

УДК 546.56

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО СОЛЯМИ КОБАЛЬТА

**А. В. Ковнев¹, В. Г. Гоффман¹ ✉, А. В. Гороховский¹, Н. В. Горшков¹, М. Е. Компан², О. С. Телегина¹,
Е. В. Третьяченко¹, В. В. Слепцов³, А. М. Баранов³**

¹*Саратовский государственный технический университет
410054, Россия, Саратов, ул. Политехническая, 77,*

²*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе,
410054, Россия, С-Петербург, ул. Политехническая, 26*

³*МАТИ – Российский государственный технологический университет им. К. Э. Циолковского
121552, Россия, Москва, ул. Оршанская, 3*

✉ E-mail: vgoff@rambler.ru

Поступила в редакцию 05.09.14 г.

Исследованы импедансные и диэлектрические характеристики нового композиционного материала на основе полититаната калия, модифицированного солями кобальта, обладающего ионной проводимостью и высокой диэлектрической проницаемостью.

Ключевые слова: полититанат калия, модифицирование, соли кобальта, ионная проводимость, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, время релаксации.

IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF POTASSIUM POLYTITANATE MODIFIED WITH COBALT SALTS

**A. V. Kovnev¹, V. G. Goffman¹ ✉, A. V. Gorokhovskii¹, N. V. Gorshkov¹, M. E. Kompan², O. S. Telegina¹,
E. V. Tretyachenko¹, V. V. Slepsov³, A. M. Baranov³**

¹*Saratov State Technical University*

77, Politechnicheskaya str., Saratov, 410054, Russia

²*Physico-Technicheskiy Institut RAS them. A.F. Ioffe*

26, Politechnicheskaya str., S.-Petersburg, 194021, Russia

³*MATI - Russian State Technological University named after K. E. Tsiolkovsky*

3, Orshanskaya str., Moscow, 121552, Russia

✉ E-mail: vgoff@rambler.ru

Received 05.09.14

The new composite materials based on potassium polytitanate modified in the Co salt aqueous solutions were synthesized and characterized. On the bases of impedance research the high dielectric permittivity and ionic conductivity were revealed.

Key words: potassium polytitanate, modification, cobalt salts, ionic conductivity, permittivity, dielectric losses, relaxation time.

ВВЕДЕНИЕ

Создание суперконденсаторов на принципе накопления энергии в двойном электрическом слое имеет существенные преимущества по сравнению с химическими аккумуляторами и батареями. Они имеют большой ресурс работы, мало зависят от температуры, имеют более высокие мощностные характеристики и, в принципе, в соответствии с теоретическими расчётами могут иметь в 5–10 раз более высокие удельные энергетические характеристики. Для создания высокоёмких конденсаторов на основе диэлектриков нужны материалы с высокой диэлектрической проницаемостью, превосходящие титанат бария в десятки и сотни раз.

Одним из таких материалов может быть полититанат калия (ПТК), представляющий собой слоистые нанокристаллы чешуйчатой формы, имеющие толщину 20–50 нм и эффективный диаметр 200–800 нм [1]. За счёт изменения условий синтеза возможно получение частиц ПТК различного размера в форме индивидуальных кристаллов или их агломератов, при этом мольное отношение $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ в ПТК регулируется в широких пределах (от 3.8 до 6.6) [2]. Кристаллическая структура самих частиц ПТК построена из слоёв, сформированных титан-кислородными октаэдрами (структура лепидокрокита), сгруппированных в двойные цепи и состоящие из трёх- и четырёхзвенных фрагментов [3]. Отрицательный заряд титан-кислородных полианионов ком-

пенсруется катионами K^+ и H_3O^+ , расположенными в межслойном пространстве. Кроме того, в этом пространстве могут также располагаться и молекулы воды [4]. Частицы ПТК имеют квазиаморфную структуру, которая сохраняется примерно до $600\text{ }^\circ\text{C}$, и их химический состав может быть представлен формулой $K_2O-nTiO_2-mH_2O$, где $n = 2 \div 11$, $m = 0.1 \div 1.0$. Модифицирование ПТК элементами переходной группы позволяет изменять электрохимические и электрофизические свойства ПТК, придавая ему свойства твёрдого электролита, полупроводника или диэлектрика с высокими значениями диэлектрической проницаемости. Большие расстояния между слоями титан-кислородных полианионов в ПТК позволяют легко проводить интеркаляцию в его структуру даже крупноразмерных органических молекул и ионов. В настоящей работе ПТК модифицируется солями кобальта.

Целью настоящей работы является исследование электрохимических и электрофизических свойств полученных новых материалов с высокой ионной проводимостью и высокой диэлектрической проницаемостью на основе ПТК, модифицированного солями кобальта.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные базовые порошки ПТК были синтезированы в расплаве солей, содержащем TiO_2 (15 мас.%), KOH (15 мас.%) и KNO_3 и (70 мас.%) [5]. Полученный ПТК представлял собой квазиаморфное вещество, имеющее мольное соотношение $TiO_2:K_2O = 3.93$.

Модификацию ПТК солями кобальта проводили методом пропитки в водном растворе сульфата кобальта или ацетата кобальта. Методика модификации ПТК следующая: 5 г полученного порошка базового ПТК помещали в стакан содержащий водные растворы $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, из расчёта 5 г ПТК на 0.526 или 1.052 г (соответственно 0.02 и 0.004 моль) сульфата кобальта. Полученные суспензии перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 6 ч, затем осадок отфильтровывали с помощью фильтровальной бумаги Wathman-42. Полученные после фильтрации порошки просушивали в течение 4 ч при температуре $6\text{ }^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу, далее полученный материал растирали в мелкодисперсный порошок, из которого прессовали таблетки размером: $d = 12\text{ мм}$, $l = 0.8 \div 1.1\text{ мм}$ при давлении $\sim 250\text{ МПа}$ с помощью гидравлического пресса. На полученные образцы наносили контакты в виде серебросодержащей пасты – контактола К13, и сушили при комнатной температуре.

