

Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 4. С. 170–180

Electrochemical Energetics, 2022, vol. 22, no. 4, pp. 170–180

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-170-180>, EDN: АВНММЕ

Научная статья

УДК 546.56

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ

Л. А. Максимова, Е. В. Третьяченко, А. В. Гороховский, М. А. Викулова,
А. М. Байняшев, В. Г. Гоффман[✉]

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

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

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

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

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

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

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

Аннотация. Синтезированы и исследованы новые материалы, полученные в системе полититанат калия (ПТК)-MnSO₄ путём модифицирования ПТК в водных растворах сульфата марганца различной концентрации с последующей термической обработкой и отжигом при 1080°C. Определён фазовый состав полученных материалов. Исследованы их электрохимические и электрофизические свойства в интервале температур от 250 до 700°C. Максимальные объёмная и межзёрненная проводимости полученных материалов наблюдаются при 250°C ($9 \cdot 10^{-4}$ и $6 \cdot 10^{-4}$ См/см соответственно) у образцов, содержащих 25 мас.% MnO. Величина энергии активации проводимости объёма зёрен и межзёрненных границ при этом составляет 0.37 и 0.45 эВ соответственно. Показано, что диэлектрическая проницаемость на частоте 1 кГц изменяется от 10^3 до $5 \cdot 10^5$ в зависимости от температуры и содержания оксида марганца.

Ключевые слова: полититанат калия, модифицирование, марганец, импеданс, проводимость, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери

Для цитирования: Максимова Л. А., Третьяченко Е. В., Гороховский А. В., Викулова М. А., Байняшев А. М., Гоффман В. Г. Электрофизические свойства керамических материалов на основе марганецсодержащих полититанатов калия // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 4. С. 170–180. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-170-180>, EDN: АВНММЕ

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

Article

Electrophysical properties of ceramic materials based on manganese-containing potassium polytitanates

L. A. Maksimova, E. V. Tretyachenko, A. V. Gorokhovskiy, M. A. Vikulova,
A. M. Bainyashev, V. G. Goffman[✉]

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

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

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

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

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

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

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

Abstract. The new materials obtained in the potassium polytitanate (PPT)–MnSO₄ system by modifying PPT in aqueous solutions of manganese sulfate of various concentrations, followed by thermal treatment and annealing at 1080°C, were synthesized and studied. The phase composition of the obtained materials was determined. Their electrochemical and electrophysical properties in the temperature range from 250 to 700°C were studied. The maximum volumetric and intergranular conductivities of the obtained materials were observed at 250°C ($9 \cdot 10^{-4}$ and $6 \cdot 10^{-4}$ S/cm, respectively) in the samples containing 25 wt.% MnO. The value of the activation energy of the conductivity in the volume of grains and grain boundaries was 0.37 and 0.45 eV, respectively. It was shown that the permittivity at the frequency of 1 kHz varies from 10^3 to $5 \cdot 10^5$ depending on the temperature and manganese oxide content.

Keywords: potassium polytitanate, modifying, impedance, conductivity, permittivity, dielectric losses

For citation: Maksimova L. A., Tretyachenko E. V., Gorokhovskiy A. V., Vikulova M. A., Bainyashov A. M., Goffman V. G. Electrophysical properties of ceramic materials based on manganese-containing potassium polytitanates. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 4, pp. 170–180 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-170-180>, EDN: ABHMMЕ

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

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большой интерес представляют направления, связанные с созданием новых керамических материалов, которые находят применение в различных областях электронной промышленности [1–3]. Керамические материалы обычно состоят из нескольких фаз, каждая из которых может влиять на свойства получаемых продуктов. Так, например, электрофизические свойства керамики самым тесным образом связаны с составом и структурой кристаллических фаз, которые, в свою очередь, могут быть допированы различными химическими элементами.

В настоящей работе для создания керамических материалов с определёнными заданными свойствами в качестве прекурсора использовался полититанат калия (ПТК) [4]. Структура ПТК сформирована слоями титанокислородных октаэдров [TiO_{6/2}], между которыми находятся подвижные ионы калия и гидроксония, отличается большой (до 1.1 нм) величиной межслойного пространства и высокой удельной поверхностью, что позволяет проводить их модификацию различными способами (интеркаляция, декорирование) с целью получения но-

вых материалов. Регулирование рН таких дисперсий водных растворов солей переходных металлов, используемых для модифицирования, позволяет влиять на структуру и химический состав полученных интермедиатов/прекурсоров. Их дальнейшая термическая обработка приводит к получению керамических материалов, состоящих из твёрдых растворов голландитоподобного типа (K_xM_yTi_{8-y}O₁₆) и некоторого количества вторичных кристаллических фаз.

Так, ранее нами было установлено [5], что обработка полититаната калия в растворах, содержащих ионы переходных металлов, при различных значениях рН позволяет формировать нанокompозитные материалы различного типа: за счёт декорирования поверхности ПТК оксидно-гидроксидными комплексами модифицирующих металлов (рН > рН_{критич}) или за счёт интеркаляции ионов Meⁿ⁺ в межслойное пространство (рН < рН_{критич}). В зависимости от условий модифицирования полититанаты калия могут приобретать диэлектрические, полупроводниковые и суперйонные свойства (свойства твёрдых электролитов) [5, 6]. Также термическая обработка модифицированных полититанатов калия при

различных температурах дает возможность получать керамические материалы разной структуры и фазового состава с различными электрофизическими свойствами [7, 8]. Это позволяет рассматривать ПТК, модифицированный в водных растворах солей переходных металлов, как перспективный материал для создания новых керамических материалов для приборостроения и электроники, обладающих заданными электрофизическими и электрохимическими свойствами.

