

Обзорная статья  
УДК 546.07.273  
DOI: 10.37102/0869-7698\_2023\_227\_01\_8  
EDN: SZMLJR

## Бораты $\text{LiMBO}_3$ ( $M = \text{Cd}, \text{Zn}$ ): синтез, строение и перспективы применения

Т.Н. Хамаганова

*Татьяна Николаевна Хамаганова*

кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник  
Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия  
khama@binm.ru  
[https:// orcid.org/0000-0002-8970-1481](https://orcid.org/0000-0002-8970-1481)

**Аннотация.** Обобщены литературные данные о методах синтеза, условиях выращивания кристаллов, полиморфизме, кристаллических структурах и физико-химических свойствах боратов лития с кадмием и цинком. Кратко рассмотрены результаты основных исследований и перспективы применения соединений в качестве люминесцентных матриц, пигментов, материалов для электродов литий-ионных аккумуляторов.

**Ключевые слова:** бораты, полиморфизм, кристаллические структуры, люминесцентные материалы, пигменты, анодные материалы литий-ионных аккумуляторов

**Для цитирования:** Хамаганова Т.Н. Бораты  $\text{LiMBO}_3$  ( $M = \text{Cd}, \text{Zn}$ ): синтез, строение и перспективы применения // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 1. С. 93–111. [http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698\\_2023\\_227\\_01\\_8](http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_8).

**Благодарности.** Экспериментальные данные получены с помощью оборудования ЦКП БИП СО РАН.

**Финансирование.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание БИП СО РАН № 0273-2021-0008).

# Borates $\text{LiMBO}_3$ ( $M = \text{Cd}, \text{Zn}$ ): synthesis, structure and prospects for applications

T.N. Khamaganova

*Tatyana N. Khamaganova*

Candidate of Sciences in Chemistry, Associate Professor, Senior Researcher

Baikal Institute of Nature Management, SB RAS, Ulan-Ude, Russia

khama@binm.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8970-1481>

**Abstract.** Literature data on synthesis methods, crystal growth conditions, polymorphism, crystal structures, and physicochemical properties of lithium borates with cadmium and zinc are summarized. The results of the main studies and the prospects for the use of compounds as luminescent matrices, pigments, and materials for electrodes of lithium-ion batteries are briefly considered.

**Keywords:** borates, polymorphism, crystal structures, luminescent materials, pigments, anode materials for lithium-ion batteries

**For citation:** Khamaganova T.N. Borates  $\text{LiMBO}_3$  ( $M = \text{Cd}, \text{Zn}$ ): synthesis, structure and prospects for applications. *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(1):93-111. (In Russ.). [http: dx.doi.org/10.37102/0869-7698\\_2023\\_227\\_01\\_8](http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_8).

**Acknowledgments.** Experimental data were obtained using the equipment of the Collective Use Center BINM SB RAS.

**Financing.** The work was supported by Basic Project of BINM SB RAS N 0273-2021-0008.

## Введение

Боратные соединения в настоящее время очень привлекательны для научного сообщества в связи с широким спектром их приложений. Они выделяются среди других неорганических материалов многообразием составов, кристаллических структур и проявляют уникальную совокупность механических и физико-химических свойств [1–7]. Перспективность боратов определяется широкой областью прозрачности, значительным лазерным порогом повреждения, оптическим качеством, химической устойчивостью и термической стабильностью [8–12]. Способность атома бора проявлять двоякую координацию, образуя кислородные группы  $[\text{BO}_3]^{3-}$  и  $[\text{BO}_4]^{5-}$ , приводит к поливариантности кристаллических структур. Среди анионных групп внимание привлекают плоские изолированные  $[\text{BO}_3]^{3-}$ -группы, край фундаментального поглощения которых лежит дальше в УФ-области (170–200 нм), чем у  $[\text{BO}_4]^{5-}$  (160 нм) и анионных групп других классов неорганических соединений, а нелинейная восприимчивость их выше.

Благодаря уникальным свойствам кристаллы некоторых боратов становятся кандидатами для создания материалов нелинейной оптики, мини-лазеров, люминофоров [13–17].

В последнее время неуклонно растет интерес к боратам переходных металлов вследствие возможного применения их в дизайне и изготовлении электронных и оптических устройств. Полианионы с сильными ковалентными связями, такие как  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ , повышают окислительно-восстановительную энергию переходного металла через индуктивный эффект и стабилизацию структуры, тем самым обеспечивая высокую производительность и химическую безопасность материала. Как известно, желательными характеристиками материалов для литий-ионных батарей считаются однофазность, равномерная морфология микрочастиц, однородность и развитая площадь поверхности. Существует необходимость в разработке новых электродных материалов низкой стоимости, нетоксичных, обладающих высокой плотностью энергии и стабильной структурой для широкой области применений.

В настоящем обзоре основное внимание уделяется методам получения боратов  $\text{LiMBO}_3$ , где  $\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}$ . Обсуждаются также имеющиеся данные о их полиморфизме, кристаллических структурах, возможностях использования в качестве пигментов, люминофоров, электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА).

### Полиморфизм и синтез порошков $\text{LiMBO}_3$

Впервые упоминание о борате  $\text{ZnLiBO}_3$  содержится в [18]. Соединение обнаружено при исследовании диаграммы состояния системы  $\text{ZnO-LiBO}_2$  методом термического анализа и рентгенографии. Борат  $\text{ZnLiBO}_3$  получен при нагревании оксида  $\text{ZnO}$  с избытком  $\text{LiBO}_2$  при  $800^\circ\text{C}$  и экстракцией непрореагировавшего  $\text{LiBO}_2$  в метаноле. Моноборат  $\text{ZnLiBO}_3$  плавится инконгруэнтно с выделением  $\text{ZnO}$ .

Позднее по результатам рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии была построена диаграмма состояния системы  $\text{LiBO}_2\text{-CdO}$  [19]. По мнению авторов [19], в системе  $\text{LiBO}_2\text{-CdO}$  образуются два соединения:  $\text{Li}_3\text{CdB}_3\text{O}_7$  и  $\text{LiCdBO}_3$ , которые плавятся конгруэнтно при  $780$  и  $835^\circ\text{C}$  соответственно. Двойной борат  $\text{LiCdBO}_3$  образуется в виде мелкокристаллических агрегатов белого цвета со стекляннм блеском. При температуре около  $760^\circ\text{C}$  он испытывает рентгенографически различимые  $\alpha \rightarrow \beta$  полиморфные превращения: низкотемпературная ( $\alpha$ ) модификация существует до  $760 \pm 20^\circ\text{C}$ , выше этой температуры она переходит в высокотемпературную ( $\beta$ ) модификацию. Сравнение межплоскостных расстояний  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций  $\text{LiCdBO}_3$ , полученных в работе [19] с триклинной и гексагональной модификациями двойного бората  $\text{LiCdBO}_3$ , выделенными гидротермально в системе  $\text{CdO-B}_2\text{O}_3\text{-LiOH-H}_2\text{O}$  [20–22], показало, что они являются идентичными соединениями. Фазовая диаграмма системы  $\text{LiBO}_2\text{-CdO}$  также исследовалась Л. Вэй с соавторами [23]. В системе обнаружено только одно соединение  $\text{LiCdBO}_3$ , которое плавится инконгруэнтно выше  $867^\circ\text{C}$  по реакции:  $\text{LiCdBO}_3 \rightarrow \text{L (liquid)} + \text{CdO}$ .

В работе [23] проводили отжиг таблетированной под давлением смеси  $\text{LiBO}_2$  и  $\text{CdCO}_3$ . В процессе кристаллизации жидких образцов, по мнению авторов,  $\beta\text{-LiCdBO}_3$  формируется сначала при  $320^\circ\text{C}$ , существует до  $520^\circ\text{C}$ , затем

переходит в  $\alpha$ - $\text{LiCdBO}_3$ . Авторами [19, 23] получены две полиморфные формы двойного бората  $\text{LiCdBO}_3$ . Гексагональная фаза  $\text{LiCdBO}_3$  исследована в работе [24].

Изучение субсолидусной области тройных оксидных систем  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MO}-\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}$ ) подтвердило образование только одного соединения состава  $\text{LiMBO}_3$  [25–29]. В [25] указаны недостатки при проведении синтеза  $\text{LiCdBO}_3$  авторами [19], приведшие к ошибочным результатам. В частности, авторы пытались достичь равновесия реакции, отжигая предварительно расплавленные образцы.

В [27–29] в условиях проводимого эксперимента были получены высокотемпературные модификации  $\beta$ - $\text{LiMBO}_3$ . Согласно [30] структурный тип  $\text{LiZnBO}_3$  зависит от условий синтеза соединений: так, высокотемпературная фаза получена твердофазным методом при  $1000^\circ\text{C}$ , кристаллы низкотемпературной фазы  $\text{LiZnBO}_3$  – гидротермально [31].

К.-С. Чангом [32] приготовлен однофазный поликристаллический образец  $\alpha$ - $\text{LiZnBO}_3$  нагреванием эквимолярной смеси  $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnO}$  сначала при  $620^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, затем при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. Однофазный  $\alpha$ - $\text{LiZnBO}_3$  может быть получен из тех же исходных реагентов отжигом при  $600^\circ\text{C}$  в течение 1 мес. [33]. В [34] при образовании  $\text{LiZnBO}_3$  стехиометрическую смесь  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ZnO} + \text{H}_3\text{BO}_3$  растворяли в разбавленной азотной кислоте. Раствор выпаривали для удаления воды и азотной кислоты, нагревали при  $600^\circ\text{C}$  и выдерживали до 3 нед. с промежуточной гомогенизацией продуктов. Отмечено, что в синтезируемом образце наблюдалось небольшое количество  $\text{ZnO}$ , что связано с улетучиванием  $\text{Li}_2\text{O}$  во время прокаливания. Авторы цитируемой работы аналогичным образом получали  $\text{LiCdBO}_3$ , выдерживая смесь при  $700^\circ\text{C}$  с последующей закалкой.

