

Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 1. С. 35–42

*Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 1, pp. 35–42

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-35-42>

Научная статья

УДК 546.56

## НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ЯЧЕЙКЕ С ТВЁРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ НА ОСНОВЕ ПРОТОНИРОВАННОГО ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ

А. Д. Макарова, В. Г. Гоффман<sup>✉</sup>, А. В. Гороховский, Е. В. Третьяченко, Л. А. Максимова,  
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*

**Макарова Анна Дмитриевна**, магистрант, [gnmak@mail.ru](mailto:gnmak@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-9553-4659>

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

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

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

**Максимова Лилия Алексеевна**, аспирант, [liliamacsimova@mail.ru](mailto:liliamacsimova@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4351-5739>

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

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

**Байняшев Алексей Михайлович**, аспирант, [ambal281191@gmail.com](mailto:ambal281191@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0003-1562-1187>

**Аннотация.** Методом импедансной спектроскопии исследованы электрохимические и электрофизические свойства протонированного полититаната калия, синтезированного при значениях pH, изменяющихся от 3.11 до 8.88. В зависимости от величины поляризационного напряжения и от величины измеряемого сигнала определены значения эффективной проводимости, времён релаксации, частотные зависимости тангенса потерь, диэлектрической проницаемости.

**Ключевые слова:** протонированный полититанат калия, тангенс потерь, импеданс, проводимость, диэлектрическая проницаемость, накопитель энергии

**Для цитирования:** 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 полититаната калия // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 1. С. 35–42. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-35-42>

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

Article

### Nonlinear effects in a cell with a solid electrolyte based on protonated potassium polytitanate

A. D. Makarova, V. G. Goffman<sup>✉</sup>, A. V. Gorokhovskiy, E. V. Tretyachenko, L. A. Maksimova,  
N. V. Gorshkov, M. A. Vikulova, A. M. Bainyashev

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

**Anna D. Makarova**, [gnmak@mail.ru](mailto:gnmak@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-9553-4659>

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

**Alexander V. Gorokhovsky**, algo54@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4210-3169>  
**Elena V. Tretyachenko**, trev07@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9095-0920>  
**Liliia A. Maksimova**, liliamacsimova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4351-5739>  
**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. Bainyashev**, ambal281191@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1562-1187>

**Abstract.** In this paper, the electrochemical and electrophysical properties of protonated potassium polytitanate synthesized at pH values varying from 3.11 to 8.88 depending on the magnitude of the polarization voltage and the magnitude of the measured signal were studied by the method of impedance spectroscopy. The values of effective conductivity, relaxation times, frequency dependences of the loss tangent, and dielectric permittivity are determined.

**Keywords:** protonated potassium titanate, loss tangent, impedance, conductivity, permittivity, energy storage

**For citation:** Makarova A. D., Goffman V. G., Gorokhovsky 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>

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

## ВВЕДЕНИЕ

Новые накопители энергии разрабатываются с целью увеличения запасённой энергии – как для сравнительно длительного времени хранения накопленной энергии, так и для эксплуатации в экстремальных условиях, например для эксплуатации в условиях Крайнего Севера при низких температурах, в изделиях, подвергающихся большим значениям перегрузки.

Протонированные полититанаты калия (ППТК) являются твёрдыми электролитами с протонной проводимостью, достигающей значений порядка  $1 \cdot 10^{-4}$  См/см [1]. Характерной особенностью ППТК является термическая стабильность при низких температурах. Методом термического анализа показана неизменность фазового состава ППТК вплоть до температуры  $-100^\circ\text{C}$ , сканирование до этих температур не обнаружило экзотермических или эндотермических эффектов.

При комнатной температуре квази-морфная структура частиц полититаната калия (ПТК) 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 [2]. При низких температурах ПТК может содержать до 12% адсорбционной и до 1.8% кристаллизационной воды [1, 3].

В настоящей работе рассмотрено влияние электрических полей, как переменного, так и постоянного, на проводимость и на электрофизические характеристики макетных ячеек Ag/ППТК/Ag и C/ППТК/C.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Протонированные формы полититаната калия получали, как описано в работе [1], путём добавления к водной суспензии, содержащей базовый ПТК определённых количеств 10%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при постоянном перемешивании до получения стабильных значений pH. 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 [4].

