

УДК 546.56

## ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ БАЗОВОГО ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ

В. Г. Гоффман<sup>1</sup> ✉, А. В. Гороховский<sup>1</sup>, Н. В. Горшков<sup>1</sup>, О. С. Телегина<sup>1</sup>, А. В. Ковнев<sup>1</sup>,  
Э. Э. Орозалиев<sup>1</sup>, В. В. Слепцов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Саратовский государственный технический университет  
410054, Россия, Саратов, ул. Политехническая, 77*

<sup>2</sup>*МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К. Э. Циолковского  
121552, Россия, Москва, ул. Оршанская, 3*

✉ E-mail: [vgoff@rambler.ru](mailto:vgoff@rambler.ru)

Поступила в редакцию 26.06.14 г.

Работа посвящена исследованию электрохимических и диэлектрических свойств базового полититаната калия и полимерного композита на его основе. Определены температурные зависимости *ac*-проводимости, диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь. Обнаружено увеличение диэлектрической проницаемости композита относительно значений диэлектрической проницаемости базового полититаната калия. Определены значения *dc*-проводимости.

*Ключевые слова:* полититанат калия, импеданс, абсорбция, композит, *ac*- и *dc*-проводимости, диэлектрическая проницаемость.

## IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF POLYMER COMPOSITES BASED ON BASE POTASSIUM POLYTITANATE

V. G. Goffman ✉, A. V. Gorokhovsky, N. V. Gorshkov, O. S. Telegina, A. V. Kovnev, E. E. Orozaliev,  
V. V. Sleptsov

<sup>1</sup>*Saratov State Technical University,  
77, Politechnicheskaya str., Saratov, 410054, Russia*

<sup>2</sup>*MAPI - Russian State Technological University named after K.E. Tsiolkovsky  
3, Orshanskaya str., Moscow, 121552, Russia*

✉ E-mail: [vgoff@rambler.ru](mailto:vgoff@rambler.ru)

Received 26.06.14

Work is devoted to the study of electrochemical and dielectric properties of the base potassium polytitanate and polymer composite based on it. The temperature dependence of *ac*-conductivity, permittivity, dielectric loss tangent. An increase in the dielectric constant of the composite with respect to the values of the dielectric constant of the base potassium polytitanate. The values of the *dc*-conductivity.

*Key words:* potassium polytitanates, impedance, ion-exchange adsorption, nanocomposite, *ac*- and *dc*- conductivity, permittivity.

### ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы и полимерные композиты на их основе, обладающие аномально высокой диэлектрической проницаемостью и в то же время ионной проводимостью, представляют интерес как с прикладной точки зрения, так и с точки зрения фундаментальной науки. Одним из таких материалов является полититанат калия (ПТК) [1, 2]. Полититанат калия с мольным соотношением  $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  от 3.7 до 6.6 представляет собой квазидвумерный материал, состоящий из слоистых частиц чешуйчатой формы с поперечным размером 200–800 нм и толщиной 10–40 нм. Кристаллическая структура самих частиц ПТК подобна искажённой структуре лепидок-

рокита и построена из двойных слоёв, сформированных титан-кислородными октаэдрами. В межслоевом пространстве ПТК расположены ионы калия, гидроксония и некоторое количество молекулярной воды. Величина межслоевого расстояния варьируется в широких пределах и составляет 0.9–1.8 нм, в зависимости от соотношения  $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ . Слоистая структура и присутствие в составе ПТК довольно большого количества абсорбционной (до 15 мас.%) и структурной (до 3 мас.%) воды позволяют рассматривать его как перспективный среднетемпературный твёрдый электролит [3] с протонной проводимостью. Однако применение керамического ПТК затруднено ввиду его хрупкости и невозможности применения в рулонных технологиях. Более технологичным яв-

ляется применение тонких полимерных плёнок, наполненных микро- или наночастицами ПТК. Такие плёнки могут найти применение в изготовлении накопителей энергии – суперконденсаторах – и в других преобразователях информации и энергии. Настоящая работа посвящена исследованию электрохимических и электрофизических свойств чистого (базового) ПТК и композиционной полимерной плёнки на основе поливинилового спирта (ПВС), модифицированного ПТК.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Полититанат калия синтезировали в расплаве солей при обработке порошка оксида титана (рутил 99%, ALDRICH, средний размер частиц 7 мкм) в солевом расплаве [4]. Реакционную смесь, содержащую  $\text{TiO}_2$  (15 мас. %) и расплав, состоящий из KOH (15 мас. %) и  $\text{KNO}_3$  (70 мас. %), выдерживали в алундовом тигле в муфельной печи (Thermoline 2510) при температуре 500 °С в течение 2 ч. Полученный продукт тщательно отмывали от водорастворимых соединений. Синтезированный ПТК представлял собой порошок с химическим составом, характеризующим мольным отношением  $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 4.2$ .

Химический и фазовый состав полученных образцов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа Asprex Explorer, оснащённого устройством для локального рентгеновского микроанализа и рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA Thermo Fisher Scientific. Рентгеновские исследования подтвердили предполагаемую структуру и состав материала. Термический и термогравиметрический анализы проводили на дифференциальном сканирующем калориметре STA 449 F3 Jupiter – Netzsch-Gerätebau GmbH. Прецизионное взвешивание проводили на аналитических весах AND HR-200.

