

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 3. С. 134–144

Electrochemical Energetics, 2023, vol. 23, no. 3, pp. 134–144

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-134-144>, EDN: DOITUB

Научная статья

УДК 546.56

НЕЛИНЕЙНАЯ ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ

В. Г. Гоффман[✉], А. Д. Макарова, Е. Р. Бахытова, Д. Д. Завитаева, А. В. Гороховский, Н. О. Морозова,
Е. В. Третьяченко, М. А. Викулова, Н. В. Горшков, Я. А. Гоннова, 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, профессор кафедры «Химия и химическая технология материалов», vgoff@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2119-7688>

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

Бахытова Ельдана Руслановна, студент, eruslanovnaa@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-5289-497X>

Завитаева Дарья Дмитриевна, магистрант, dasazavitaeva@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0000-5031-4727>

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

Морозова Наталья Олеговна, аспирант, dlg2@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7443-3966>

Третьяченко Елена Васильевна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия и химическая технология материалов», 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, <https://orcid.org/0000-0003-0092-6922>

Горшков Николай Вячеславович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Химия и химическая технология материалов», navigator03@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3248-3257>

Гоннова Яна Алексеевна, студент, gonnova2020@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7484-743X>

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

Аннотация. Методом нелинейной импедансной спектроскопии проведены экспериментальные исследования электрохимических и электрофизических свойств протонированного полититаната калия и модифицированного придерита. В зависимости от величины поляризационного напряжения (DC) и величины возмущающего сигнала (AC) определены частотные зависимости сопротивления объёма зёрен и межзёренных границ.

Ключевые слова: протонированный полититанат калия, нелинейная импедансометрия, сопротивление, межзёренные границы, голландит, придерит

Для цитирования: Гоффман В. Г., Макарова А. Д., Бахытова Е. Р., Завитаева Д. Д., Гороховский А. В., Морозова Н. О., Третьяченко Е. В., Викулова М. А., Горшков Н. В., Гоннова Я. А., Байняшев А. М. Нелинейная импедансная спектроскопия композиционных материалов на основе полититаната калия // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 3. С. 134–144. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-134-144>, EDN: DOITUB

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

Article

Nonlinear impedance spectroscopy of composite materials based on potassium polytitanate

V. G. Goffman[✉], A. D. Makarova, E. R. Bakhytova, D. D. Zavitaeva, A. V. Gorokhovskiy,
N. O. Morozova, E. V. Tretyachenko, M. A. Vikulova, N. V. Gorshkov, I. A. Gonnova, 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>

Eldana R. Bakhytova, eruslanovnaa@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-5289-497X>

Daria D. Zavitaeva, dasazavitaeva@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0000-5031-4727>

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

Natalia O. Morozova, dlg2@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7443-3966>

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

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

Nikolai V. Gorshkov, navigator03@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3248-3257>

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

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

Abstract. Experimental studies of the electrochemical and electrophysical properties of protonated potassium polytitanate and sodium-modified pryderite were carried out using the method of nonlinear impedance spectroscopy. The frequency dependencies of the resistance of the volume of grains and grain boundaries were determined depending on the magnitude of the polarization voltage (DC) and on the value of the perturbation signal (AC).

Keywords: protonated potassium polytitanate, nonlinear impedancemetry, resistance, grain boundaries, hollandite, priderite

For citation: Goffman V. G., Makarova A. D., Bakhytova E. R., Zavitaeva D. D., Gorokhovskiy A. V., Morozova N. O., Tretyachenko E. V., Vikulova M. A., Gorshkov N. V., Gonnova I. A., Bainyashev A. M. Nonlinear impedance spectroscopy of composite materials based on potassium polytitanate. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 3, pp. 134–144 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-134-144>, EDN: DOITUB

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

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия электрохимического импеданса (EIS) – это универсальный метод, используемый для характеристики таких явлений, как ионный перенос в твёрдых и жидких электролитах, коррозия, релаксационные процессы в релаксаторах и диэлектрических материалах, и таких систем, как топливные элементы [1], батареи [2] и различного рода накопители энергии. В строгом смысле слова термин «EIS» может использоваться только при условиях малого сигнала, т. е. когда реакция системы линейна и в системе не протекают фарадеевские процессы. Однако в условиях слабого сигнала кинетическая информация, присутствующая в нелинейной части отклика, будет отсутствовать. Кроме того, возмущение малой амплитуды часто приводит к плохому отношению сигнал/шум. Поэтому интерес к так называемой нелинейной импедансной спектроскопии в настоящее время растёт, и измерения, выполненные с применением

больших амплитуд и больших поляризующих напряжений, представлены в литературе как результаты NLEIS [3].

NLEIS начинает широко применяться для исследования твёрдых электролитов, керамических материалов, полупроводников, модифицированных стёкол [4]. Например, наноккомпозит 50BiV-50SrBaIO [5] является сегнетоэлектриком ниже температуры 730 K, а выше 730 K является хорошим ионным проводником, твёрдым электролитом [6–9]. Этот материал демонстрирует значительные нелинейные электрические эффекты даже в слабом электрическом поле. Происхождение подобных нелинейных эффектов зависит от процессов, наблюдаемых в разных температурных и частотных диапазонах. В области низких частот и высоких температур нелинейности обусловлены межфазными процессами. В области высоких частот и низких температур вклад в нелинейные эффекты могут давать и процессы прыжков и блокирования ионов, протекающие в фазах с разной концентрацией

подвижных ионов (например, образование двойного ионного слоя на границах фаз) [5].