Цель настоящей работы состоит в исследовании влияния концентрации водного раствора сульфата марганца, использованного для модифицирования порошков полтитаната калия, на структуру, электрохимические и электрофизические свойства материалов, полученных при термической обработке модифицированных полтитанатов калия (материалов-прекурсоров).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве базового модифицируемого порошка использовали полтитанат калия, синтезированный по методике [4] при обработке порошка TiO_2 в расплаве KOH и KNO_3 , взятых в весовых соотношениях 3:3:4. Модифицирование ПТК проводили путём обработки порошка полтитаната калия в водном растворе сульфата марганца (II) с различными концентрациями (из расчёта 0.0005, 0.001 и 0.002 моль $MnSO_4$ на 1 г ПТК) при контролируемом, за счет введения раствора KOH , значении величины водородного показателя суспензии ($pH = 10.0 \pm 0.2$) и ее непрерывном перемешивании в течение 5 часов. Далее полученный порошок подвергался двукратной промывке с последующей фильтрацией. Затем полученные продукты высушивали при температуре 40–50°C в сушильном шкафу SNOOL 67/350 (ООО «Снол-Терм», Россия) и перетирали в агатовой ступке до порошкообразного состояния.

После проведения подготовительных операций полученный продукт подвергался отжигу для получения керамических по-

рошков. Для этого порошки модифицированного ПТК (ПТК/Mn) просушивали при 100°C для удаления адсорбционной воды, затем использовали для приготовления таблеток толщиной 1.0 ± 0.1 мм путём прессования в прессформе диаметром 12 мм на гидравлическом прессе. В качестве связующего материала был использован поливиниловый спирт (2% от общей массы навески). Далее полученные таблетки подвергали термической обработке при температуре 1080°C со скоростью нагрева 190°C/ч. Во избежание деформации, а также появления трещин на таблетках термическая обработка проводилась в несколько стадий: 1-я стадия – нагрев в течение 2 ч до 400°C и выдержка в течение одного часа, 2-я стадия – нагрев в течение 3.2 ч до 1000°C и выдержка 2 ч, 3-я стадия – нагрев в течение 25 мин до 1080°C и выдержка 3 ч.

Фазовый состав полученных продуктов был исследован на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (THERMO FISHER SCIENTIFIC, USA) с использованием $CuK_{\alpha 1}$ излучения ($\lambda = 0.154056$ нм) в диапазоне углов $2\theta = 5\text{--}60^\circ$ с шагом 0.05° .

Термическое поведение полтитанатов калия, модифицированных соединениями марганца (II), изучали с помощью синхронного термического анализатора NETZSCH SDT 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия).

Исследование электрохимических и электрофизических свойств проводили методом импедансной спектроскопии с использованием импедансметра Novocontrol Alpha-AN (Novocontrol Technologies, Германия) в диапазоне частот от 0.01 Гц до 1 МГц в диапазоне температур от 250 до 700°C. Предварительно на компактируемые образцы керамических материалов наносили с двух сторон электроды в виде серебряно-палладиевой пасты, которую вжигали при термической обработке в печи при температуре 850°C в течение 4 ч. Измерения импеданса образцов композитов осуществляли по двухэлектродной схеме с амплитудой измерительного сигнала от 0.5 до 1.0 В, учитывая сравнительно низкую проводимость

исследуемого материала. По измеренным значениям импеданса Z' и Z'' строили годографы импеданса в координатах Коула-Коула. Далее вычисляли частотные зависимости реальной составляющей проводимости, диэлектрической проницаемости, тангенса диэлектрических потерь. Для этого экспериментальные значения Z' и Z'' пересчитывали по следующим соотношениям [9]:

$$Z^* = Z' + iZ'',$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = -i \frac{1}{\varepsilon_0 \omega s} l Z^{*-1},$$

$$\sigma^* = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) = \frac{l}{s} Z^{*-1},$$

$$\operatorname{tg} \delta = -\frac{Z''}{Z'} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'},$$

где $\omega = 2\pi f$, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума ($\varepsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); s и l – площадь электрода и толщина таблетки (конденсатора) соответственно. Вид эквивалентной схемы строили на основании предположений о механизме переноса заряда в системе и, далее, первоначальные характеристики элементов схемы оптимизировали с помощью программы ZView (Scribner Associates, Inc.w) [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены результаты определения химического состава образцов модифицированного ПТК, полученного при

обработке растворами с различным содержанием Mn^{2+} . Массовое содержание марганца в полученных продуктах в пересчёте на оксид варьировалось в пределах 6.5–25.0 мас.%.

Отмечено, что содержание калия в пересчёте на оксид в полученных материалах уменьшается с увеличением содержания марганца, что предположительно связано с вымыванием ионов калия в раствор и встраиванием на их место ионов марганца.

Результаты исследования образцов полученных керамических материалов на основе модифицированных полтитанатов калия (рис. 1) показали, что образцы имеют сложный фазовый состав. Основными кристаллическими компонентами являются голландитоподобный твердый раствор $KMnTi_3O_8$ а также оксидные фазы TiO_2 (рутил и анатаз), Mn_2O_3 и Mn_3O_4 . Видно, что с увеличением количества модифицирующей добавки возрастает содержание голландитоподобного твердого раствора и оксидов марганца и снижается содержание рутила. Кроме того, увеличение количества модифицирующей добавки способствует появлению значительного количества титаната марганца $MnTiO_3$. Следует также отметить увеличение размеров кристаллов (снижение полуширины рефлексов) с ростом содержания MnO в составе прекурсора.

