**Взаимосвязь структурных и электрохимических характеристик смешанного фосфата натрия и титана-ниобия и параметров его синтеза**

***Разуваева В.А.***

*Студент, 3 курс специалитета*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail:* [*varvara.r2004a@gmail.com*](mailto:varvara.r2004a@gmail.com)

Создание металл-ионных аккумуляторов с улучшенными функциональными свойствами – актуальная задача современной энергетики. Ключевым фактором, определяющим характеристики аккумулятора, является выбор электродного материала. Фосфаты вида AxNbM(PO4)3 со структурой NASICON рассматриваются в качестве перспективных анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов благодаря комбинации редокс-переходов ниобия (NbV/NbIV/NbIII) и переходов других d-металлов, локализованных в области низких потенциалов. Ранее в нашей научной группе была продемонстрирована электрохимическая активность соединений вышеуказанного состава с M=V, Cr, Al, в то время как фосфат с M=Ti ещё не исследован [1].

Синтез образцов проводили с помощью золь – гель метода Печини с последующим двухстадийным отжигом в инертной атмосфере. Помимо температуры и времени второй стадии отжига, в ходе синтеза также варьировали соотношение натрия и титана (Na:Ti = 1, 1.5), в результате чего было получено две группы образцов. Несмотря на то, что в обоих случаях образовалась насиконоподобная фаза (пространственная группа *Rc*), параметры ее элементарной ячейки заметно различались (таблица 1). Кристаллические структуры были уточнены по данным порошковой дифракции с использованием метода Ритвельда.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и результаты структурного уточнения для насиконоподобных фаз NaxTiNb(PO4)3.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Na:Ti | *a*, Å | *b*, Å | *V*, Å3 | *Rp* | *RF* | Примесные фазы |
| 1 | 8.509(2) | 22.414(5) | 1405.4(3) | 3.36 | 3.35 | — |
| 1.5 | 8.5155(22) | 22.576(6) | 1417.8(7) | 5.03 | 3.72 | (Ti,Nb)O2 |

Были собраны электрохимические натриевые полуячейки и проведены циклическая вольтамперометрия, а также гальваностатические измерения. Все образцы продемонстрировали обратимую электрохимическую активность в интервале потенциалов 0.8–2.7 В отн. Na+/Na. При этом в их поведении наблюдались различия, предположительно связанные с возникновением антисайт-дефектов Ti3+ ↔ Na+, приводящих к блокировке диффузионных путей и деформации каркаса. Эта гипотеза основана на появлении рутилоподобной примесной фазы смешанного оксида (Ti,Nb)O2, образование которой, по-видимому, происходит вследствие внедрения избыточного натрия в позиции переходного металла. Схожая ситуация на примере фазы Na4(NaTi)(PO4)3 описана в литературе [2]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что варьирование параметров синтеза смешанного фосфата натрия и титана-ниобия влияет на электрохимические свойства фазы и создаёт предпосылки для их улучшения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда*

*РНФ - 23 – 13 – 000 – 71*

**Литература**

1. Khasanova NR, Panin RV, Cherkashchenko IR, Zakharkin MV, Novichkov DA, Antipov EV. NaNbV(PO4)3: Multielectron NASICON-Type Anode Material for Na-Ion Batteries with Excellent Rate Capability // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2023. Vol. 15(25). P. 30272-30280.

2. Krimi S., Mansouri I., Jazouli A. El, Chaminade J.P., Gravereau P., Flem G. Le. The Structure of Na5Ti(PO4)3 // J. of Solid State Chem. 1993. Vol. 105(2). P. 561-566.