В исследовании [35] в качестве исходного материала вместо  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  использован  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , температура нагрева составила  $1000^\circ\text{C}$ .

Имеются сведения о синтезе  $\alpha$ - $\text{LiZnBO}_3$  золь-гель технологией [36]. Как известно, этим методом получают наноразмерные частицы. Процесс заключается в переводе (гидролиз и поликонденсация) жидкого раствора в гель. Стехиометрические соотношения нитрата лития, гексагидрата нитрата цинка (II) и борной кислоты (1 : 1 : 1) растворяли в пропионовой кислоте, которая служила растворителем. Далее раствор перемешивали и нагревали при  $100^\circ\text{C}$  до формирования желтого геля, который сушили, а высохший порошок прокаливали при  $700^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере. Частицы полученного бората  $\text{LiZnBO}_3$  имели сферическую форму (рис. 1).

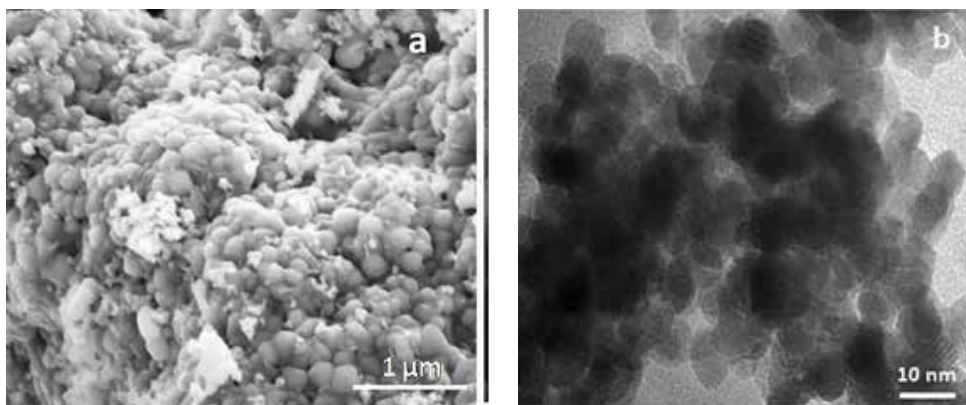


Рис. 1. Морфология материала  $\text{LiZnBO}_3$ : *a* – СЭМ-, *b* – ТЕМ-изображение частиц малого размера [36]

## Условия выращивания кристаллов $\text{LiMBO}_3$

Двойной борат лития-кадмия  $\text{LiCdVO}_3$  обладает полиморфизмом и существует в трех модификациях: триклинной, моноклинной и гексагональной [19–24, 28, 31, 32].

Исследованные ортобораты  $\text{LiMBO}_3$  плавятся инконгруэнтно с выделением оксида  $\text{MO}$  [23, 28]. Температура и характер плавления  $\text{LiCdVO}_3$ , установленные в работе [19], отличаются от данных других авторов. Причиной тому могут служить выбранные условия синтеза соединения, которые привели к получению неравновесного образца.

Литий-цинковый борат имеет более высокую температуру плавления (табл. 1). На термограмме охлаждения обнаружен резкий пик при  $745^\circ\text{C}$ , который по мнению авторов [18] принадлежит фазе, которая очевидно кристаллизуется при охлаждении. По-видимому, пик отвечает фазовому переходу и не проявляется на термограмме нагревания, поскольку практически совпадает с температурой синтеза  $800^\circ\text{C}$ . Подобное мы наблюдали при образовании высокотемпературной формы  $\beta\text{-LiCdVO}_3$ , синтезированной при  $650^\circ\text{C}$ . На кривой охлаждения имел место эффект на  $636^\circ\text{C}$ , отвечающий переходу из  $\alpha$ - в  $\beta$ -форму [25]. Ввиду отсутствия кривой охлаждения  $\text{LiZnVO}_3$  авторами [28] не была зафиксирована температура фазового перехода.

Таблица 1

Термические характеристики  $\text{LiMBO}_3$

M	$T_{\text{ф.п.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Характер плавления	Ссылка
Cd	760	835	Конгруэнтный	[19]
Cd	$690 \pm 10$	$867 \pm 3$	Инконгруэнтный	[23]
Cd	636	862	-«-	[25]
Zn	–	1104	-«-	[28]
Zn	–	1120	-«-	[18]

Прозрачные и бесцветные кристаллы двух полиморфных модификаций  $\text{LiCdVO}_3$  – гексагональной и триклинной, пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА), получены гидротермально [20, 21]. Кристаллы  $\text{LiCdVO}_3$  гексагонального габитуса с развитым пинакоидом  $\{001\}$  и плотностью  $4,58 \text{ г/см}^3$  оптически положительны. Главные показатели преломления их, определенные в иммерсии методом центрального экранирования, составили  $N_g = 1,785(2)$ ,  $N_p = 1,767(2)$ . В ультрафиолете кристаллы люминесцировали красным цветом. Обе модификации кристаллизуются в одной и той же системе  $\text{CdO-V}_2\text{O}_5\text{-LiOH-H}_2\text{O}$ , но гексагональная форма  $\text{LiCdVO}_3$  – при  $450^\circ\text{C}$ , а триклинная –  $250^\circ\text{C}$  [21]. Триклинные кристаллы призматического габитуса люминесцировали в УФ свете розовым цветом, а в ИК – желтым.

В [23] при выращивании кристаллов обеих полиморфных модификаций  $\text{LiCdVO}_3$  в качестве растворителя использовали хлорид лития  $\text{LiCl}$ . Кристаллы моноклинной фазы получены медленным охлаждением расплава с  $750$  до  $730^\circ\text{C}$ . Кристаллы гексагональной модификации выращены охлаждением расплава ниже  $650^\circ\text{C}$ . В обоих случаях выделены прозрачные и бесцветные кристаллы.

В работе [32] прозрачные бесцветные кристаллы триклинной модификации  $\text{LiZnVO}_3$  выращены медленным охлаждением расплава, содержащего

1ZnO : 1,1LiBO<sub>2</sub>, с 1370 до 800 К, а затем до комнатной температуры. Для выращивания α-LiZnBO<sub>3</sub> в работе [33] использована многокомпонентная порошковая смесь из Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + ZnO + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, взятых в молярном соотношении 4 : 8 : 8 : 3.

В [34] при получении кристаллов LiZnBO<sub>3</sub> (1) и LiCdBO<sub>3</sub> (2) в качестве растворителя использовали Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Порошковую смесь реагентов аналитической чистоты Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + ZnO + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в молярном отношении 2 : 1 : 6 : 4 выдерживали при 750 °С в течение недели. Затем очень медленно охлаждали до 100 °С и закаливали на воздухе. В результате образовывались бесцветные, прозрачные, пластинчатые кристаллы (1). Такие же режимы охлаждения использованы при выращивании светло-желтых призматических кристаллов (2), где исходные вещества LiBO<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, CdO, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> брали в соотношении 2 : 5 : 4 : 4.

В табл. 2 приведены методы получения ортоборатов LiMBO<sub>3</sub> (M = Cd, Zn).

Таблица 2

Методы синтеза и практические свойства LiMBO<sub>3</sub>

Матрица	Легирующие ионы	Метод синтеза	Область возможного применения	Ссылка
α-LiZnBO <sub>3</sub>	Mn <sup>2+</sup>	Твердофазный	Красный люминофор	[37]
α-LiZnBO <sub>3</sub>	Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	Твердофазный	Пигменты	[38]
LiZnBO <sub>3</sub>		Золь-гель	Катодный материал для ЛИА	[36]
Композит				
LiZnBO <sub>3</sub> /C	Sm <sup>3+</sup>		Анодный материал для ЛИА	[39]
LiZnBO <sub>3</sub>		Сжигание раствора	Белые светодиоды	[40]
α-LiCdBO <sub>3</sub>		Твердофазный	Розовый люминофор	[19]
β-LiCdBO <sub>3</sub>		Твердофазный	Красный люминофор	[19]
α-LiCdBO <sub>3</sub>	Mn <sup>2+</sup>	Раствор-расплавная технология	Нелинейная оптика	[24]
α-LiCdBO <sub>3</sub>		Твердофазный	Нелинейная оптика	[29]

### Кристаллическое строение боратов LiMBO<sub>3</sub>

Для системы Li<sub>2</sub>O–CdO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> исследование фазовых равновесий привело к открытию одной тройной фазы, LiCdBO<sub>3</sub> [23, 25]. Это соединение кристаллизуется в трех полиморфных формах, которые к настоящему времени структурно охарактеризованы. Кристаллографические характеристики LiCdBO<sub>3</sub>, полученные рентгеноструктурным анализом на монокристаллах, приведены в табл. 3.

Впервые кристаллические структуры определены на монокристаллах сначала для гексагональной модификации LiCdBO<sub>3</sub> – I [20, 22], а затем и триклинной LiCdBO<sub>3</sub> – II [21]. Уточнение структуры LiCdBO<sub>3</sub> – I показало, что она собрана из бесконечных гексагональных призм, в которые заключены колонка Cd-полуоктаэдров, «метацепочка» из Li-тетраэдров и «нитка» В-треугольников [20]. Основу структуры триклинной модификации LiCdBO<sub>3</sub> – II составляют вытянутые зигзагообразные цепочки из спаренных общими ребрами Cd-полуоктаэдров, ориентированных псевдоквадратными основаниями в противоположные стороны вдоль оси *c*. Cd-цепочки жестко соединяются между собой спарившимися Li-тетраэдрами, причем каждая связана с четырьмя Cd-цепочками (с двумя по общему ребру (3,057 Å), с двумя через общую кислородную вершину), а также дискретными В-треугольниками, которые скрепляют по три Cd-цепочки [21].

