

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 1. С. 33–44

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 1, pp. 33–44

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-33-44>, EDN: ХСЗУУУ

Научная статья

УДК 546.56

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГОЛЛАНДИТОПОДОБНОГО КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ $K_2O-MnO-Cr_2O_3-TiO_2$

А. А. Макаров, Е. В. Третьяченко, М. А. Викулова, А. М. Байняшев,
В. А. Рзаев, А. В. Гороховский, В. Г. Гоффман[✉]

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

Макаров Алексей Алексеевич, аспирант, aleksey.makw@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0006-6650-1440>

Третьяченко Елена Васильевна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры «Химия и химическая технология материалов», trev07@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9095-0920>

Викулова Мария Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия и химическая технология материалов», vikulovama@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0092-6922>

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

Рзаев Валерий Али Рза оглы, аспирант, Valeriy_rzaev@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0005-0568-9649>

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

Гоффман Владимир Георгиевич, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры «Химия и химическая технология материалов», vgoff@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2119-7688>

Аннотация. Методом импедансной спектроскопии исследованы электрохимические свойства керамического композита, в котором в качестве основной фазы присутствует голландитоподобный твёрдый раствор титаната калия-хрома. Изучены зависимости проводимости полученных композитов от температуры в диапазоне от 250 до 800°C. Определены энергии активации объёмной, межзёрненной проводимости и проводимости по объёмам зёрен. Также установлен фазовый состав композита и кристаллографические структуры отдельных фаз.

Ключевые слова: титанат калия, голландит, проводимость, межзёрненная проводимость, фазовый состав, параметры кристаллической решётки

Для цитирования: Макаров А. А., Третьяченко Е. В., Викулова М. А., Байняшев А. М., Рзаев В. А., Гороховский А. В., Гоффман В. Г. Импедансная спектроскопия голландитоподобного керамического композиционного материала системы $K_2O-MnO-Cr_2O_3-TiO_2$ // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 1. С. 33–44. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-33-44>, EDN: ХСЗУУУ

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

Article

Impedance spectroscopy of hollandite-like ceramic composite material of $K_2O-MnO-Cr_2O_3-TiO_2$ system

A. A. Makarov, E. V. Tretyachenko, M. A. Vikulova, A. M. Bainyashev,
V. A. Rzaev, A. V. Gorokhovskiy, V. G. Goffman[✉]

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

Aleksey A. Makarov, aleksey.makw@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0006-6650-1440>

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

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

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

Valeriy A. Rzaev, Valeriy_rzaev@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0005-0568-9649>

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

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

Abstract. The electrochemical properties of a ceramic composite material in which a hollandite-like potassium-chromium titanate solid solution is presented as the main phase were studied using impedance spectroscopy. The dependences of the conductivity of the obtained composites on temperature in the range from 250 to 800°C were studied. The activation energies of volumetric, intergranular and grain volume conductivity were determined. The phase composition of the material and the crystallographic structures of individual phases were also established.

Keywords: potassium titanate, hollandite, conductivity, intergranular conductivity, phase composition, crystal lattice parameters

For citation: Makarov A. A., Tretyachenko E. V., Vikulova M. A., Bainyashev A. M., Rzaev V. A., Gorokhovskiy A. V., Goffman V. G. Impedance spectroscopy of hollandite-like ceramic composite material of K_2O - MnO - Cr_2O_3 - TiO_2 system. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 1, pp. 33–44 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-33-44>, EDN: XCZYJY

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

ВВЕДЕНИЕ

Материалы со слоистой структурой представляют значительный интерес в научно-технической сфере, поскольку изделия на их основе могут обладать разнообразными свойствами, такими как диэлектрические, пьезоэлектрические, магнитные и другими [1–3]. Потребность в создании новых функциональных композиционных материалов, характеризующихся улучшенными диэлектрическими свойствами и высокой механической стойкостью, обусловлена их перспективным использованием в производстве электрических конденсаторов, накопительных устройств, термисторов, электрических фильтров и варисторов.

Квазиаморфный полтитанат калия (ПТК) обладает неупорядоченной структурой, которая сформирована из двойных слоёв титан-кислородных октаэдров, в межслоевом пространстве которых располагаются ионы K^+ и гидроксония H_3O^+ . ПТК являются отличным промежуточным продуктом для производства порошкообразных керамических многофункциональных материалов [4, 5].

Слоистая структура ПТК отличается большим межслойным расстоянием и высокой площадью внутренней поверхности, составляющей до 200 м²/г. Эти характеристики позволяют модифицировать ПТК в водных растворах солей различных переходных металлов. Контролируемое варьирование рН модифицирующих растворов способствует изменению структуры и химического состава получаемых промежуточных продуктов.

Дальнейшая термическая обработка приводит к получению керамических материалов, состоящих из твёрдых растворов со структурой голландита ($K_xMe_yTi_{8-y}O_{16}$) и некоторого количества вторичных кристаллических фаз.

В работах [6, 7] рассматриваются технологии отдельного модифицирования полтитаната калия соединениями хрома и марганца. Введение комплекса двух видов переходных металлов, вводимых в структуру ПТК, как материала – прекурсора, открывает широкий спектр новых возможностей для использования керамических материалов на основе ПТК/ Mn - Cr .

В работе [8] изучено влияние условий спекания керамических образцов на их электрофизические свойства. Согласно полученным данным, оптимальными условиями спекания керамики на основе полтитанатов калия, модифицированного в водных растворах солей переходных металлов, является температура 1000–1100°C и время выдержки 8 часов.

Целью данного исследования является изучение электрохимических свойств керамического композита на основе системы K_2O - MnO - Cr_2O_3 - TiO_2 , содержащей в качестве основной фазы голландитоподобный твёрдый раствор при температурах от 250 до 800°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза (ПТК) использовалась реакционная смесь, состоящая из прекурсоров в массовом соотношении – диоксид титана TiO_2 (30%), гидроксид калия KOH (30%)

и нитрат калия KNO_3 (40%), в общей массе 200 г. Для повышения реакционной способности исходных реагентов в смесь добавили 60 мл воды, что способствовало увеличению скорости растворения водорастворимых соединений. Реакционную смесь выдерживали в алундовом тигле, помещённом в муфельную печь (SNOL 6.7/1300) при температуре 500°C в течение 3 часов. После этого синтезированный продукт тщательно промывали дистиллированной водой для удаления непрореагировавших избыточных реагентов и установления водородного показателя $\text{pH } 10.0 \pm 0.5$. Полученная твёрдая фаза осаждалась в течение 15 минут и, после декантации раствора, помещалась в сушильный шкаф (SNOL 67/350) при температуре $40\text{--}60^\circ\text{C}$ до полного высыхания. Приготовленный порошок перетирали в шаровой вибрационной мельнице до мелкодисперсного состояния [9].