Композитные образцы и плёнки готовили следующим образом: в 5%-ный раствор поливинилового спирта добавляли базовый ПТК, предварительно измельчённый в агатовой ступке, так, чтобы получить коллоидные растворы с содержанием ПТК 1, 2 и 5% от массы сухого ПВС. Плёнки для исследований готовили наливанием готовых растворов на поверхность тефлонового листа.

Частотные зависимости комплексного сопротивления – импеданса  $Z^* = (Z' + i \cdot Z'')$  полученных образцов получали с помощью импедансметров Z2000 и Novocontrol Alpha AN при шаговом изменении частоты в диапазоне от 0.01 Гц до 1 МГц с амплитудой измеряемого сигнала от 10 до 50 мВ. Температурные измерения проводили ступенчато в печи SNOL 58/350 с шагом 10 градусов, погрешность под-

держания температуры не превышала  $\pm 0.5$  °С. По измеренным  $Z'$  и  $Z''$  вычисляли комплексную удельную проводимость  $\sigma^*$ ,  $ac$  – и  $dc$ -проводимости, действительную  $\epsilon'$  и мнимую  $\epsilon''$  составляющие диэлектрической проницаемости, тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ , которые связаны между собой соотношениями [5, 6]:

$$\epsilon^* = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = -i \frac{1}{\epsilon_0 \omega s} Z^{*-1},$$

$$\sigma^* = \frac{l}{s} Z^{*-1},$$

$$\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon',$$

где  $\omega = 2\pi f$ ,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная,  $l$  и  $s$  – толщина и площадь образца соответственно.

Для исследования электрофизических свойств ПТК из исходных порошков прессовали таблетки диаметром 12 мм и толщиной  $1.1 \pm 0.2$  мм. Для выбора оптимального давления прессования была определена зависимость плотности таблетки от давления прессования (рис. 1). Как видно из графика, плотность представлена двумя линейными зависимостями, имеющими перегиб при давлении  $\sim 150$  МПа, что, видимо, связано с ликвидацией воздушных пустот (зависимость 1) и выдавливанием абсорбционной воды (зависимость 2). Выше точки перегиба, как видно из графика, плотность слабо зависит от давления, поэтому оптимальным давлением было выбрано давление  $\sim 150$ –200 МПа, при котором начинается выдавливание абсорбционной воды из таблетки.

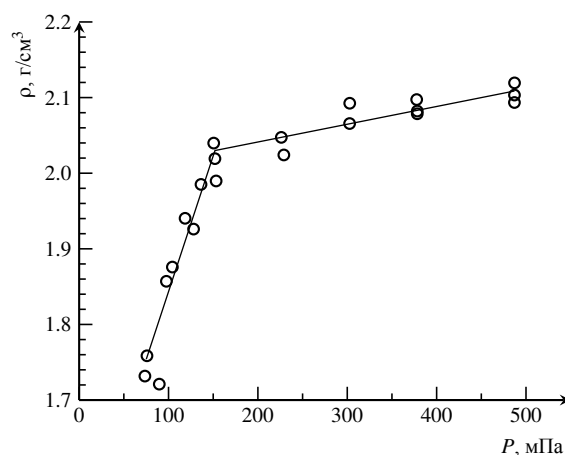


Рис. 1. Зависимость плотности таблеток от давления прессования

Далее на компактированные таблетки с двух сторон наносили серебряные контакты в виде серебросодержащей пасты (контактол К13) и высушивали при температуре 60 °С в течение 8 ч. Также для исследования плёнок композитов применяли титановые электроды, которые прижимали давлением 50 МПа.

Данные термогравиметрического анализа (рис. 2) показали, что таблетки компактированного при комнатной температуре ПТК содержат 15 мас.% абсорбционной воды, удаляемой при нагреве до 400 °С и дополнительно около 3 мас.% структурно связанной воды, удаляемой при нагреве в интервале температур от 500 до 800 °С. Согласно данным термогравиметрического анализа, процесс потери воды начинается уже при температуре ~ 70 °С. Поэтому измерения импеданса базового ПТК проводили в диапазоне температур от комнатной и до 70–80 °С.

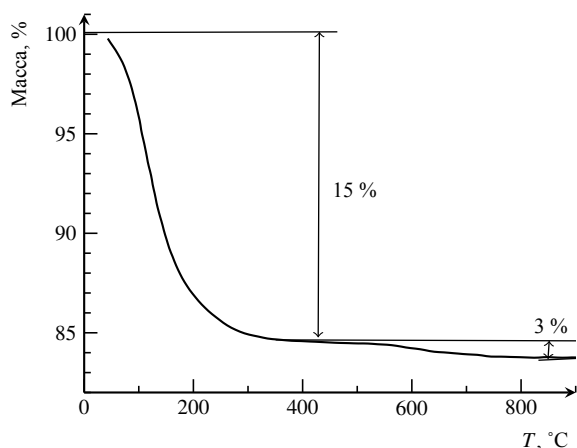


Рис. 2. Зависимость потери массы от температуры (результаты термогравиметрического анализа)

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения влияния абсорбционной воды на ионную проводимость ПТК снимали импедансные спектры в температурном интервале от комнатной температуры и до 70 °С, в котором потерями воды можно было пренебречь. Для фиксированной потери воды после каждого цикла измерений выдерживали образец при температуре 90–100 °С около 2 ч. Для контроля потери массы в печь помещали контрольную таблетку ПТК.