Определение электрохимических и электрофизических параметров проводилось методом импедансной спектроскопии на переменном токе в диапазоне частот от 0.01 Гц до 1 МГц с амплитудой измерительного сигнала от 10 до 50 мВ, при температурах от 26 до $150\text{ }^\circ\text{C}$ с шагом 5 или 10 градусов, с выдержкой при каждой температуре не менее 10 мин до установления равновесия. Проводимость, тангенс угла диэлектрических потерь, действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости определяли на основе экспериментальных зависимостей, полученных с помощью импедансметра Novocontrol Alpha – AN и Z2000 по двухэлектродной схеме. Экспериментальные данные обрабатывались с помощью программ Zveiw, OriginPro и EIS Spectrum Analyser [6].

Термогравиметрические исследования, проведённые на приборе синхронного термического анализа NETZSCH SDT 449 F3 Jupiter зафиксировали при нагревании модифицированного кобальтом ПТК один эндотермический эффект с максимумом при температуре $118\text{ }^\circ\text{C}$ с потерей массы (15.78 мас.%). Очевидно, потеря массы относится к потере адсорбционной воды при температурах $70\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1). Второй этап потери массы начинается при температуре $\sim 950\text{ }^\circ\text{C}$ и продолжается до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ с потерей 0.73% массы и, видимо, связан с процессом плавления. Следует заметить, что при температурах $70\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ теряется как адсорбционная, так, по видимому, и кристаллизационная вода, что делает процесс потери воды в чистом ПТК отличным от процесса потери воды в модифицированном. В базовом ПТК потеря воды происходит в два этапа при температурах ~ 110 и $600\text{ }^\circ\text{C}$ [7].

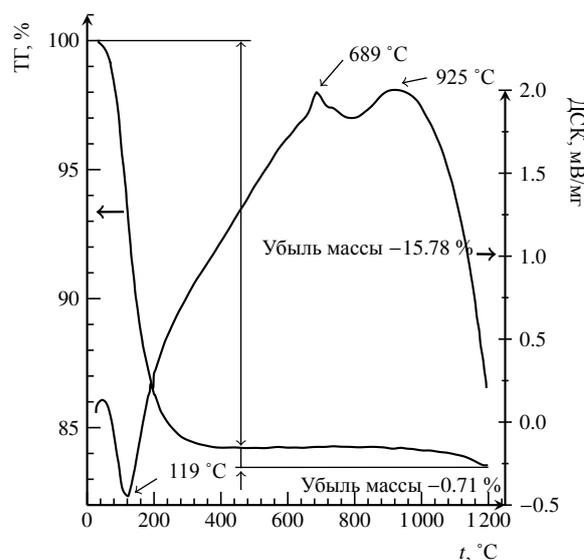


Рис.1. Термограмма ПТК, модифицированного сульфатом кобальта

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2, *a* представлены типичные экспериментальные годографы импеданса титаната калия для различных температур. Графики зависимостей $Z'' = f(Z')$, где Z'' и Z' – мнимая и реальная составляющие импеданса как функции от частоты имеют квазилинейные участки при низких частотах, а на высоких частотах представляют собой дуги, близкие к фрагментам полуокружностей. Центры соответствующих окружностей смещены ниже оси абсцисс. Поведение годографов на инфранизких частотах в рамках настоящей работы не анализировалось.

Объёмное сопротивление определялось экстраполяцией высокочастотной дуги на бесконечно большую частоту до пересечения с осью реальных сопротивлений [8]. Вычисленные значения ионной проводимости для разных температур удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса–Френкеля

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right).$$

Энергия активации проводимости E_a , найденная по экспериментальным данным, составила 0.112 эВ (рис. 2, *b*), а значение проводимости при температуре 30 °С равно $2.8 \cdot 10^{-3}$ См/см. Расчётная зависимость для проводимости может быть представлена в виде

$$\sigma = \frac{(0.148^{+0.033}_{-0.025}) 10^3}{T} \cdot \exp\left(\frac{0.112 \pm 0.005}{kT}\right).$$

Для чистого (базового) ПТК энергия активации проводимости меняется от 0.17 до 0.10 эВ в зависимости от содержания адсорбционной воды [1]. По-

лученное значение энергии активации для термически не обработанного модифицированного ПТК заметно ниже 0.17 эВ, что может свидетельствовать о существенном влиянии добавок сульфата кобальта на структурную систему адсорбционной и кристаллизационной воды, приводящее к снижению барьеров между позициями, в которых может находиться протон. Также возможно снижение энергии активации за счёт упорядочения адсорбционной воды в межслойном пространстве ПТК [9] за счёт влияния CoSO_4 .

Для высушенных при температуре 150 °С до постоянной массы образцов на зависимости Аррениуса появляется перегиб при температуре ~50 °С (рис. 3, *a*, *b*). Энергия активации проводимости несколько отличается для различных концентраций. Вычисленные из экспериментальных данных энергии активации низкотемпературных ветвей равны 0.095 и 0.072 эВ для образцов, полученных при модифицировании ПТК растворами сульфата кобальта с концентрацией CoSO_4 5.83 (рис. 3, *a*) и 11.67% (рис. 3, *b*) соответственно. При увеличении температуры, начиная с 45–55 °С, видимо, начинает происходить частичное разупорядочение в структуре кристаллизационной воды, и энергия активации увеличивается до 0.175 (*a*) и 0.143 эВ (*b*). При этом также возникают изменения в структуре неосновных носителей заряда, адсорбционная ёмкость C_3 (рис. 4, *a*) при той же температуре ~ 40–50 °С изменяется скачком от 0.1 нФ до 45 нФ. В то же время ёмкость двойного слоя C_1 (рис. 4, *b*) имеет линейный характер, и сопротивления адсорбции R_2 , R_3 плавно изменяются в исследованном температурном интервале (рис. 4, *a*).