Годографы импеданса керамических материалов ПТК/Мп представляют собой дуги разного радиуса в зависимости от температуры. При увеличении температуры

Химический состав модифицированных форм ПТК, полученных при обработке растворами с различным содержанием Mn^{2+}

Table 1

The chemical composition of the modified forms of PPT obtained by treatment with solutions with various Mn^{2+} content

Образец	Содержание оксидов в продукте, мас. %		
	K_2O	TiO_2	MnO
ПТК/Мп (1 г/0.0005 моль)	11.3	82.2	6.5
ПТК/Мп (1 г/0.001 моль)	6.9	80.4	12.7
ПТК/Мп (1 г/0.002 моль)	3.7	71.3	25.0

радиусы дуг уменьшаются, что свидетельствует об увеличении проводимости. Если бы центр дуг лежал на оси Z' , то процесс можно было бы представить в виде эквивалентной схемы, состоящей из последовательной цепи, включающей объёмное сопротивление (R_0) и далее параллельно соединённых между собой резистора и ёмкости. Однако центры дуг лежат ниже оси Z' (рис. 2), поэтому ёмкостные элементы следует заменить на элементы постоянной фазы СРЕ [11]. Соответствующая эквивалентная схема представлена на рис. 2, г.

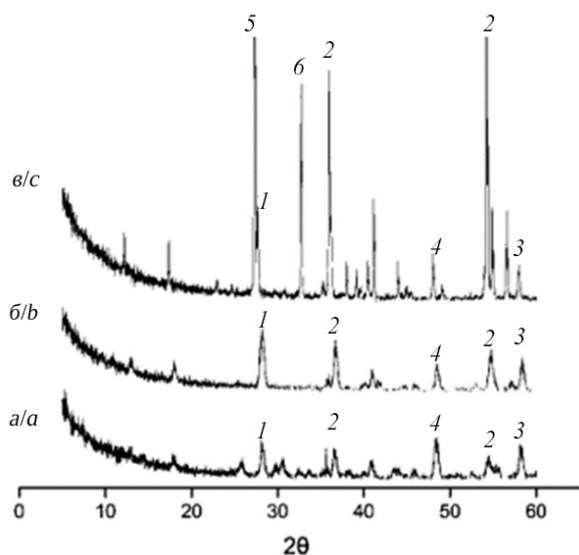


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма керамических материалов, полученных на основе ПТК/Мп с различным содержанием марганца (в пересчёте на оксид): а – 6.5%, б – 12.7% в – 25.0%; 1 – KMnTi_3O_8 , 2 – Mn_2O_3 , 3 – Mn_3O_4 , 4 – TiO_2 (анатаз), 5 – TiO_2 (рутил), 6 – MnTiO_3

Fig. 1. The X-ray diffraction pattern of the ceramic materials obtained on the basis of PPT/Mn with various Mn content (in terms of oxide): a – 6.5%, b – 12.7% c – 25.0%; 1 – KMnTi_3O_8 , 2 – Mn_2O_3 , 3 – Mn_3O_4 , 4 – TiO_2 (anatase), 5 – TiO_2 (rutile), 6 – MnTiO_3

Объёмное сопротивление определяли экстраполяцией дуг годографов на бесконечно высокую частоту [12]. При увеличении содержания оксида марганца в получаемых материалах на годографах появлялись зарождения высокочастотных дуг (рис. 2, б и 2, в), которые, возможно, пересекут ось действительных сопротивлений в нулевой

точке. Этот результат требует дополнительных измерений на более высоких частотах, более точных вычислений и будет исследован авторами в дальнейшем. Точки пересечения среднечастотной дуги с осью Z' и форму годографов рассчитывали с помощью программы ZView. Проводимость определяли по соотношению

$$\sigma = 1/R \cdot l/S,$$

где R – сопротивление, Ом, l – толщина таблетки, см, S – её площадь, см^2 . Сопротивление R_2 можно отнести к сопротивлению межфазных границ. На основе полученных значений R_0 и R_2 рассчитывали значения проводимостей объёма зёрен, межзёрненных границ и строили графики зависимостей $\ln(\sigma T)$ от $1000/T$ [13, 14] (рис. 3). Далее по значению тангенса угла наклона вычисляли энергию активации.

Температурные зависимости проводимости зёрен и межзёрненных границ керамических материалов, построенные в координатах Аррениуса, линейны во всём исследованном температурном диапазоне, что говорит об одном механизме транспорта ионов, участвующих в проводимости в исследованном диапазоне температур. Из анализа полученных зависимостей следует, что энергия активации проводимости уменьшается, а проводимость увеличивается в зависимости от увеличения содержания допирующего элемента. Также следует заметить, что для модифицированных образцов, в которых содержание марганца (в пересчёте на оксид) увеличивается с 6.5 до 12.7% проводимость увеличивается с 10^{-7} до 10^{-4} См/см в то время как для состава ПТК/Мп с увеличением модифицирующей добавки с 12.7% до 25.0%, проводимость увеличивается с 10^{-3} до 10^{-2} См/см. В обоих случаях величина модифицирующей добавки увеличивается примерно в 2 раза, а величины проводимости в первом случае увеличиваются на три порядка, во втором случае – всего на порядок. По-видимому, обнаруживается эффект насыщения носителей заряда, появляющихся