Синтез голландитоподобных твёрдых растворов осуществлялся в две стадии. Первая стадия заключалась в модифицировании ранее полученного ПТК в водных растворах солей марганца ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и хрома ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [10]. В стеклянном химическом стакане ёмкостью 1000 мл готовили водную суспензию ПТК с концентрацией 10 г/л и оставляли перемешиваться на магнитной мешалке для равномерного распределения частиц порошка. Параллельно в химическом стакане ёмкостью 250 мл готовили серии модифицирующих растворов, содержащих $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и MnSO_4 в соотношении компонентов 1:2 из расчёта 0.01:0.02 моль солей на 10 г ПТК соответственно [10].

В химическом стакане объёмом 100 мл смешивали суспензию ПТК и модифицирующий раствор, поддерживая pH суспензии на уровне 10.0 ± 0.5 путём добавления раствора гидроксида калия. Полученную систему перемешивали в течение 2 часов. Затем осаждённый продукт трижды промывали дистиллированной водой и сушили в термошкафу при температуре 60°C .

На второй стадии модифицированный ПТК перетирали в шаровой вибрационной

мельнице и подвергали отжигу при температуре 900°C со скоростью нагрева $3.75^\circ\text{C}/\text{мин}$ в течение 3 часов. Для получения керамического материала порошки гомогенизировали в среде 5%-ного поливинилбутирала (ПВБ) в агатовой ступке при соотношении раствора ПВБ к порошку 1:1. Полученную массу высушивали в сушильном шкафу при температуре 80°C , а затем перетирали в шаровой вибрационной мельнице до мелкодисперсного состояния. Полученный порошок компактировали с помощью пресса ПРГ для получения таблеток диаметром 12 мм.

Спекание проводили в режиме, представленном на рис. 1, в течение 15 часов. Максимальная температура отжига составляла 1080°C с выдержкой в течение 8 часов. После отжига компактированные образцы шлифовали на шлифовально-полировальном автоматическом однодисковом станке до толщины таблеток порядка 1 мм.

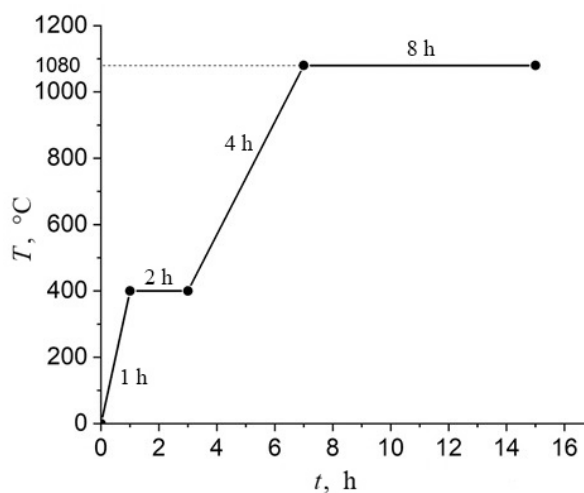


Рис. 1. Температурный режим спекания керамических материалов системы $\text{K}_2\text{O-MnO-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Fig. 1. The temperature regime for sintering ceramic materials of $\text{K}_2\text{O-MnO-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system

Фазовый состав полученного композиционного материала был изучен с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария) в диапазоне углов 2θ от 5 до 60 градусов на $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении ($\lambda = 0.15406$ нм) (рис. 2, б). Идентификация полученной дифрактограммы проводилась с ис-

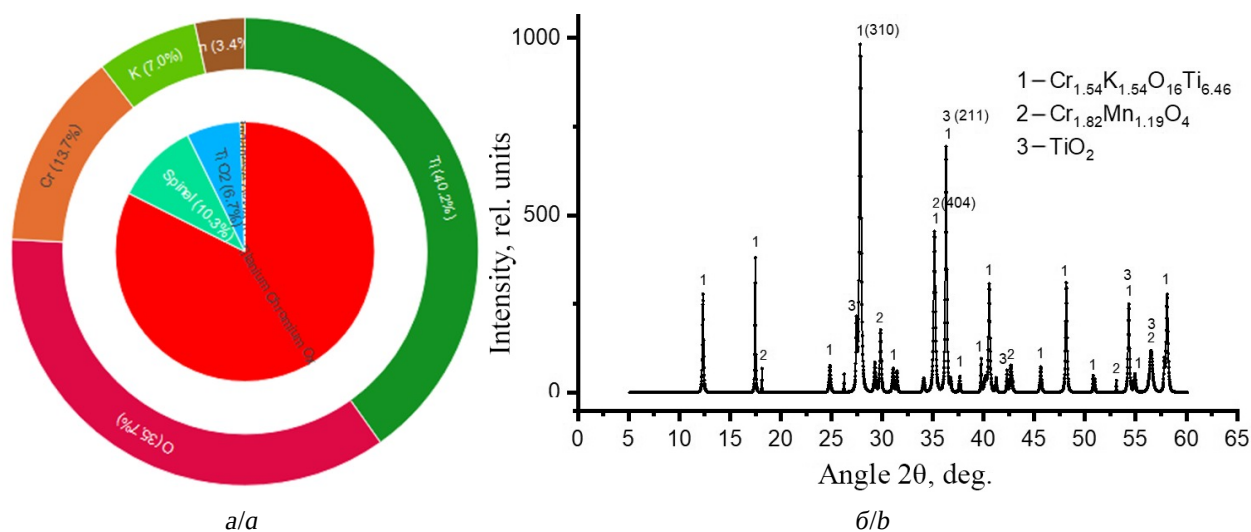


Рис. 2. Элементный и фазовый составы (а), рентгеновская дифрактограмма (б) керамического образца состава $82.3\%Cr_{1.54}K_{1.54}O_{16}Ti_{6.46} - 10.8\% Cr_{1.81}Mn_{1.19}O_4 - 6.8\% TiO_2$ (цвет онлайн)

Fig. 2. The elemental and phase compositions (a), the X-ray diffraction pattern (b) of a ceramic sample with the composition of $82.3\%Cr_{1.54}K_{1.54}O_{16}Ti_{6.46} - 10.8\% Cr_{1.81}Mn_{1.19}O_4 - 6.8\% TiO_2$ (color online)

пользованием демонстрационной версии программы Match! 4.1 Build 309. С помощью встроенной в Match! программы обработки данных методом Ритвельда были уточнены параметры кристаллических фаз синтезированного композиционного материала. Рентгенофазовый анализ позволил идентифицировать фазы, присутствующие в полученном композите: 1 – $K_{1.54}Cr_{1.54}O_{16}Ti_{6.46}$ (82.1%), 2 – $Cr_{1.81}Mn_{1.19}O_4$ (10.2%), 3 – TiO_2 (7.1%) и 4 – MnO (0.7%).

Первая фаза $K_{1.54}Cr_{1.54}O_{16}Ti_{6.46}$ представляет собой голландит, относящийся к тетрагональной пространственной группе симметрии $I4/m$ [11] с параметрами решётки $a = 10.1410 \text{ \AA}$, $c = 2.9637 \text{ \AA}$ и вычисленной объёмной плотностью 3.845 г/см^3 (номер карточки 96-156-2190).