Для изучения фазового состава синтезированных материалов использовали рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария). Как показа-

ли исследования, все образцы имели квазиаморфную структуру, за исключением состава, полученного при  $pH = 3.11$  [1]. Длительное хранение (в течение года) не привело к процессу кристаллизации квазиаморфной структуры, дифрактограммы начального и хранившегося длительное время ПТТК были идентичны.

Частотные зависимости комплексного импеданса компактированных образцов измеряли с помощью прецизионного импедансметра-потенциостата Novocontrol Alpha AN (Novocontrol Technologies, Германия) при шаговом изменении частоты в диапазоне частот переменного поля от 0.01 Гц до 1 МГц с амплитудой измеряемого сигнала от 50 мВ до 20 В и изменения поляризующего напряжения от 0 до 20 В. Измерения импеданса образцов композитов осуществляли по двухэлектродной схеме с электродами, нанесёнными из графитовой пасты. По измеренным значениям  $Z'$  и  $Z''$  строили годографы импеданса в координатах Коула-Коула и вычисляли значения проводимости и тангенса диэлектрических потерь. Подгонку и оптимизацию значений эквивалентной схемы проводили с помощью программы ZView (Scribner Associates, Inc., 2015).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании протонированных ПТТК с разным водородным показателем  $pH$  методом импедансной спектроскопии с изменяющейся амплитудой измерительного сигнала (от 50 мВ до 20 В) и дополнительной поляризацией (от 100 мВ до 20 В) были обнаружены нелинейные эффекты, выражающиеся в появлении дополнительных релаксационных процессов на годографах импеданса в области низких частот при DC поляризации и в появлении индуктивных дуг при низких частотах (рис. 1, в). При изменении величины измерительного сигнала (AC) и поляризации (DC) наблюдалось постепенное уменьшение радиусов дуг годографов, что связано со снижением сопротивления объёма зёрен и увеличением проводимости ПТТК (рис. 1, б, г).

В общем случае годографы импеданса представляли собой последовательно расположенные две дуги разного радиуса: высокочастотную, с малым радиусом, описывающую релаксацию и транспортные процессы в объёме частиц, и среднечастотную, с радиусом, значительно превосходящим высокочастотный, относящуюся к переносу зарядов по границам зёрен. Причём центры дуг лежали значительно ниже оси реальных сопротивлений (см. рис. 1). Поэтому вместо ёмкостных элементов были применены элементы с постоянной фазой CPE [5]. Соответствующая эквивалентная схема представлена на рис. 1, г. Элемент CPE выражается в виде зависимости импеданса  $Z_{CPE} = Y^{-1}(i\omega)^{-n}$ , 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 ( $Z_C$ ), омическому сопротивлению ( $Z_R$ ) и импедансу индуктивности ( $Z_L$ ) соответственно. Для  $n = 0.5$  элемент  $Z_{CPE}$  соответствует импедансу Варбурга [6], 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, от резистивного к индукционному. Индуктивные ветви годографов импеданса в настоящей работе не рассматриваются.

В первом приближении один из возможных механизмов обнаруженного эффекта в протонированных образцах ПТТК может быть связан с действием поляризующего напряжения на величину потенциальных барьеров (энергии активации перескоков ионов из позиции в позицию), приводящих к уменьшению энергии активации. И, как следствие, к увеличению проводимости при увеличении поляризующего напряжения.