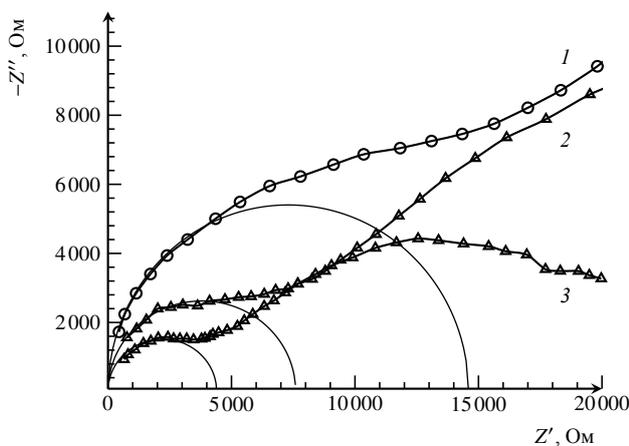
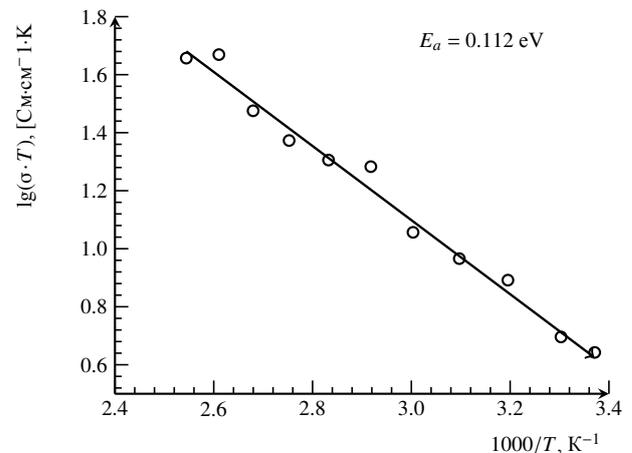

a

b

Рис. 2. Годографы импеданса (*a*) и температурная зависимость ионной проводимости (*b*) для ПТК модифицированного сульфатом кобальта

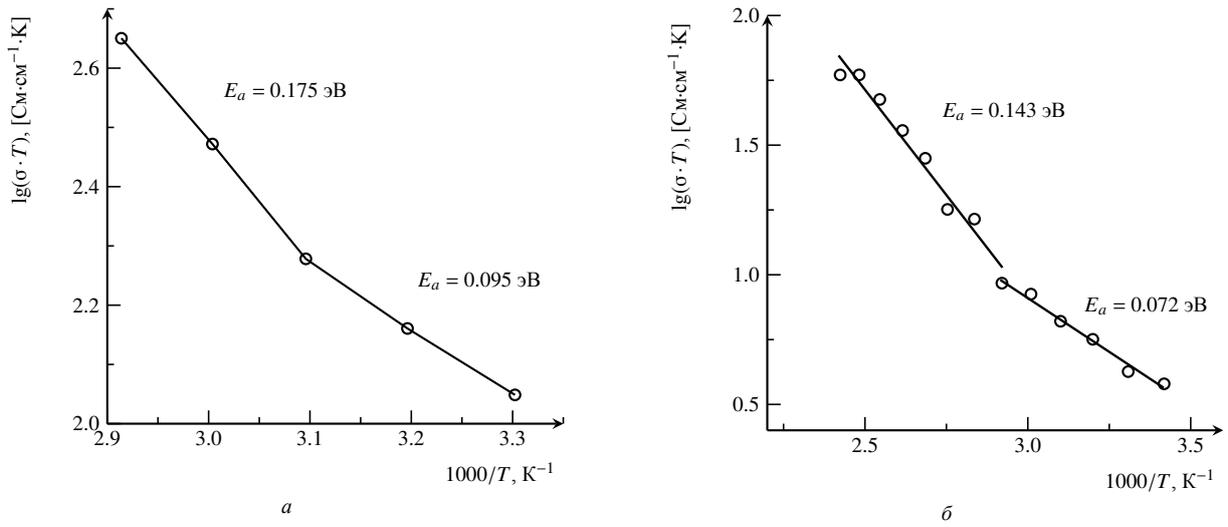


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости компактов системы ПТК + Со от температуры после высушивания для концентрации 5,83 (а) и 11,67% (б)