Вторая фаза является двойным оксидом марганца и хрома (Mn и Cr) со структурой шпинели $Cr_{1.81}Mn_{1.19}O_4$ [12], относящейся к кубической пространственной группе симметрии $Fd-3m$ с параметрами кристаллической решётки $a = 8.4466 \text{ \AA}$ и вычисленной объёмной плотностью 4.927 г/см^3 (номер карточки 96-900-5292).

Третья фаза представляет собой небольшой избыток диоксида титана (TiO_2) в ви-

де тетрагональной фазы рутила, относящейся к пространственной группе симметрии $P42/mnm$ [13] с параметрами кристаллической решётки $a = 4.594 \text{ \AA}$, $c = 2.9590 \text{ \AA}$ и вычисленной объёмной плотностью 4.248 г/см^3 в количестве 7.1% (номер карточки 96-900-7433).

Четвёртая фаза, находящаяся на пределе определения (следы), представляет собой кубический оксид марганца (MnO) в количестве 0.7%, относящийся к пространственной группе $Fm-3m$ [14].

Исследования электрохимических свойств композиционного материала были проведены методом импедансной спектроскопии с использованием прецизионного импедансметра Novocontrol Alpha AN (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Германия) при шаговом изменении частоты в диапазоне от 0.01 Гц до 1 МГц при комнатной температуре, с изменением измерительной амплитуды от 100 мВ до 400 мВ [15]. Измерения импеданса образцов композитов проводились по двухэлектродной схеме с электродами, нанесёнными в виде серебряно-палладиевой пасты, которая обжигалась при температуре 690°C .

По измеренным значениям Z' и Z'' строились годографы импеданса в координатах Коул-Коула, и вычислялись значения ионной проводимости как частотно независимые, то есть при экстраполяции годографов на бесконечно большую частоту (пример на рис. 4) [16]. Подгонка и оптимизация значений эквивалентных схем проводилась с помощью программы ZView 2.9 (Scribner Associates, Inc., 2015) [17]. Учитывая низкие значения измеряемых компонентов импеданса при высоких температурах, была проведена коррекция значений импеданса в зависимости от индуктивности токоподводящих проводов. Коррекция заключалась в вычитании импеданса токоподводящих проводов из мнимой составляющей импеданса: $Z''_{кор} = Z''_{изм} - j\omega L$, где L – значение индуктивности токоподводящих проводов, ω – круговая

частота, $Z''_{изм}$ – полный измеренный импеданс [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Годографы импеданса композиционного материала, модифицированного хромом и марганцем, представляют собой растянутые дуги, которые можно визуально представить в виде двух дуг, центр которых расположен ниже оси реального сопротивления Z' (рис. 3, а).

С увеличением температуры и снижением значений импеданса появляются годографы импеданса, охватывающие область индуктивного импеданса (рис. 3, б–д). Этот эффект хорошо известен, поэтому была проведена коррекция, учитывающая индуктивность проводов [18]. Обработка данных в программе ZView 2.9 позволила точно определить зна-

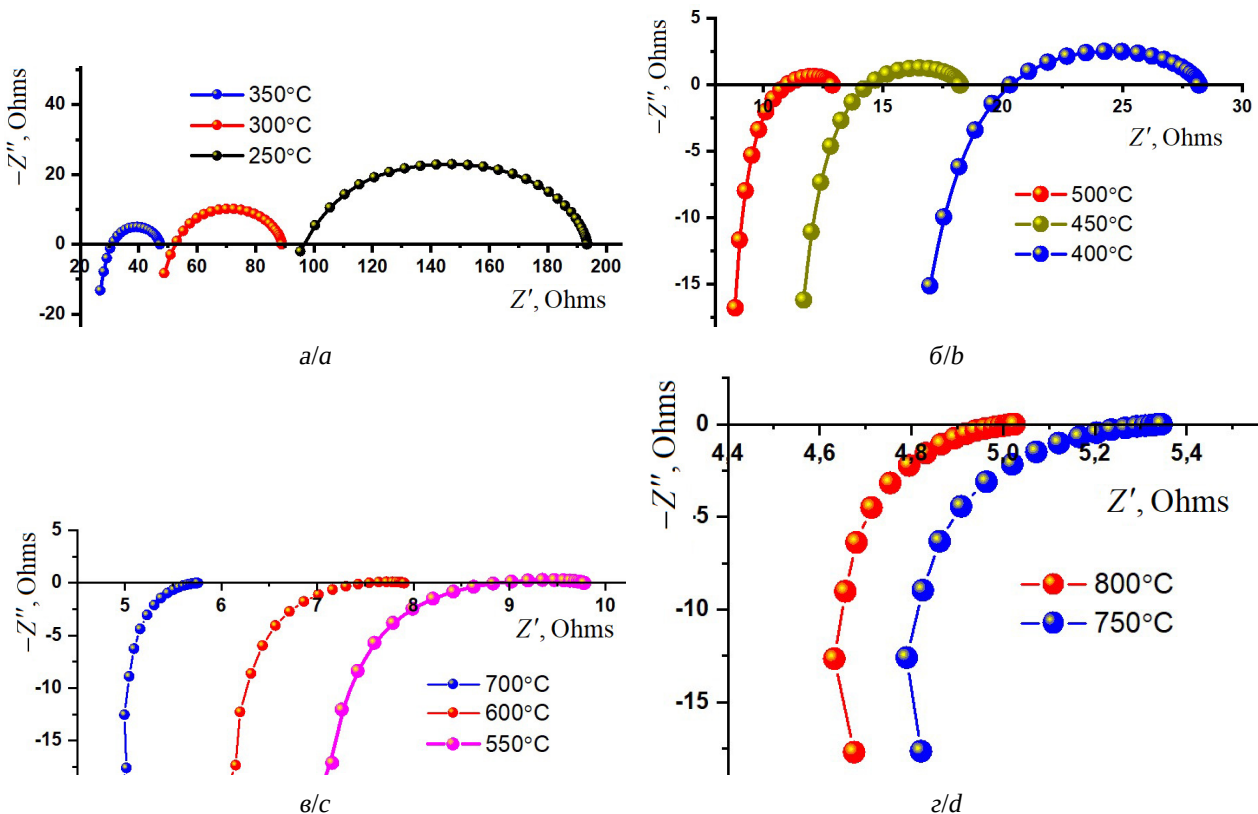


Рис. 3. Годографы импеданса композиционного материала, модифицированного хромом и марганцем после коррекции значений индуктивности (цвет онлайн)

Fig. 3. The impedance hodographs of the composite material modified with chromium and manganese after correction of the inductance values (color online)