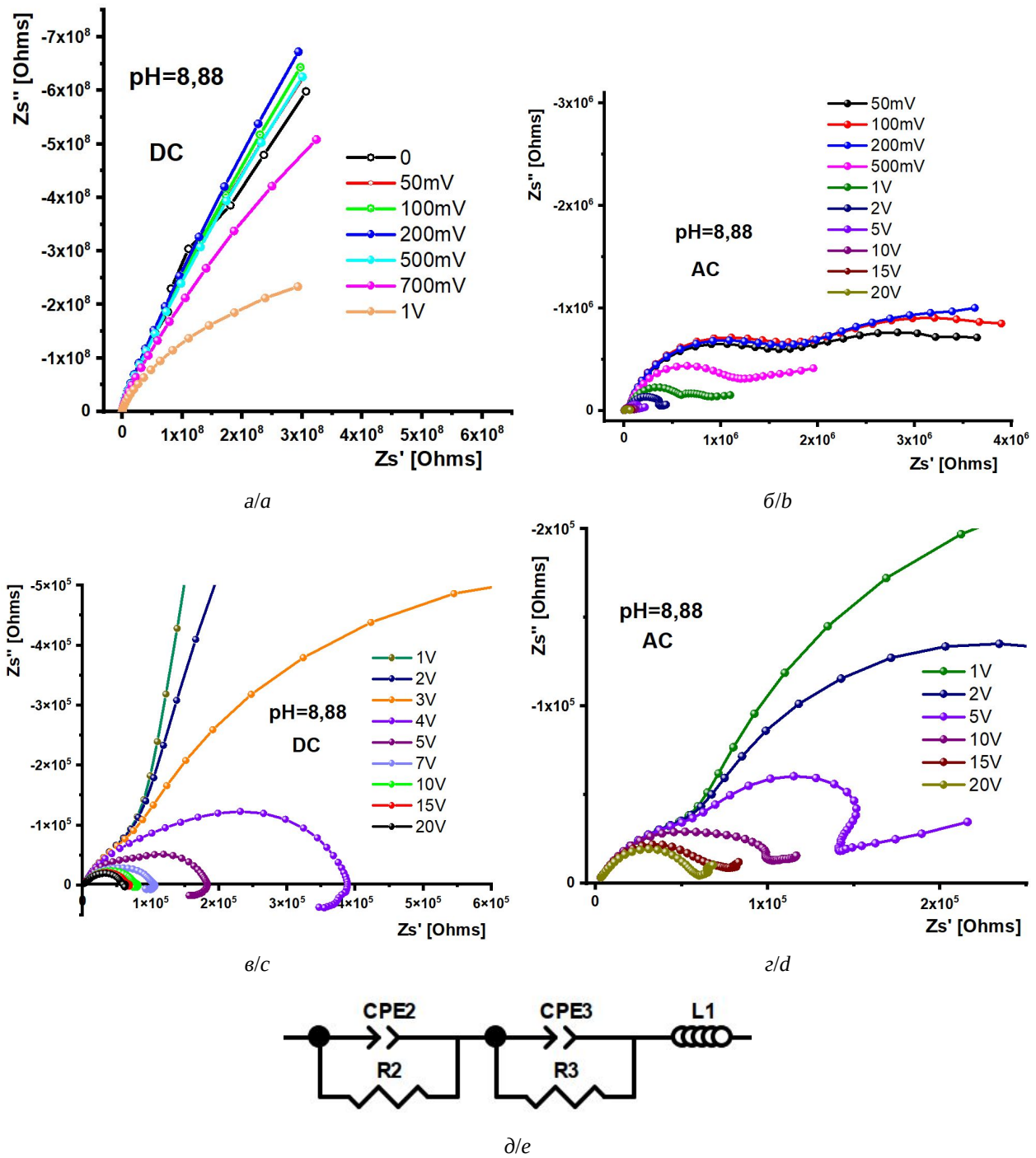


Рис. 1. Годографы импеданса в зависимости от величины поляризации (а, в) и от величины амплитуды измерительного сигнала (б, г) в разных масштабах для образцов с pH = 8.88. Эквивалентная схема (д) (цвет online)  
 Fig. 1. Impedance hodographs depending on the magnitude of polarization (a, c) and on the magnitude of the amplitude of the measuring signal (b, d) at different scales for samples with pH = 8.88. Equivalent circuit (e) (color online)

Постоянное поляризационное поле (DC) изменяет высоту барьера, через который ионы должны перепрыгивать с одной позиции на другую, и это влияет на им-

педанс, определяемый переменным током; при удалении постоянного поля первоначальная высота барьера восстанавливается, тем самым увеличивая

сопротивление по переменному току. Этот результат согласуется с выводами, полученными в работе [7].

