

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.06.091>

УДК 546.185

**Д.В. Кисельов, К.В. Тереміленко,  
О.В. Петренко, В.М. Баумер, М.С. Слободяник**  
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка  
E-mail: [kterebilenko@gmail.com](mailto:kterebilenko@gmail.com)

## **Синтез та будова $KInP_2O_7$ , одержаного з розплавів $K-In-P-Mo-O$**

*Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником*

*Розглянуто особливості синтезу та структуру  $KInP_2O_7$ , отриманого з фосфатно-молібдатних розплавів. Сполука кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр.  $P2_1/c$  (14),  $a = 7,4092(1)$ ,  $b = 10,3990(1)$ ,  $c = 8,3966(1)$  Å,  $\beta = 106,23(0)^\circ$ ,  $V = 621,16(36)$  Å<sup>3</sup>. Основою структури  $KInP_2O_7$  є жорсткий тривимірний каркас  $[InP_2O_7]_\infty$ , що утворений ізольованими октаедрами  $InO_6$ , які зв'язані між собою шістьма дифосфатними групами. Така архітектура аніонної підґратки формує гексагональні тунелі вздовж осі  $c$ , в яких розташовані катіони калію. Легування дослідженого фосфату рідкісноземельними іонами відкриває можливості його практичного використання як основи люмінофорів.*

**Ключові слова:** *дифосфат, кристалізація, індій, рентгеноструктурний аналіз, монокристал.*

Серед розмаїття матеріалів на основі складнооксидних сполук чільне місце посідають дифосфати тривалентних елементів завдяки широкому спектру їх властивостей та застосувань у різних галузях науки і техніки. Дифосфати загальної формули  $M^I M^{III} P_2 O_7$ , де  $M^I$  – лужний метал, а  $M^{III}$  – тривалентний елемент, застосовуються в каталізі, сорбції, іонному обміні [1–3] та як нелінійно-оптичні матеріали [4], тверді електроліти [5] й іонні провідники [6]. Варто відзначити їх значну перспективність у галузі люмінесцентних матеріалів, що обумовлено як зручністю легування в позицію тривалентного елемента іонами рідкісноземельних активаторів, так і наявністю своєрідної люмінесцентної антени – дифосфатної групи, яка слугує як ефективний сенсibilізатор. З практичної і технологічної точки зору подвійні дифосфати відповідають сучасним вимогам до новітніх екологічних матеріалів, однак коло їх застосувань обмежується відсутністю єдиної стратегії щодо синтезу, модифікування їх складу та властивостей. Тому одним із важливих завдань матеріалознавства є встановлення основних закономірностей формування подвійних дифосфатів у вигляді монокристалів, керамік та нанопорошків.

Так, відомий на сьогодні дифосфат індію  $KInP_2O_7$  одержується за тристадійною схемою, що включає твердофазне спікання з подальшим конгруентним плавленням і криста-

© Д.В. Кисельов, К.В. Тереміленко, О.В. Петренко, В.М. Баумер, М.С. Слободяник, 2018

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2018. № 6

91

лізацією [7]. Недоліком такого підходу є низькі виходи та якість одержаних кристалів. Метою дослідження є оптимізація умов синтезу монокристалів подвійного дифосфату калію – індію, встановлення його структури методом монокристала та прогнозування можливості одержання на його основі твердих розчинів з лантанідами(III) – активаторами люмінесценції. Також розглянуто можливості використання сольових розплавів як оптимального середовища для цілеспрямованого синтезу дифосфату  $\text{KInP}_2\text{O}_7$  та уточнено його структуру методом монокристала.

**Експериментальна частина.** Монокристали сполуки отримували в сольових розплавах системи складу  $\text{K}(\text{Na})\text{–In–P–Mo–O}$ , що містили фосфатну компоненту як безпосередній реагент та молібдатну складову як інертний розчинник. Як вихідні речовини використовувалися:  $\text{MoO}_3$  (“ч. д. а.”),  $\text{In}_2\text{O}_3$  (“ч. д. а.”),  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  та  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  (“х. ч.”). Мольне співвідношення компонентів варіювали в широких межах  $\text{K/P} = 1,5 \div 5,0$ ,  $\text{Na/P} = 1,0 \div 3,0$ ;  $\text{Mo/P} = 3,5 \div 15,0$  з постійним вмістом  $\text{In}_2\text{O}_3$  – 3 % (мас.).