Кристаллографические характеристики  $\text{LiMBO}_3$ 

М	Сингония	Пр. гр.*	Параметры ячейки, Å			Углы крист. решетки, °	Z**	Ссылка
			a	b	c			
Cd	Гекс.	$P\bar{6}$	6,324(2)		3,2638(7)		3	[20]
Cd	Трикл.	$P\bar{1}$				$\alpha = 91,46(3)$ $\beta = 89,64(4)$ $\gamma = 104,85(4)$	4	[21]
Cd	Монокл.	$P2_1/c$	10,4159(14)	9,005(2)	10,756(2)	$\beta = 92,521(13)$	16	[34]
Zn	««	$C2/c$	5,094(1)	8,806(3)	10,374(4)	$\beta = 91,09(3)$	8	[31]
Zn	««	$C2/c$	8,746(2)	5,091(1)	6,129(1)	$\beta = 118,75(13)$	4	[33]
Zn	Трикл.	$P\bar{1}$	5,0915(9)	5,059(1)	6,156(1)	$\alpha = 65,81(1)$ $\beta = 65,56(1)$ $\gamma = 59,77(1)$	8	[32]
Zn	««	$P\bar{1}$	5,0559(15)	6,097(2)	8,0359(18)	$\alpha = 75,75(2)$ $\beta = 89,86(2)$ $\gamma = 89,79(3)$	4	[34]

\* Пространственная группа симметрии.

\*\* Число формульных единиц в ячейке.

Структура моноклинного  $\text{LiCdVO}_3$  долгое время не была определена из-за отсутствия качественных монокристаллов. Так, авторам [23] удалось определить только параметры элементарной ячейки на монокристалле. Набор систематических погасаний был противоречив и не позволил установить даже пространственную группу симметрии (пр. гр.) кристалла.

Полная расшифровка кристаллической структуры моноклинной формы двойного бората  $\text{LiCdVO}_3$  была сделана недавно впервые и стала возможной после получения пригодных для РСТА монокристаллов [34]. Основными строительными блоками в структуре  $\text{LiCdVO}_3$  являются  $\text{CdO}_5$ -тригональные бипирамиды,  $\text{VO}_3$ -треугольники. Каждая  $\text{CdO}_5$ -бипирамида разделяет два ребра с соседними бипирамидами, формируя  $^1_\infty[\text{CdO}_3]^{4-}$  одномерные цепочки, идущие вдоль направления  $[\bar{1}02]$  (рис. 2, а). Эти цепочки удерживаются вместе плоскими группами  $\text{VO}_3$ , формируя трехмерную  $^3_\infty[\text{CdO}_3]^{1-}$  сетку. Группы  $\text{VO}_3$  и кадмий-кислородные цепи соединяются таким образом, что три О-вершины каждого треугольника  $\text{VO}_3$  расположены в трех разных  $^1_\infty[\text{CdO}_3]^{4-}$  цепочках. Трехмерный каркас содержит два вида открытых каналов, идущих параллельно направлению  $[001]$ : большой, имеющий в поперечном сечении восьмивершинник, и малый – с четырехвершинной пустотой. Первый занят катионами Li, тогда как второй слишком мал для заполнения другими атомами (рис. 2, б). Каждый атом Li координирован четырьмя атомами О. Средние расстояния Li–О в тетраэдрах варьируют от 1,949 до 1,974 Å и хорошо согласуются с ожидаемым значением 1,970 Å, рассчитанным из радиуса Li-иона ( $KЧ = 4$ ) по [41]. Величины углов в борокислородных треугольниках лежат в пределах от 118,6(5) до 121,4(5)° и указывают на их практически плоскую форму. Расстояния В–О находятся в пределах 1,355(7)–1,385(7) Å и близки к литературным значениям.

Впервые кристаллическая структура монокристалла высокотемпературной формы  $\beta\text{-LiZnVO}_3$ , полученного гидротермально, определена О.С. Бондаревой с

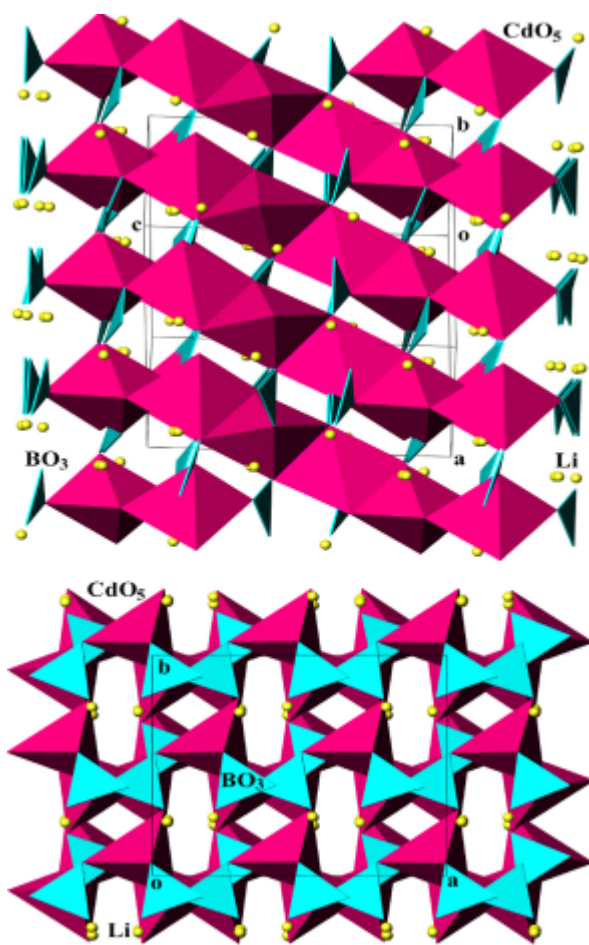


Рис. 2. Проекция структуры  $\text{LiCdBO}_3$  на плоскости (230) (a) и (001) (b) [34]

три треугольных пустот каркаса. Несмотря на представленное в работе описание структуры моноклинной фазы  $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ , авторы допускают модель беспорядка  $\text{Li}^+/\text{Zn}^{2+}$ , поскольку дополнительные структурные уточнения показали, что атомы лития и цинка занимают две очень близкие позиции ( $\text{Li1-Zn1} = 0,631(12) \text{ \AA}$ ) с коэффициентом занятости 0,5. Отмечено, что в кристалле моноклинной формы  $\beta\text{-LiZnBO}_3$  [31] атомы Li и Zn занимают две статистически близкие позиции ( $\text{Li1-Li2} = 1,09(6) \text{ \AA}$ ,  $\text{Zn1-Zn2} = 0,4242(4) \text{ \AA}$  соответственно). Параметры элементарных ячеек моноклинных поликристаллов  $\text{LiZnBO}_3$ , полученных авторами [28, 36], хорошо согласуются с результатами, представленными в [33].

По данным [32] структура триклинного кристалла  $\text{LiZnBO}_3$  содержит слои из плоских  $\text{BO}_3$ -групп и зигзагообразные полосы чередующихся Li- и Zn-многогранников, которые объединяются в единый трехмерный каркас. Атомы Li и Zn совместно занимают искаженные  $\text{LiO}_4$ - и  $\text{ZnO}_4$ -тетраэдры, причем положение атомов металлов неупорядочены.

Недавно появились результаты расшифровки триклинного кристалла  $\text{LiZnBO}_3$  [34]. Основу структуры составляют  $\text{ZnO}_4$ - и  $\text{LiO}_4$ -тетраэдры, тригональные бипирамиды  $\text{ZnO}_5$  и  $\text{BO}_3$ -треугольники. Смежные  $\text{ZnO}_5$ -бипирамиды, связываясь

соавторами [31]. Позднее была описана структура этой модификации, но названа  $\alpha\text{-LiZnBO}_3$  [33]. По данным обеих работ структура моноклинной формы кристаллизуется в пр. гр.  $C2/c$ , однако параметры решетки и объемы кристаллов отличаются. Это касается и триклинной модификации  $\text{LiZnBO}_3$ , параметры ячеек которой также разнятся [32, 34].

По [33] в структуре  $\alpha\text{-LiZnBO}_3$  выделены тетраэдры  $\text{ZnO}_4$ , пятивершинники  $\text{LiO}_5$  и  $\text{BO}_3$ -треугольники. Два тетраэдра  $\text{ZnO}_4$ , связываясь вместе общими ребрами, образуют  $\text{Zn}_2\text{O}_6$  – димеры. Каждый димер  $\text{Zn}_2\text{O}_6$  связан с шестью другими общими O-вершинами, образуя трехмерный ZnO-каркас. В каркасе выделены шестигранные каналы, занятые атомами Li, как показано на рис. 3. Атомы бора располагаются вну-



общими ребрами, образуют  $Zn_2O_8$ -димеры. Димеры, соединяясь общими вершинами с  $ZnO_4$ -тетраэдрами, формируют бесконечные одномерные  ${}^1_{\infty}[ZnO_3]^{4-}$  цепочки, параллельные кристаллографической оси  $b$ . На рис. 4 показана проекция кристаллической структуры  $LiZnBO_3$  вдоль направлений  $[100]$  ( $a$ ) и  $[010]$  ( $b$ ). Цепочки сшиваются вместе  $BO_3$ -треугольниками, образуя трехмерный  ${}^3_{\infty}[ZnBO_3]^{1-}$  анионный каркас. Внутри каркаса имеются

одномерные открытые каналы, проходящие параллельно направлению  $[010]$ , где расположены катионы  $Li^+$ . Выделены два типа искаженных  $LiO_4$ -тетраэдров. Геометрические параметры более искаженного  $LiO_4$  составили:  $Li-O = 1,905(14)–2,290(14) \text{ \AA}$ ,  $O-Li-O = 89,9(5)–121,5(7)^\circ$ ; для  $Li_2O_4$ :  $1,893(13)–2,033(13) \text{ \AA}$ ,  $O-Li-O = 95,6(6)–119,2(7)^\circ$ . Средние расстояния  $Zn-O$  в тетраэдрах ( $1,953 \text{ \AA}$ , КЧ = 4) немного короче, чем в тригональных бипирамидах ( $2,123 \text{ \AA}$ , КЧ = 5). Два независимых атома В имеют треугольную кислородную координацию с расстояниями  $B-O$  в пределах от  $1,369(9)$  до  $1,394(9) \text{ \AA}$  и углами от  $117,9(6)$  до  $122,6(7)^\circ$ . Отмечено, что результаты расшифровки структуры согласуются с балансом валентных усилий связей на атомах  $Li$ ,  $Zn$  и  $B$ .