Мы также встречали наличие нелинейных эффектов в наших предыдущих исследованиях. В частности, было обнаружено [10], что для компактированных образцов порошка протонированного полититаната калия годографы импеданса при различных значениях внешнего поляризирующего напряжения состоят из двух последовательных дуг – высокочастотной и «искаженной» среднечастотной (рис. 1). При этом радиус высокочастотной дуги не изменяется от увеличения значения возмущающей амплитуды, что свидетельствует о неизменности проводимости объёма зёрен протонированного полититаната калия (ППТК). С другой стороны, эффективный радиус среднечастотной дуги годографа импеданса заметно уменьшается, что может быть следствием увеличения проводимости межзёренных границ.

Для выяснения возможностей применения методов нелинейной импедансной спектроскопии к различным типам материалов в настоящей работе были продолжены экспериментальные исследования компактированного порошка квазиаморфного/ква-

зикристаллического ППТК [10] в сопоставлении с компактированными порошками аморфного базового полититаната калия (ПТК), порошком кристаллического придерита (сложный титанат калия-железа, имеющего состав и структуру голландитоподобного твёрдого раствора). Кроме того, методом нелинейной импедансной спектроскопии анализировалась керамика, полученная при спекании компактированных порошков придерита.

Частицы ППТК и ПТК имеют слоистую структуру, сформированную двойными слоями титанкислородных октаэдров, в межслойном пространстве которых располагаются катионы, компенсирующие отрицательный заряд полианионных слоев. При этом ППТК имеет квазикристаллическую структуру лепидокрокита [11], в то время как у базового ПТК эта структура сильно искажена за счет варьирования межслойного расстояния полианионов в широких пределах [12], что придает ему аморфный характер. Придерит же ($K_{1.6}Fe_{1.6}Ti_{6.4}O_{16}$) имеет выраженную туннельную кристаллическую структуру, сформированную ячейками 2×2 , т. е. сформированными теми же титанкислородными октаэдрами, в которых располо-

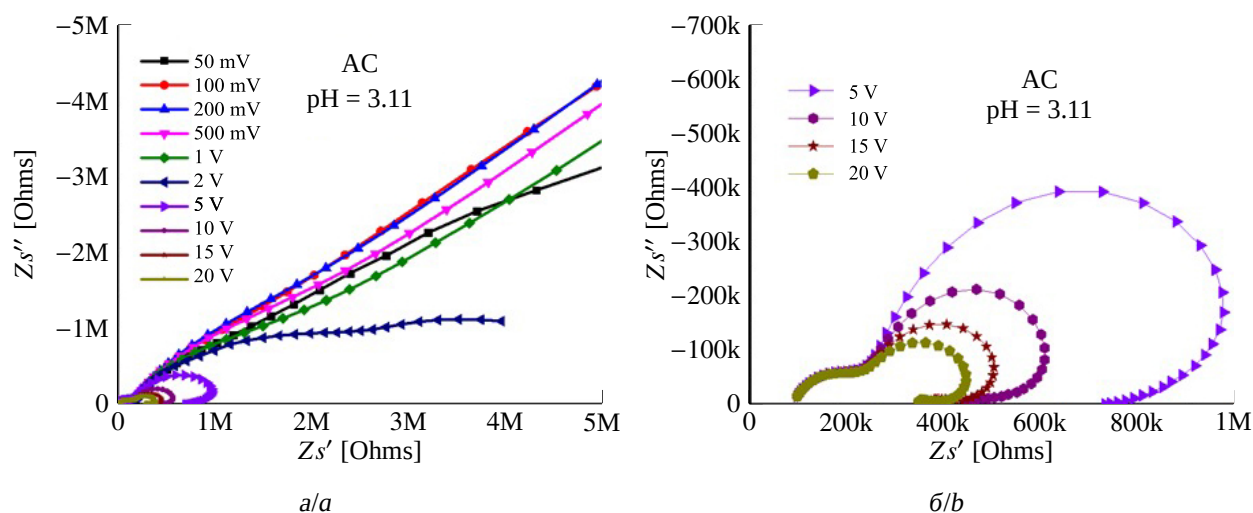


Рис. 1. Годографы импеданса протонированного ПТК с $pH = 3.11$ [10] при различных значениях внешнего поляризирующего напряжения: а – от 50 мВ до 20 В; б – от 5 до 20 В (цвет онлайн)

Fig. 1. Hodographs of the impedance of protonated PPT with $pH = 3.11$ [10] at different values of the external polarizing voltage: а – from 50 mV to 20 V; б – from 5 to 20 V (color online)

жены ионы калия и которые относительно свободно перемещаются внутри этих туннелей [13].

Следует отметить структурные различия. Для ППТК основным носителем заряда, по-видимому, является протон, а для базового ПТК и придерита – ион калия. Следует также отметить разницу в структуре компактированных порошков придерита и спечённой керамики на его основе. Характер межзёренной границы монолитной керамики отличается от характера межзёренной границы в материале, представляющем собой образец компактированного порошка.

Сопоставление характера поведения этих столь различных по своему составу и структуре материалов позволит более широко раскрыть возможности применения методик нелинейной импедансной спектроскопии.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния амплитуды электрических полей, как переменного (AC), так и постоянного (DC) поля, на частотные зависимости импеданса ячеек типа Ag/компактированный порошок материала/Ag с целью обнаружения и изучения нелинейных эффектов, протекающих в исследованных материалах, представляющих собой различной формы титанаты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Протонированные формы ППТК получали, как описано в работе [14], путём добавления к водной суспензии, содержащей базовый ПТК и определённые количества 10%-ного раствора H_2SO_4 при постоянном перемешивании до получения стабильного фиксированного значения $pH = 3.11$. Базовый ПТК синтезировали при $500^\circ C$ по методике [12] на основе смеси $TiO_2 : KOH : KNO_3$, взятой в весовом соотношении 30 : 50 : 20. Водная дисперсия полученного после промывки водой порошка имела $pH = 11.5$.

Порошок придерита синтезировали на основе базового ПТК, модифицирован-

ного в водном растворе сульфата железа по методике работы [13] с последующей термической обработкой при температуре $1050^\circ C$.