Годографы импеданса  $Z'' = f(Z')$  образцов базового ПТК представлены на рис. 3, а. Обычно на импедансных спектрах поликристаллических образцов присутствуют две полуокружности, характеризующие межкристаллитный импеданс и импеданс объема зёрен [7]. В нашем случае имеются только дуги большого радиуса. С увеличением температуры наблюдается незначительное отклонение годографов импеданса в ёмкостную область. На рис. 3, б показаны годографы импеданса в высокочастотной области. При увеличении температуры годографы сдвигаются в сторону уменьшения активного сопротивления.

Объёмную ионную проводимость (*ac*-проводимость) исследуемых образцов определяли экстраполяцией прямолинейных участков годографов импеданса (не учитывая высокочастотные отклонения от линейности в области высоких частот) до пересечения с осью абсцисс, иными словами экстраполяцией на бесконечно большую частоту [8, 9]. Из значения активного сопротивления, полученного экстраполяцией, вычисляли величину проводимости. Температурные зависимости проводимости от обратной температуры (см. рис. 3, б) удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a/kT),$$

что позволяет определить энергии активации проводимости.

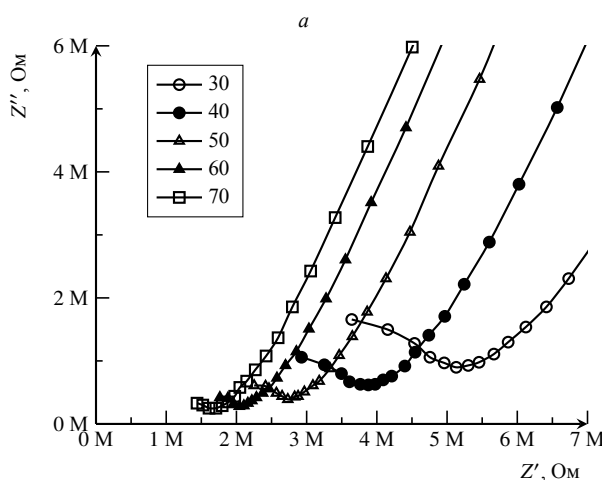
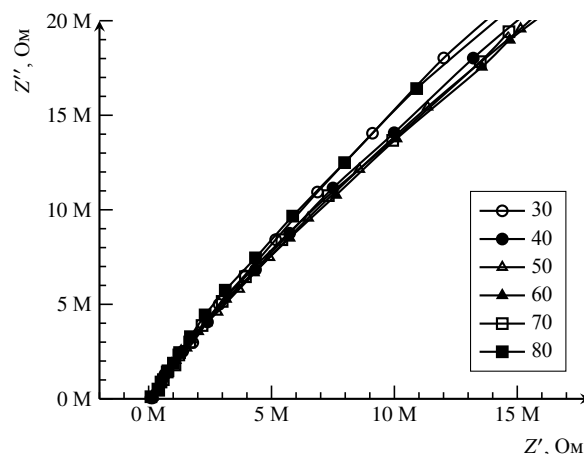


Рис. 3. Типичные годографы импеданса ПТК (а) и годографы импеданса ПТК в области высоких частот (б)

На графике (рис. 4) представлены температурные зависимости *ac*-проводимости для шести таких циклов. По мере уменьшения количества абсорбционной воды у материала изменяется и величина проводимости и энергия активации. Из приведённых

зависимостей видно, что объёмная ионная проводимость при комнатной температуре заметно уменьшается в ходе первых 3–4 циклов, а в дальнейшем изменяется слабо. Энергия же активации ведёт себя обратным образом – она почти не изменяется в течение первых 3–4 циклов, но заметно уменьшается с 4-го по 6-й циклы, тогда как *ac*-проводимость при комнатной температуре практически перестаёт изменяться. Таким образом, после шести циклов выдержки при температурах 90–100 °С компактированный ПТК приобретает стабильные химический состав и свойства, что также подтверждается данными прецизионного взвешивания.