По мнению авторов [34], фазы  $LiZnBO_3$ , полученные ранее [31–33], метастабильны, в их структурах обнаружены статистически заполненные позиции металлов. К примеру, в [32] при одинаковой пр. гр.  $P\bar{1}$  объем ячейки почти вдвое меньше, чем в кристалле, полученном в [34]. Наблюдаемая неупорядоченность в положениях атомов  $Li$  и  $Zn$ , как полагают авторы, указывает на ее нестабильность.

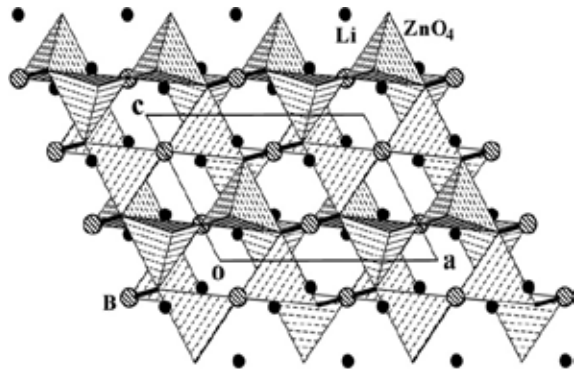


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры  $\alpha$ - $LiZnBO_3$  вдоль оси  $b$  [33]

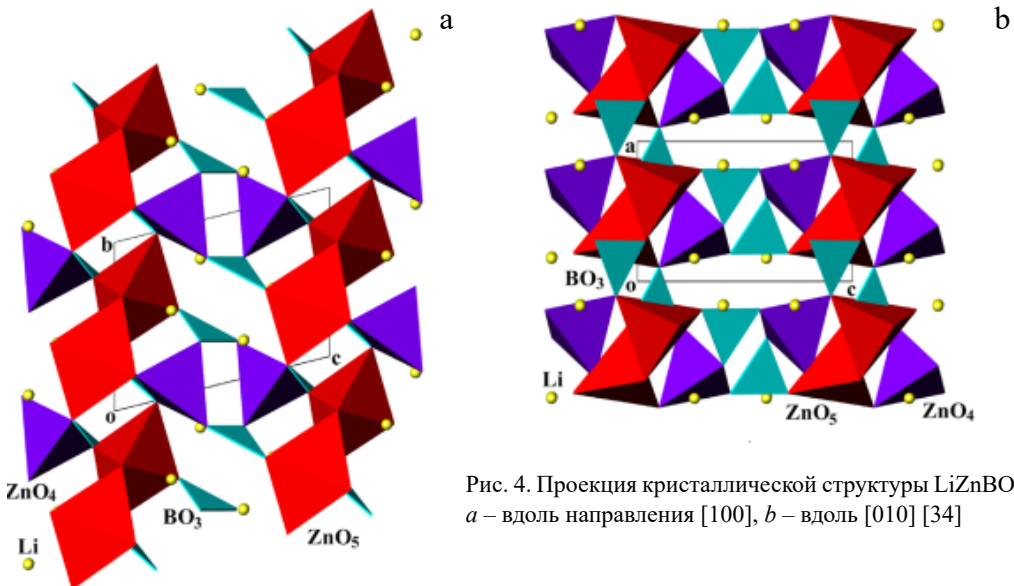


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры  $LiZnBO_3$ :  $a$  – вдоль направления  $[100]$ ,  $b$  – вдоль  $[010]$  [34]

Напротив, по их данным, в триклинной структуре наблюдается упорядоченное положение атомов Li и Zn, указывая на ее стабильность.

Таким образом, двойные бораты  $\text{LiMBO}_3$  ( $M = \text{Cd}, \text{Zn}$ ) кристаллизуются в трех полиморфных модификациях. Все полиморфные формы  $\text{LiCdVO}_3$ , из которых две низкотемпературные (триклинная, гексагональная (обе –  $\alpha$ -)) и высокотемпературная ( $\beta$ -), структурно охарактеризованы. Соединение  $\alpha\text{-LiCdVO}_3$  кристаллизуется в гексагональной сингонии (пр. гр.  $\text{P}\bar{6}$  и проявляет большой эффект генерации второй оптической гармоники (коэффициент эффективной нелинейной восприимчивости  $d_{\text{eff}} = 3$  относительно  $d_{\text{eff}} \text{KH}_2\text{PO}_4$  [24]. В кристаллической структуре плоские тригональные анионные  $\text{VO}_3^{3-}$ -группы изолированы друг от друга [20–22]. Кристаллические структуры  $\text{LiZnVO}_3$  определены для триклинной и моноклинной модификаций. Гексагональная структура низкотемпературной формы остается неопищенной ввиду сложности выделения ее монокристаллов. Структуры ортоборатов характеризуются наличием изолированных  $\text{VO}_3^{3-}$ -групп.

## Прикладные свойства $\text{LiMBO}_3$

### Пигменты

Бораты лития с  $\text{LiMBO}_3$  ( $M = \text{Zn}, \text{Cd}$ ) могут найти широкое применение благодаря оптическим, электрическим, люминесцентным свойствам в квантовой электронике, лазерной технике, производстве литий-ионных аккумуляторов и пигментов [35–40].

В настоящее время существует большой интерес к разработке высокоэффективных пигментов. В эту категорию попадают ярко окрашенные пигменты с хорошей химической стабильностью в термальной зоне и такими дополнительными функциональными возможностями, как инфракрасная отражательная способность. Большинство новых пигментов, о которых сообщалось в последнее время, содержат ионы переходного металла. В них цвет возникает из-за электронных переходов в частично занятых d-состояниях этих ионов. Цветные неорганические соединения, которые поглощают в видимой области и отражают в дальней ИК-области, называются «холодными пигментами». Согласно современным разработкам новых пигментных материалов, замещение ионов в оксидах на ионы переходных металлов приводит к искаженным и необычным координационным геометриям, обеспечивая яркость цветов и функциональность новых высокоэффективных пигментов [42]. В работе [38] исследованы фазы на основе  $\alpha\text{-LiZnVO}_3$ , легированные двухвалентными металлами Co, Ni, Cu и трехвалентными Mn, Fe для оценки возможности применения этих соединений в качестве холодных пигментов. Основанием для этого явилась неупорядоченная кристаллическая структура матрицы  $\alpha\text{-LiZnVO}_3$  с точки зрения заполнения Zn- и Li-полиэдров. Были исследованы спектры отражения фаз  $\alpha\text{-LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{VO}_3$  ( $x = 0,10$  и  $0,25$ ),  $\alpha\text{-LiZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{VO}_3$  ( $0 < x \leq 0,05$ ),  $\alpha\text{-LiZn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{VO}_3$  ( $x = 0,10$ ) в ближнем ИК-диапазоне. Спектры  $\alpha\text{-LiZn}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{VO}_3$  и  $\alpha\text{-LiZn}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}\text{VO}_3$  демонстрируют около 20 % отражательной способности с пиками отражения и поглощения, которые соответствуют электронным переходам в тетраэдрических  $\text{Co}^{\text{II}}d^7$  и  $\text{Cu}^{\text{II}}d^9$  соответственно. Установлено, что Ni-замещенный  $\alpha\text{-LiZn}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{VO}_3$  имеет самую высокую отражательную способность в ближней ИК-области – около 45 % с поглощением, соответствующим тетраэдрическим переходам  $\text{Ni}^{\text{II}}d^9$ .

Замена ионами  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  положений  $\text{Zn}^{\text{II}}$  в  $\alpha\text{-LiZnBO}_3$  обуславливает яркую окраску: синюю для  $\text{Co}^{\text{II}}$ , пурпурную для  $\text{Ni}^{\text{II}}$  и фиолетовую для  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Цветовые координаты  $\alpha\text{-LiZn}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{BO}_3$  соответствуют пурпурной области диаграммы цветности CIE 1931, показанной на рис. 5.

Замещение  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , однако, не дает какого-либо четкого цвета. Оптические спектры поглощения производных  $\alpha\text{-LiZnBO}_3$  были интерпретированы на основе переходов поля лигандов, которые происходят в искаженном тетраэдрическом хромофоре  $\text{MO}_4$ . Исходя из спектров в ближней инфракрасной области (NIR), Ni-замещенное соединение имеет более высокую отражательную способность NIR, чем другие исследованные соединения. Спектральные данные показали, что эти производные проявляют умеренную ИК отражательную способность, которая существенна для применения их в качестве «холодных пигментов».