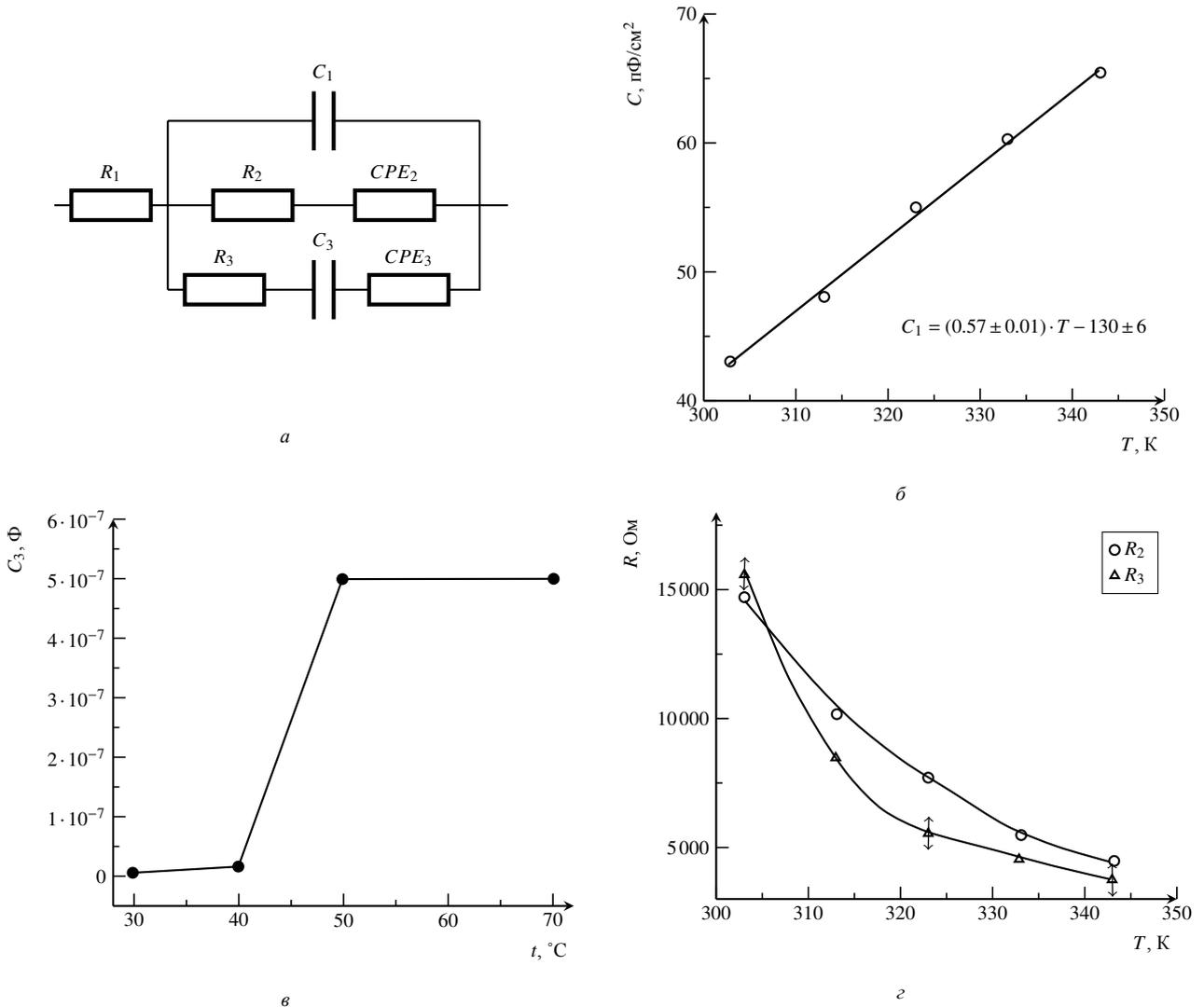


Рис. 4. Температурные зависимости элементов эквивалентной схемы (а): ёмкости двойного слоя C_1 (б), адсорбционной ёмкости C_3 (в), сопротивлений адсорбции R_2 и R_3 (г)

Для модельного описания происходящих электрохимических процессов была выбрана эквивалентная схема, соответствующая модели релаксации двойного слоя Графова–Укше [10, 11] с двумя параллельными процессами, связанными с подвижностью неосновных носителей заряда, т. е. с ионами калия и кобальта. Однако корректно рассчитать параметры эквивалентной схемы с двумя параллельными процессами, содержащими элементы Варбурга, не удалось. Поэтому элементы Варбурга были заменены на элементы постоянного угла сдвига фазы (CPE) (рис.4, а), имеющие более общие характеристики,

$$Z_{CPE}^* = Z_0(i\omega)^n = \frac{1}{T(i\omega)^n} = \frac{1}{T\omega^n} \left[\cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) - i \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right) \right],$$

где $0 \leq n \leq 1$ и размерность T выражается в $\Phi \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{n-1}$. В предельных случаях когда $n = 0$, Z_{CPE}^* не зависит от частоты и $Z_0 = R$, при $n = 1$ величина Z_0 отвечает ёмкостному сопротивлению и $Z_{CPE}^* = i/(\omega C)$, при $n = 0.5$ импеданс Z_{CPE}^* равен импе-

дансу Варбурга $(W - iW)/\omega^{0.5}$ и постоянная Варбурга имеет размерность $\text{Ом} \cdot \text{см}^2 / \text{с}^{0.5}$.

В таблице приведены рассчитанные элементы эквивалентной схемы (рис. 4, а). Показатель n_2 при температуре 30 °С равен ~ 0.5 и импеданс $Z_{CPE_2}^*$ соответствует импедансу Варбурга. По мере увеличения температуры n_2 уменьшается с 0.5 до 0.41 и $Z_{CPE_2}^*$ стремится к активному сопротивлению. Противоположный эффект происходит с $Z_{CPE_3}^*$, при повышении температуры элемент смещается от ёмкостных свойств к диффузионному импедансу.

Из этого следует вывод, что эквивалентная схема, основанная только на элементах R , C и W , при изменении температуры, в случае с ПТК, модифицированным кобальтом, претерпевала бы постоянные изменения. Поэтому для интерпретации электрохимических свойств границы $\text{Ag}/\text{ПТК}$ была выбрана эквивалентная схема с элементами CPE .

Для оценки величины dc -проводимости при различных температурах были построены зависимости $\sigma = f(\lg f)$ (рис. 5, а). В области низких частот