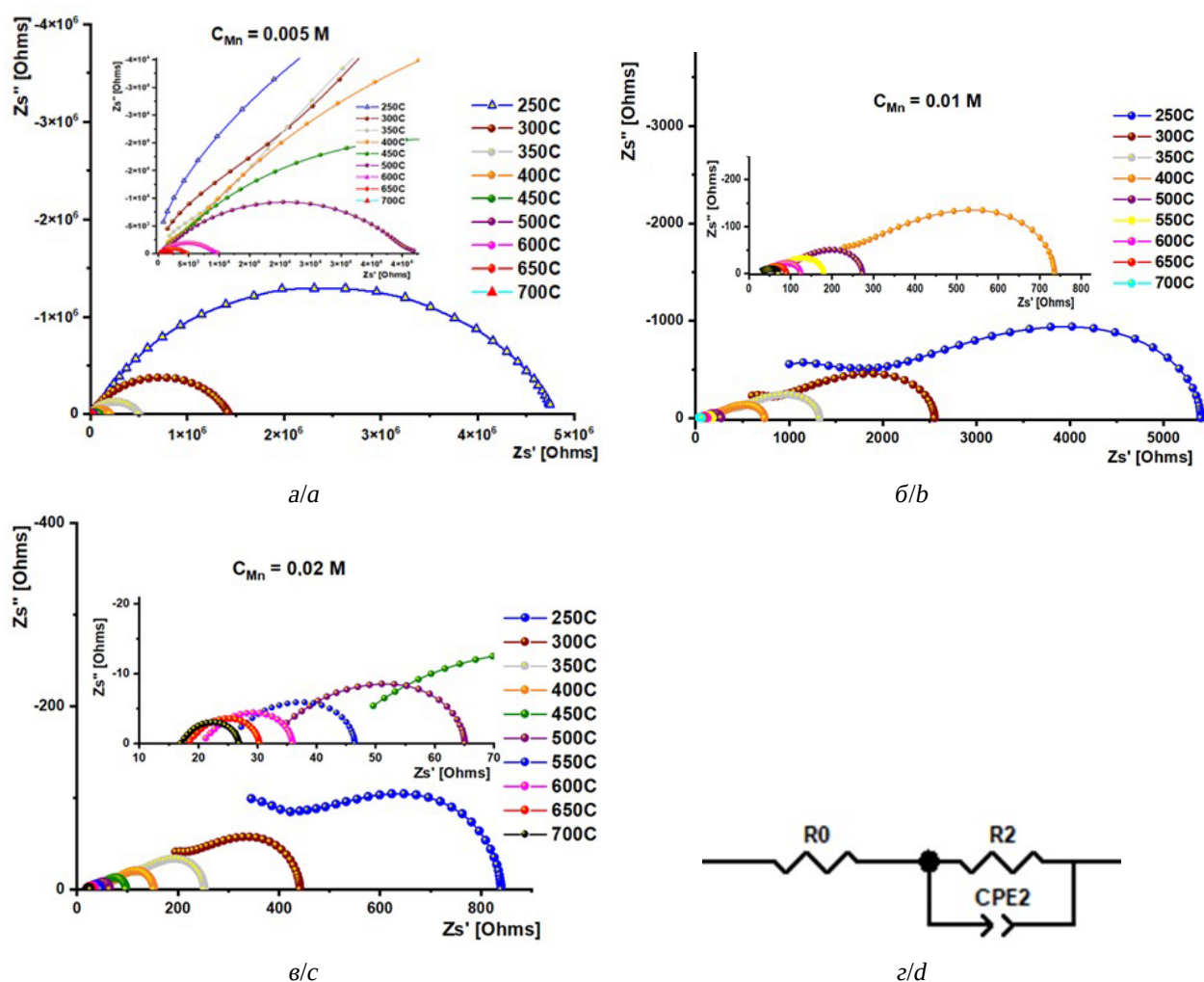


Рис. 2. Годографы импеданса керамических материалов на основе ПТК/Мп при температурах от 250 до 700°C с различным содержанием марганца (в пересчёте на оксид): а – 6.5% (0.005M), б – 12.7% (0.01M), в – 25.0% (0.02M) (в разных масштабах), г – эквивалентная схема (цвет online)

Fig. 2. Hodographs of the impedance of the ceramic materials based on PPT/Mn at temperature from 250 to 700°C with various Mn content (in terms of oxide): а – 6.5% (0.005M), б – 12.7% (0.01M), в – 25.0% (0.02M) (in different scales), г – equivalent circuit (color online)

за счёт введения примеси марганца. Энергия активации для объёма зёрен изменяется от 0.37 до 0.55 эВ (рис. 3, а), для межзёренных границ – от 0.45 до 0.79 эВ (рис. 3, б). Из графиков видно, что межзёренные границы обладают меньшей проводимостью и более высокими потенциальными барьерами при соответствующих концентрациях марганца. Следует заметить, что изменение концентрации для объёма зёрен от 6.5 до 12.7% изменяет E_g на 0.14 эВ, а с 12.7 до 25% – на 0.04 эВ. Можно предположить, что при небольших концентрациях марганца

не встраивается в объём зёрен и как следствие даёт большое увеличение E_g . При дальнейшем увеличении концентрации марганца также в два раза E_g увеличивается всего на 0.04 эВ (рис. 3, а). Для межзёренного пространства ситуация складывается обратная. При увеличении концентрации марганца от 6.5 до 12.7% E_{gb} изменяется на 0.03 эВ, при дальнейшем увеличении концентрации в два раза от 12.7 до 25% E_{gb} изменяется на 0.31 эВ.