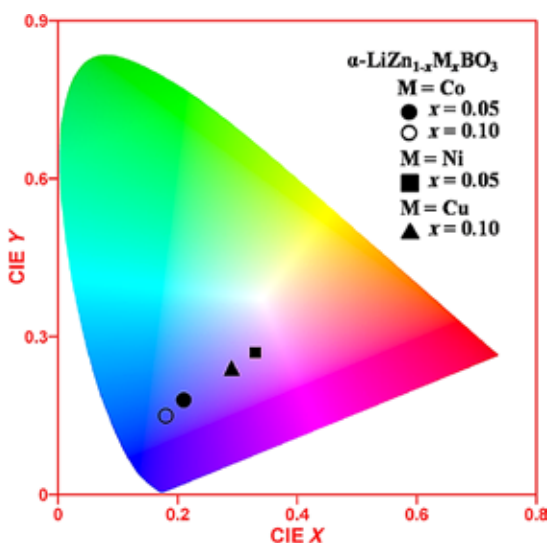


Рис. 5. Диаграмма цветности CIE для соединений  $\alpha\text{-LiZn}_{1-x}\text{M}_x\text{BO}_3$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) по [38]

### Люминофоры

Для создания новых люминесцентных материалов важное значение имеют ионы  $\text{Mn}^{2+}$ . На основе их люминесценции изготовлены хорошо известные зеленые люминофоры [43]. В то же время активно разрабатываются узкополосные красные люминофоры с областью свечения 620–650 нм для светодиодов теплого белого света. Поскольку положение низшего возбужденного состояния  $\text{Mn}^{2+}$  сильно зависит от напряженности кристаллического поля, это позволит смещать излучение замещенных центров  $\text{Mn}^{2+}$  с зеленого на красный цвет. Обычно тетраэдрически координированный ион  $\text{Mn}^{2+}$  (слабое кристаллическое поле) дает зеленое излучение, тогда как октаэдрически координированный  $\text{Mn}^{2+}$  (сильное кристаллическое поле) – оранжево-красное [43]. В [37] исследовали  $\alpha\text{-LiZnBO}_3:\text{Mn}^{2+}$ , ожидая, что ионы  $\text{Mn}^{2+}$  заместят ионы  $\text{Zn}^{2+}$  в тетраэдре ввиду близких ионных радиусов. Синтез образцов  $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ , легированных  $\text{Mn}^{2+}$ , осуществляли традиционным твердофазным методом.

Присутствие ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в матрице  $\alpha\text{-LiZnBO}_3$  подтверждали спектрами ЭПР. В спектрах отражения света всех легированных образцов обнаружены узкие сильные полосы поглощения, расположенные в интервале 400–450 нм. При возбуждении на 431 нм наблюдалась аномальная красная эмиссионная полоса на длине волны 550–800 нм, обусловленная сильным кристаллическим полем из-за искаженного тетраэдра. Спектры излучения показали широкую полосу красного излучения с максимумом при 647 нм для всех легированных образцов независимо от длины волны возбуждения и концентрации  $\text{Mn}^{2+}$  (рис. 6). Для тетраэдрически координированного  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\alpha\text{-LiZnBO}_3$  красное излучение является аномальным.

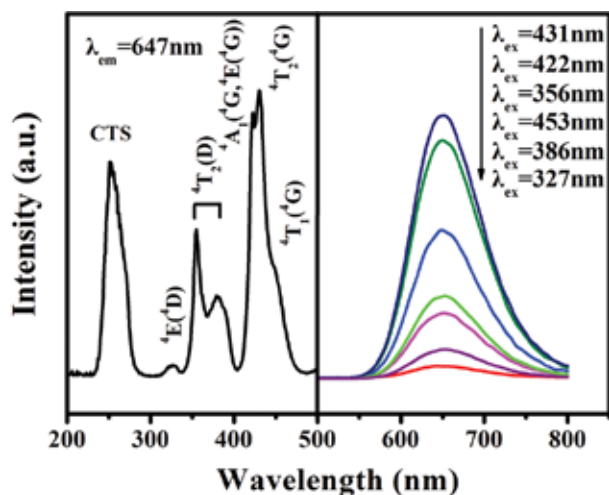


Рис. 6. Спектры возбуждения на 647 нм и излучения на разных длинах волн  $\text{LiZnBO}_3:0,07\text{Mn}^{2+}$  при комнатной температуре [37]

кретной структуре соединения. Авторы указывают, что аномальное красное свечение в соединениях цинка с тетраэдрически координированным ионом марганца ранее было обнаружено в [44, 45].

Методом сжигания раствора получен оранжево-красный люминофор  $\text{LiZnBO}_3:\text{Sm}^{3+}$  [40]. Оптические свойства его исследованы методами фотолуминесцентной и ультрафиолетовой/видимой спектроскопии. В спектре излучения при длине волны возбуждения 401 нм зарегистрированы пики при 565, 602 и 648 нм, отнесенные к электрическим дипольным переходам. Ширина запрещенной зоны материала, рассчитанная по спектру диффузного отражения, составила 5,8 эВ. Сделан вывод о возможном применении настоящего люминофора в светодиодах ближнего УФ-излучения.

### *Материалы электродов для литий-ионных аккумуляторов*

В последнее время отдельные исследования были сосредоточены на  $\text{LiZnBO}_3$  как электродном материале для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), которые являются перспективными устройствами для хранения энергии, обладающими высокой плотностью запасаемой энергии и низким уровнем саморазряда. Для разработки легких, компактных и вместе с тем емких ЛИА ведется активный поиск новых материалов. Химический состав и особенности структур материалов катодов и анодов определяют рабочие характеристики ЛИА [46, 47]. Принцип работы ЛИА: в процессе заряда ионы лития из материала положительного электрода переходят в электролит, затем взаимодействуют с материалом отрицательного электрода. При разряде протекают обратные процессы [47].

В работе [35] исследовали электрохимическое поведение моноклинного  $\text{LiZnBO}_3$ , обладающего каркасной структурой, для использования в качестве катодного материала. Каждый образец измельчали в пасту с ацетиленовым черным и политетрафторэтиленовым (PTFE) связующим при массовом соотношении 84 : 4 : 12, и смесь прижимали никелевой сеткой для измерения внедрения/

Авторы [37] связывают его с дальнейшим расщеплением  $d$ -уровня  $\text{Mn}^{2+}$  при переходе из возбужденного состояния в основное  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ . При концентрации 7 мол.%  $\text{Mn}^{2+}$  наблюдалось тушение люминесценции. Рассчитанная координата цветности люминофора (0,66; 0,34) очень близка к стандартному красному цвету (0,66; 0,33) [37].

В [37] отмечено, что аномальное явление привлекает все большее внимание, поскольку является важным для понимания люминесцентных свойств ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в кон-

извлечения лития. В качестве эталонного использовали ( $\text{Ag} / \text{Ag}^+$ ) электрод для неводного растворителя, в качестве противоположного электрода – природный графит. Измерение процесса внедрения/извлечения  $\text{Li}$  выполнено в гальваностатическом режиме с  $0 \leq x \leq 0,5$ , где  $x$  – содержание  $\text{Li}$  в формульной единице  $\text{Li}_x\text{ZnBO}_3$ . Проводимость компактного порошка  $\text{LiZnBO}_3$  составила  $2,12 \times 10^{-9}$  С/см, что намного меньше, чем у  $\text{LiFeBO}_3$  ( $1,52 \times 10^{-4}$  С/см) [48] и  $\text{LiFePO}_4$  ( $2,2 \times 10^{-9}$  С/см) [49]. Электрохимическую емкость образцов ( $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ) оценивали по весу активных материалов. Отмечено, что сравнительные эксперименты с использованием  $\text{ZnO}$  в качестве активного материала не показали таких заряд-разрядных значений. Емкость  $\text{LiZnBO}_3$  по сравнению с  $\text{Li}/\text{Li}^+$  составила  $17 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  в интервале потенциалов 1,3–4,3 В. Она оказалась больше, чем у  $\text{ZnO}$ . Вероятно, это связано с тем, что  $\text{LiZnBO}_3$  действовал как конденсатор двойного электрического слоя (EDLC) и электрический заряд накапливался в области раздела между электролитом и порошком  $\text{LiZnBO}_3$ . Авторы считают, что низкая электропроводность лития предполагает улучшение значений проводимости путем обработки углеродом.

В [36] изучены оптические и электрохимические свойства моноклинной модификации  $\text{LiZnBO}_3$  с пр. гр.  $\text{C2/c}$  для использования в качестве катодного материала. Частицы исследуемого вещества, полученного золь-гель методом, имели наноразмеры и форму сфер. В спектре поглощения образца обнаружена сильная полоса при  $\sim 216$  нм, ширина запрещенной зоны составила 5,57 эВ. Получены широкие спектры люминесценции, свидетельствующие о наличии в материале дефектов индуцированного свечения. Проводимость материала  $\text{LiZnBO}_3$  определяли измерением импеданса, используя электрод  $\text{Ag} / \text{LiZnBO}_3 / \text{Ag}$  на переменном токе (200 мВ) и в диапазоне частот 10 Гц – 10 МГц. Расчетная электропроводность образца равна  $9,52 \times 10^{-9}$  С/см. Измерение заряд-разрядных характеристик выполнено в гальваностатическом режиме при скорости  $\text{C} / 10$  в интервале потенциалов 2–4,8 В. Изученный материал обеспечивает емкость первого заряда  $78,82 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  и первую разрядную емкость  $12,8 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . Разрядная емкость в 10-м цикле составляет  $7 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . Снижение мощности катода  $\text{LiZnBO}_3$  объясняется высокой поляризацией и формированием на поверхности твердого слоя электролита. По результатам спектров импеданса выявлено, что материал  $\text{LiZnBO}_3$ , полученный золь-гель методом, проявляет характеристики диэлектрика. Авторы заключают, что увеличения пропускной способности можно достичь за счет оптимизации условий синтеза, легирования и токопроводящего покрытия.