Поведение тангенса диэлектрических потерь для АС и DC поляризации представляет несомненный интерес. Так, при увеличении измеряемой амплитуды или при увеличении поляризующего напряжения величина тангенса уменьшается в области средних частот и максимум тангенса сдвигается в область более высоких частот (рис. 2). В то же время высокочастотный пик при АС остаётся на фиксированной частоте и не изменяет своей интенсивности, а при DC-поляризации незначительно сдвигается в область высоких частот. Основное различие в поведении тангенса заключается в том, что при DC-поляризации низкочастотный максимум приходится на частоту 40 Гц, а при изменении АС-сигнала – на частоту около 300 Гц.

Снижение тангенса диэлектрических потерь заряженной конденсаторной ячейки, возможно, связано также со снижением потенциальных барьеров, ослаблением связи подвижных ионов с поверхностью зёрен, что, в свою очередь, должно приводить

к увеличению частоты колебаний и смещению пика тангенса в область более высоких частот.

Годографы образцов с  $\text{pH} = 3.11$  представлены на рис. 3. Основным отличием от годографа ПТК с  $\text{pH} = 8.88$  является неизменность высокочастотной дуги годографа импеданса от величины поляризационного напряжения и от величины измерительного сигнала (рис. 3, в, г). При небольших поляризующих и измерительных напряжениях годографы импеданса представляются в виде неизменной высокочастотной дуги с небольшим радиусом и линейного участка, образующих угол примерно 45 градусов с реальной осью (рис. 3, а, б) и относящегося, по-видимому, к импедансу Варбурга. При напряжениях выше 1 В годографы представлены в виде двух дуг с явным наличием индуктивного импеданса на низких частотах. Такое нелинейное поведение может быть связано с процессами заряжения конденсаторных ячеек и появлением собственной ЭДС ячейки, которая будет являться дополнительным элементом в эквивалентной схеме.

В отличие от частотного спектра тангенса потерь ПТК с  $\text{pH} = 8.88$ , имеющего

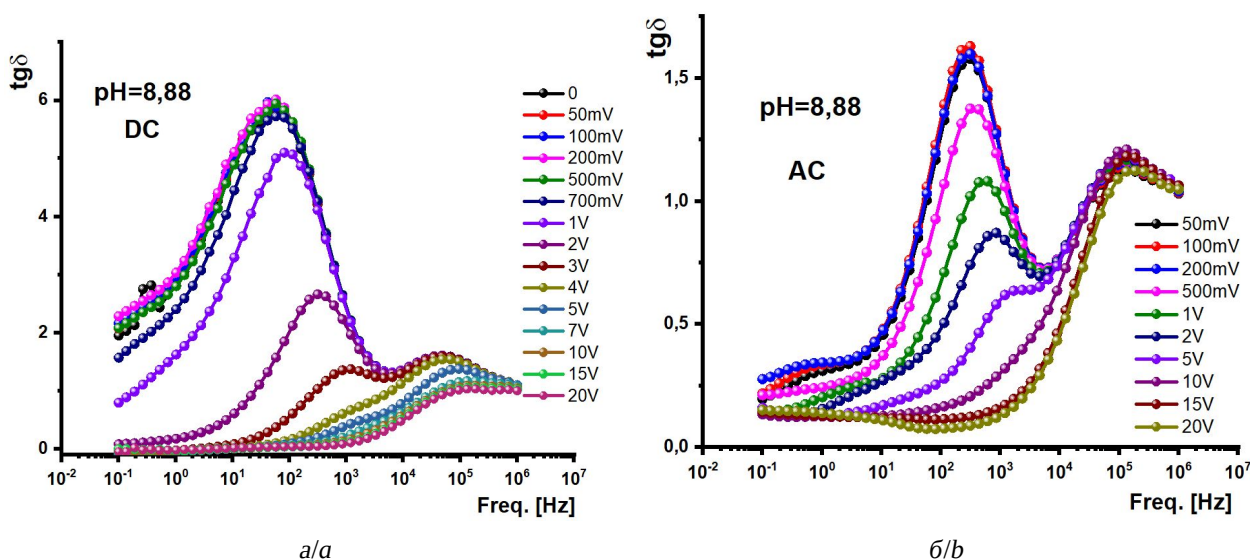


Рис. 2. Частотные зависимости тангенса диэлектрических потерь при изменении величины поляризации (а) и величины измерительной амплитуды (б) для образцов с  $\text{pH} = 8.88$