Частотные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные в диапа-

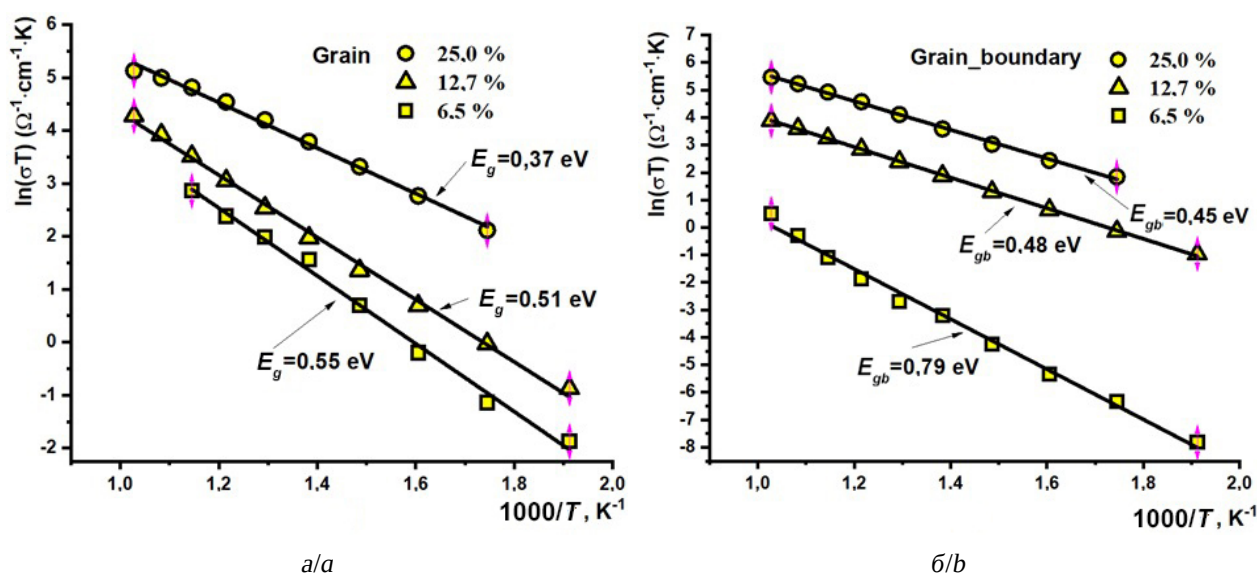


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости зёрен (а) и межзёренных границ (б), построенные в координатах Аррениуса, для керамических материалов ПТК/Мп с различным содержанием модифицирующей добавки (цвет online)

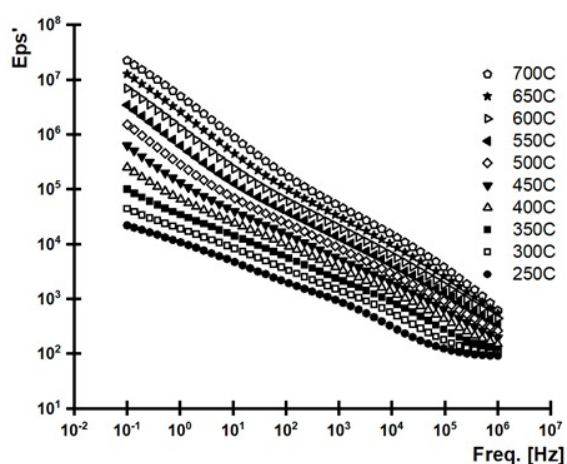
Fig. 3. Temperature dependences of the conductivity of (a) grains and (b) intergrain boundaries plotted in Arrhenius coordinates for PPT/Mn ceramic materials with various content of the modifying additive (color online)

зоне частот от 0.1 Гц до 1 МГц, при температурах 250–700°C представлены на рис. 4. Для керамического материала с концентрацией оксида марганца 6.5% наблюдаются практически линейные зависимости диэлектрической проницаемости от частоты в логарифмических координатах (рис. 4, а). Можно отметить, что для этого образца диэлектрическая проницаемость возрастает по мере снижения f во всём исследованном частотном диапазоне. Процессов насыщения и выхода на полочку не наблюдается. Диэлектрическая проницаемость на частоте 0.1 Гц изменяется от $5 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^7$ в зависимости от температуры. На частоте 1 МГц диэлектрическая проницаемость составляет 10^2 – 10^3 .

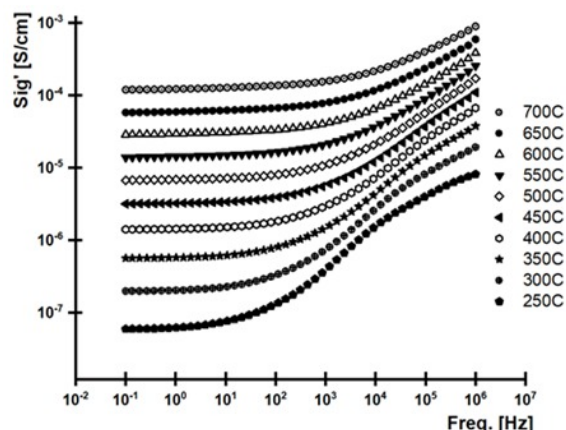
Для средней концентрации (12.7%, рис. 4, б) характер зависимости меняется, на частотах от 100 кГц и ниже, при температурах 250...500°C, наблюдаются полочки с ϵ , равным приблизительно 10^5 . Такое поведение может быть связано с постоянным количеством релаксационных центров, не зависящих от частоты. Однако при температурах выше от 550 до 700°C наблюдается

увеличение ϵ до $9 \cdot 10^5$, что очевидно связано с активационным температурным эффектом новых центров релаксации. При изменении концентрации оксида марганца от 12.7 до 25.0% (рис. 4, в) частотные зависимости ϵ изменяются незначительно. Показано, что диэлектрическая проницаемость на частоте 1 кГц для всех образцов изменяется от 10^3 до 10^5 в зависимости от температуры.