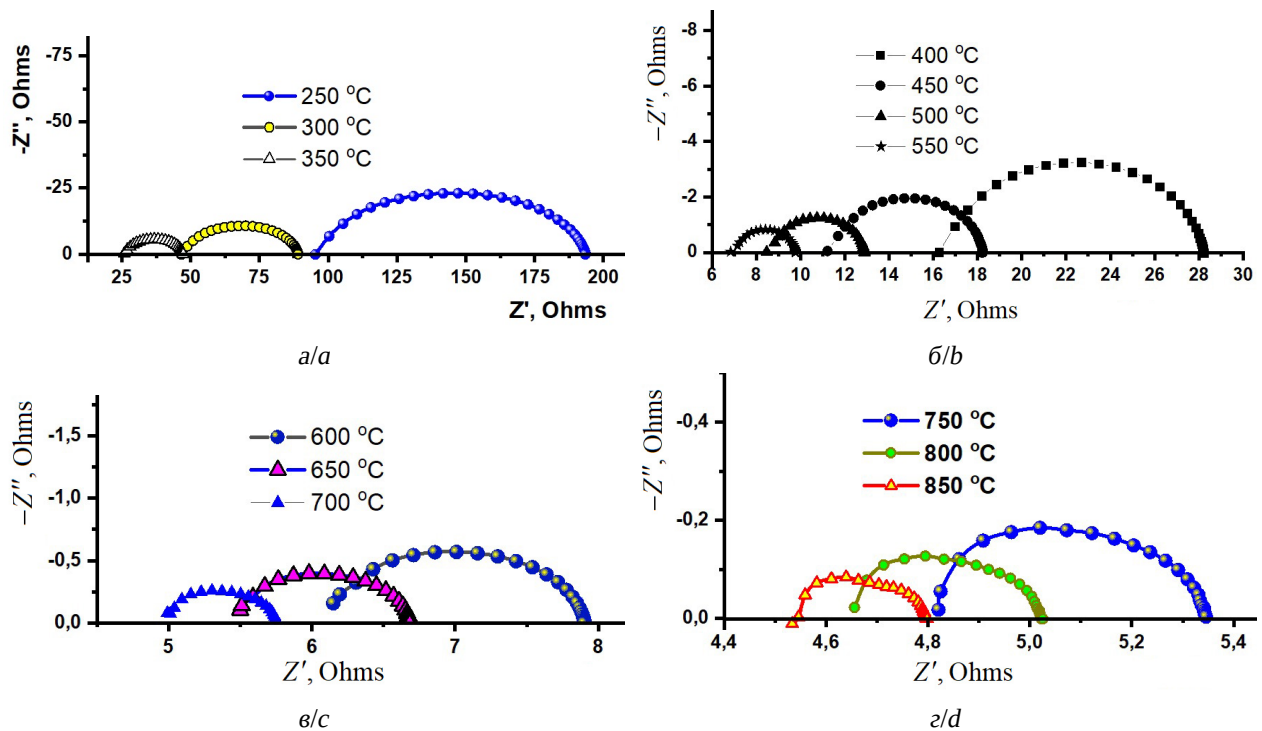


Рис. 4. Годографы импеданса композиционного материала, модифицированного хромом и марганцем без коррекции на индуктивность токоподводящих проводов (цвет онлайн)

Fig. 4. The impedance hodographs of the composite material modified with chromium and manganese without correction of the inductance of the current-carrying wires (color online)

чение индуктивности токоподводящих проводов, которое в среднем составило $4 \cdot 10^{-6}$ Гн. После вычитания индуктивности были получены годографы импеданса, представленные на рис. 4, а–г.

Анализ спектров комплексного импеданса показал, что скорректированный импеданс может быть описан эквивалентной схемой, представленной на рис. 5. Расчёты параметров эквивалентной схемы проводились с допущением, что ёмкостные элементы и элементы импеданса Варбурга можно представить в виде обобщённых элементов CPE с постоянным сдвигом фаз [19, 20], описываемых соотношением $Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n}$, где A^{-1} – фактор пропорциональности, n – экспоненциальный показатель, характеризующий фазовый угол CPE и изменяющийся в пределах $0 \leq |n| \leq 1$. В нашем случае n изменяется от 0.6 до 1.0. Следует отметить, что при $n = 1$ величина A^{-1} соответствует импедансу ёмкостного элемента и равна ёмкостному сопротивле-

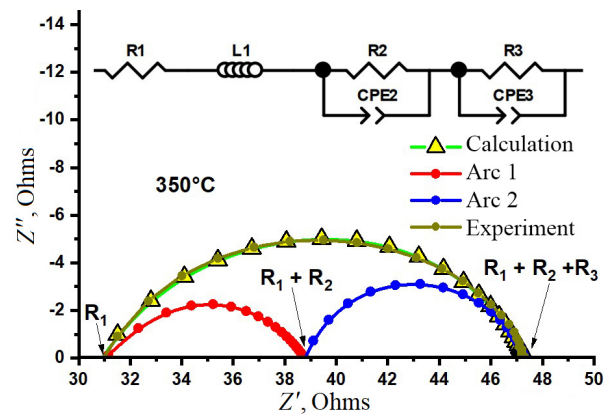


Рис. 5. Годограф импеданса образца композиционного материала, модифицированного хромом и марганцем при температуре 350 °C, на вкладке эквивалентная схема (цвет онлайн)

Fig. 5. The impedance hodograph of the composite material sample modified with chromium and manganese at the temperature of 350 °C, the equivalent circuit in the insert (color online)

нию $-1/\omega C$, а при $n = 0.5$ величина A^{-1} соответствует диффузионному импедансу Варбурга. Такой подход с использованием эле-

мента $Z_{СРЕ}$ и плавающим значением n позволил, не накладывая жёстких условий на величину показателя степени n , вычислить параметры эквивалентной схемы, описывающей расчётный годограф с минимальными отклонениями от экспериментального с последующей корректировкой. Результаты вычислений параметров эквивалентной схемы, выполненные с помощью программы ZView 2.9, представлены в таблице. Однако следует отметить, что размерность величины A^{-1} зависит от показателя n и может быть равна $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{с}^n$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$ или $\Phi \cdot \text{с}^{(n-1)}$, $\Phi \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(n-1)}$.

На основании определённых значений R_1 , R_2 и R_3 были вычислены значения проводимостей $\sigma = l/(R \cdot S)$, где l – толщина таблетки, S – площадь таблетки. Температурные зависимости $\ln(\sigma T)$ от $1000/T$ представлены на рис. 6.

Анализируя годограф, выбранный для примера и полученный при температуре 350°C , можно предположить, что сопротивление R_1 , независимое от частоты, относится к объёмной проводимости, энергия активации которой составляет 0.39 эВ для интервала $250\text{--}450^\circ\text{C}$ и 0.22 эВ для интервала $450\text{--}800^\circ\text{C}$ (рис. 6, а). Природа обнаруженного перегиба требует дальнейших исследований. Однако можно предположить, что изменение объёмной энергии активации связано с взаимодействием фаз, составляющих синтезирован-

ный композиционный материал при высоких температурах.