Суміш реагентів витримували в печі при  $1000^\circ\text{C}$  протягом 2 год у платиновому тиглі, що супроводжувалося їх плавленням та розчиненням оксиду індію, а потім охолоджували до  $650^\circ\text{C}$  зі швидкістю  $80^\circ\text{C}/\text{год}$ . У розчині-розплаві під час охолодження утворювалися циліндричні монокристали. Чистота зразка підтверджена ІЧ спектроскопією та рентгенофазовим аналізом.

ІЧ спектр сполуки записано на спектрометрі “Perkin Elmer Spectrum” для запресованого в диски КВт. Рентгеноструктурні дослідження монокристалічного зразка (розміром  $0,20 \times 0,10 \times 0,10 \text{ мм}^3$ ) проводили на автоматичному дифрактометрі “XCalibur-3” (Oxford Diffraction Ltd.) з використанням  $\text{MoK}_\alpha$ -випромінювання ( $\lambda = 0,7107344 \cdot 10^{-1} \text{ нм}$ , графітовий монохроматор), обладнаного двокоординатним CCD-детектором (“Sapphire-3”), методом  $\omega$ -сканування.

Таблиця 1. Результати структурного експерименту для  $\text{KInP}_2\text{O}_7$

Формула	$\text{KInP}_2\text{O}_7$
Сингонія	Моноклінна
Пр. гр.	$P2_1/c$ (14)
Параметри комірки, Å	$a = 7,4092(1)$ , $b = 10,3990(1)$ , $c = 8,3966(1)$ , $\beta = 106,23(0)^\circ$
$V$ , Å <sup>3</sup>	621,16(36)
$Z$	4
Незалежні рефлекси	5238
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	5109
$R_{\text{int}}$	0,0254
$\theta_{\text{min}}$ ; $\theta_{\text{max}}$ , град	3,20; 45,58
$h$ ; $k$ ; $l$	$-12 \rightarrow 14$ ; $-20 \rightarrow 20$ ; $-16 \rightarrow 16$
$F(000)$	616
Вагова схема	$w = 1/[s^2 (F_o^2) + (0,0570P)^2 + 1,0000P]$ , де $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$R_1(\text{all})$	0,029
$wR_2$	0,085

товий монохроматор), обладнаного двокоординатним CCD-детектором (“Sapphire-3”), методом  $\omega$ -сканування.

Дані кристалографічних досліджень та уточнення структури зведено в табл. 1.

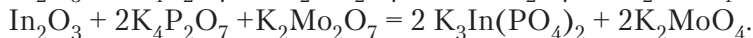
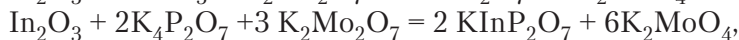
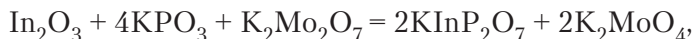
Структуру визначали прямими методами за допомогою програми SHELX-97 з урахуванням радіусів відповідних атомів [8]. Положення атомів оксигену і калію визначали з різницевого аналізу Фур’є. Уточнення структури здійснювали за допомогою програми SHELXL-97 [9].

**Результати і їх обговорення.** З метою порівняння закономірностей кристалізації та оптимізації умов одержання найбільш якісних кристалів дослідження проводили в розплавах змішаних фосфатно-

молібдатних солей калію або натрію. Для встановлення особливостей формування подвійного дифосфату калію-індію детальні дослідження виконували для трьох розрізів: димолібдатно-метафосфатний ( $K_2Mo_2O_7-KPO_3$ ), димолібдатно-дифосфатний ( $K_2Mo_2O_7-K_4P_2O_7$ ) та молібдатно-дифосфатний ( $K_2MoO_4-K_4P_2O_7$ ). Варто відзначити, що зі зростанням співвідношення  $K/Mo$  та  $K/P$  у розплаві розчинність оксиду індію знижується, тому за оптимальний вміст у кожному з розглянутих розплавів було вибрано 3 % (мас.).