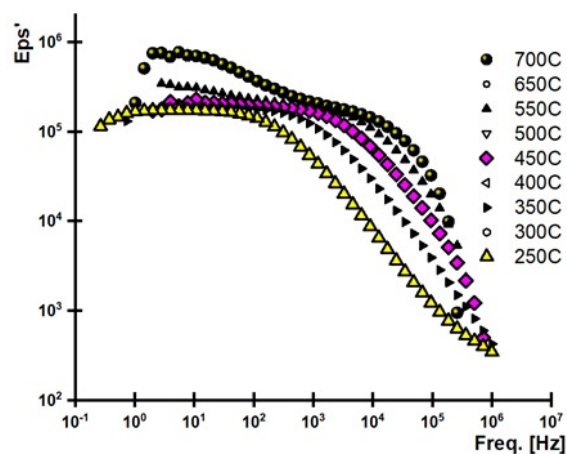
Частотные зависимости проводимости (рис. 5), полученные в диапазоне от 0.1 Гц до 1 МГц при разных температурах представлены в виде двух линейных участков: высокочастотного описывающего объёмные процессы и низкочастотного связанного с межзёренным или электродным импедансом. При повышении температуры линейные низкочастотные участки удлиняются, что свидетельствует о приоритете электронной проводимости в более широком частотном интервале. Следует заметить, что проводимость, как и диэлектрическая проницаемость, слабо изменяется при увеличении концентрации оксида марганца от 12.5 до 25.0%. По-видимому, релаксирующие образования и продукты электропере-



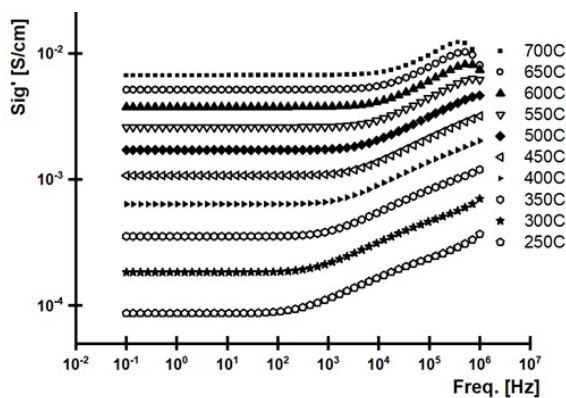
a/a



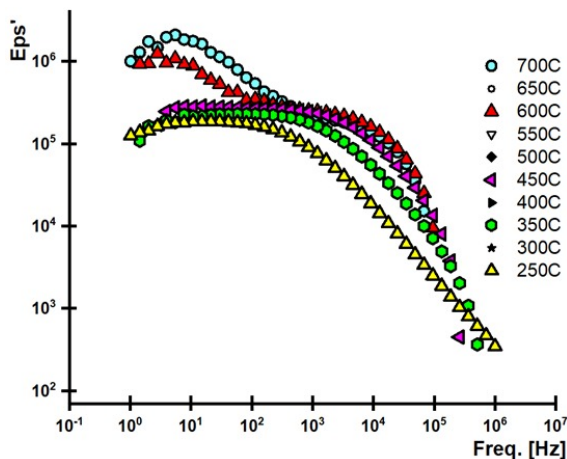
a/a



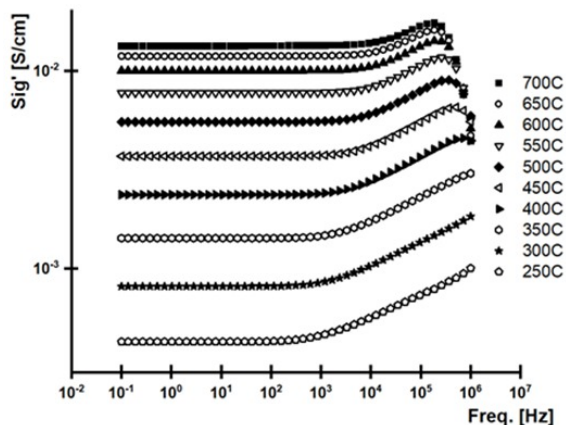
б/б



б/б



в/с



в/с

Рис. 4. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости керамических материалов на основе ПТК/Mn с различным содержанием марганца (в пересчёте на оксид): *a* – 6.5%, *б* – 12.7%, *в* – 25.0%

Fig. 4. Frequency dependences of the dielectric constant of the ceramic materials based on PPT/Mn with various Mn content (in terms of oxide): *a* – 6.5%, *b* – 12.7%, *c* – 25.0%

Рис. 5. Частотные зависимости реальной составляющей проводимости керамических материалов на основе ПТК/Mn с различным содержанием марганца (в пересчёте на оксид): *a* – 6.5%, *б* – 12.7%, *в* – 25.0%

Fig. 5. Frequency dependences of the real component of the conductivity of the ceramic materials based on PPT/Mn with various Mn content (in terms of oxide): *a* – 6.5%, *b* – 12.7%, *c* – 25.0%

носа связаны или имеют одинаковую природу. Из структурных исследований следует, что при концентрации марганца 25.0% в композите появляется фаза титаната магния $MnTiO_3$, анализируя которую (рис. 5, б и 5, в), можно сделать вывод, что она слабо влияет на проводимость системы. Видимо, избыток оксида марганца (в интервале концентраций от 12.5 до 25.0%) приходится на межзёрненные границы, в которых преимущественно присутствует $MnTiO_3$, который, по-видимому, обладает дырочной проводимостью. В работе Мауга с соавт. [15] показано, что Mn может находиться как в состоянии 2^+ , так и в 3^+ в зависимости от температуры, что свидетельствует об увеличении нестехиометрии кислорода при высоких температурах и как следствие в композите происходит увеличение дырочной проводимости.