Сопротивление R_2 , относящееся к области средних частот, согласно эквивалентной схеме (рис. 5), может соответствовать импедансу по объёму зёрен композита, и вычисленная энергия активации проводимости зёрен при этом составляет 0.54 эВ (рис. 6, б).

Сопротивление R_3 , определяемое при более низких частотах, по-видимому, связано с межзёренной проводимостью. Вычисленные энергии активации E_a для области $250\text{--}650^\circ\text{C}$ и для высокотемпературной области $650\text{--}800^\circ\text{C}$ составляют 0.50 и 1.63 эВ (рис. 6, в). Энергия активации $E_a = 0.50$ эВ может относиться к примесной проводимости межзёренных оксидных слоёв, а в области высоких температур ($E_a = 1.63$ эВ) – к собственной проводимости.

Отдельный интерес представляют температурные экспериментальные зависимости элементов СРЕ для областей импеданса объёма зёрен ($Z_{СРЕ2}$) и межзёренного импеданса ($Z_{СРЕ3}$) [21]. Зависимости $Z_{СРЕ2}$, $Z_{СРЕ3}$, n_2 и n_3 для композиционного материала представлены на рис. 7. При $n_3 = 1$ для межзёренной области (рис. 7, з) наблюдается чистая ёмкость, что обусловлено высокой проводимостью носителей заряда, и в этой области диффузионные процессы не являются определяющими. Такой эффект наблюдается для композита при

Значения параметров эквивалентной схемы, вычисленные с помощью программы ZView 2.9 (Scribner, USA)

The values of the parameters of the equivalent circuit calculated using the ZView 2.9 program (Scribner, USA)

$T, ^\circ\text{C}$	$R_1, \text{Ом}$	$R_2, \text{Ом}$	A_2	n_2	$R_3, \text{Ом}$	A_3	n_3
250	80.0	55.5	$5.76 \cdot 10^{-7}$	0.709	58.4	$6.25 \cdot 10^{-6}$	0.698
300	39.8	19.4	$8.14 \cdot 10^{-6}$	0.770	30.0	$3.43 \cdot 10^{-6}$	0.645
350	22.3	9.94	$1.18 \cdot 10^{-5}$	0.781	15.1	$5.77 \cdot 10^{-6}$	0.655
400	14.7	4.91	$1.51 \cdot 10^{-5}$	0.817	8.66	$7.49 \cdot 10^{-6}$	0.683
450	10.3	2.74	$1.69 \cdot 10^{-5}$	0.848	5.16	$9.66 \cdot 10^{-6}$	0.700
500	8.29	1.74	$2.82 \cdot 10^{-5}$	0.834	2.88	$1.11 \cdot 10^{-5}$	0.744
550	6.82	0.822	$3.32 \cdot 10^{-5}$	0.895	2.00	$1.38 \cdot 10^{-5}$	0.745
600	6.84	0.938	$3.45 \cdot 10^{-5}$	0.877	1.33	$1.06 \cdot 10^{-5}$	0.811
650	5.40	0.445	$6.75 \cdot 10^{-5}$	0.879	0.842	$1.06 \cdot 10^{-5}$	0.850
700	4.96	0.437	$8.52 \cdot 10^{-5}$	0.841	0.363	$2.66 \cdot 10^{-6}$	1.00
750	4.808	0.41441	$1.03 \cdot 10^{-4}$	0.849	0.126	$4.23 \cdot 10^{-6}$	1.00
800	4.612	0.1631	$2.41 \cdot 10^{-4}$	0.866	0.246	$4.58 \cdot 10^{-6}$	1.00

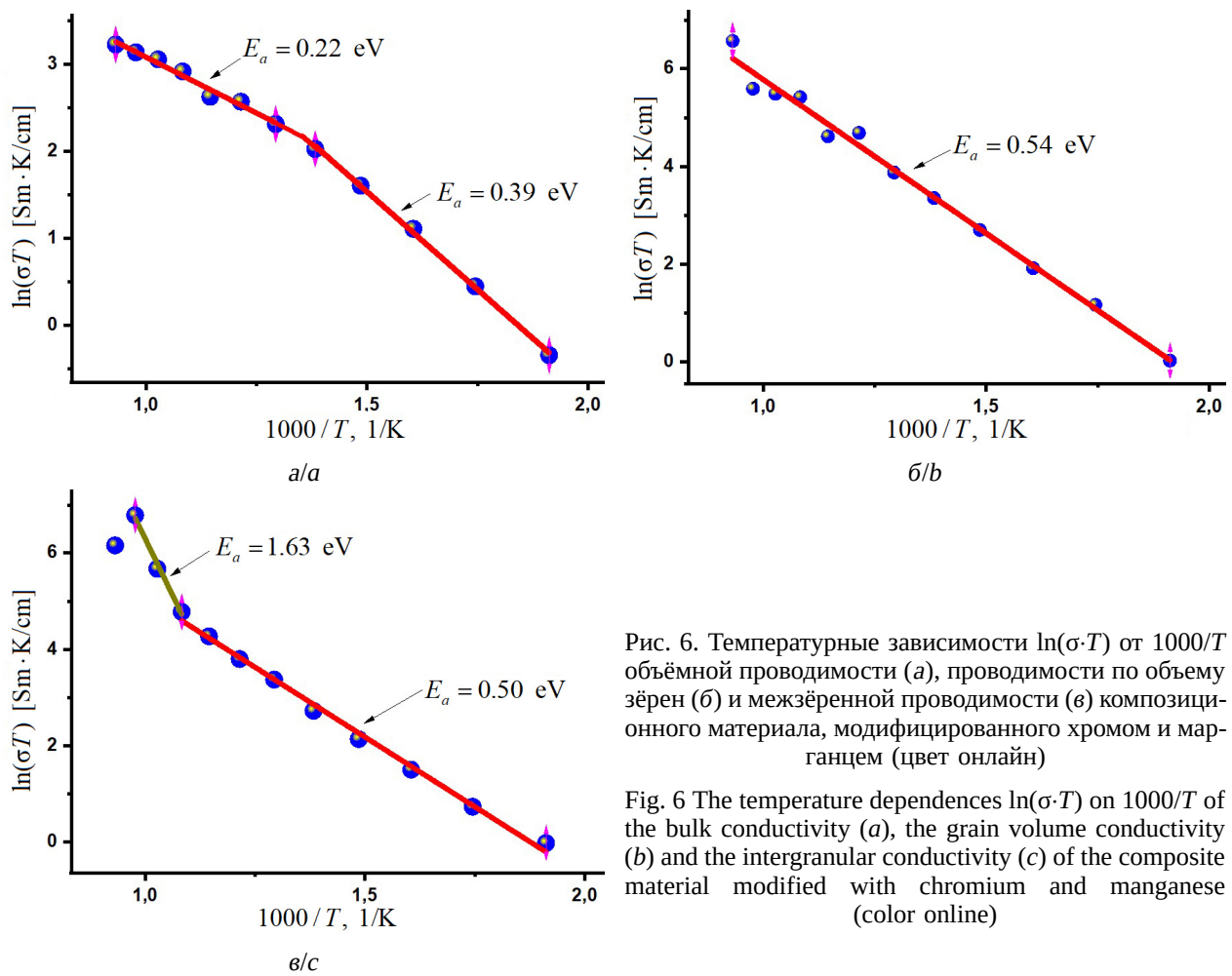


Рис. 6. Температурные зависимости $\ln(\sigma \cdot T)$ от $1000/T$ объёмной проводимости (а), проводимости по объёму зёрен (б) и межзёренной проводимости (в) композиционного материала, модифицированного хромом и марганцем (цвет онлайн)