Таблетки компактированных порошков диаметром 12 мм и толщиной приблизительно 1 мм получали прессованием под давлением 250 МПа. Компактированные порошки придерита спекали при $1050^\circ C$ в течение 2 ч в муфельной электропечи.

Для изучения фазового состава синтезированных материалов использовали рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA. Как показали исследования, все образцы ППТК, ПТК имели квазиаморфную структуру, за исключением состава, полученного при $pH = 3.11$ (рис. 2, а). Рентгенофазовый

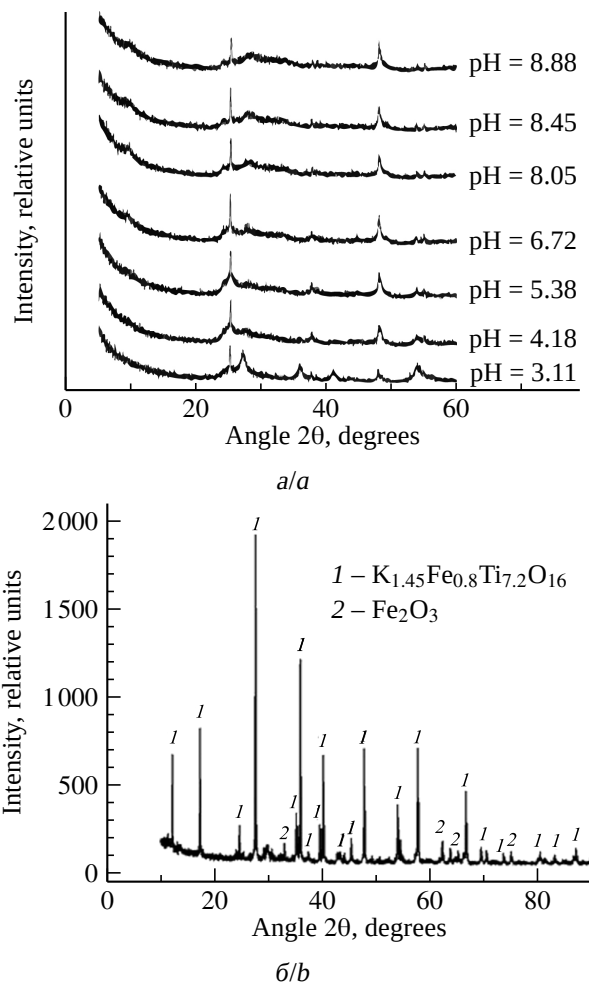


Рис. 2. Дифрактограммы порошков ППТК, ПТК (а) и придерита (б)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of PPPT, PPT (a) and priderite (b) powders

анализ голландита показал чистый гидроксид с незначительными примесями оксида железа (рис. 2, б).

Частотные зависимости комплексного импеданса компактированных образцов измеряли с помощью прецизионного импедансметра-потенциостата Novocontrol Alpha AN (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG., Германия) при шаговом изменении частоты в диапазоне частот от 0.01 Гц до 1 МГц с амплитудой возмущающего сигнала, изменяющейся дискретно от 50 мВ до 20 В и отсутствии поляризующего напряжения или при изменении поляризующего напряжения дискретно от 0 до 20 В и при постоянной амплитуде возмущающего сигнала равной 50 мВ. Измерения импеданса образцов композитов осуществляли по двухэлектродной схеме с электродами, нанесёнными из серебряного контактола (К-13, производства «Гириконд», Россия). По измеренным значениям Z' и Z'' строили годографы импеданса в координатах Коула-Коула или частотные зависимости отдельных компонентов импеданса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании протонированной формы ПТК, полученной после обработки базового ПТК водным раствором серной кислоты при pH = 3.11 методом импедансной спектроскопии с изменяющейся амплитудой измерительного сигнала (от 50 мВ до 20 В) или дополнительной поляризацией (от 100 мВ до 20 В), был обнаружен ряд нелинейных эффектов, выражающихся в появлении дополнительных релаксационных процессов на годографах импеданса в области низких частот (рис. 3) и в появлении низкочастотных дуг с эффектом уменьшения активного сопротивления при ультранизких частотах (см. рис. 1).

При изменении величины возмущающего сигнала (АС) наблюдалось постепенное уменьшение радиусов дуг годографов, что, по-видимому, связано со снижением сопротивления объёма зёрен или со снижени-

ем сопротивления межзёрных границ и, соответственно, с увеличением проводимости (см. рис. 1, а, б).

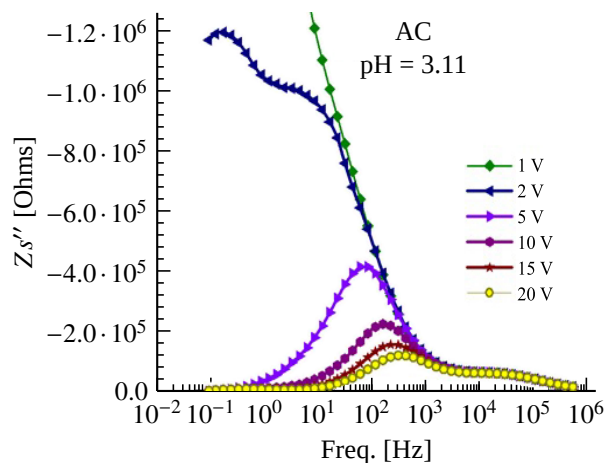


Рис. 3. Частотные зависимости мнимой составляющей импеданса Z'' ППТК с pH = 3.11 при амплитудах возмущающего сигнала от 1 до 20 В (цвет онлайн)

Fig. 3. Frequency dependences of the imaginary component of the impedance Z'' of PPPT with pH = 3.11 at the amplitudes of the perturbation signal from 1 to 20 V (color online)

На частотных зависимостях мнимой составляющей импеданса Z'' ППТК (pH = 3.11) (см. рис. 3), начиная с 2 В, наблюдаются пики резонансных колебаний. На спектре при 2 В наблюдаются два резонансных пика на низкой частоте 0.5 Гц и на средней 5 Гц. При увеличении возмущающего сигнала средний пик смещается в область более высоких частот с уменьшением интенсивности резонансного пика. В первом приближении можно предположить, что первый пик относится к более тяжёлому носителю заряда, к ионам калия, а второй, более высокочастотный пик, относится к ионам водорода или к гидроксильным группам.