В [39] исследовали сочетание углерода с боратом  $\text{LiZnBO}_3$  и формирование композита для использования в качестве анодного материала для ЛИА. Авторы описали приготовление и испытание анода на основе сетчатого композита  $\text{LiZnBO}_3/\text{C}$ , синтезированного простым методом пиролиза полимера при  $600^\circ\text{C}$  в течение 7 ч в атмосфере аргона. Были предложены механизмы протекающих реакций заряда и разряда. Материал продемонстрировал высокую начальную емкость ( $860 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ) и отличную циклическую стабильность. При токе  $500 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$  обратимая емкость достигала  $590 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  во втором цикле, что составило 94,47 %. После 600 циклов достигнута остаточная емкость  $559 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . Композит показал начальную удельную разрядную емкость  $1103,8 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  и емкость  $622,7 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  через 50 циклов. В работе получены весьма высокие результаты в отношении емкости и длительности циклирования. Отмечена превосходная стабильность полученного материала.

## Заклучение

Поликристаллические бораты  $\text{LiMBO}_3$  ( $M = \text{Zn}, \text{Cd}$ ) получают традиционно высокотемпературными твердофазными реакциями (проводят спекание карбоната лития, оксида  $\text{MO}$  и борной кислоты). Некоторые авторы использовали в качестве исходного вещества предварительно синтезированный или заводской борат лития  $\text{LiBO}_2$ . Ввиду инконгруэнтного характера плавления наиболее приемлемой и распространенной методикой выращивания кристаллов является раствор-расплавная технология. В качестве растворителей используются легкоплавкие хлориды, например  $\text{LiCl}$ , оксид  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и простые бораты типа  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Гидротермальный метод позволяет получать кристаллы при невысоких температурах – от 250 до 450 °С. Однако этот метод требует специальных автоклавов и ампул, использование которых приводит к дополнительным расходам.

Двойные бораты  $\text{LiMBO}_3$  ( $M = \text{Cd}, \text{Zn}$ ) обладают полиморфизмом. Борат  $\text{LiCdBO}_3$  существует в трех модификациях: триклинной, моноклинной и гексагональной. Все полиморфные формы  $\text{LiCdBO}_3$ , из которых две низкотемпературные  $\alpha$ -формы (триклинная, гексагональная) и одна высокотемпературная  $\beta$ -форма, структурно охарактеризованы. Борат  $\alpha\text{-LiCdBO}_3$ , кристаллизующийся в ацентричной пр. гр.  $\bar{P}6$ , характеризуется значительным эффектом второй оптической гармоникой и может проявлять нелинейно-оптические свойства. Установлено, что коэффициент его эффективной нелинейной восприимчивости в 3 раза превышает значение для дигидроортофосфата калия ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). Особенностью кристаллического строения ортоборатов  $\text{LiMBO}_3$  ( $M = \text{Cd}, \text{Zn}$ ) является наличие в их структурах изолированных  $\text{BO}_3^{3-}$ -групп. Кристаллические структуры  $\text{LiZnBO}_3$  определены для триклинной и моноклинной модификаций. Структура моноклинной фазы  $\text{LiZnBO}_3$  с пр. гр.  $C2/c$  характеризуется статистическим заполнением позиций атомами  $\text{Li}$  и  $\text{Zn}$ . Эта особенность структуры определяет функциональные свойства соединения.

Замещение ионов цинка в  $\text{LiZnBO}_3$  на двухвалентные  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  приводит к получению уникальных синего, пурпурного, фиолетового цветов, имеющих важное значение для разработки современных, недорогих и экологичных пигментных материалов. Порошковая матрица  $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ , легированная ионами  $\text{Mn}^{2+}$ , может быть использована как перспективный красный компонент для создания белого светодиода. Введение в структуру  $\alpha\text{-LiZnBO}_3$  активных ионов  $\text{Sm}^{3+}$  приводит к образованию красно-оранжевого люминофора, пригодного для использования в светодиодах ближнего УФ-излучения.

Высокие эксплуатационные показатели (емкость, циклируемость, стабильность при циклировании) нового сетчатого композита  $\text{LiZnBO}_3/\text{C}$  позволяют говорить о перспективах его как анодного материала для литий-ионных аккумуляторов.

К настоящему времени, несмотря на многообещающие возможности приложенных изученных соединений, свойства их остаются малоизученными.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Shiosaki T., Adachi M., Kawabata A. Growth and properties of piezoelectric lithium tetraborate crystal for BAW and SAW devices // 6th IEEE Intern. Symp. on Applications of Ferroelectrics. IEEE Publ., 1986. P. 455–464.

2. Eimerl D., Davis L., Velsko S., Graham E.K., Zalkin A. Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate // *J. Appl. Phys.* 1987. Vol. 62, N 5. P. 1968–1983.
3. Леонюк Н.И., Леонюк Л.И. Кристаллохимия безводных боратов. М.: Изд-во МГУ, 1983. 215 с.
4. Keszler D.A. Synthesis, crystal chemistry, and optical properties of metal borates // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1999. Vol. 4. P. 155–162.
5. Isaenko L., Vasilyeva I., Merkulov A., Tomilenko A., Bogdanova I., Malakhov V., Drebushak V. CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> crystals with Cs deficit: structure and properties // *J. Cryst. Growth.* 2005. Vol. 282. P. 407–413.
6. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука, 2008. 760 с.
7. Dong Y.Z., Zhao Y.M., Shi Z.D., An X.N., Fu P., Chen L. The structure and electrochemical performance of LiFeBO<sub>3</sub> as a novel Li-battery cathode material // *Electrochim. Acta.* 2008. Vol. 53. P. 2339–2345.
8. Chen C., Wu Y., Li R. The development of new NLO crystals in the borate series // *J. Cryst. Growth.* 1990. Vol. 99. P. 790–798.
9. Volkov S.N., Bubnova R.S., Filatov S.K., Krivovichev S.V. Synthesis, crystal structure and thermal expansion of a novel borate, Ba<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> // *Z. Kristallogr.* 2013. Vol. 228, N 9. P. 436–443. DOI: 10.1524/zkri.2013.1636.
10. Becker P. Borate materials in nonlinear optics // *Adv. Mater.* 1998. Vol. 10, N 13. P. 979–992. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199809\)10:13<979::AID-ADMA979>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199809)10:13<979::AID-ADMA979>3.0.CO;2-N)
11. Sasaki T., Mori Y., Yoshimura M., Yap Y.K., Kamimura T. Recent development of nonlinear optical borate crystals: key materials for generation of visible and UV light // *Mater. Sci. Eng.: R: Reports.* 2000. Vol. 30. P. 1–54. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00025-5)
12. Lin S., Sun Z., Wu B., Chen C. The nonlinear optical characteristics of a LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> crystal // *J. Appl. Phys.* 1990. Vol. 67, iss. 2. P. 634–638. DOI:10.1063/1.345765.
13. Gaume R., Haumesser P.-H., Antic-Fidancev E., Porcher P., Viana B., Vivien D. Crystal field calculations of Yb<sup>3+</sup>-doped double borate crystals for laser applications // *J. Alloys Compds.* 2002. Vol. 341. P. 160–164.
14. Das S., Reddy A.A., Prakash G.V. Strong green upconversion emission from Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped KCaBO<sub>3</sub> phosphor // *Chem. Phys. Lett.* 2011. Vol. 504. P. 206–210. DOI: 10.1016/j.cplett.2011.02.004.
15. Liu Y., Yang Z., Yu Q., Li X., Yang Y., Li P. Luminescence properties of Ba<sub>2</sub>LiB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>:Dy<sup>3+</sup> phosphor // *Mater. Lett.* 2011. Vol. 65, iss. 12. P. 1956–1958. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.04.002.
16. Zhao S., Zhang G., Yao J., Wu Y. K<sub>3</sub>YB<sub>6</sub>O<sub>12</sub>: A new nonlinear optical crystal with a short UV cutoff edge // *Mater. Res. Bull.* 2012. Vol. 47. P. 3810–3813. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.05.062.
17. Han B., Zhang J., Wang Z., Liu Y. Spectroscopic characteristic of Ce<sup>3+</sup> at two different sites in Ba<sub>3</sub>Lu(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> under ultraviolet excitation // *Optika i spektroskopiya.* 2014. Vol. 117, N 1. P. 70–75. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21699007>
18. Von Lehmann H.-A., Schadow H. Zur Chemie und Konstitution borsaurer Salze. XV. Bildung und Darstellung von gemischten Monoboraten des Typs MeLiBO<sub>3</sub> (Me = Co, Zn, Mn) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1966. Vol. 348. P. 42–49.
19. Булудов Н.Т., Караев З.Ш., Абдуллаев Г.К. Система LiBO<sub>2</sub>-CdO // *Журн. неорган. химии.* 1985. Т. 30, вып. 6. С. 1523–1526.
20. Казанская Е.В., Сандомирский П.А., Симонов М.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура LiCdBO<sub>3</sub> // *Докл. АН СССР.* 1978. Т. 238, № 6. С. 1340–1343.
21. Соколова Е.В., Боронихин В.А., Симонов М.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура триклинной модификации LiCdBO<sub>3</sub> // *Докл. АН СССР.* 1979. Т. 246, № 5. С. 1126–1129.
22. Соколова Е.В., Симонов М.А., Белов Н.В. Уточненная кристаллическая структура гексагональной модификации LiCdBO<sub>3</sub> // *Кристаллография.* 1980. Т. 25, № 6. С. 1285–1286.
23. Wei L., Huang Q., Zhou Z., Yin X., Dai G., Liang J. Phase diagram of the LiBO<sub>2</sub>-CdO system, phase transition, and structure of LiCdBO<sub>3</sub> // *J. Solid State Chem.* 1990. Vol. 89, iss. 1. P. 16–22.
24. Yin X., Huang Q., Ye S., Lei S., Chen C. Search for the borate nonlinear optical materials: synthesis of lithium cadmium borate α-LiCdBO<sub>3</sub> // *Acta Chim. Sin.* 1985. Vol. 43, N 9. P. 822–826.
25. Хамаганова Т.Н., Хумаева Т.Г. Фазовые равновесия в системе Li<sub>2</sub>O-CdO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Журн. неорган. химии.* 2014. Т. 59, № 1. С. 76–80. DOI: 10.7868/S0044457X1401005X.
26. Хамаганова Т.Н., Хумаева Т.Г. Система Li<sub>2</sub>O-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Вестн. БГУ.* 2014. Вып. 3. С. 6–8.
27. Хамаганова Т.Н., Хумаева Т.Г. Способ получения бората лития и цинка: Патент РФ на изобретение № 2550206 от 10.05.2015. Бюл. № 13.