Fig. 6 The temperature dependences $\ln(\sigma \cdot T)$ on $1000/T$ of the bulk conductivity (a), the grain volume conductivity (b) and the intergranular conductivity (c) of the composite material modified with chromium and manganese (color online)

температуре 700–800°C. При снижении температуры экспоненциальный показатель n_3 начинает уменьшаться, что может быть связано с возникающими диффузионными затруднениями, также связанными с хаотичной неоднородностью микроструктуры межзёренных границ. С другой стороны, увеличение диффузионной подвижности приводит к росту эффективной ёмкости (рис. 7, в), которая достигает максимума при температуре 550°C. Однако при дальнейшем снижении температуры значение $Z_{\text{СРЕЗ}}$, по-видимому, начинает отражать диффузионный импеданс, что вызывает его падение, так как коэффициент диффузии уменьшается с понижением температуры.

В отличие от межзёренного импеданса, импеданс объёма зёрен $Z_{\text{СРЕ2}}$ ведёт себя иначе (рис. 7, а). Значение экспоненци-

ального показателя n_2 изменяется от 0.88 до 0.7 (рис. 7, б), что может свидетельствовать о неравномерном протекании диффузии в объёме зёрен композиционного материала. Ёмкость на границах зёрен снижается с понижением температуры (рис. 7, а) и коррелирует с увеличивающимися диффузионными затруднениями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведённые исследования композиционного материала методом импедансной спектроскопии, содержащего в качестве основной фазы голландитоподобный твёрдый раствор $K_xMe_yTi_{8-y}O_{16}$, состоящий из $Cr_{1.54}K_{1.54}O_{16}Ti_{6.46}$ (82.1%), $Cr_{1.81}Mn_{1.19}O_4$ (10.2%), TiO_2 (7.1%) и MnO (0.7%), позволили определить ионную проводимость материала,

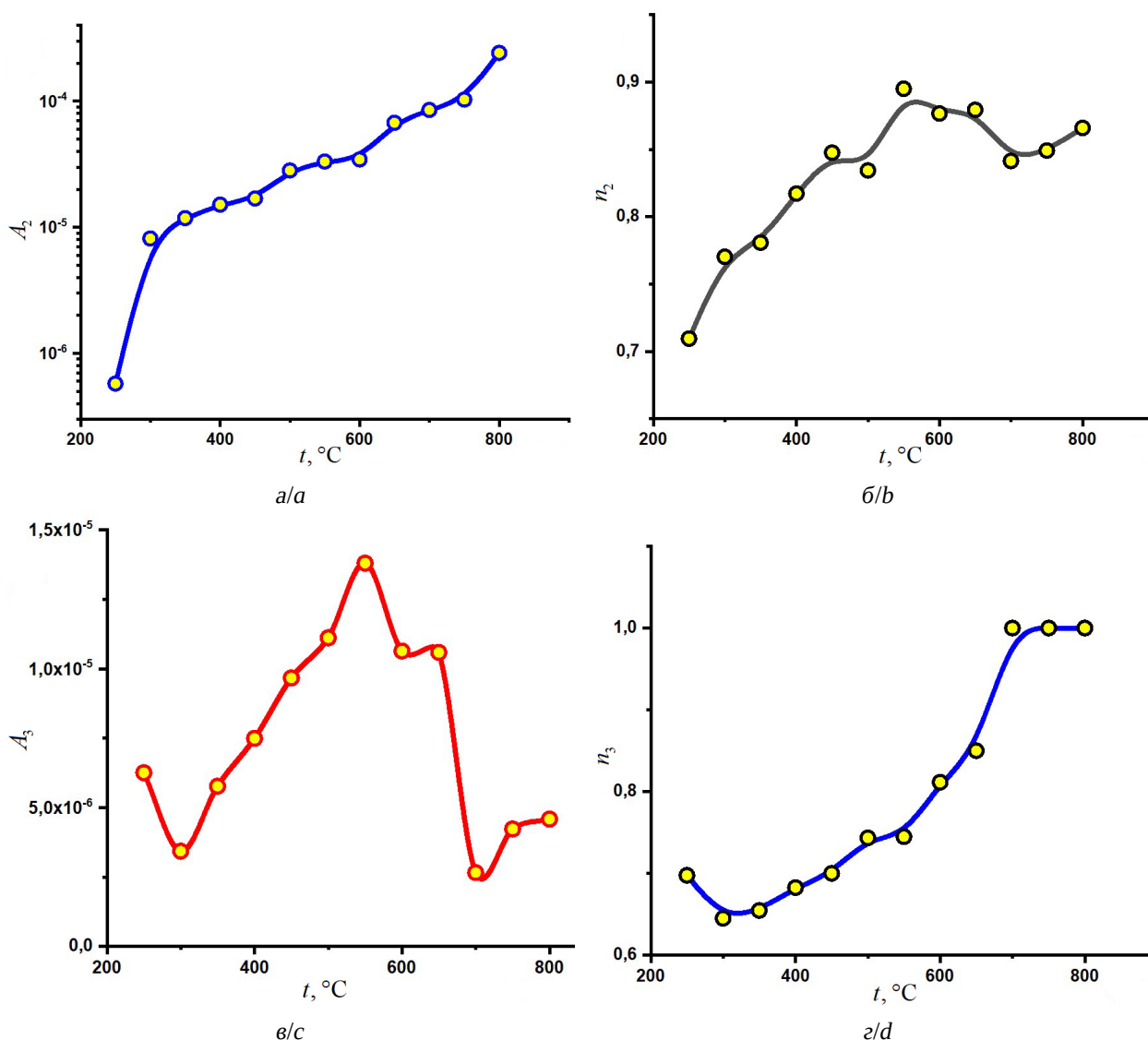


Рис. 7. Температурные зависимости элементов СРЕ эквивалентной схемы ячейки с композиционным материалом, модифицированным хромом и марганцем (цвет онлайн)

Fig. 7. The temperature dependences of the CPE elements of the equivalent circuit of the cell with the composite material modified with chromium and manganese (color online)

энергии активации объёмной проводимости, проводимости по объёму зёрен и межзёрённой проводимости. Представлены температурные экспериментальные зависимости элементов СРЕ для областей импеданса объёма зёрен (Z_{CPE2}) и для межзёрённого импеданса (Z_{CPE3}), а также проведено обсуждение наблюдаемых эффектов. Для более детального понимания механизмов проводимости в изучаемом композитном материале необходимо провести дополнительные исследования. Это позволит более точно определить вклад раз-

личных механизмов в общую проводимость, а также выявить оптимальные условия для применения композитов в электрохимических системах.