Частотные зависимости реальной составляющей импеданса (рис. 4) показывают, что до определённого значения возмущающей амплитуды величина Z' при уменьшении частоты экспоненциально увеличивается (рис. 4, а), а при достижении порогового значения $f = 1$ кГц увеличивается с выходом на плато (рис. 4, б). Такое поведение

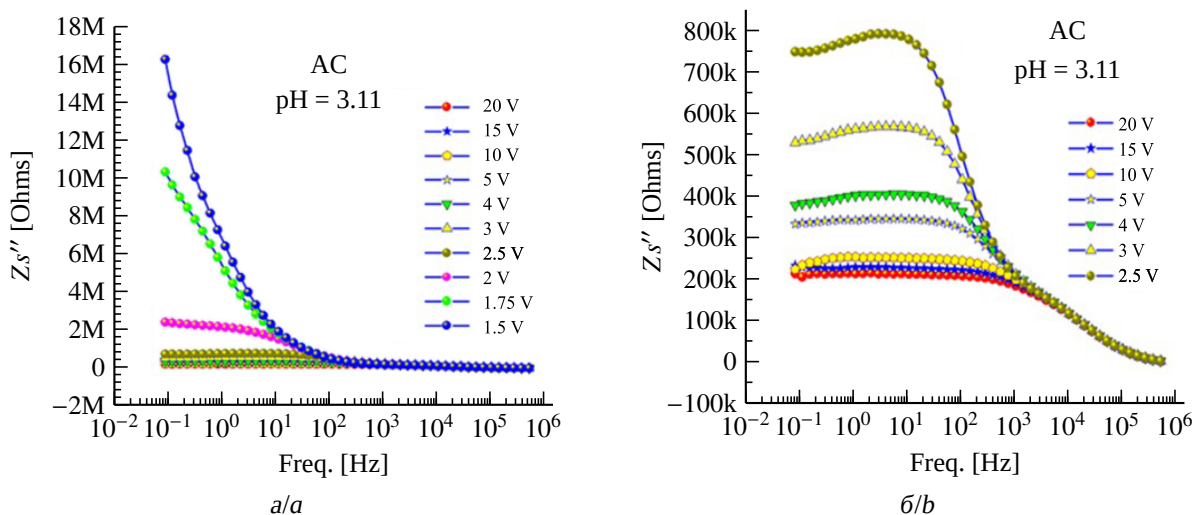


Рис. 4. Частотные зависимости активного сопротивления ППТК (pH = 3.11) (действительной части импеданса), полученные с изменяющимся значением измерительной амплитуды и представленные с использованием различной шкалы на оси Z'' (цвет онлайн)

Fig. 4. Frequency dependences of the active resistance of PPPT (pH = 3.11) (real part of the impedance), obtained with a changing value of the measuring amplitude and presented using a different scale on the Z'' axis (color online)

коррелирует с поведением активного сопротивления на годографах (см. рис. 1, б).

Годографы импеданса для аналогичных образцов ППТК (pH = 3.11) при постоянной поляризации (DC) ведут себя подобным образом, но с некоторыми особенностями.

Отличие заключается в том, что на кривых зависимости Z' и Z'' появляются загибы низкочастотных ветвей годографов в «псевдоиндуктивную» область (рис. 5, а). По-видимому, постоянноточковая поляризация приводит к возникновению фарадеевского

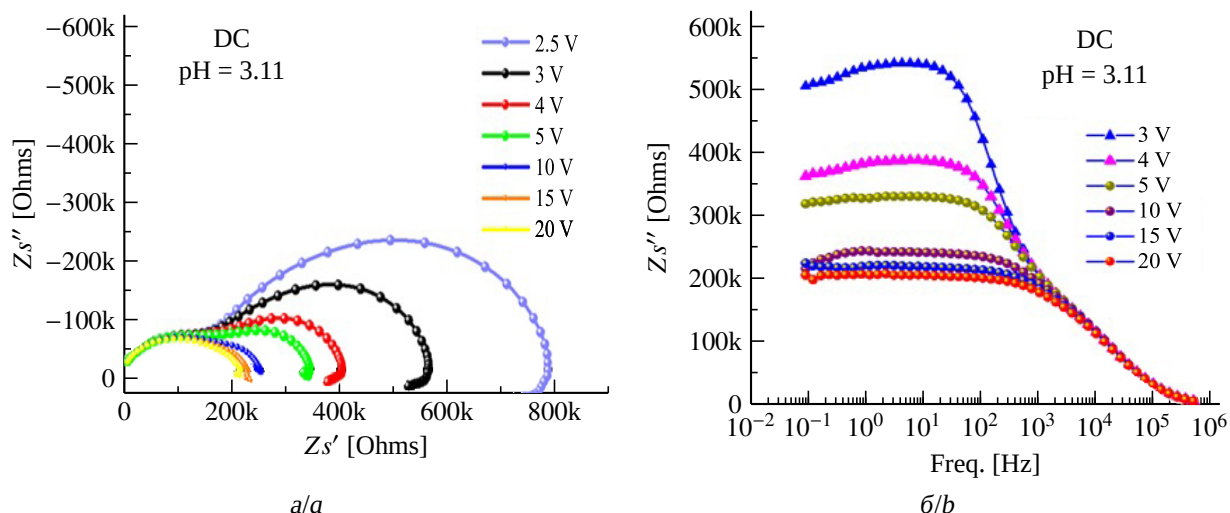


Рис. 5. Годографы импеданса ППТК состава с pH = 3.11 (а) и частотная зависимость Z' (б) при изменяющихся значениях поляризации DC (цвет онлайн)

Fig. 5. Hodographs of the impedance of the PPPT composition with pH = 3.11 (a) and the frequency dependence of Z' (b) at varying DC polarization values (color online)

процесса и к частичному зарядению исследуемой ячейки. Можно предположить, что появление в эквивалентной цепи элемента с ЭДС будет приводить к появлению «псевдоиндуктивного» элемента, который способствует «загибанию» низкочастотных ветвей годографов в индуктивную область (рис. 5, б).

