**Сложные титанониобаты *A*TiNbO5 (A = H+, Li+, Na+, K+): синтез, структура и интеркаляционные свойства**

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

*Аспирант, 1 год обучения*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

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

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

Кристаллические структуры сложных титанониобатов *A*TiNbO5 образованы путем различной пространственной упаковки слоев октаэдров [(Ti,Nb)O6], между которыми расположены *A*–катионы (*A* = H, Li, Na и K). Прочные ковалентные внутри слоевые связи в сочетании с межслоевым кулоновским взаимодействием обеспечивают устойчивость структур в условиях ионного обмена и электрохимической интеркаляции. Возможность реализации многоэлектронных процессов при Li+/Na+–(де)интеркаляции (Ti4+↔Ti3+, Nb5+↔Nb3+) позволяет рассматривать титанониобаты *A*TiNbO5 как перспективные объекты для поиска новых анодных материалов для металл–ионных аккумуляторов. Цель данной работы состояла в разработке методов синтеза соединений *A*TiNbO5, их структурном исследовании, а также исследовании их анодных свойств в условиях Li+/Na+–электрохимической интеркаляции.

Прямым высокотемпературным синтезом может быть синтезирован только титанониобат калия — KTiNbO5. Ионный обмен K+/H+ в водном растворе позволяет получить «твёрдую кислоту» HTiNbO5, которая используется в качестве прекурсора для химического (в расплаве LiOH/LiNO3 [1] и в расплаве глутамата натрия) и электрохимического синтеза LiTiNbO5 и NaTiNbO5. Структура KTiNbO5 решена методом РСА по монокристальным дифракционным данным. Структуры LiTiNbO5 и NaTiNbO5 решены прямыми методами по порошковым дифракционным данным и уточнены методом Ритвельда (табл. 1).

В структуре KTiNbO5 октаэдры [(Ti,Nb)O6] соединены ребрами и вершинами в зигзагообразные слои. Ионный обмен K+/H+ позволяет сохранить структурный мотив и стабилизировать структуру HTiNbO5 за счет формирования жёстких межслоевых водородных связей. Смещение слоев при ионном обмене H+/Li+ иH+/Na+ позволяет осуществить координацию гораздо меньших по размеру катионов лития и натрия при сохранении слоистой структуры. При этом, в структуре LiTiNbO5 моноклинное искажение и разворот слоев приводит к образованию протяженных каналов, доступных для электрохимической интеркаляции 1Li+ на ф.е. (Стеор. = 117.7 мА·ч·г–1).

Интеркаляционные свойства полученных соединений исследованы в условиях электрохимической Li–ионной и Na–ионной интеркаляции методом хронопотенциометрии. Обратимая емкость анодных материалов на основе HTiNbO5 и LiTiNbO5 в Li–ионной полуячейке составляет ⁓120 мА·ч·г–1.

Таблица 1. Параметры и объем элементарной ячейки соединений KTiNbO5, HTiNbO5, LiTiNbO5 и NaTiNbO5

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Состав  | Пр. группа, *Z* | *a*, Å | *b*, Å | *c*, Å | *β*, ° | *V/Z*, Å3 |
| KTiNbO5 | *Pnma*, *Z* = 4 | 6.4501(4) | 3.7970(2) | 18.420(1) |  | 112.8(1) |
| HTiNbO5 | *Pnma*, *Z* = 4 | 6.5378(2) | 3.7776(1) | 16.722(1) |  | 103.25(1) |
| LiTiNbO5 | *P*21/*m*, *Z* = 2 | 6.421(1) | 3.7701(6) | 8.109(5) | 92.23(2) | 98.1(2) |
| NaTiNbO5 | *Pcmn*, *Z* = 4 | 6.468(1) | 3.7861(6) | 17.652(6) |  | 108.1(2) |

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (№ 17*–*73*–*30006*–*1).*

**Литература**

1. Colin J.F., Pralong V., Caignaert V., Hervieu M., Raveau B. A Novel Layered Titanoniobate LiTiNbO5:  Topotactic Synthesis and Electrochemistry versus Lithium // Inorg. Chem. 2006. Vol. 45. P. 7217.