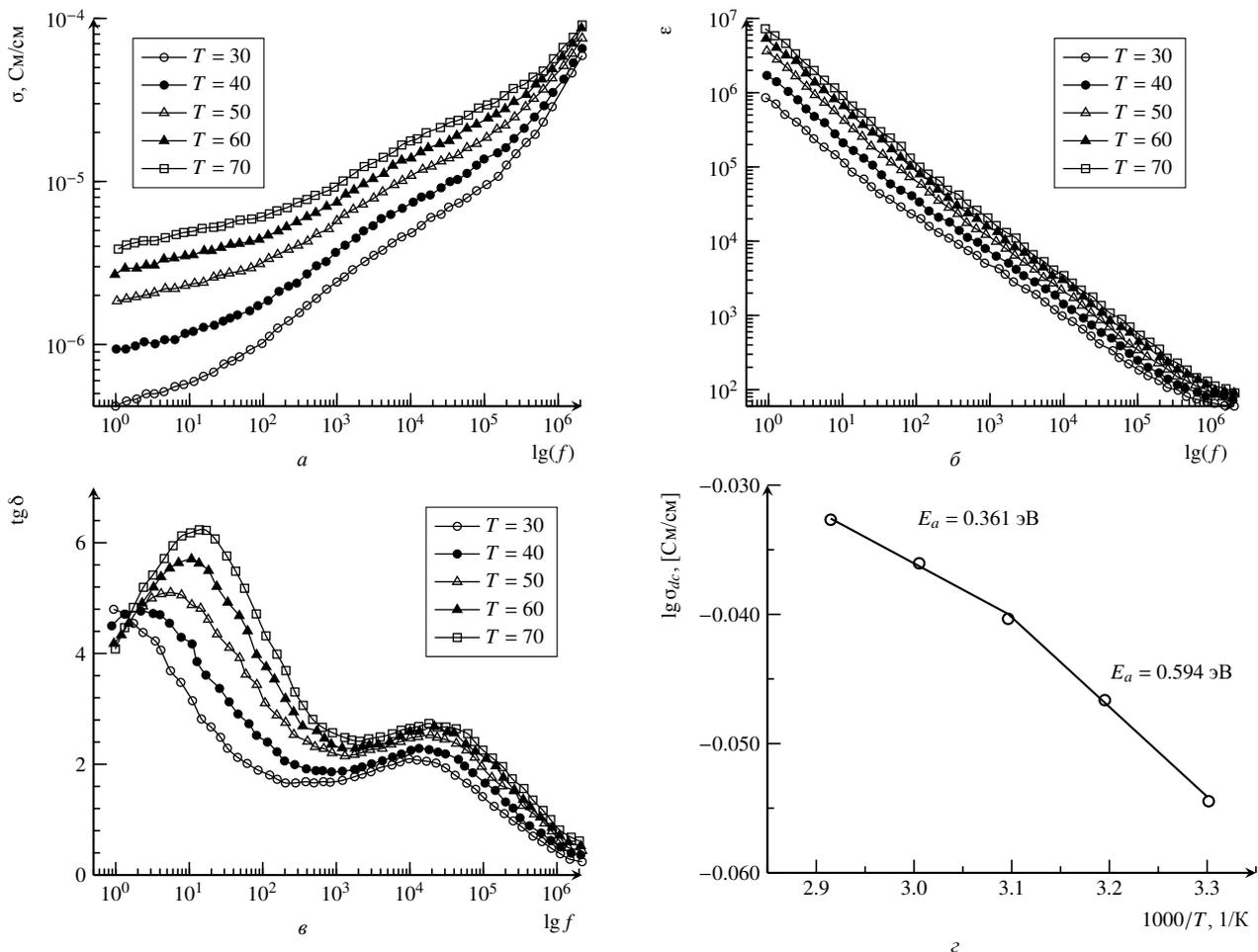


Рис. 5. Частотные зависимости модуля проводимости (а), диэлектрической проницаемости (б), тангенса угла потерь (в) и температурная зависимость dc -проводимости (г) для ПТК, модифицированного CoSO_4

Расчётные значения элементов эквивалентной схемы

$t, ^\circ\text{C}$	$R_1, \text{Ом}\cdot\text{см}$	$R_2, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$R_3, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$C_1, \text{Ф}/\text{см}^2$	$C_2, \text{Ф}/\text{см}^2$	$T_2 \cdot 10^6$	n_2	$T_3 \cdot 10^8$	n_3
30	353	7295	7791	8.60E-11	7.44E-09	0.712	0.49	0.38	0.73
40	327	5084	4244	9.60E-11	2.72E-08	1.24	0.48	2.08	0.63
50	301	3846	2771	1.10E-10	8.84E-07	2.36	0.46	7.14	0.58
60	256	2697	2283	1.21E-10	8.84E-07	4.54	0.42	9.16	0.57
70	221	2210	1877	1.31E-10	8.84E-07	6.14	0.41	12.3	0.57

эти зависимости имеют линейный характер и экстраполяция их на инфранизкую частоту (0.01 Гц) позволяет определить температурную зависимость σ . Анализ полученных результатов показал, что электропроводность на постоянном токе допированного ПТК при комнатной температуре составляет $\sigma_{dc} \sim 3 \cdot 10^{-7}$ См/см.

Температурное поведение σ_{dc} описывается зависимостью (рис. 5, з)

$$\sigma_{dc}T = \sigma_{dc0} \exp\left(-\frac{E_{dca}}{kT}\right),$$

где σ_{dc0} – аппроксимированное значение σ_{dc} на нулевую температуру, E_{dca} – энергия активации неосновных носителей заряда. В нашем случае наблюдаются две линейные зависимости с энергиями активации 0.594 эВ при низких температурах и 0.361 эВ при более высоких. Найденные значения σ_{dc} позволяют определить комплексную удельную проводимость σ_{ac}^* , обусловленную только диэлектрической поляризацией [12] $\sigma_{ac}^* = (\sigma' - \sigma_{dc}) + j\sigma''$ на определённых фиксированных частотах. Аналогично вычисляется мнимая составляющая диэлектрической проницаемости ϵ''_{dp} , обусловленная только диэлектрической поляризацией [13] по соотношению

$$\epsilon''_{dp} = \epsilon'' - \frac{\sigma_{dc}}{\epsilon_0\omega}.$$

Спектры тангенса диэлектрических потерь, полученные из соотношения

$$\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''_{dp}}{\epsilon'},$$

представлены на рис.5, в. На частотной зависимости тангенса потерь наблюдаются два максимума, первый – низкочастотный на 5–30 Гц, второй – высокочастотный на 20 кГц. Наблюдаемые максимумы соответствуют двум разным релаксационным механизмам. Эффективная диэлектрическая проницаемость (рис. 5, б) определяется как 10^6 – 10^7 для исследованного температурного интервала.