Fig. 2. Frequency dependences of the dielectric loss tangent with a change in the polarization value (a) and the magnitude of the measuring amplitude (b) for samples with  $\text{pH} = 8.88$

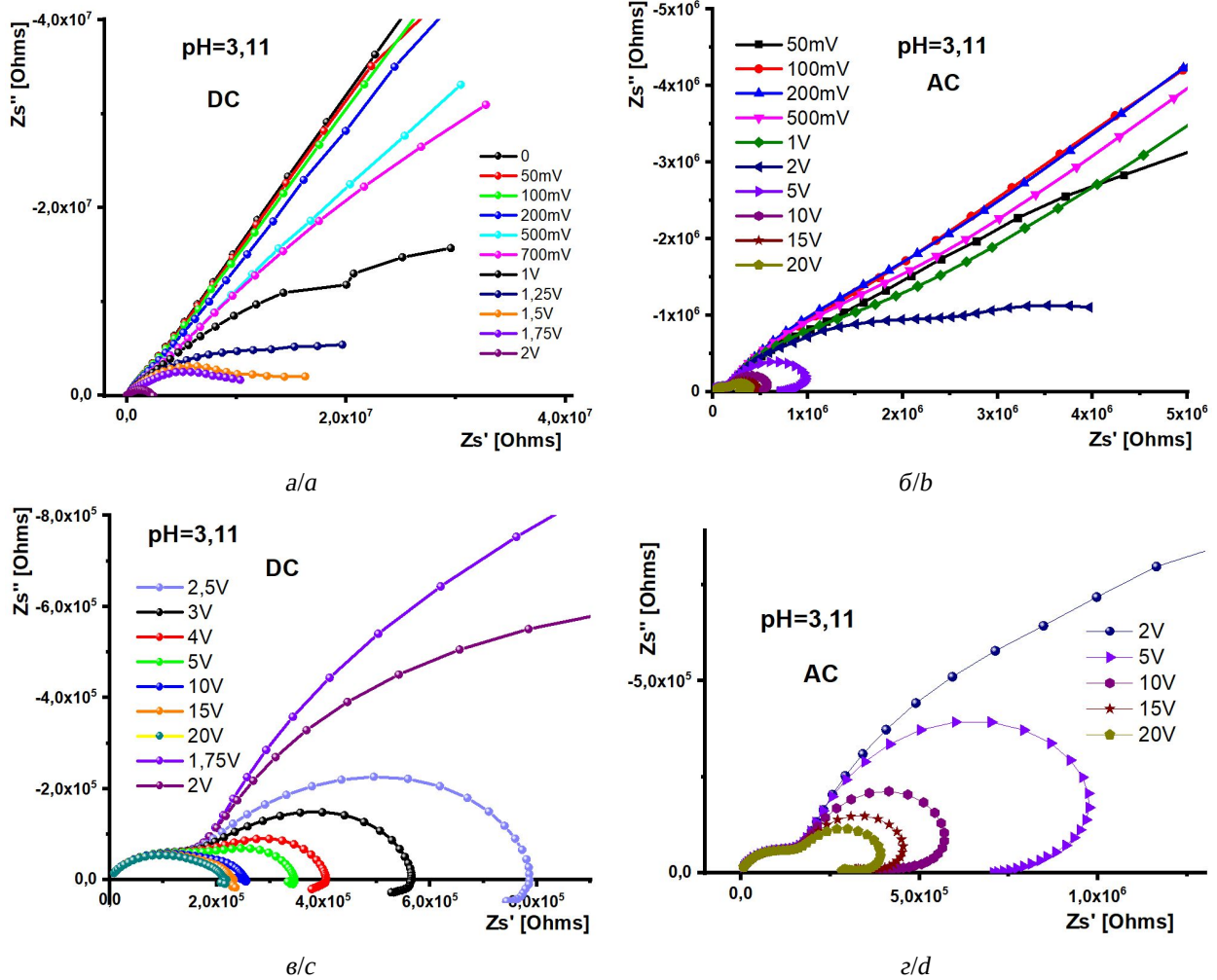


Рис. 3. Голографы импеданса в зависимости от величины поляризации (а, в) и величины амплитуды измерительного сигнала (б, г) в разных масштабах для образцов с pH = 3.11  
 Fig. 3. Impedance hodographs depending on the magnitude of polarization (a, c) and on the magnitude of the amplitude of the measuring signal (b, d) at different scales for samples with pH = 3.11