28. Хамаганова Т.Н. Синтез высокотемпературных модификаций ортоборатов  $\text{LiMeBO}_3$ ,  $\text{Me} = \text{Cd}, \text{Zn}$  // XVIII Междунар. науч.-практ. конф. «Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов». Ч. 1. Чита: ЗабГУ, 2018. С. 145–149.
29. Хамаганова Т.Н. Способ получения бората  $\alpha\text{-LiCdBO}_3$ : Патент РФ на изобретение № 2729805 от 12.08. 2020. Бюл. № 23.
30. Belkébir A., Tarte P., Rulmont A., Gilbert B. Synthesis, structural and vibrational analysis of  $\text{LiM-BO}_3$  orthoborates ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}$ ) // *New J. Chem.* 1996. Vol. 20, iss. 3. P. 311–316.
31. Бондарева О.С., Симонов М.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Белов Н.В. Кристаллические структуры  $\text{LiZn[BO}_3]$  и  $\text{LiMn[BO}_3]$  // *Кристаллография.* 1978. Т. 23, № 3. С. 487–491.
32. Chang K.-S.  $\text{LiZnBO}_3$ : Crystal structure // *J. Korean Chem. Soc.* 2001. Vol. 45, N 3. P. 251–255.
33. Chen X., Yang C., Chang X., Zang H., Xiao W. Synthesis and characterization of two alkali-metal zinc borates,  $\alpha\text{-LiZnBO}_3$  and  $\text{Li}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{ZnBO}_3$  // *Solid State Sci.* 2009. Vol. 11. P. 2086–2092. DOI: 10.1016/j.solidstatedsci.2009.08.024.
34. Chen X., Wang K., Chang X., Xiao W. Syntheses and characterization of two alkaline and transition metal orthoborates,  $\text{LiMBO}_3$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ) // *Solid State Sci.* 2016. Vol. 52. P. 132–140. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatedsci.2015.12.014>
35. Tsuyumoto I., Kihara A. Synthesis, characterization and charge-discharge properties of layer-structure lithium zinc borate,  $\text{LiZnBO}_3$  // *Mater. Sci. Appl.* 2013. Vol. 4. P. 246–249. DOI: 10.4236/msa.2013.44030.
36. Ragupathi V., Krishnaswamy S., Panigrahi P., Subramaniam G., Nagarajan G.S. Spherical  $\text{LiZnBO}_3$ : Structural, optical and electrochemical properties // *Mater. Sci. Energy Technol.* 2019. Vol. 2. P. 267–271. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.12.003>
37. Wang H., Wu L., Yi H., Wang B., Wu L., Gu Y., Zhang Y. Abnormal luminescent property of  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\alpha\text{-LiZnBO}_3\text{:Mn}^{2+}$  // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. P. 1427–1434. DOI: 10.1039/c4dt02626h.
38. Tamilarasan S., Reddy M.L.P., Natarajan S., Gopalakrishnan J. Developing intense blue and magenta colors in  $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ : The role of 3d-metal substitution and coordination // *Chem. Asian J.* 2016. Vol. 11. P. 3234–3240. DOI: 10.1002/asia.201601124.
39. Li A., Xu L., Li C.M., Qian Y. Mesh-like  $\text{LiZnBO}_3/\text{C}$  composites as a prominent stable anode for lithium ion rechargeable batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2016. Vol. 4. P. 5489–5494. DOI: 10.1039/c6ta01624c.
40. Mahajan R., Kumar S., Prakash R., Kumar V. Synthesis and luminescent properties of  $\text{Sm}^{3+}$  activated lithium zinc borate phosphor // *AIP Conf. Proc.* 2018. Vol. 2006, iss. 1. 030045. <https://doi.org/10.1063/1.5051301>
41. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst.* 1976. A32. P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
42. Smith M. High performance pigments. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2002. 451 p.
43. Blasse G., Grabmaier B.C. A general introduction to luminescent materials // *Luminescent Materials.* Berlin: Heidelberg: Springer-Verl., 1994. P. 1–9. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-642-79017-1>
44. Duan C.J., Delsing A.C.A., Hintzen H.T. Photoluminescence properties of novel red-emitting  $\text{Mn}^{2+}$ -activated  $\text{MZnOS}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$ ) phosphors // *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21, iss. 6. P. 1010–1016. <https://doi.org/10.1021/cm801990r>
45. Shi Y., Wen Y., Que M., Zhu G., Wang Y. Structure, photoluminescent and cathodoluminescent properties of a rare-earth free red emitting  $\beta\text{-Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{:Mn}^{2+}$  phosphor // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. P. 2418–2423. <https://doi.org/10.1039/C3DT52405A>
46. Корнилов Д.Ю., Губин С.П. Анодные материалы на основе графена для литий-ионных аккумуляторов // *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информ. технологии.* 2016. Т. 8, № 1. С. 39–48. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26635176>
47. Морачевский А.Г., Попович А.А., Демидов А.И. Перспективные анодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов // *Науч.-техн. ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки.* 2018. Т. 24, № 4. С. 185–195. DOI: 10.18721/JEST.24418.
48. Dong Y.Z., Zhao Y.M., Fu P., Zhou H., Hou X.M. Phase relations of  $\text{Li}_2\text{O-FeO-B}_2\text{O}_3$  ternary system and electrochemical properties of  $\text{LiFeBO}_3$  compound // *J. Alloys Compds.* 2008. Vol. 461, N 1–2. P. 585–590. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.07.099.
49. Wang D., Li H., Shi S., Huang X., Chen L. Improving the rate performance of  $\text{LiFePO}_4$  by Fe-site doping // *Electrochim. Acta.* 2005. Vol. 50, N 14. P. 2955–2958. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.11.045.



## REFERENCES

1. Shiosaki T., Adachi M., Kawabata A. Growth and properties of piezoelectric lithium tetraborate crystal for BAW and SAW devices. In: *6th IEEE Intern. Symp. on Applications of Ferroelectrics*. IEEE Publ.; 1986. P. 455-464.
2. Eimerl D., Davis L., Velsko S., Graham E.K., Zalkin A. Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate. *J. Appl. Phys.* 1987;62(5):1968-1983.
3. Leonyuk N.I., Leonyuk L.I. Kristallohimiya besvodnykh boratov = [Crystal chemistry of anhydrous borates]. Moscow: Moscow Univ. Press; 1983. 215 p. (In Russ.).
4. Keszler D.A. Synthesis, crystal chemistry, and optical properties of metal borates. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1999;4:155-162.
5. Isaenko L., Vasilyeva I., Merkulov A., Tomilenko A., Bogdanova I., Malakhov V., Drebushak V. CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> crystals with Cs deficit: structure and properties. *J. Cryst. Growth.* 2005;282:407-413.
6. Bubnova R.S., Filatov S.K. Wisokotemperaturnaya kristallohimiya boratov i silikatov = [High-temperature crystal chemistry of borates and borosilicates]. St. Petersburg: Nauka; 2008. 760 p. (In Russ.).
7. Dong Y.Z., Zhao Y.M., Shi Z.D., An X.N., Fu P., Chen L. The structure and electrochemical performance of LiFeBO<sub>3</sub> as a novel Li-battery cathode material. *Electrochim. Acta.* 2008;53:2339-2345.
8. Chen C., Wu Y., Li R. The development of new NLO crystals in the borate series. *J. Cryst. Growth.* 1990;99:790-798.
9. Volkov S.N., Bubnova R.S., Filatov S.K., Krivovichev S.V. Synthesis, crystal structure and thermal expansion of a novel borate, Ba<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. *Z. Kristallogr.* 2013;228(9):436-443. DOI: 10.1524/zkri.2013.1636.
10. Becker P. Borate Materials in Nonlinear Optics. *Adv. Mater.* 1998;10(13):979-992. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199809\)10:13<979::AID-ADMA979>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199809)10:13<979::AID-ADMA979>3.0.CO;2-N)
11. Sasaki T., Mori Y., Yoshimura M., Yap Y.K., Kamimura T. Recent development of nonlinear optical borate crystals: key materials for generation of visible and UV light. *Mater. Sci. Eng.:R: Reports.* 2000;30:1-54.
12. Lin S., Sun Z., Wu B., Chen C. The nonlinear optical characteristics of a LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> crystal. *J. Applied Physics.* 1990;67(2):634-638. DOI:10.1063/1.345765.
13. Gaume R., Haumesser P.-H., Antic-Fidancev E., Porcher P., Viana B., Vivien D. Crystal field calculations of Yb<sup>3+</sup>-doped double borate crystals for laser applications. *J. Alloys Compds.* 2002;341:160-164.
14. Das S., Reddy A.A., Prakash G. V. Strong green upconversion emission from Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped KCaBO<sub>3</sub> phosphor. *Chem. Phys. Lett.* 2011;504:206-210. DOI: 10.1016/j.cplett.2011.02.004.
15. Liu Y., Yang Z., Yu Q., Li X., Yang Y., Li P. Luminescence properties of Ba<sub>2</sub>LiB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>: Dy<sup>3+</sup> phosphor. *Mater. Lett.* 2011;65(12):1956-1958.
16. Zhao S., Zhang G., Yao J., Wu Y. K<sub>3</sub>YB<sub>6</sub>O<sub>12</sub>: A new nonlinear optical crystal with a short UV cutoff edge. *Mater. Res. Bull.* 2012;(47):3810-3813.
17. Han B., Zhang J., Wang Z., Liu Y. Spectroscopic characteristic of Ce<sup>3+</sup> at two different sites in Ba<sub>3</sub>Lu(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> under ultraviolet excitation. *Optika i spektroskopiya.* 2014;117(1):70-75. (In Russ.). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21699007>
18. Von Lehmann H.-A., Schadov H. Zur Chemie und Konstitution borsaurer Salze. XV. Bildung und Darstellung von gemischten Monoboraten des Typs MeLiBO<sub>3</sub> (Me = Co, Zn, Mn). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1966;348:42-49.
19. Buludov N.T., Karaev Z.Sh., Abdullaev G.K. Sistema LiBO<sub>2</sub>-CdO = [LiBO<sub>2</sub>-CdO system]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii.* 1985;30(6):1523-1526. (In Russ.).
20. Kazanskaya E.V., Sandomirsky P.A., Simonov M.A., Belov N.V. Kristallicheskaya struktura LiCdBO<sub>3</sub> = [Crystal structure of LiCdBO<sub>3</sub>]. *Doklady Akademii nauk SSSR.* 1978;238(6):1340-1343. (In Russ.).
21. Sokolova E.V., Boronikhin V.A., Simonov M.A., Belov N.V. Kristallicheskaya struktura triklinnoi modifikatsii LiCdBO<sub>3</sub> = [Crystal structure of the LiCdBO<sub>3</sub> triclinic modification]. *Doklady Akademii nauk SSSR.* 1979;246(5):1126-1129. (In Russ.).
22. Sokolova E.V., Simonov M.A., Belov N.V. Utochnennaya kristallicheskaya struktura geksagonal'noi modifikatsii LiCdBO<sub>3</sub> = [Refined crystal structure of the hexagonal LiCdBO<sub>3</sub> modification]. *Kristallografiya.* 1980;25(6):1285-1286. (In Russ.).
23. Wei L., Huang Q., Zhou Z., Yin X., Dai G., Liang J. Phase diagram of the LiBO<sub>2</sub>-CdO system, phase transition, and structure of LiCdBO<sub>3</sub>. *J. Solid State Chem.* 1990;89(1):16-22.
24. Yin X., Huang Q., Ye S., Lei S., Chen C. Search for the borate nonlinear optical materials: synthesis of lithium cadmium borate α-LiCdBO<sub>3</sub>. *Acta Chim. Sin.* 1985;43(9):822-826.