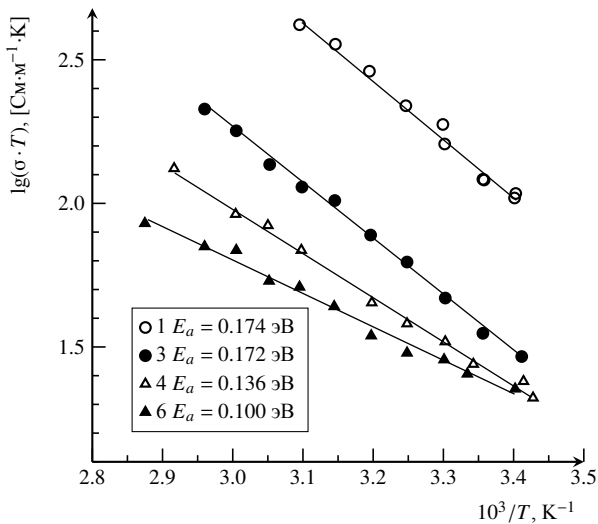


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости ПТК от количества циклов измерений

Результаты прецизионного взвешивания позволяют отследить изменение содержания воды при циклировании. После третьего цикла потеря массы составляет  $\approx 5.6$  мас.%. Потеря абсорбционной влаги продолжается до 7–8-го цикла измерений (потеря массы 8.9 мас.%). Для образцов, прошедших 8 циклов температурных измерений, последующий нагрев до более высоких температур 130...150 °С не приводит к существенному изменению массы образцов (суммарная потеря массы обычно не превышает 9.3%); также практически не изменяется проводимость материала. Таким образом, в структуре ПТК, прошедшем термообработку, можно рассматривать два типа связанной воды: 1) молекулярная вода, десорбируемая только при температурах выше 150 °С (её содержание составляет 5.5–6.0 мас.%); 2) структурно связанная вода в составе титанольных групп  $\equiv\text{Ti}-\text{OH}$  (около 3 мас.%), наличие которых и определяет процесс проводимости. Полученный таким образом материал (кристаллогидрат ПТК) имеет стабильное значение *ac*-проводимости около  $1.1 \cdot 10^{-2}$  См/м с энергией активации  $\sim 0.10$  эВ.

Дальнейший отжиг таблеток компактированного ПТК при температурах до 600 °С с потерей общей массы до 18% приводит к резкому снижению электропроводности. Явная связь величины проводимости и содержания воды в материале позволяет считать, что проводимость базового ПТК обусловлена протонной проводимостью абсорбционной и структурно связанной воды.

Проводимость неосновных носителей заряда (*dc*-проводимость или сквозная проводимость) базового ПТК (рис. 5, а) определялась экстраполяцией

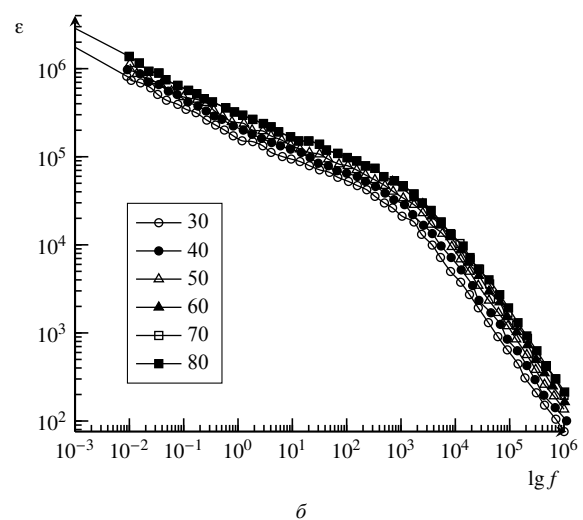
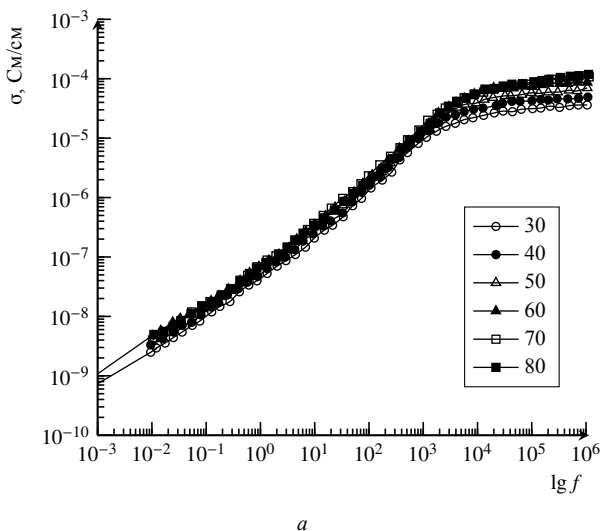


Рис. 5. Частотные зависимости  $\sigma'$  (а) и реальной составляющей диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (б) базового ПТК при фиксированных температурах

реальной составляющей проводимости  $\sigma'$  на инфранизкую частоту, обладает весьма слабой зависимостью от температуры и имеет значение  $\sim 7 \cdot 10^{-10} - 1 \cdot 10^{-9}$  См/м. Экстраполяция  $dc$ -проводимости на инфранизкие частоты позволяет определить верхнюю границу  $dc$ -проводимости и приблизительный порядок её значения. Полученная верхняя граница  $dc$ -проводимости на 7 порядков отличается от  $ac$ -проводимости и определяется, по-видимому, как высокой дефектной структурой базового ПТК, так и возможной проводимостью по ионам калия, по абсорбционной воде, содержащей ряд примесей.

