

**Li<sub>3</sub>[(V,P)O<sub>4</sub>]: новая ванадиевая разновидность литиофосфата с ацентричной кристаллической структурой**

**Яковлева Екатерина Владимировна**

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва, Россия

E-mail: [tanuyamba@mail.ru](mailto:tanuyamba@mail.ru)

Интенсивное исследование строения и свойств литиевых соединений в последние три десятилетия связано с перспективностью их использования в портативных источниках энергии, благодаря высокому электроположительному потенциалу лития и его малому атомному весу. Современные материалы для литий-ионных батарей представляют собой, в частности, синтетические аналоги фосфатных минералов. Привлекательность фосфатов в качестве таких материалов обусловлена их достаточно высокой термодинамической и кинетической стабильностью, значительными рабочими потенциалами из-за индуктивного эффекта фосфатных комплексов, а также в связи с экологической безопасностью, связанной с большим числом фосфатных минералов. Так, минерал пегматитов – литиофосфат Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и его ванадатный аналог Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> являются высокоэффективными анодными материалами для литий-ионных батарей. Диффузия ионов Li<sup>+</sup> в кристаллической структуре обеспечивает, более высокую проводимость в случае высокотемпературных centrosymmetric модификаций фосфата и ванадата лития, в сравнении с их низкотемпературными ацентричными разновидностями. Напротив, для полярной кристаллической структуры низкотемпературной фазы Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> характерны перспективные оптические свойства – способность к генерации второй гармоники.

При исследовании продуктов гидротермальной кристаллизации в системе Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>–Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–H<sub>2</sub>O, идентифицирована новая разновидность ванадата лития Li<sub>3</sub>[(V,P)O<sub>4</sub>] ( $a = 6.3050(12)$ ,  $b = 10.921(2)$ ,  $c = 4.9450(10)$  Å, пр. гр. *Pbn*2<sub>1</sub>,  $Z = 4$ ,  $R = 0.0298$ ), в структуре которой атомы ванадия в тетраэдрическом окружении разбавлены атомами фосфора. Новое соединение можно отнести к обширной группе синтетических фаз и минералов, со структурами, производными от гексагональной структуры цинкита ZnO, в основе которых лежит более или менее искаженная гексагональная плотнейшая упаковка из атомов кислорода. Заселение катионных позиций в тетраэдрическом окружении атомами разного сорта обычно приводит к понижению симметрии структуры до ромбической и к увеличению объема элементарной ячейки. Такого рода соединения с нейтральными тетраэдрическими каркасами обладают схожими физическими свойствами и часто образуют твердые растворы. В этой группе можно выделить несколько структурных типов, различающихся как симметрией (пространственная группа), так и составом.

В докладе проанализированы особенности кристаллохимии нового соединения Li<sub>3</sub>[(V,P)O<sub>4</sub>] в контексте сопоставления с родственными структурами фосфатов, ванадатов и силикатов, представляющими технологический интерес в качестве анодных материалов для литий-ионных батарей.

**Слова благодарности**

Автор выражает благодарность научному руководителю Якубович О.В. за содействие в подготовке и написании работы, Димитровой О.В. за предоставленные образцы, а также Зубковой Н.В. за помощь в получении рентгеновского экспериментального материала на дифрактометре и Япаскурту В.О. за анализ кристаллов на микрозонде.