Учитывая высокую ионную составляющую проводимости, определяемую при первом цикле температурных измерений, количество адсорбционной

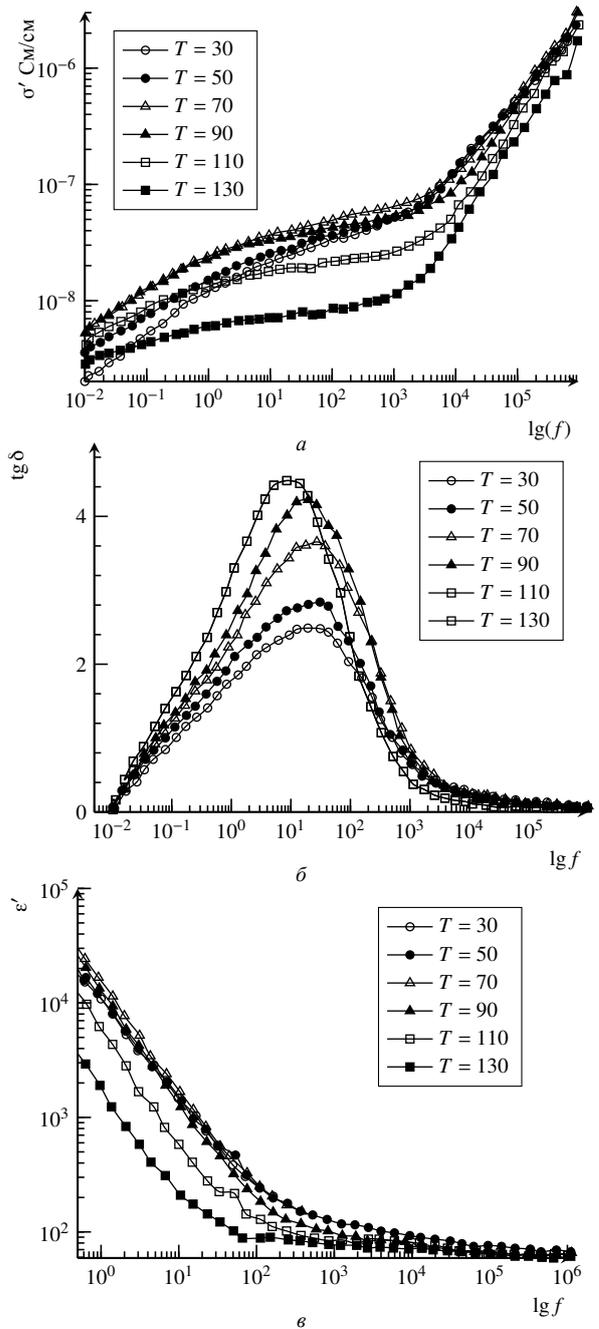


Рис. 6. Частотные зависимости проводимости (а), тангенса угла потерь (б) и диэлектрической проницаемости (в) для ПТК модифицированного сульфатом кобальта после просушивания при 150°С

воды в компактированной таблетке в количестве 10.7%, и высокую подвижность ионов водорода, можно отнести широкий высокочастотный резонансный пик $\text{tg}(\delta)$ к переносу протонов по абсорбционной воде, которая находится в разных состояниях в зависимости от удалённости от поверхности чешуек ПТК [9].

Высушивание образцов выше 150 °С приводит к исчезновению широкого высокочастотного пика и только низкочастотный пик в области частот 3–40 Гц (рис. 6, б) остаётся практически неизменным. Повторные температурные измерения не фиксируют изменения частотного интервала для пика тангенса потерь.

Учитывая, что в титанате калия по результатам ДТА после длительного прогрева ПТК при температуре 150 °С не остаётся адсорбционной и кристаллизационно-связанной воды, низкочастотный пик можно отнести к релаксационным процессам, связанными с кластерами, образовавшимися при модифицировании солями кобальта, или с релаксацией ионов калия, находящихся в межслоном пространстве чешуек ПТК. Если учесть, что в чистом базовом ПТК после прогрева присутствует также только один пик на частоте [14], то низкочастотный пик следует отнести к релаксации ионов калия.

Высокая диэлектрическая проницаемость на низких частотах в просушенных образцах ПТК достигает 10^6 (рис. 6, в) и dc -проводимость не превышает $2 \cdot 10^{-9}$ См/см (рис. 6, а).

Высушивание при температурах 150–500 °С по результатам рентгенографических исследований не изменяет квазиаморфную структуру ПТК. Однако при температурах выше 700 °С структура изменяется и ПТК переходит в структуру, близкую к структуре голландита [15], при этом изменяется частотная зависимость диэлектрической проницаемости. При высоких частотах (рис. 7, в) ϵ имеет плато со значением 20 и на низких частотах достигает 10^3 . Постоянно-токовая dc -проводимость не превышает $\sim 10^{-12}$ – 10^{-11} См/см (рис. 7, а). Тангенс диэлектрических потерь не превышает значения 0.6 при комнатной температуре (рис. 7, б). Увеличение температуры смещает резонансную частоту в область низких температур. Исследования конденсаторных структур показало, что макетные конденсаторы на основе модифицированного кобальтом ПТК выдерживают напряжение до 300 В.

Проведённые исследования модифицированного кобальтом ПТК позволили показать широкий спектр свойств этого композита, на основе которого появляется возможность конструирования различных электрохимических и электрофизических устройств, в частности при создании оптоэлек-

тронных преобразователей нового поколения для волоконно-оптических линий связи.