Диэлектрическая проницаемость базового ПТК при низких частотах достигает значений  $1 \cdot 10^6 - 3 \cdot 10^6$ . В низкочастотной и высокочастотной областях диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  слабо зависит от температуры, она растёт с понижением частоты и достигает максимальных значений на инфранизких частотах (рис. 5, б). Причиной появления высоких значений  $\epsilon$  может служить накопление электрических зарядов вблизи блокирующих электродов за счёт объёмно-зарядной поляризации [10].

Резонансные явления в базовом ПТК наблюдаются на частоте 100 кГц, при этом тангенс диэлектрических потерь достигает своего максимума (рис. 6). Однако в области от 1 кГц и до 0.01 Гц диэлектрические потери не превышают единицы. Низкие значения диэлектрических потерь и  $dc$ -проводимости в области низких частот и аномально высокие значения диэлектрической проницаемости позволяют отнести базовый ПТК к перспективным материалам для применения в накопителях энергии.

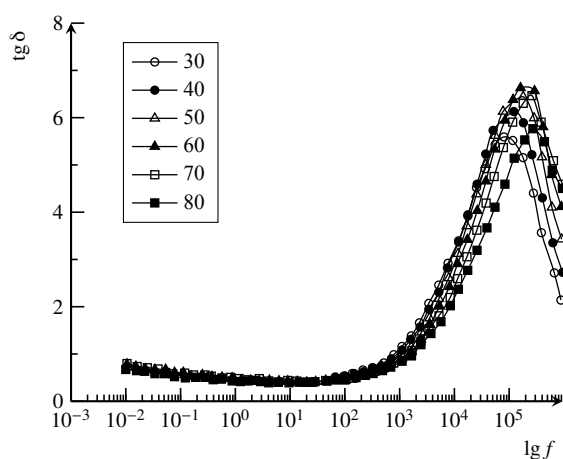


Рис.6. Зависимость тангенса диэлектрических потерь базового ПТК от частоты и температуры

Однако для того, чтобы ПТК нашёл широкое применение в энергетике, радиоэлектронике, приборостроении, необходимо сделать его более технологичным. Для этого были проведены исследования

по внедрению ПТК в полимерную матрицу, состоящую из поливинилового спирта (ПВС). Концентрации ПТК в ПВС составляли 1, 2, 5 и 0.01% (*nano*). Последний состав (*nano*) был приготовлен из коллоидных наночастиц ПТК, которые находились в водном растворе и длительное время не выпадали в осадок.

Годограф композитной плёнки (рис. 7, а) с концентрацией 0.01% ПТК (*nano*) имеет квазиёмкостной характер, по мере увеличения концентрации ПТК годографы смещаются в область активных сопротивлений. В высокочастотной области (см. рис. 7, а, вкладка) при экстраполяции на бесконечно большую частоту прямолинейных участков годографов, отсекается объёмное сопротивление композитных плёнок. Обработка частотных зависимостей с помощью программ EIS Spectrum Analyser [11] и написанной программы (в среде Excel) для поиска минимума функции многих переменных

$$\delta = \left\{ \frac{\sum (R_{n,i} - R_{\text{расч},i})^2 + \sum (X_{n,i} - X_{\text{расч},i})^2}{n(n-1)} \right\}^{1/2},$$

где  $R_{n,i}$ ,  $X_{n,i}$  соответствуют импедансу измеренному,  $R_{\text{расч},i}$ ,  $X_{\text{расч},i}$  – расчётному импедансу,  $n$  – количество точек, позволила получить параметры эквивалентной схемы (рис. 7, б), описывающей электрохимические процессы на границе (титановый электрод)/(полимерный композит) (таблица).

Применение обобщённых элементов  $CPE$  позволяет программам находить быстро наиболее глубокий минимум функции, далее по показателю  $n$  переходить к наиболее понятным элементам  $R$ ,  $C$  и  $W$ . Предложенная эквивалентная схема при замене  $CPE$  на  $W$  соответствует модели адсорбционной релаксации двойного слоя Графова–Укше [8, 9] для процесса с одним сортом неосновных носителей заряда ( $R_3$ ,  $C_3$ ,  $W_3$ ), фарадеевским процессом с диффузионными затруднениями ( $R_2$ ,  $W_2$ ) и ёмкостью двойного слоя ( $C_1$ ). Однако для исследуемых материалов в зависимости от концентрации ПТК показатель  $n_3$  изменяется от 0.6 до 0.8. Эквивалент такого  $CPE$  можно представить в виде параллельно соединённых элементов ёмкостного и Варбурга.

Увеличение концентрации ПТК приводит к уменьшению объёмной проводимости и к уменьшению адсорбционных сопротивлений  $R_2$ ,  $R_3$ , в то же время ёмкость двойного слоя  $C_1$  и адсорбционная ёмкость  $C_3$  увеличиваются. Уменьшение  $R_3$  и увеличение  $C_3$  может быть связано с появлением в области двойного слоя квазиморфного высоко разупорядоченного ПТК, что согласуется с аномально высоким значением диэлектрической проницаемости, обусловленным образованием объёмного заряда в приэлектродной области.