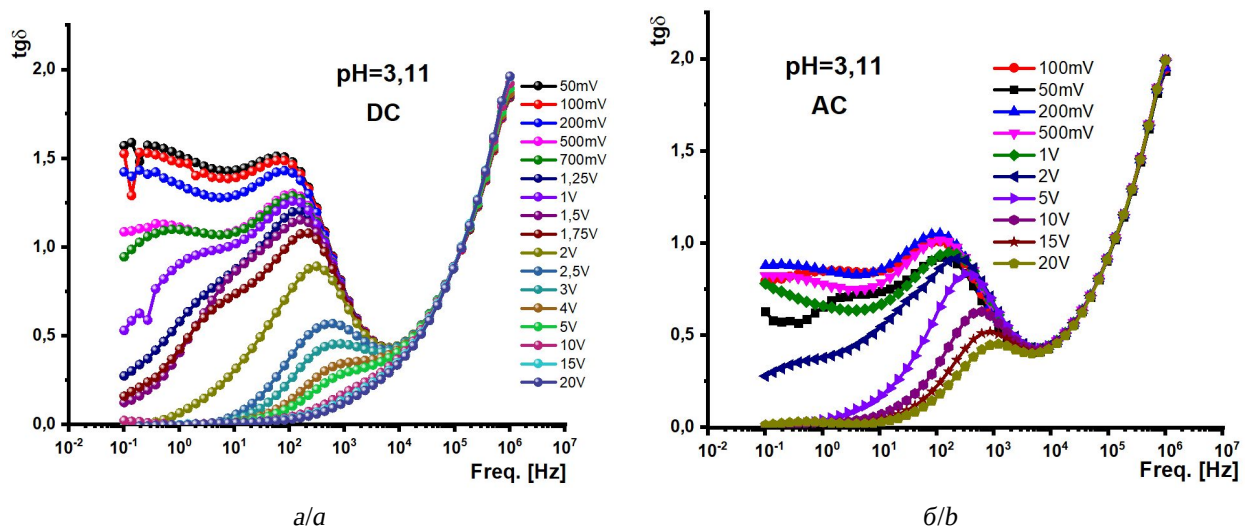


Рис. 4. Частотные зависимости тангенса диэлектрических потерь при изменении величины поляризации (а) и величины измерительной амплитуды (б) для образцов с pH=3.11  
 Fig. 4. Frequency dependences of the dielectric loss tangent with a change in the polarization value (a) and the magnitude of the measuring amplitude (b) for samples with pH = 3.11

две резонансные полосы, спектр тангенса потерь для ППТК с  $pH = 3.11$  имеет три резонансные полосы (рис. 4), причём наблюдаются на двух видах воздействия: при ДС поляризации (рис. 4, а) и при изменении измерительной амплитуды (рис. 4, б). Одним из основных отличий ППТК от ПТК является значительное замещение ионов калия на ионы водорода. Поэтому можно предположить, что низкочастотная релаксационная полоса может принадлежать ионам водорода или заряженным кластерам с участием ионов водорода, которые участвуют в релаксационных процессах и в процессе переноса заряда.

Максимальные проводимости объёмов зёрен, рассчитанные с помощью программы Zview, равны  $2.6 \cdot 10^{-5}$  См/см для образцов с  $pH = 8.88$  и  $1.04 \cdot 10^{-5}$  См/см для образцов с  $pH = 3.11$  и, как отмечалось выше, не зависят от поляризационного и измерительного напряжений. В отличие от проводимости зёрен, межзёренная проводимость существенно зависит от поляризующего напряжения. На этом эффекте могут быть основаны управляющие элементы, сопротивлением которых можно управлять поляризу-

ющим или переменным напряжением определённой частоты.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением исследований протонированных титанатов калия, обладающих сравнительно высокой проводимостью при низких температурах [1]. Одним из возможных применений ППТК является использование его в гибридных накопителях энергии, работающих в условиях Крайнего Севера.