Таким образом, результаты исследований показывают, что модификация композиционного материала хромом и марганцем приводит к изменению его электрохимических свойств, что открывает новые возможности для разработки материалов с заданными электрохимическими и, возможно, электрофизическими характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spearing S. M.* Materials issues in microelectromechanical systems (MEMS) // *Acta Materialia*. 2000. Vol. 48, № 1. P. 179–196. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00294-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00294-3)
2. *Hao S., Dongsheng Fu, Jialong Li, Songlin Mu, Yunjiao Li, Qingyan Shang.* Preparation and dielectric properties of Ce-doped Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics // *Research on Chemical Intermediates*. 2015. Vol. 41. P. 3109–3116. <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1418-3>
3. *Kit-Ying Chan, Baohua Jia, Han Lin, Nishar Hameed, Joong-Hee Lee, Kin-Tak Lau.* A critical review on multifunctional composites as structural capacitors for energy storage // *Composite Structures*. 2018. Vol. 188. P. 126–142. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.12.072>
4. *Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Escalante-García J. I., Yurkov G. Yu., Goffman V. G.* Modified amorphous layered titanates as precursor materials to produce heterostructured nanopowders and ceramic nanocomposites // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 586. P. S494–S497. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.054>
5. *Tretyachenko E. V., Gorokhovskiy A. V., Yurkov G. Y., Fedorov F. S., Vikulova M. A., Kovaleva D. S., Orozaliev E. E.* Adsorption and photocatalytic properties of layered lepidocrocite-like quasi-amorphous compounds based on modified potassium polytitanates // *Particuology*. 2014. Vol. 17. P. 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2013.12.002>
6. *Gorokhovskiy A., Saunina S., Maximova L., Tretyachenko E., Goffman V., Escalante-García J. I., Vikulova M.* Synthesis and electric properties of the high-k ceramic composites based on potassium polytitanate modified by manganese // *Research on Chemical Intermediates*. 2022. Vol. 48, № 3. P. 1227–1248. <https://doi.org/10.1007/s11164-022-04669-x>
7. *Gorokhovskii A. V., Tretyachenko E. V., Kovaleva D. S., Vikulova M. A.* Synthesis and electrophysical properties of ceramic nanocomposites based on potassium polytitanate modified by chromium compounds // *Glass and Ceramics*. 2016. Vol. 73. P. 206–209. <https://doi.org/10.1007/s10717-016-9857-0>
8. *Макаров А. А., Третьяченко Е. В., Викулова М. А., Саунина С. И.* Изучения влияния условий спекания голландитной керамики на ее электрофизические свойства // *Химические проблемы современности 2023 : сборник материалов VII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Донецк, 16–18 мая 2023 г.) ; отв. ред. А. В. Белый. Донецк : Донецкий национальный университет, 2023. С. 113–116.*
9. *Gorokhovskiy A. V., Escalante-García J. I., Sánchez-Monjarás T., Gutiérrez-Chavarría C. A.* Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of TiO₂ with molten mixtures of KNO₃ and KOH // *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. № 13. P. 3541–3546 <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2003.12.006>
10. *Макаров А. А., Третьяченко Е. В., Викулова М. А., Саунина С. И.* Синтез и свойства голландитов системы K₂O-MNO-Cr₂O₃-TiO₂ на основе полититанатов калия // *Перспективные материалы и высокоэффективные процессы обработки : сборник материалов Всерос. молодежной конф. (Саратов, 18–19 мая 2022 г.) ; под общ. ред. А. А. Фомина. Саратов : Сарат. гос. техн. ун-т, 2022. С. 140–142.*
11. *Pouya Moetakef, Amber M. Larson, Brenna C. Hodges, Peter Zavalij, Karen J. Gaskell, Philip M. Piccoli, Efrain E. Rodriguez.* Synthesis and crystal chemistry of microporous titanates K_x(Ti, M)₈O₁₆ where M = Sc–Ni // *Journal of Solid State Chemistry*. 2014. Vol. 220. P. 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.08.012>
12. *Lucchesi S., Russo U., Della Giusta A.* Crystal chemistry and cation distribution in some Mn-rich natural and synthetic spinels // *European Journal of Mineralogy*. 1997. Vol. 9, № 1. P. 31–42. <https://doi.org/10.1127/ejm/9/1/0031>
13. *Khitrova V. I., Bundule M. F., Pinsker Z. G.* Electron-diffraction study of titanium-dioxide in thin-films // *Kristallografiya*. 1977. Vol. 22, № 6. P. 1253–1258. <https://doi.org/10.1107/S0108767305086277>
14. *Ruhemann F.* Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von Manganoxyd // *Physik. Ber.* 1935. Bd. 16. S. 2337.
15. *Гоффман В. Г., Макарова А. Д., Максимова Л. А., Гороховский А. В., Третьяченко Е. В., Горшков Н. В., Викулова М. А., Байняшев А. М.* Твердый 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>
16. *Укше Е. А., Букун Н. Г.* Твердые электролиты. М. : Наука, 1977. 176 с.
17. *Lucía dos Santos-Gómez L., Javier Zamudio García, Jose Manuel Porras-Vazquez, Enrique R. Losilla, D. Marrero-López.* Nanostructured BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} cathodes with different microstructural architectures // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, № 6. Article number 1055. <http://dx.doi.org/10.3390/nano10061055>
18. *Графов Б. М., Укше Е. А.* Электрохимические цепи переменного тока. М. : Наука, 1973. 128 с.
19. *Mark E. Orazem, Isabelle Frateur, Bernard Tribollet, Vincent Vivier, Sabrina Marcelin, Nadine Pébère, Annette L. Bunge, Erick A. White, Douglas P. Riemer, Marco Musiani.* Dielectric properties of materials showing constant-phase-element (CPE) impedance response // *Journal of The Electrochemical Society*.

2013. Vol. 160, № 6. Article number C215. <https://doi.org/10.1149/2.033306jes>

20. Shukdev Pandey, Devendra Kumar, Devendra Kumar, Lakshman Pandey. Equivalent circuit models using CPE for impedance spectroscopy of electronic ceramics // *Integrated Ferroelectrics*. 2017.