Тангенс диэлектрических потерь в случае с композитом ПТК/Mn обладает достаточно высокими значениями (рис. 6), которые варьируются от 0.1 до 10^4 в зависимости от частоты и от температуры. Так при частоте 1 кГц и для интервала температур 300–700°C для концентрации 6.5% оксида марганца (рис. 6, а) тангенс изменя-

ется от 10 до 100. Однако при температуре 250°C принимает значение 1. Приблизительно сходная картина возникает и при концентрации 25% оксида Mn (рис. 6, б). Сравнительно низкие значения присущи обеим концентрациям систем ПТК/Mn при температуре 250°C. Этот эффект аномального изменения $\tan \delta$ можно связать с присутствием $MnTiO_3$ в системе ПТК/Mn. Так, в работе Choudhury с соавт. [16] указывается на возможность скачкообразного механизма проводимости в подобных композитах. При концентрации MnO 6.5% (рис. 6, а), частоте 1 МГц и температуре 250°C $\tan \delta$ имеет минимальное значение, равное 0.1. Природа скачка $\tan \delta$ в системе ПТК/Mn требует дальнейшего изучения.

Синтезируемый композит ПТК/Mn обладающий высокой электронно-дырочной проводимостью, предположительно может быть применён как анодный материал в накопителях энергии, эксплуатируемых при средних и высоких температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе синтезированы и исследованы новые керамические матери-

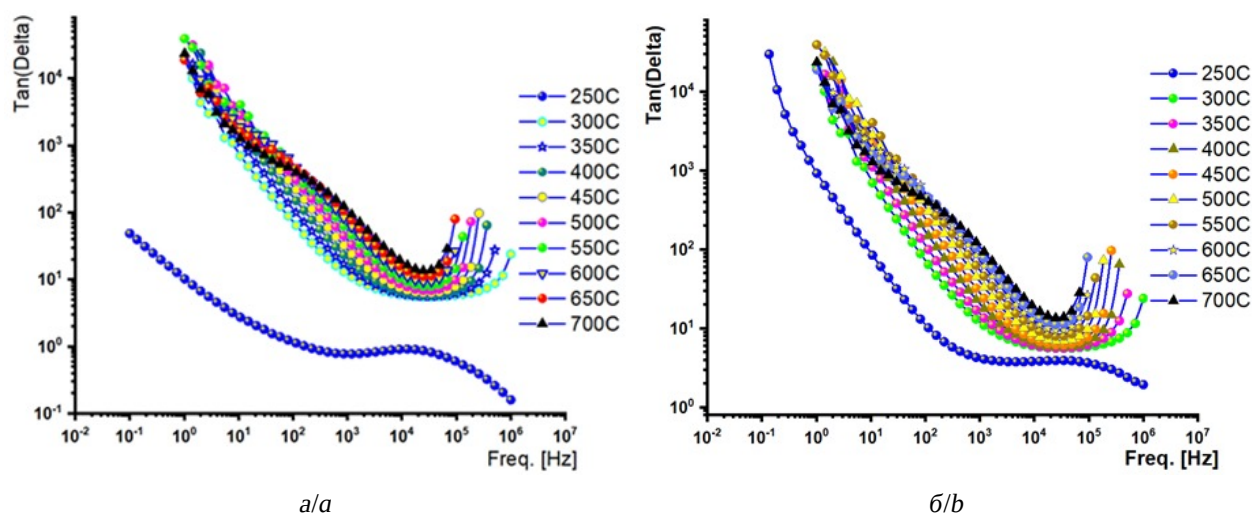


Рис. 6. Частотные зависимости реальной составляющей тангенса диэлектрических потерь керамических материалов на основе ПТК/Mn с различным содержанием марганца (в пересчёте на оксид): а – 6.5%, б – 25.0% (цвет online)

Fig. 6. Frequency dependences of the real component of the dielectric loss tangent of the ceramic materials based on PPT/Mn with various Mn content (in terms of oxide): а – 6.5%, б – 25.0% (color online)

алы на основе полититаната калия, модифицированного водными растворами сульфата марганца (II). Определены основные электрохимические и электрофизические характеристики полученных образцов керамики. Установлено, что фазовый состав исследованного композита ПТК/Мп состоит из голландитоподобного твердого раствора KMnTi_3O_8 и оксидных фаз Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , TiO_2 (рутила и анатаза). При увеличении концентрации оксида Мп до 25% появляется дополнительная фаза титаната марганца MnTiO_3 . Определены энергии активации проводимости зёрен и межзёренных границ,

которые зависят от концентрации оксида марганца и изменяются в диапазонах 0.51–0.37 эВ и 0.79–0.45 эВ соответственно. Показано влияние модифицирующей добавки оксида Мп на зависимости объёмной проводимости и проводимости границ зёрен. Вычислены значения диэлектрической проницаемости на частоте 0.1 Гц, которые изменяются от $5 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^7$ в зависимости от температуры. Обнаружен эффект скачкообразного изменения тангенса диэлектрических потерь, который требует дальнейшего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmid H. Some symmetry aspects of ferroics and single phase multiferroics // *J. Phys. Condens. Matter*. 2008. Vol. 20. P. 434201–434224. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/43/434201>
2. Khomskii D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects // *Physics*. 2009. Vol. 2. P. 20. <https://doi.org/10.1103/Physics.2.20>
3. Shung K. K., Cannata J. M., Zhou Q. F. Piezoelectric materials for high frequency medical imaging applications: A review // *J. Electroceram.* 2007. Vol. 19. P. 141–147. <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9044-3>
4. 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>
5. 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>
6. Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Компан М. Е., Горшков Н. В., Слепцов В. В., Ковнев А. В., Ковынева Н. Н. Импедансная спектроскопия полититаната калия, модифицированного сульфатом кобальта (II). Область высоких температур // *Электрохимическая энергетика*. 2015. Т. 15, № 2. С. 64–70.
7. Gorokhovskii A. V., Goffman V. G., Gorshkov N. V., Tretyachenko E. V., Telegina O. S., Sevryugin A. V. Electrophysical properties of ceramic articles based on potassium polytitanate nanopowder modified by iron compounds // *Glass and Ceramics*. 2015. Vol. 72, № 1–2. P. 54–56. <https://doi.org/10.1007/s10717-015-9722-6>
8. 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 // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 615. P. S526–S529. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.121>
9. Ковнев А. В., Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Горшков Н. В., Компан М. Е., Телегина О. С., Баранов А. М. Импедансная спектроскопия полититаната калия, модифицированного солями кобальта // *Электрохимическая энергетика*. 2014. Т. 14, № 3. С. 149–157.
10. Scribner Associates, Inc. URL: <https://www.scribner.com> (дата доступа: 12.10.2022).
11. 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>
12. Гоффман В. Г., Михайлова А. М., Топоров Д. В., Телегина О. С. Диффузионные процессы в серебропроводящем твердом электролите в концепции модели Графова – Укше адсорбционной релаксации двойного слоя // *Электрохимия*. 2007. Т. 43, № 6. С. 657–664.
13. Иванов-Шуц А. К., Мурун И. В. Ионика твердого тела. СПб. : Изд-во СПбГУ, 2000. 616 с.
14. Ihlefeld J. F., Clem P. G., Doyle B. L., Kotula P. G., Fenton K. R., Apblett C. A. Fast lithium-ion conducting thin-film electrolytes integrated directly on flexible substrates for high-power solid-state batteries // *Advanced Materials*. 2011. Vol. 23, № 47. P. 5663–5667. <https://doi.org/10.1002/adma.201102980>