Проведенные исследования выявили эффект снижения тангенса диэлектрических потерь и зависимости межзёренной проводимости от постоянного поляризующего и измерительного переменного напряжений. Определены максимальные проводимости объёмов зёрен, рассчитанные с помощью программы Zview, равные  $2.6 \cdot 10^{-5}$  См/см для образцов с  $pH = 8.88$  и  $1.04 \cdot 10^{-5}$  См/см для образцов с  $pH = 3.11$ . Установлено, что проводимость объёма зёрен не зависит от поляризационного и измерительного напряжений, в то время как проводимость межзёренных границ нелинейно зависит от поляризационного и измерительного напряжений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гоффман В. Г., Макарова А. Д., Максимова Л. А., Гороховский А. В., Третьяченко Е. В., Горшков Н. В., Видулова 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>
2. Aguilar-González M. Á., Gorokhovskiy A. V., Aguilar-Elguezabal A. Removal of lead and nickel from aqueous solutions by SiO<sub>2</sub> doped potassium titanate // *Materials Science and Engineering* : B. 2010. Vol. 174, № 1–3. P. 105–113. <https://www.doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.057>
3. 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 полтитанате калия // *Электрохимическая энергетика*. 2015. Т. 15, № 1. С. 23–28.
4. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied TiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>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>
5. Zidi N., Chaouchi A., Rguiti M., Lorgouilloux Y., Courtois C. Dielectric, ferroelectric, piezoelectric properties, and impedance spectroscopy of (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>)O<sub>3-x</sub>% (K<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> lead-free ceramics // *Ferroelectrics*. 2019. Vol. 551, № 1. P. 152–177. <https://www.doi.org/10.1080/00150193.2019.1658043>
6. 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>
7. Oven R. AC impedance of poled glass during de-poling // *Solid State Ionics*. 2018. Vol. 315. P. 14–18. <https://www.doi.org/10.1016/j.ssi.2017.11.018>

REFERENCES

1. Goffman V. G., Makarova A. D., Maksimova L. A., Gorohovskij A. V., Tretyachenko E. V., Gorshkov N. V., Vikulova M. A., Bainyashev 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>
2. Aguilar-González M. Á., Gorokhovskiy A. V., Aguilar-Elguezabal A. Removal of lead and nickel from aqueous solutions by SiO<sub>2</sub> doped potassium titanate. *Materials Science and Engineering : B*, 2010, vol. 174, no. 1–3, pp. 105–113. <https://www.doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.057>
3. Telegina O. S., Goffman V. G., Gorohovskij A. V., Kompan M. E., Slepcev V. V., Gorshkov N. V., Kovynova N. N., Kovnev A. V. Charakter provodimosti v amorfnom polititanate kaliya. *Electrochemical Energetics*, 2015, vol. 15, no. 1, pp. 23–28 (in Russian).
4. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied TiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O 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>
5. Zidi N., Chaouchi A., Rguiti M., Lorgouilloux Y., Courtois C. Dielectric, ferroelectric, piezoelectric properties, and impedance spectroscopy of (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>)O<sub>3-x</sub>% (K<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> lead-free ceramics. *Ferroelectrics*, 2019, vol. 551, no. 1, pp. 152–177. <https://www.doi.org/10.1080/00150193.2019.1658043>
6. 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>
7. Oven R. AC impedance of poled glass during de-poling. *Solid State Ionics*, 2018, vol. 315, pp. 14–18. <https://www.doi.org/10.1016/j.ssi.2017.11.018>

---

Поступила в редакцию 21.02.2022; одобрена после рецензирования 14.03.2022; принята к публикации 21.03.2022  
The article was submitted 21.02.2022; approved after reviewing 14.03.2022; accepted for publication 21.03.2022