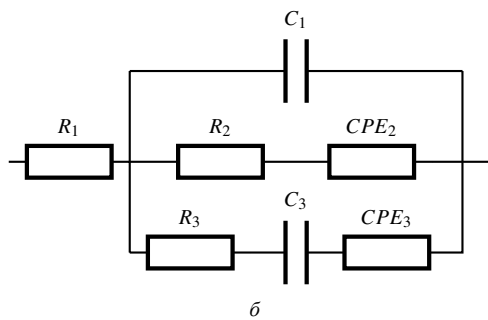
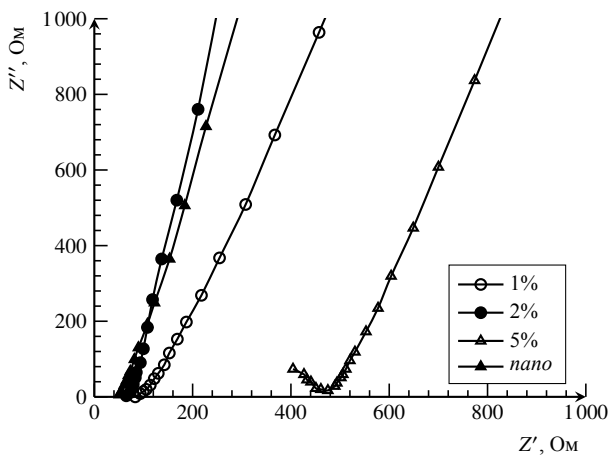
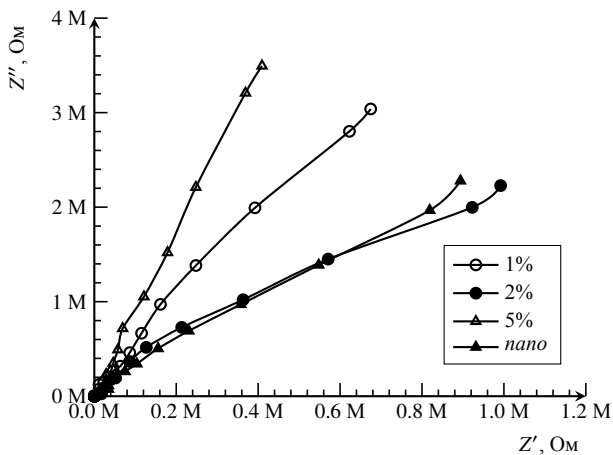


Рис.7. Годографы импеданса полимерной плёнки, модифицированной ПТК (а). На вкладке годографы в области высоких частот. Эквивалентная схема границы (титановый электрод)/ (полимерная плёнка, модифицированная ПТК) (б)

Расчётные параметры элементов эквивалентной схемы

C, %	$C_1$ , мкФ/см <sup>2</sup>	$C_3$ , мкФ/см <sup>2</sup>	$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$\sigma$ , См/см	$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>	$R_3$ , Ом·см <sup>2</sup>	$P_2$	$n_2$	$P_3$	$n_3$
nano	0,96	6,2	23	$1,0410^{-3}$	203600	768589	$5.0910^{-7}$	0.72	$3.5110^{-5}$	0.62
1	0,26	8,9	44	$0,5710^{-3}$	242767	12	$2.9710^{-7}$	0.48	$1.6510^{-5}$	0.66
2	2,61	18,8	33	$1,2710^{-3}$	102758	36	$1.5510^{-7}$	0	$0,6210^{-5}$	0.81
5	1,88	16,3	254	$0,1210^{-3}$	4750	204	$1.5910^{-7}$	0	$0,7710^{-5}$	0.70

Если учитывать, что показатели в элементах  $CPE\ n_1$  и  $n_2$  в среднем ближе к 0.5, то можно сделать допущение, согласно которому элементы постоянного угла сдвига фаз являются элементами Варбурга. Тогда цепочка  $R_2-CPE_2$  определяет фарадеевский процесс и диффузионные затруднения. А в цепочке  $R_3-C_3-CPE_3$  при концентрациях 2 и 5% ПТК диффузионные затруднения снижаются, и место элемента  $CPE$  занимает активное сопротивление. В исследуемых материалах неосновными носителями заряда могут быть ионы калия.

Частотная зависимость реальной составляющей  $\epsilon'$  комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$  для плёнки, модифицированной ПТК, показана на рис. 8, б как функция от количества ПТК. В поведении диэлектрической проницаемости выделено одно плато при низких частотах, характеризующееся экстремально высоким значением  $\epsilon'$ . Следует заметить, что диэлектрическая проницаемость полимерной плёнки выше, чем у базового ПТК, и достигает  $3 \cdot 10^6 - 8 \cdot 10^6$ . Также наблюдается увеличение значений диэлектрической поляризации от увеличения концентрации ПТК в матрице ПВС. Такое поведение может являться следствием формирования области пространственного заряда вблизи электродов или следствием Максвелл-Вагнеровской релаксации. Максвелл-Вагнеровская релаксация может возникнуть на кластерах ПТК, равномерно распределённых в матрице ПВС, учитывая, что объёмная проводимость внутри частиц ПТК существенно превышает объёмную проводимость ПВС.

