics*. 2019. Vol. 551, № 1. P. 152–177. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1658043>

9. Pandey S., Kumar D., Parkash O., Pandey L. Equivalent circuit models using CPE for impedance spectroscopy of electronic ceramics // *Integrated Ferroelectrics*. 2017. Vol. 183, № 1. P. 141–162. <https://doi.org/10.1080/10584587.2017.1376984>

10. Yang J. L., Yuan Y. F., Wu H. M., Li Y., Chen Y. B., Guo S. Y. Preparation and electrochemical performances of ZnO nanowires as anode materials for Ni/Zn secondary battery // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55, № 23. P. 7050–7054. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.075>

11. 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 аморфном полититанате калия // *Электротехническая энергетика*. 2015. Т. 15, № 1. С. 23–28.

12. Oven R. AC impedance of poled glass during de-poling // *Solid State Ionics*. 2018. Vol. 315. P. 14–18. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.11.018>

REFERENCES

1. 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, no. 9, pp. 3058–3065. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x>

2. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Gorshkov N. V., Fedorov F. S., Tretychenko E. V., Sevryugin 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>

3. Uvarov N. F. *Kompozitsionnye tverdye elektrolity* [Composite Solid Electrolytes]. Novosibirsk, Izd-vo SO RAN, 2008. 254 p. (in Russian).

4. Lidin R. A., Andreeva L. L., Molochko V. A. *Konstanty neorganicheskikh veshchestv : spravochnik* [Constants of Inorganic Substances : handbook]. Moscow, Drofa Publ., 2008. 685 p. (in Russian).

5. Girsova M. A., Golovina G. F., Kurylenko L. N., Anfimova I. N. Influence of the heat treatment regime on the elemental composition and spectral properties of composite materials based on silicate porous glasses doped with AgI and Er^{3+} ions. *Physics and Chemistry of Glass*, 2020, vol. 46, no. 6, pp. 574–584 (in Russian).

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

7. Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Goffman V. G., Gorshkov N. V., Fedorov F. S.,

Sevryugin A. V. Preparation and Dielectric Properties of Ceramics Based on Mixed Potassium Titanates with the Hollandite Structure. *Inorganic Materials*, 2016, vol. 52, no. 6, pp. 587–592. <https://doi.org/10.1134/S0020168516060042>

8. Zidi N., Chaouchi A., Rguiti M., Lorgouilloux Y., Courtois C. Dielectric, ferroelectric, piezoelectric properties, and impedance spectroscopy of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_{3-x\%}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free ceramics. *Ferroelectrics*, 2019, vol. 551, no. 1, pp. 152–177. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1658043>

9. Pandey S., Kumar D., Parkash O., Pandey L. Equivalent circuit models using CPE for impedance spectroscopy of electronic ceramics. *Integrated Ferroelectrics*, 2017, vol. 183, no. 1, pp. 141–162. <https://doi.org/10.1080/10584587.2017.1376984>

10. Yang J. L., Yuan Y. F., Wu H. M., Li Y., Chen Y. B., Guo S. Y. Preparation and electrochemical performances of ZnO nanowires as anode materials for Ni/Zn secondary battery. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, no. 23, pp. 7050–7054. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.075>

11. Телегина О. С., Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Компан М. Е., Слепцов В. В., Горшков Н. В., Ковынева Н. Н., Ковнев А. В. The nature of conductivity in amorphous potassium polytitanate. *Electrochemical Energetics*, 2015, vol. 15, no. 1, pp. 23–28 (in Russian).

12. Oven R. AC impedance of poled glass during de-poling. *Solid State Ionics*, 2018, vol. 315, pp. 14–18. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.11.018>

Поступила в редакцию 01.06.22; одобрена после рецензирования 10.06.2022; принята к публикации 25.06.2022
The article was submitted 01.06.22; approved after reviewing 10.06.2022; accepted for publication 25.06.2022