Исследование методом NLEIS поли-титаната калия с начальным составом $\text{TiO}_2 : \text{KOH} : \text{KNO}_3$ с массовым соотношением 30 : 50 : 20 с $\text{pH} = 11.55$, который также является аморфным материалом (рис. 6), позволяет получить серию годографов, которые представлены на рис. 7.

При возмущающих амплитудах до 2 В (рис. 7, а) наблюдаются годографы, близкие к ёмкостному импедансу. При увеличении значений амплитуд до 6 В (рис. 7, б) появляются дуги, которые соответствуют резонансным процессам. При изменении масштаба (рис. 7, в, г) хорошо видны резонансные петли, которые смещаются по частоте. Зная резонансную частоту и напряжение воздействующего поля и предполагая, что подвижный ион является или протоном или ионом калия, можно будет оценить энергетические характеристики.

Смещение резонансов может быть связано с носителем заряда, находящимся в связанном состоянии с соседними ионами. При увеличении возмущающего сигнала на носитель заряда действует большая сила, которая компенсирует энергии связи подвижного носителя заряда с окружением, вследствие этого значение частоты резонанса уменьшается и сдвигается в область низких частот, что фиксируется на рис. 8.

Первые гипотезы, позволяющие объяснить наблюдающиеся эффекты, были связаны с поведением адсорбционной и кристаллизационной воды в ПТК, не прошедшей тепловую обработку при высоких температурах. Поэтому были проведены аналогичные исследования на керамических материалах, получаемых на основе ПТК, но с высокотемпературным отжигом, в которых адсорбционная и кристаллизационная вода была удалена. Одним из таких материалов был голландит со структурой придерита. Годографы импеданса голландита со структурой придерита (рис. 9) представляют собой две дуги, причём для неотожжённого (рис. 9, а), низкочастотные дуги, которые относятся к межзёрённому импедансу, резко выражены в отличие от годографов отож-

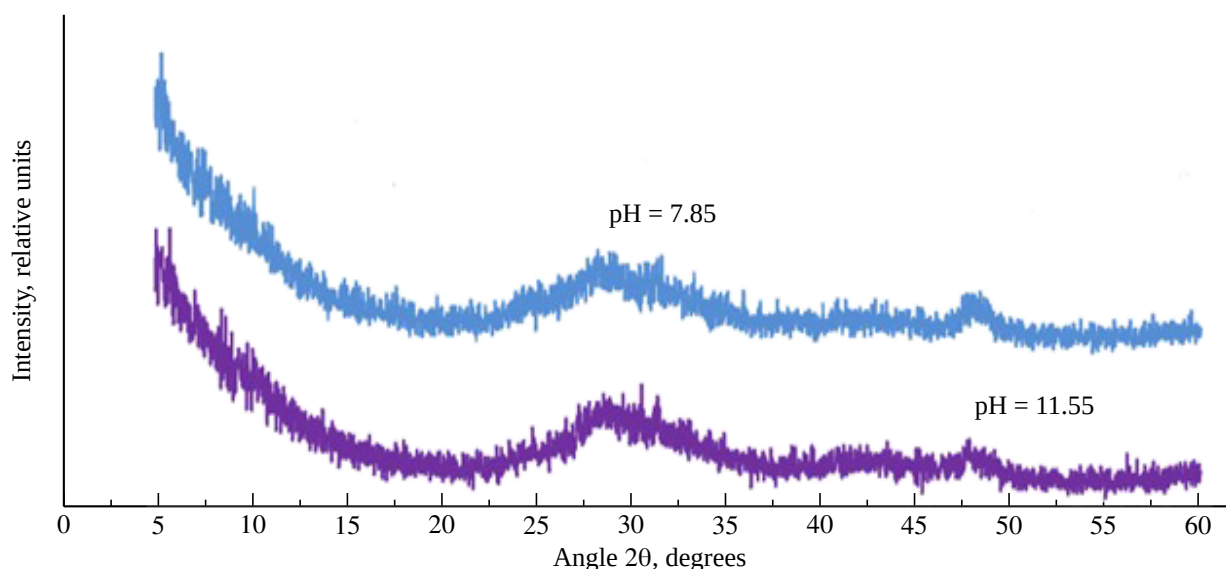


Рис. 6. Дифрактограммы ПТК состава 30 : 50 : 20 с $\text{pH} = 11.55$ и 7.85

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of PPT with the composition of 30 : 50 : 20 with $\text{pH} = 11.55$ and 7.85