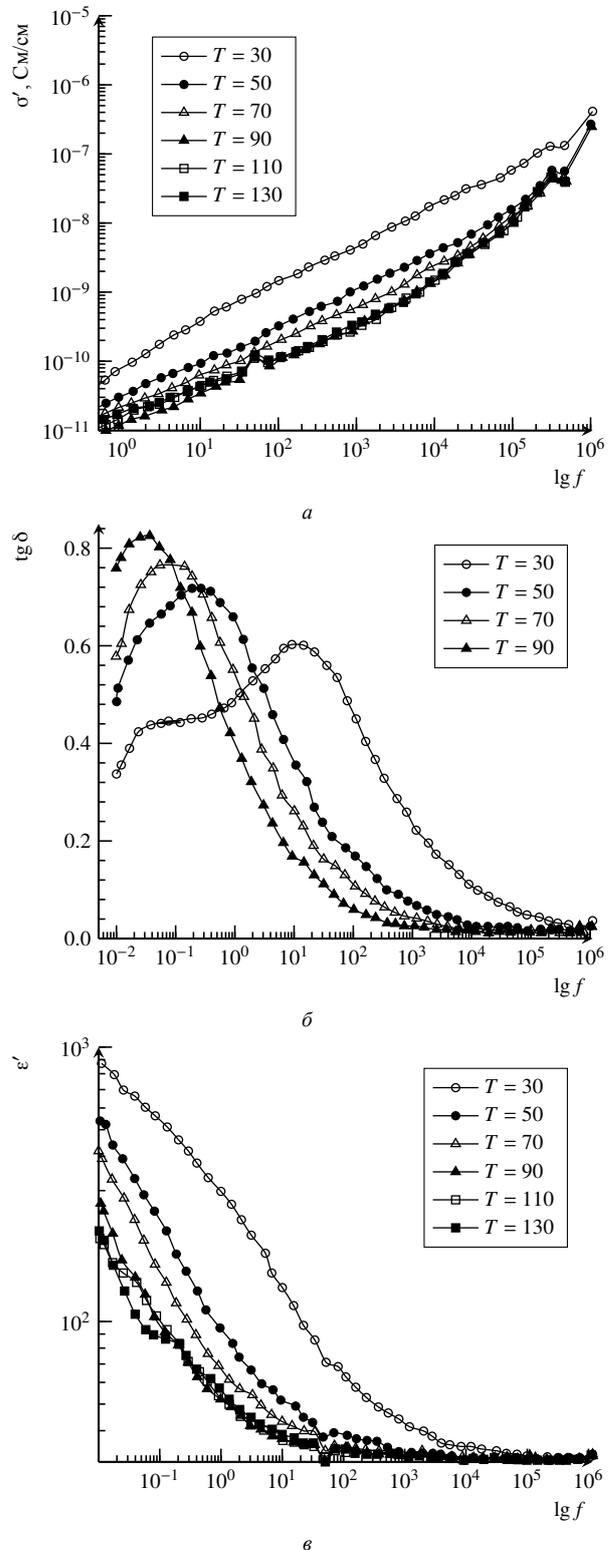


Рис.7. Частотные зависимости проводимости (а), тангенса угла потерь (б) и диэлектрической проницаемости (в) для ПТК, модифицированного сульфатом кобальта после отжига при температуре 850°C

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полититанат калия, модифицированный серно-кислым кобальтом в непросушенной форме, обладает сравнительно высокой ионной проводимостью, равной $2.8 \cdot 10^{-3}$ См/см (30 °С), энергией активации 0.112 эВ, имеет низкое значение *dc*-проводимости $\sigma_{dc} \sim 3 \cdot 10^{-7}$ См/см и на основании полученных результатов может быть отнесён к твёрдым электролитам с протонной проводимостью. Высушенная форма ПТК отличается более низкой ионной проводимостью, обладает высокой диэлектрической проницаемостью, достигающей на низких и инфранизких частотах величины $\sim 10^5$ – 10^7 .

При этом тангенс угла диэлектрических потерь изменяется в пределах 0.1–7 в зависимости от частоты. Значения *dc*-проводимости при температуре 30 °С не превышает $2 \cdot 10^{-9}$ См/см. Прокалённая форма модифицированного ПТК обладает

структурой голландита, аналогичной структуре β -глинозёма с *ac*-проводимостью $\sim 10^{-6}$ См/см и *dc*-проводимостью $\sim 10^{-12}$ – 10^{-11} См/см при комнатной температуре. Диэлектрическая проницаемость полученного композита составляет на высоких частотах 20 и на низких достигает 10^3 . Широкий спектр свойств исследованного композита позволит применить его при создании приборов, использующих как ионную проводимость, так и высокую диэлектрическую проницаемость.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Развитие электронной компонентной базы и радиоэлектроники на 2008–2015 годы» (ГК № 14.430.12.0002 от 30.09.2013) и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (соглашение № 14.574.21.0005 от 17.06.2014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Kompan M. M., Tretyachenko E. V., Telegina O. S., Kovnev A. V., Fedorov F. S. Electrical properties of the potassium polytitanate compacts // *J. Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 615, № 12. P. 526–529. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.01.121.
- Telegina O. S., Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Kompan M. M., Tretyachenko E. V., Gorshkov N. V., Kovnev A. V. Изучение электрохимических и электрофизических свойств титаната калия интеркалированного AgI методом импедансной спектроскопии // *Электрохимическая энергетика*. 2013. № 2. С. 60–65.
- Aguilar-Gonzalez M., Gorokhovskiy A. V., Aguilar-Elguezabal A. Removal of lead and nickel from aqueous solutions by SiO₂-doped potassium titanate // *Mater. Sci. Eng. B*. 2010. Vol. 174, № 1–3. P. 105–113. doi: 10.1016/j.mseb.2010.03.057.
- 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 // *Book of Abstracts of VI Intern. Conf. «Solid State Chemistry»*. Prague, 2004. P. 88.
- 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. Amer. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91, № 9. P. 3058–3065. doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x.
- EIS Spectrum Analyser [Электронный ресурс]. URL: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/> (дата обращения: 05.08.2014).
- Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Горшков Н. В., Третьяченко Е. В., Телегина О. С., Ковнев А. В. Синтез и электрохимические свойства полититаната калия, допированного серебром // *Вестн. СГТУ*. 2013. № 1. С. 107–111.
- Укие Е. А., Букун Н. Г. Твёрдые электролиты. М.: Наука, 1977. 175 с.
- Тонконогов М. П. Диэлектрическая спектроскопия кристаллов с водородными связями. Протонная релаксация // *УФН*. 1998. Т. 168, № 1. С. 29–54.
- Графов Б. М. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973. 128 с.
- Стойнов З. Б., Графов Б. М., Укие Е. А., Савова-Стойнова Б. С., Елкина В. В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. 336 с.
- Остафийчук Б. К., Гасюк И. М., Кайкан Л. С., Угорчук В. В., Сульм П. О. Диэлектрические свойства магний-замещенной литий-железной шпинели на основе температурных импедансных исследований // *Электрохимическая энергетика*. 2011. Т. 11, № 1. С. 18–25.
- Поплавко Ю. М. Физика диэлектриков. Киев: Выssh. shk., 1980. 398 с.
- Turik A. V., Radchenko G. S., Turik S. A., Chernobabov A. I. Giant piezoelectric and dielectric enhancement in disordered heterogeneous systems // *Physics of the Solid State*. 2004. Т. 46, № 12. P. 2213–2216. doi: 10.1134/1.1841382.
- Уваров Н. Ф. Композиционные твёрдые электролиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 258 с.