На рис. 8, а показаны частотные зависимости реальной составляющей комплексной проводимости. В области высоких частот наблюдаются частотно независимые плато, определяющие ионную проводимость в кластерах ПТК. Значения ионной проводимости, полученные из экстраполяции годографов на бесконечно большую частоту в пределах погрешности, совпадают со значениями проводимости, получаемой из частотно независимых участков  $\sigma'$ . В области низких и инфранизких частот  $dc$ -проводимость снижается и достигает значений  $2 \cdot 10^{-10} - 3 \cdot 10^{-9}$  См/см. При этом наблюдается увеличение  $dc$ -проводимости и снижение  $ac$ -

проводимости при увеличении концентрации ПТК в матрице ПВС.

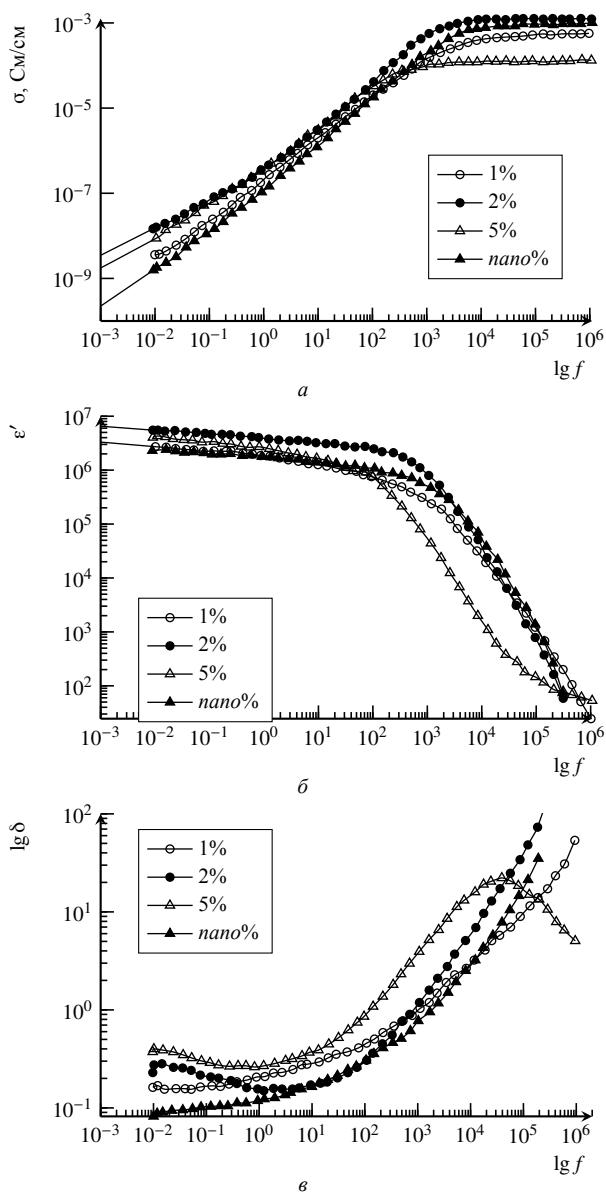


Рис.8. Частотные зависимости  $\sigma'$  (а), реальной составляющей диэлектрической (б) и тангенса диэлектрических потерь (в) полимерной пленки модифицированной ПТК при комнатной температуре

Тангенс потерь (рис. 8, в) в области низких частот достигает минимальных значений и увеличивается при увеличении частоты. Низкие значения тангенса потерь при частотах 0.1–10 Гц позволяют использовать исследуемый полимерный композит в накопителях энергии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе выполнены исследования импедансных спектров базового ПТК и плёнок ПВС, модифицированных базовым ПТК. Получены частотные зависимости  $ac$ - и  $dc$ -проводимости, диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь.

Определена энергия активации ионной проводимости для базового ПТК, которая изменяется от 0.17 до 0.1 эВ в зависимости от количества абсорбционной воды. Установлено, что  $dc$ -проводимость композитной плёнки на низких частотах не превышает  $2 \cdot 10^{-10}$ – $3 \cdot 10^{-9}$  См/см и тангенс потерь менее 0.1. При этом диэлектрическая проницаемость выше, чем у базового ПТК и достигает  $3 \cdot 10^6$ – $8 \cdot 10^6$ .

Учитывая низкие значения электронной составляющей проводимости и высокие значения диэлектрической проницаемости, полимерный композит, включающий в себя ПТК, может быть применён в качестве полимерной композитной плёнки с аномально высоким значением диэлектрической проницаемости в первую очередь при изготовлении конденсаторных структур по рулонной технологии.

*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

1. Гороховский А. В., Палагин А. И., Панова Л. Г., Устинова Т. П., Бурмистров И. Н., Аристов Д. В. Производство субмикро-наноразмерных полтитанатов калия и композиционных материалов на их основе // Нанотехника. 2009. № 3. С. 38–44.
2. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A. V., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied  $TiO_2/K_2O$  molar ratio // J. Amer. Ceram. Soc. 2008. Vol. 91, № 9. P. 3058–3065. doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x.