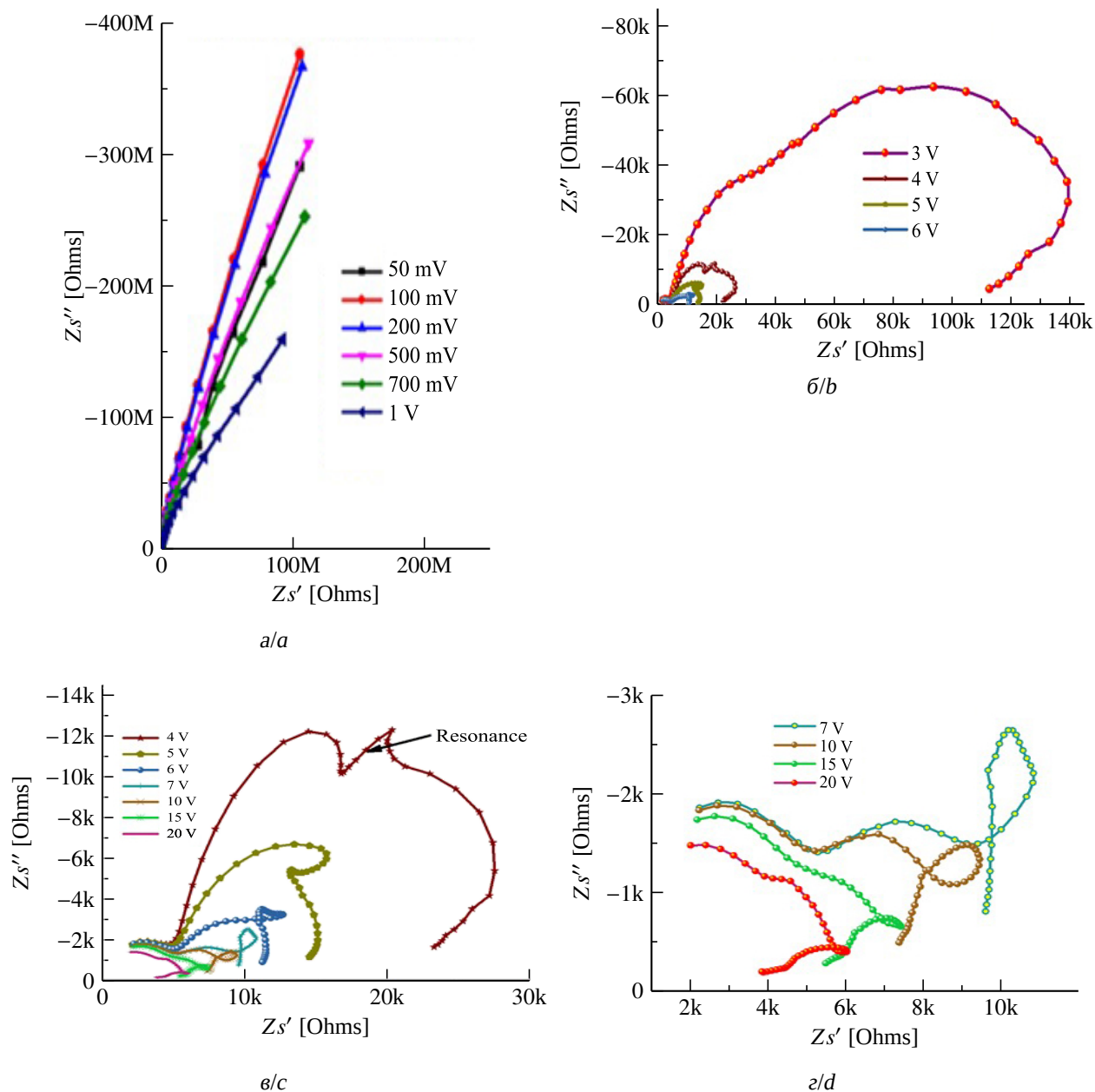


Рис. 7. Годографы импеданса ПТК состава 30 : 50 : 20 с pH = 11.5 и изменяющейся измерительной амплитудой АС. Графики представлены в разных масштабах (цвет онлайн)

Fig. 7. PPT impedance hodographs with the composition of 30:50:20 with pH = 11.5 and varying measuring amplitude of AC. The graphs are presented at different scales (color online)

жённных образцов (рис. 9, б). Годографы импеданса отождённых образцов представляются в виде начальных участков дуг, исходящих из начала координат (рис. 9, б, вкладка).

По результатам проведённых первоначальных исследований нелинейные эффек-

ты обнаружены в материалах, полученных на основе ПТК, как содержащих адсорбционную и кристаллизационную воду и являющимися твёрдыми электролитами, так и в материалах, прошедших высокотемпературную обработку, в которых вода отсутствует.

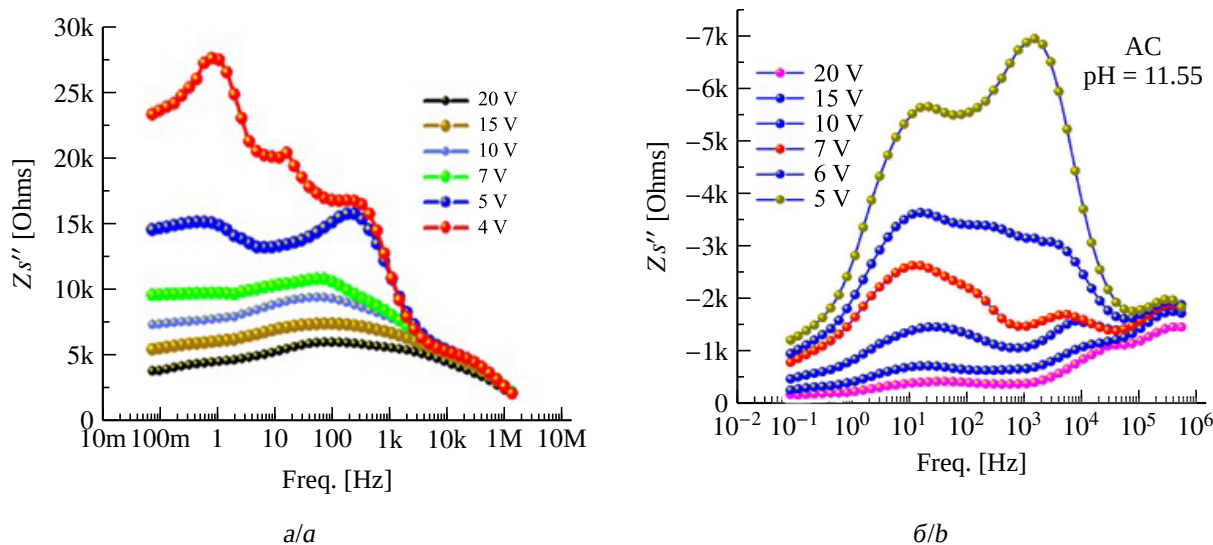


Рис. 8. Частотные зависимости реального (а) и мнимого (б) сопротивления составляющих импеданса ППТК состава 30 : 50 : 20 с pH = 11.55 и изменяющимся значением измерительной амплитуды (цвет онлайн)