Vol. 183, № 1. P. 141–162. <https://doi.org/10.1080/10584587.2017.1376984>

21. Ram M. Electrical analysis of a ceramic: $\text{LiCo}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Cu}_{1/5}\text{VO}_4$ // *Physica B: Condensed Matter*. 2010. Vol. 405, № 19. P. 4201–4204. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.07.011>

REFERENCES

1. Spearing S. M. Materials issues in microelectromechanical systems (MEMS). *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, no. 1, pp. 179–196. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00294-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00294-3)

2. Hao S., Dongsheng Fu, Jialong Li, Songlin Mu, Yunjiao Li, Qingyan Shang. Preparation and dielectric properties of Ce-doped $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics. *Research on Chemical Intermediates*, 2015, vol. 41, pp. 3109–3116. <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1418-3>

3. Kit-Ying Chan, Baohua Jia, Han Lin, Nishar Hameed, Joong-Hee Lee, Kin-Tak Lau. A critical review on multifunctional composites as structural capacitors for energy storage. *Composite Structures*, 2018, vol. 188, pp. 126–142. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.12.072>

4. Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Escalante-Garcia J. I., Yurkov G. Yu., Goffman V. G. Modified amorphous layered titanates as precursor materials to produce heterostructured nanopowders and ceramic nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 586, pp. S494–S497. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.054>

5. Tretyachenko E. V., Gorokhovskiy A. V., Yurkov G. Y., Fedorov F. S., Vikulova M. A., Kovalova D. S., Orozaliev E. E. Adsorption and photo-catalytic properties of layered lepidocrocite-like quasi-amorphous compounds based on modified potassium polytitanates. *Particuology*, 2014, vol. 17, pp. 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2013.12.002>

6. Gorokhovskiy A., Saunina S., Maximova L., Tretyachenko E., Goffman V., Escalante-Garcia J. I., Vikulova M. Synthesis and electrical properties of the high-k ceramic composites based on potassium polytitanate modified by manganese. *Research on Chemical Intermediates*, 2022, vol. 48, no. 3, pp. 1227–1248. <https://doi.org/10.1007/s11164-022-04669-x>

7. Gorokhovskii A. V., Tretyachenko E. V., Kovalova D. S., Vikulova M. A. Synthesis and electrophysical properties of ceramic nanocomposites based on potassium polytitanate modified by chromium compounds. *Glass and Ceramics*, 2016, vol. 73, pp. 206–209. <https://doi.org/10.1007/s10717-016-9857-0>

8. Makarov A. A., Tretyachenko E. V., Vikulova M. A., Saunina S. I. Study of the influence of sintering conditions of hollandite ceramics on its electrophysical properties. *Khimicheskie problemy sovremenosti 2023: sbornik materialov VII Mezhdunarodnoi*

nauchnoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh (Donetsk, 16–18 maya 2023 g.); otv. red. A. V. Belyi [Beliy A. V., ed. Chemical Problems of our Time 2023: Collection of Proc. from the VII International scientific conference of students, postgraduates and young scientists (Donetsk, May 16–18, 2023). Donetsk, Donetsk National University Publ., 2023, pp. 113–116. (in Russian).

9. Gorokhovskiy A. V., Escalante-García J. I., Sánchez-Monjarás T., Gutiérrez-Chavarría C. A. Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of TiO_2 with molten mixtures of KNO_3 and KOH . *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, no. 13, pp. 3541–3546. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2003.12.006>

10. Makarov A. A., Tretyachenko E. V., Vikulova M. A., Saunina S. I. Synthesis and properties of hollandites of the $\text{K}_2\text{O-MnO-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system based on potassium polytitanates. In: *Perspektivnye materialy i vysokoeffektivnye protsessy obrabotki: sbornik materialov Vseros. molodezhnoy konf. (Saratov, 18–19 maya 2022 g.); pod. obshch. red. A. A. Fomina [Fomin A. A., total ed. Advanced Materials and Highly Efficient Processing Processes: Collection of Proc. of the All-Russian youth conf. (Saratov, May 18–19, 2022). Saratov, Saratov State Technical University Publ., 2022, pp. 140–142 (in Russian).*

11. Pouya Moetakef, Amber M. Larson, Brenna C. Hodges, Peter Zavalij, Karen J. Gaskell, Philip M. Piccoli, Efrain E. Rodriguez. Synthesis and crystal chemistry of microporous titanates $\text{K}_x(\text{Ti}, \text{M})_8\text{O}_{16}$ where $\text{M} = \text{Sc-Ni}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, vol. 220, pp. 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.08.012>

12. Lucchesi S., Russo U., Della Giusta A. Crystal chemistry and cation distribution in some Mn-rich natural and synthetic spinels. *European Journal of Mineralogy*, 1997, vol. 9, no. 1, pp. 31–42. <https://doi.org/10.1127/ejm/9/1/0031>

13. Khitrova V. I., Bundule M. F., Pinsker Z. G. Electron-diffraction study of titanium-dioxide in thin-films. *Kristallography*, 1977, vol. 22, no. 6, pp. 1253–1258. <https://doi.org/10.1107/S0108767305086277>

14. Ruhemann F. Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von Manganoxyd. *Physik. Ber.*, 1935, Bd. 16, S. 2337.

15. Goffman V. G., Makarova A. D., Maksimova L. A., Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Gorshkov N. V., Vikulova M. A., Baynyashev A. M.

Tverdyu proton-provodyashchiy keramicheskiy elektrolit dlya nakopiteley energii (Solid proton-conducting ceramic electrolyte for energy storage devices). *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 197–205 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-197-205>

16. Ukshe E. A., Bukun N. G. *Tverdyye elektrolity* [Solid electrolytes]. Moscow, Nauka, 1977. 176 p. (in Russian).

17. Lucía dos Santos-Gómez L., Javier Zamudio García, Jose Manuel Porras-Vazquez, Enrique R. Losilla, Marrero-López D. Nanostructured $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes with different microstructural architectures. *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, no. 6, article no. 1055. <https://doi.org/10.3390/nano10061055>

18. Grafov B. M., Ushke E. A. *Elektrokhimicheskiye tsepi peremennogo toka: monografiya* [Electrochemical

circuits of alternating current: Monograph]. Moscow, Nauka, 1973. 128 p. (in Russian).

19. Mark E. Orazem, Isabelle Frateur, Bernard Tribollet, Vincent Vivier, Sabrina Marcelin, Nadine Pébère, Annette L. Bunge, Erick A. White, Douglas P. Riemer, Marco Musiani. Dielectric properties of materials showing constant-phase-element (CPE) impedance response. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, vol. 160, no. 6, article no. C215. <https://doi.org/10.1149/2.033306jes>

20. Shukdev Pandey, Devendra Kumar, Devendra Kumar, Lakshman Pandey, Equivalent circuit models using CPE for impedance spectroscopy of electronic ceramics. *Integrated Ferroelectrics*, 2017, vol. 183, no. 1, pp. 141–162. <https://doi.org/10.1080/10584587.2017.1376984>

21. Ram M. Electrical analysis of a ceramic: $\text{LiCo}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Cu}_{1/5}\text{VO}_4$. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, vol. 405, no. 1, pp. 4201–4204. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.07.011>

Поступила в редакцию 10.01.2025; одобрена после рецензирования 15.01.2025; принята к публикации 20.01.2025; опубликована 28.02.2025
The article was submitted 10.01.2025; approved after reviewing 15.01.2025; accepted for publication 20.01.2025; published 28.02.2025