**Синтез, структура и интеркаляционные свойства новых титанониобатов (Li,H)TiNbO5 и (Na,H)TiNbO5**

***Маренко А.П.,1 Алексеева А.М.,1 Дрожжин О.А.,1 Антипов Е.В.1,2***

*Студент, 6 курс специалитета*

*1Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*2Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

*E-mail: marenko.andrey@mail.ru*

На данный момент наиболее востребованными накопителями энергии являются металл‑ионные аккумуляторы (МИА). Совершенствование литий‑ионных аккумуляторов, а также разработка натрий‑ионных аккумуляторов, во многом зависят от создания новых анодных материалов, способных обеспечить безопасное использование МИА при различных условиях. Материалы на основе оксидов титана, а также смешанных оксидов титана и ниобия (Li4Ti5O12, TiNb2O7, Ti2Nb2O9) являются наиболее конкурентоспособными анодным материалам на основе различных форм углерода [1].

Новые титанониобаты лития и натрия, (Li,H)TiNbO5 и (Na,H)TiNbO5, получены многостадийным синтезом с применением ионного обмена. На первом этапе твердофазным методом синтезировали образец KTiNbO5. Далее KTiNbO5 подвергли ионному обмену путем выдерживания в 1 М растворе HNO3 для получения «твёрдой кислоты» HTiNbO5, кристаллизующейся в ромбической сингонии (пр. гр. *Pnma*, *Z* = 4) с параметрами элементарной ячейки, указанными в таблице 1. В структуре HTiNbO5 октаэдры [(Ti,Nb)O6] соединены ребрами и вершинами в зигзагообразные слои, между которыми расположены атомы водорода [2]. Отжигом HTiNbO5 в эвтектической смеси LiOH/LiNO3 и расплаве глутамата натрия получены титанониобаты (Li,H)TiNbO5 и (Na,H)TiNbO5, соответственно. При ионном обмене Li/H и Na/H сохраняется структурный мотив «твёрдой кислоты», но изменяется взаимное расположение слоев октаэдров, что приводит к моноклинному искажению структуры (пр. гр. *P*21/*m*, *Z* = 2, таблица 1).

Таблица 1. Параметры и объем элементарной ячейки соединений HTiNbO5, (Li,H)TiNbO5 и (Na,H)TiNbO5

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Состав  | *a*, Å | *b*, Å | *c*, Å | β, ° | *V*, Å3 |
| HTiNbO5 | 6.5359(2) | 3.7767(1) | 16.692(1) |  | 412.02(3) |
| (Li,H)TiNbO5 | 6.421(1) | 3.7698(5) | 8.108(3) | 92.26(2) | 196.10(9) |
| (Na,H)TiNbO5 | 6.4721(9) | 3.7856(4) | 8.841(2) | 90.39(1) | 216.60(6) |

Интеркаляционные свойства полученных соединений исследованы в условиях электрохимической Li‑ионной и Na‑ионной интеркаляции методом хронопотенциометрии. Обратимая емкость анодных материалов на основе HTiNbO5 и (Li,H)TiNbO5 в литий‑ионной электрохимической ячейке составила ⁓120 мА·ч/г. Оптимизация методов синтеза позволила получить образец HTiNbO5 c размером частиц ~400–800 нм, для которого в условиях литиевой интеркаляции обратимая емкость достигла 240 мА·ч/г при потенциале 1.5 В отн. Li/Li+.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (№ 19‑73‑10078).*

**Литература**

1. Griffith K.J., Harada Y., Egusa S., Ribas R.M., Monteiro R.S., Von Dreele R.B., Cheetham A.K., Cava R.J., Grey C.P., Goodenough J.B. Titanium Niobium Oxide: From Discovery to Application in Fast‑Charging Lithium‑Ion Batteries // Chem. Mater. 2021. Vol. 33. P. 4‑18.

2. Rebbah H., Pannetier J., Raveau B. Localization of hydrogen in the layer oxide HTiNbO5 // J. Solid State Chem. 1982. Vol. 41. P. 57‑62.