Fig. 8. Frequency dependencies of the real (a) and the imaginary (b) resistance of PPPT impedance components with the composition of 30 : 50 : 20 and pH = 11.55 and the varying values of the measuring amplitude (color online)

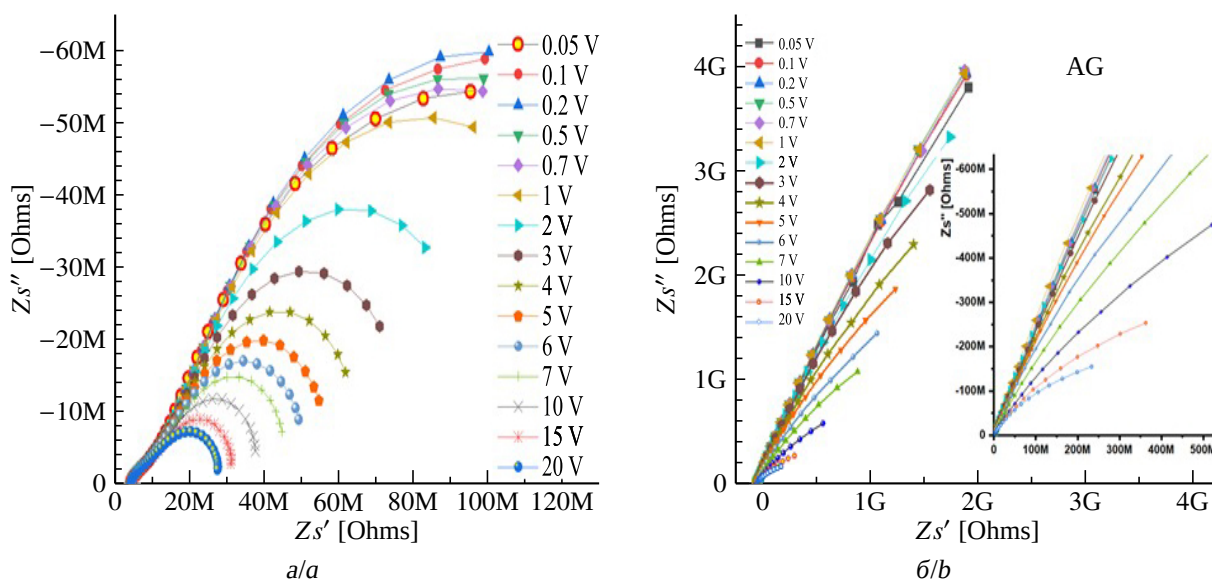


Рис. 9. Нодографы импеданса голландита Fe структурой придерита: а – неотожжённого, б – с последующим отжигом при температуре 1050°C (цвет онлайн)

Fig. 9. Hodographs of the impedance of hollandite Fe by the priderite structure: (a) unannealed and (b) with subsequent annealing at the temperature of 1050°C (color online)

Следует отметить, что композиционные материалы на основе ПТК, прошедшие термическую обработку, являются полупроводниками и в них транспорт может быть связан с барьерными эффектами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением исследований нелинейных эффектов, присущих композиционным материа-

лам, создаваемым на основе полтитанатов калия [10]. Получены первоначальные экспериментальные результаты по исследованию методом NLEIS титанатов ППТК с рН = 3.11 исходного состава 30:40:30, ПТК исходного состава 30:50:20 с рН = 11.55 и модифицированного голландита в виде предрита. Установлено, что нелинейность связана с поведением активной составляющей импеданса, которая, начиная с определённого момента, или изменяет скорость своего нарастания или перестаёт увеличиваться, а в некоторых случаях начинает

убывать. Такое поведение может быть связано как с фарадеевскими процессами, так и с барьерными эффектами, и требует дальнейших исследований.