25. Khamaganova T.N., Khumaeva T.G. Fasovye ravnovesiya v sisteme  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3$  = [Phase equilibria in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3$  system]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 2014;59(1):76-80. (In Russ.).
26. Khamaganova T.N., Khumaeva T.G. Sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$  = [ $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$  system]. *Vestnik Buryatskogo Gosudarstvennogo Universita*. 2014;(3):6-8. (In Russ.).
27. Khamaganova T.N., Khumaeva T.G. Sposob polucheniya borata litiya I tsinka: patent RF na izobrenenie No. 2550206 ot 05.10.2015 = [Method for producing lithium and zinc borate: Patent Russian Federation No. 2550206 dated 05.10.2015]. Bull. N 13. (In Russ.).
28. Khamaganova T.N. Sintez vysokotemperaturnykh modifikatsii ortoboratorov  $\text{LiMeBO}_3$ , Me = Cd, Zn = [Synthesis of high-temperature modifications of orthoborates  $\text{LiMeBO}_3$ , Me = Cd, Zn]. In: *XVIII Intern. Sci. Pract. Conf. "Kulagin Readings: Technique and Technology of Processes". Pt 1*. Chita: Izdatel'stvo Zabaikal'skogo gosudarstvennogo universiteta; 2018. P. 145-149. (In Russ.).
29. Khamaganova T.N. Sposob polucheniya borata  $\alpha\text{-LiCdBO}_3$ : Patent RF na izobrenenie No. 2729805 ot 12.08.2020 = [Method for obtaining borate  $\alpha\text{-LiCdBO}_3$ : Patent Russian Federation No. 2729805 dated 12.08.2020]. Bull. No. 23. (In Russ.).
30. Belk bir A., Tarte P., Rulmont A., Gilbert B. Synthesis, structural and vibrational analysis of  $\text{LiM-BO}_3$  orthoborates (M = Mg, Co, Zn). *New J. Chem.* 1996;20(3):311-316.
31. Bondareva O.S., Simonov M.A., Egorov-Tismenko Yu.K., Belov N.V. Kristallicheskie struktury  $\text{LiZn[BO}_3]$  i  $\text{LiMn[BO}_3]$  = [Crystal structures of  $\text{LiZn[BO}_3]$  and  $\text{LiMn[BO}_3]$ ]. *Kristallografiya*. 1978;23(3):487-491. (In Russ.).
32. Chang K.-S.  $\text{LiZnBO}_3$ : Crystal Structure. *J. Korean Chem. Soc.* 2001;45(3):251-255.
33. Chen X., Yang C., Chang X., Zang H., Xiao W. Synthesis and characterization of two alkali – metal zinc borates,  $\alpha\text{-LiZnBO}_3$  and  $\text{Li}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{ZnBO}_3$ . *Solid State Sci.* 2009;11:2086-2092. DOI: 10.1016/j.solidstatedsci.2009.08.024.
34. Chen X., Wang K., Chang X., Xiao W. Syntheses and characterization of two alkaline and transition metal orthoborates,  $\text{LiMBO}_3$  (M = Zn, Cd). *Solid State Sci.* 2016;52:132-140. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatedsci.2015.12.014>
35. Tsuyumoto I., Kihara A. Synthesis, characterization and charge-discharge properties of layer-structure lithium zinc borate,  $\text{LiZnBO}_3$ . *Mater. Sci. Appl.* 2013;4:246-249. DOI: 10.4236/msa.2013.44030.
36. Ragupathi V., Krishnaswamy S., Panigrahi P., Subramaniam G., Nagarajan G.S. Spherical  $\text{LiZn-BO}_3$ : Structural, optical and electrochemical properties. *Mater. Sci. Energy Technol.* 2019;2:267-271. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.12.003>
37. Wang H., Wu L., Yi H., Wang B., Wu L., Gua Y., Zhang Y. Abnormal luminescent property of  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\alpha\text{-LiZnBO}_3\text{:Mn}^{2+}$ . *Dalton Trans.* 2015;44:1427-1434. DOI: 10.1039/c4dt02626h.
38. Tamilarasan S., Reddy M.L.P., Natarajan S., Gopalakrishnan J. Developing intense blue and magenta colors in  $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ : The role of 3d-metal substitution and coordination. *Chem. Asian J.* 2016;11:3234-3240. DOI: 10.1002/asia.201601124.
39. Li A., Xu L., Li C.M., Qian Y. Mesh-like  $\text{LiZnBO}_3/\text{C}$  composites as a prominent stable anode for lithium ion rechargeable batteries. *J. Mater. Chem. A.* 2016;4:5489-5494. DOI: 10.1039/c6ta01624c.
40. Mahajan R., Kumar S., Prakash R., Kumar V. Synthesis and luminescent properties of  $\text{Sm}^{3+}$  activated lithium zinc borate phosphor. *AIP Conf. Proc.* 2018;2006(1):030045. <https://doi.org/10.1063/1.5051301>
41. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976;A32:751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
42. Smith M. High performance pigments. Weinheim, Germany: Wiley-VCH; 2002. 451 p.
43. Blasse G., Grabmaier B.C. A general introduction to luminescent materials. In: *Luminescent Materials*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verl.; 1994. 233 P. 1-9. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-642-79017-1>
44. Duan C.J., Delsing A.C.A., Hintzen H.T. Photoluminescence properties of novel red-emitting  $\text{Mn}^{2+}$ -activated  $\text{MZnOS}$  (M = Ca, Ba) phosphors. *Chem. Mater.* 2009;21(6):1010-1016. <https://doi.org/10.1021/cm801990r>
45. Shi Y., Wen Y., Que M., Zhu G., Wang Y. Structure, photoluminescent and cathodoluminescent properties of a rare-earth free red emitting  $\beta\text{-Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{:Mn}^{2+}$  phosphor. *Dalton Trans.* 2014;43:2418-2423. <https://doi.org/10.1039/C3DT52405A>
46. Kornilov D.Yu., Gubin S.P. Anodnye materialy na osnove grafena dlya litii-ionnykh akkumulyatorov = [Anode materials based on graphene for lithium-ion batteries]. *Radioelektronika. Nanosistemy. Informatsionnye tekhnologii*. 2016;8(1):39-48. (In Russ.). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26635176>
47. Morachevskiy A.G., Popovich A.A., Demidov A.I. Perspektivnyye anodnye materialy dlya natrii-ionnykh akkumulyatorov = [Promising anode materials for sodium-ion batteries]. *St. Petersburg polytechnic*

*university journal of engineering science and technology*. 2018;24(4):185-195. (In Russ.). DOI: 10.18721/JEST.24418.

48. Dong Y.Z., Zhao Y.M., Fu P., Zhou H., Hou X.M. Phase relations of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{B}_2\text{O}_3$  ternary system and electrochemical properties of  $\text{LiFeBO}_3$  compound. *J. Alloys Compds.* 2008;461(1-2):585-590. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.07.099.

49. Wang D., Li H., Shi S., Huang X., Chen L. Improving the rate performance of  $\text{LiFePO}_4$  by Fe-site doping. *Electrochim. Acta.* 2005;50(14):2955-2958. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.11.045.