REFERENCES

- Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Kompan M. M., Tretyachenko E. V., Telegina O. S., Kovnev A. V., Fedorov F. S. Electrical properties of the potassium polytitanate compacts. *J. of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 615, no. 12, pp. 526–529. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.01.121.
- Telegina O. S., Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Kompan M. M., Tretyachenko E. V., Gorshkov N. V., Kovnev A. V. Izuchenie jelektrohimicheskikh i jelektrofizicheskikh svojstv titanata kalija interkalirovannogo AgI metodom impedansnoj spektroskopii [The study of electrochemical and electrical properties of potassium titanate intercalated AgI by impedance spectroscopy], *Elektrohimicheskaya energetika [Electrochemical energetics]*, 2013, no. 2, pp. 60–65 (in Russian).
- Aguilar-Gonzalez M., Gorokhovskiy A. V., Aguilar-Elguezabal A. Removal of lead and nickel from aqueous solutions by SiO₂-doped potassium titanate. *Mater. Sci. Eng. B*, 2010, vol. 174, no. 1–3, pp. 105–113. doi: 10.1016/j.mseb.2010.03.057.
- Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A. V., Escalante-Garcia J. I. Potassium polytitanates. Synthesis, characterization and thermal behavior by sintering of self-toughened ceramic materials.

Book of Abstracts of VI International Conf. «Solid State Chemistry», Prague, 2004, 88 p.

5. 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. Amer. Ceram. Soc.*, 2008, vol. 91, no. 9, pp. 3058–3065. doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x.

6. EIS Spectrum Analyser (2014). Available at: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/> (accessed 10 June 2011).

7. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Gorshkov N. V., Tretyachenko E. V., Telegina O. S., Kovnev A. V. Synthesis and electrochemical properties of potassium polytitanates doped. *Vestnik SGTU [Messenger SSTU]*, 2013, no. 1, pp.107–111 (in Russian).

8. Ukshe E. A., Bukun N. G. Tverdye jelektrolity [Solid electrolytes]. Moscow, Nauka Publ., 1977, 175 p.

9. Tonkonogov M. P. Dielectric spectroscopy of hydrogen bonded crystals, and proton relaxation. *Physics-Uspexhi [Advances in Physical Sciences]*, 1998, vol. 168, no. 1, pp. 29–54. doi: 10.3367/UFNr.0168.199801b.0029.

10. Grafov B. M. *Jelektrohimicheskie cepi peremennogo toka* [Electrochemical AC circuit]. Moscow, Nauka Publ., 1973, 128 p.

11. Stojnov Z. B., Grafov B. M., Ukshe E. A., Savova-Stojnova B. S., Elkina V. V. *Jelektrohimicheskiy impedans [Electrochemical impedance]*. Moscow, Nauka Publ., 1991, 336 p.

12. Ostafijchuk B. K., Gasjuk I. M., Kajkan L. S., Ugorchuk V. V., Sulym P. O. Dijelektricheskie svojstva magnij-zameshhennoj litij-zheleznoj shpineli na osnove temperaturnyh impedansnyh issledovanij [Dielectric properties of magnesium-substituted lithium iron spinel thermal impedance studies]. *Elektrokhimicheskaya energetika [Electrochemical energetics]*, 2011, Vol. 11, no. 1, pp. 18–25 (in Russian).

13. Poplavko Ju. M. *Fizika dijelektrikov* [Physics of Dielectrics]. Kiev, Vishhaya shkola Publ., 1980. 398 p.

14. Turik A. V., Radchenko G. S., Turik S. A., Chernobov A. I. Giant piezoelectric and dielectric enhancement in disordered heterogeneous systems. *Phys. of the Solid State*, 2004, Vol. 46, no. 12, pp. 2213–2216.

15. Uvarov N. F. *Kompozicionnye tvjordye jelektrolity* [Compositional solid electrolytes]. Novosibirsk, SO RAN Publ., 2008, 258 p.

Сведения об авторах

Телегина Оксана Станиславовна – аспирант Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А., служебный телефон (8452) 99-86-27, e-mail: osdavidenko@mail.ru.

Гоффман Владимир Георгиевич – д-р хим. наук, проф. Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А., служебный телефон (8452) 99-86-27, e-mail: vgofff@rambler.ru.

Гороховский Александр Владиленович – д-р хим. наук, проф. Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А., служебный телефон (8452) 99-86-27, e-mail: algo54@mail.ru.

Компан Михаил Евгеньевич – д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник Физико-технического института имени А.Ф. Иоффе., служебный телефон (812) 2927-396, e-mail: kompan@mail.ioffe.ru.

Третьяченко Елена Васильевна – канд. хим. наук, доцент Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А., служебный телефон (8452) 99-86-27, e-mail: trev07@rambler.ru.

Горшков Николай Вячеславович – канд. техн. наук, доцент Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А., служебный телефон (8452) 99-86-27, e-mail: navigator03@rambler.ru.

Ковнев Алексей Владимирович – аспирант Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А., служебный телефон (8452) 99-86-27, e-mail: kovnevav@mail.ru.

Слепцов Владимир Владимирович – д-р техн. наук, проф. «МАТИ» - Российский государственный технологический университет имени К. Э. Циолковского, служебный телефон 8(495) 915-57-19, e-mail: 08fraktal@inbox.ru.

Баранов Александр Михайлович - д-р техн. наук, проф. «МАТИ» - Российский государственный технологический университет имени К. Э. Циолковского, служебный телефон 8(495) 915-57-19, e-mail: baranov_64@mail.ru.