3. Aguilar-Gonzalez M., Gorokhovskiy A. V., Aguilar-Elguezabal A. Removal of lead and nickel from aqueous solutions by  $SiO_2$ -doped potassium titanate // Mater. Sci. Eng. B. 2010. Vol. 174, № 1–3. P. 105–113. doi: 10.1016/j.mseb.2010.03.057.
4. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A. V., Escalante-Garcia J. I. Potassium polytitanates. Synthesis, characterization and thermal behavior by sintering of self-toughened ceramic materials // Solid State Chemistry: Book of Abstracts of VI Intern. Conf., Prague, 2004. 88 p.

5. Macdonald J. R., Barsoukov E. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. USA, New Jersey, Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. 595 p. doi: 10.1002/0471716243.

6. Иванов-Шниц А. К., Мурын И. В. Ионика твердого тела. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000. 616 с.

7. Гнеденков С. В., Синебрюхов С. Л. Импедансная спектроскопия в исследовании процессов переноса заряда // Вестн. ДВО РАН. 2006. № 5. С. 6–16.

8. Укше Е. А., Букун Н. Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. 175 с.

9. Goffman V. G., Mikhailova A. M., Toporov D. V., Telegina O. S. Diffusion processes in silver-conducting solid

electrolyte in terms of the Grafov-Ukshe model of adsorption relaxation of double layer // Rus. J. of Electrochem. 2007. Vol. 43, № 6. P. 625–632. doi: 10.1134/S102319350706002X.

10. 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. Vol. 46, № 12. P. 2213–2216. doi: 10.1134/1.1841382.

11. Bondarenko A. S., Ragoisha G. A., Pomerantsev A. L. Inverse Problem in Potentiodynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy // Progress in Chemometrics Research. / ed. A. L. Pomerantsev New York: Nova Science Publ., 2005. P. 89–102. URL: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/> (дата обращения: 26.05.2014).

#### REFERENCES

1. Gorokhovskiy A. V., Palagin A. I., Panova L. G., Ustinova T. P., Burmistrov I. N., Aristov D. V. Manufacturing submicro-nanoscale potassium polytitanates and composite materials based on them. *Nanotekhnika [Nanotechnics]*, 2009, no 3, pp. 38–44 (in Russian).

2. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A. V., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied TiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O molar ratio. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2008, vol. 91, no. 9, pp. 3058–3065. doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x.

3. Aguilar-Gonzalez M., Gorokhovskiy A. V., Aguilar-Elguezabal A. Removal of lead and nickel from aqueous solutions by SiO<sub>2</sub>-doped potassium titanate. *Mater. Sci. Eng. B.*, 2010, vol. 174, no. 1–3, pp. 105–113. doi: 10.1016/j.mseb.2010.03.057.

4. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A. V., Escalante-Garcia J. I. Potassium polytitanates. Synthesis, characterization and thermal behavior by sintering of self-toughed ceramic materials. *Book of Abstracts of VI International Conf. «Solid State Chemistry»*. Prague, 2004, 88 p.

5. Macdonald J. R., Barsoukov E. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. Canada, John Wiley & Sons, 2005. 595 p. doi: 10.1002/0471716243.

6. Ivanov-Shic A. K., Murin I. V. Ionika tverdogo tela [Solid State Ionics]. St.-Petersburg: University S.-Peterburg Publ., 2000. 616 p.

7. Gnedenkov S. V., Sinebrjuev S. L. Impedance spectroscopy in investigation of the charge transfer processes. *Vestnik dal'nevostochnogo otdelenija rossijskoj akademii nauk [Vestnik Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences]*, 2006, no. 5, pp. 6–16.

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

9. Goffman V. G., Mikhailova A. M., Toporov D. V., Telegina O. S. Diffusion processes in silver-conducting solid electrolyte in terms of the Grafov-Ukshe model of adsorption relaxation of double layer. *Russ. J. Electrochemistry*, 2007, vol. 43, no. 6, p. 625–632. doi: 10.1134/S102319350706002X.

10. 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, T. 46, no. 12, pp. 2213–2216. doi: 10.1134/1.1841382.

11. Bondarenko A. S., Ragoisha G. A., Pomerantsev A. L. Inverse Problem in Potentiodynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy, in: Pomerantsev A. L. (Ed.) *Progress in Chemometrics Research / New York, Nova Science Publishers*, 2005. pp. 89–102 available at <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/> (accessed 26.05.2014).

#### Сведения об авторах

**Гоффман Владимир Георгиевич** – д-р хим. наук, проф. Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А., служебный телефон (8452) 99-86-27, e-mail: [vgoff@rambler.ru](mailto:vgoff@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](mailto:algo54@mail.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](mailto:navigator03@rambler.ru).

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

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

**Орозалиев Эмиль Эсенбекович** – аспирант Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А., служебный телефон (8452) 99-86-27, e-mail: [algo54@mail.ru](mailto:algo54@mail.ru).

**Слепцов Владимир Владимирович** – д-р техн. наук, проф. «МАТИ» - Российский государственный технологический университет имени К. Э. Циолковского, служебный телефон (8495) 915-57-19, e-mail: [08fraktal@inbox.ru](mailto:08fraktal@inbox.ru).