15. Maurya R. K., Sharma P., Patel A., Bindu R. Direct evidence of the existence of Mn^{3+} ions in $MnTiO_3$ // *EPL (Europhysics Letters)*. 2017. Vol. 119, № 3. Article number 37001. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/119/37001>

16. Choudhury R. N. P., Pati B., Das P. R., Dash R. R., Paul A. Development of electronic and electrical materials from indian ilmenite // *Journal of Electronic Materials*. 2013. Vol. 42, № 4. P. 769–782. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-2465-z>

REFERENCES

1. Schmid H. Some symmetry aspects of ferroics and single phase multiferroics. *J. Phys. Condens. Matter.*, 2008, vol. 20, pp. 434201–434224. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/43/434201>

2. Khomskii D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics*, 2009, vol. 2, pp. 20. <https://doi.org/10.1103/Physics.2.20>

3. Shung K. K., Cannata J. M., Zhou Q. F. Piezoelectric materials for high frequency medical imaging applications: A review. *J. Electroceram.*, 2007, vol. 19, pp. 141–147. <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9044-3>

4. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied TiO_2/K_2O 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>

5. 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>

6. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Kompan M. E., Gorshkov N. V., Sleptsov V. V., Kovnev A. V., Kovyneva N. N. Impedance spectroscopy of potassium polytitanate modified with cobalt(II) sulfate. The area of high temperatures. *Electrochemical Energetics*, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 64–70 (in Russian).

7. Gorokhovskii A. V., Goffman V. G., Gorshkov N. V., Tretyachenko E. V., Telegina O. S., Sevryugin A. V. Electrophysical properties of ceramic articles based on potassium polytitanate nanopowder modified by iron compounds. *Glass and Ceramics*, 2015, vol. 72, no. 1–2, pp. 54–56. <https://doi.org/10.1007/s10717-015-9722-6>

8. 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. *Journal of Alloys and*

Compounds, 2014, vol. 615, pp. S526–S529. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.121>

9. Kovnev A. V., Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Gorshkov N. V., Kompan M. E., Telegina O. S., Baranov A. M. Impedance spectroscopy of potassium polytitanate modified with cobalt salts. *Electrochemical Energetics*, 2014, vol. 14, no. 3, pp. 149–157 (in Russian).

10. *Scribner Associates, Inc.* Available at: <https://www.scribner.com> (accessed 12 October 2022).

11. Zidi N., Chaouchi A., Rguiti M., Lorgouilloux Y., Courtois C. Dielectric, ferroelectric, piezoelectric properties, and impedance spectroscopy of $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3 - x\%(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ lead-free ceramics. *Ferroelectrics*, 2019, vol. 551, no. 1, pp. 152–177. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1658043>

12. Goffman V. G., Mikhailova A. M., Toporov D. V., Telegina O. S. Diffusion processes in a silver-conducting solid electrolyte in the concept of the Grafov–Ukshe model of adsorption relaxation of a double layer. *Electrochemistry*, 2007, vol. 43, no. 6, pp. 657–664 (in Russian).

13. Ivanov-Shits A. K., Murin I. V. *Ionics of the solid body*. Saint Petersburg, Izd-vo SPbGU, 2000. 616 p. (in Russian).

14. Ihlefeld J. F., Clem P. G., Doyle B. L., Kotula P. G., Fenton K. R., Aplett C. A. Fast lithium-ion conducting thin-film electrolytes integrated directly on flexible substrates for high-power solid-state batteries. *Advanced Materials*, 2011, vol. 23, no. 47, pp. 5663–5667. <https://doi.org/10.1002/adma.201102980>

15. Maurya R. K., Sharma P., Patel A., Bindu R. Direct evidence of the existence of Mn^{3+} ions in $MnTiO_3$. *EPL (Europhysics Letters)*, 2017, vol. 119, no. 3, article no. 37001. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/119/37001>

16. Choudhury R. N. P., Pati B., Das P. R., Dash R. R., Paul A. Development of electronic and electrical materials from indian ilmenite. *Journal of Electronic Materials*, 2013, vol. 42, no. 4, pp. 769–782. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-2465-z>

Поступила в редакцию 14.11.2022; одобрена после рецензирования 24.11.2022; принята к публикации 12.12.2022
The article was submitted 14.11.2022; approved after reviewing 24.11.2022; accepted for publication 12.12.2022