NLEIS – сравнительно новое направление как в электрохимии, так и в химии твёрдого тела. Количество публикаций, связанных с нелинейной импедансной спектроскопией, продолжает увеличиваться. Авторы настоящей статьи намерены продолжить исследования полтитанатов калия в этом новом перспективном направлении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilson J. R., Schwartz D. T., Adler S. B. Nonlinear electrochemical impedance spectroscopy for solid oxide fuel cell cathode materials // *Electrochimica Acta*. 2006. Vol. 51, № 8–9. P. 1389–1402. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.109>
2. Zabara M. A., Uzundal C. B., Ulgut B. Linear and nonlinear electrochemical impedance spectroscopy studies of Li/SOCl₂ batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2019. Vol. 166, № 6. Article number A811. <https://doi.org/10.1149/2.1231904jes>
3. Fasmin F., Srinivasan R. Nonlinear electrochemical impedance spectroscopy // *J. Electrochem. Soc.* 2017. Vol. 164, № 7. Article number H443. <https://doi.org/10.1149/2.0391707jes>
4. Barczycki R. J., Murawski L. Nonlinear impedance in oxide glasses containing single and mixed alkali ions // *Solid State Ionics*. 2012. Vol. 225. P. 359–362. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.03.049>
5. Wójcik N. A., Kupracz P., Barczycki R. J. Nonlinear electrical properties of glass-ceramics nanocomposites containing ferroelectric nanocrystallites of Bi₂VO_{5.5} // *Solid State Ionics*. 2018. Vol. 317. P. 7–14.
6. Abraham F., Debrouille-Gresse M. F., Mairesse G., Nowogrocki G. Phase transitions and ionic conductivity in Bi₄V₂O₁₁ an oxide with a layered structure // *Solid State Ionics*. 1988. Vol. 28. P. 529–532.
7. Abraham F., Boivin J. C., Mairesse G., Nowogrocki G. The BIMEVOX series: A new family of high performances oxide ion conductors // *Solid State Ionics*. 1990. Vol. 40. P. 934–937. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(88\)80096-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(88)80096-1)
8. Varma K. B. R., Subbanna G. N., Guru T. N., Rao C. N. R. Synthesis and characterization of layered bismuth vanadates // *Journal of Materials Research*. 1990. Vol. 5, № 11. P. 2718–2722. <https://doi.org/10.1557/JMR.1990.2718>
9. Prasad K. V. R., Varma K. B. R. High-temperature X-ray structural, thermal and dielectric characteristics of ferroelectric Bi₂VO_{5.5} // *Journal of Materials Science*. 1995. Vol. 30. P. 6345–6349. <https://doi.org/10.1007/BF00369686>
10. Макарова А. Д., Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Третьяченко Е. В., Максимова Л. А., Горшков Н. В., Викулова М. А., Байняшев А. М. Нелинейные эффекты в ячейке с твёрдым электролитом на основе протонированного полтитаната калия // *Электрохимическая энергетика*. 2022. Т. 22, № 1. С. 35–42. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-35-42>
11. Ewing F. J. The crystal structure of lepidocrocite // *J. Chem. Phys.* 1935. Vol. 3, № 7. P. 420–424. <https://doi.org/10.1063/1.1749692>
12. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A. V., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied TiO₂/K₂O molar ratio // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91, № 9. P. 3058–3065
13. Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Escalante-Garcia J. I., Yurkov G. Yu., Goffman V. G. Modified amorphous layered titanates as precursor materials to produce heterostructured nanopowders and ceramic nanocomposites. // *J. Alloy. Compd.* 2014. Vol. 586. P. S494–S497
14. 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>

REFERENCES

1. Wilson J. R., Schwartz D. T., Adler S. B. Non-linear electrochemical impedance spectroscopy for solid oxide fuel cell cathode materials. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 51, no. 8–9, pp. 1389–1402. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.109>
2. Zabara M. A., Uzundal C. B., Ulgut B. Linear and nonlinear electrochemical impedance spectroscopy studies of Li/SOCl₂ batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, no. 6, article no. A811. <https://doi.org/10.1149/2.1231904jes>
3. Fasmin F., Srinivasan R. Nonlinear electrochemical impedance spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 7, article no. H443. <https://doi.org/10.1149/2.0391707jes>
4. Barczycki R. J., Murawski L. Nonlinear impedance in oxide glasses containing single and mixed alkali ions. *Solid State Ionics*, 2012, vol. 225, pp. 359–362. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.03.049>
5. Wójcik N. A., Kupracz P., Barczycki R. J. Nonlinear electrical properties of glass-ceramics nanocomposites containing ferroelectric nanocrystallites of Bi₂VO_{5.5}. *Solid State Ionics*, 2018, vol. 317, pp. 7–14.
6. Abraham F., Debreuille-Gresse M. F., Mairesse G., Nowogrocki G. Phase transitions and ionic conductivity in Bi₄V₂O₁₁ an oxide with a layered structure. *Solid State Ionics*, 1988, vol. 28, pp. 529–532.
7. Abraham F., Boivin J. C., Mairesse G., Nowogrocki G. The BIMEVOX series: A new family of high performances oxide ion conductors. *Solid State Ionics*, 1990, vol. 40, pp. 934–937. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(88\)80096-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(88)80096-1)
8. Varma K. B. R., Subbanna G. N., Guru T. N., Rao C. N. R. Synthesis and characterization of layered bismuth vanadates. *Journal of Materials Research*, 1990, vol. 5, no. 11, pp. 2718–2722. <https://doi.org/10.1557/JMR.1990.2718>
9. Prasad K. V. R., Varma K. B. R. High-temperature X-ray structural, thermal and dielectric characteristics of ferroelectric Bi₂VO_{5.5}. *Journal of Materials Science*, 1995, vol. 30, pp. 6345–6349. <https://doi.org/10.1007/BF00369686>
10. Makarova A. D., Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Maksimova L. A., Gorshkov N. V., Vikulova M. A., Bainyashev A. M. Nonlinear effects in a cell with a solid electrolyte based on protonated potassium polytitanate. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 1, pp. 35–42 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-35-42>
11. Ewing F. J. The crystal structure of lepidocrocite. *J. Chem. Phys.*, 1935, vol. 3, no. 7, pp. 420–424. <https://doi.org/10.1063/1.1749692>
12. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A. V., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied TiO₂/K₂O molar ratio. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, vol. 91, no. 9, pp. 3058–3065.
13. Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Escalante-Garcia J. I., Yurkov G. Yu., Goffman V. G. Modified amorphous layered titanates as precursor materials to produce heterostructured nanopowders and ceramic nanocomposites. *J. Alloy. Compd.*, 2014, vol. 586, pp. 494–S497.
14. Goffman V. G., Makarova A. D., Maksimova L. A., Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Gorshkov N. V., Vikulova M. A., Bainyashev 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>

Поступила в редакцию 18.08.2023; одобрена после рецензирования 04.09.2023; принята к публикации 15.09.2023
The article was submitted 18.08.2023; approved after reviewing 04.09.2023; accepted for publication 15.09.2023