Експериментально встановлено, що для розплавів системи  $NaPO_3-Na_2Mo_2O_7$ , що містять оксид індію, характерним є склування в межах заданого складу розплавів, а також з підвищенням вмісту оксиду індію до 25 % (мол.). Тому надалі розглядатимуться особливості утворення кристалічних продуктів саме в системі, що містить солі калію.

У результаті кристалізації з розчинів у розплаві  $K_2Mo_2O_7-KPO_3$  та  $K_2Mo_2O_7-K_4P_2O_7$  спостерігається формування цільової сполуки —  $KInP_2O_7$ , а при переході до молібдатного розрізу —  $K_3In(PO_4)_2$  (моноклінна сингонія, пр. гр.  $C222$ ,  $a = 15,638(1)$ ,  $b = 11,192(1)$ ,  $c = 9,694(2)$  Å,  $\beta = 91,124^\circ$ ). Схему взаємодії в такому випадку можна зобразити таким чином:



Незначний вміст  $KPO_3$  у розплаві молібдатів, як правило, спричиняє склування, як це спостерігалось в галієвісній системі [10]. У випадку індію у разі найменшого вмісту фосфатної компоненти (5–10 % (мас.)) відбувається формування молібдату  $KIn(MoO_4)_2$  у межах температур 580–500 °С. Попередні дослідження кристалізації в подібних розплавах на прикладі  $K_2Mo_3O_{10}$  також показали придатність розплавлених молібдатів як оптимального середовища синтезу монокристалів п'єзоелектрика  $GaPO_4$  [10].

Водночас для розрізу  $K_2Mo_2O_7-In_2O_3-K_4P_2O_7$  у широких концентраційних межах фосфатної та молібдатної компоненти основним продуктом кристалізації є  $K_3In(PO_4)_2$ . Слід відзначити, що у вузькому діапазоні співвідношень ( $K_4P_2O_7$  25–35 % (мол.) та  $K_2Mo_2O_7$  — 65–55 % (мол.)) також додатково зафіксовано одночасну кристалізацію фосфату  $K_3In_3(PO_4)_4$  (моноклінна сингонія, пр. гр.  $P1_21/n$ ,  $a = 9,6928(2)$ ,  $b = 9,7967(2)$ ,  $c = 15,8411(3)$  Å,  $\beta = 90,390(2)^\circ$ ,  $V = 1504,20(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ).

Отже, завдяки високій розчинній здатності молібдатних розплавів щодо оксиду індію вдалося виділити два поля кристалізації, серед яких формування  $KInP_2O_7$  відповідає досить широким межам.

На першому етапі дослідження ідентифікацію фаз проведено за допомогою ІЧ спектроскопії. В ІЧ спектрі  $KInP_2O_7$  (рис. 1) присутній набір смуг поглинання, який є характерним для дифосфатного типу аніона. Смуги в області 750  $cm^{-1}$  та 850–1200  $cm^{-1}$  віднесені до ко-

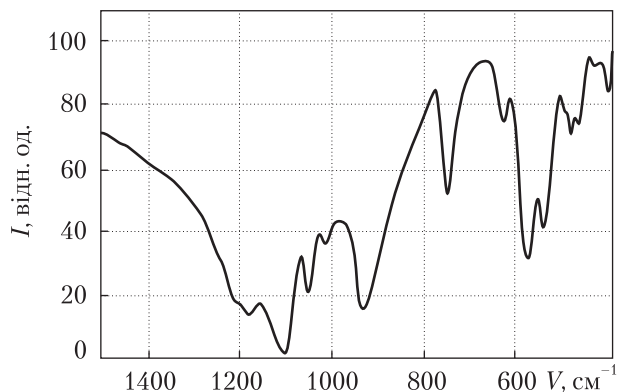


Рис. 1. ІЧ спектр  $KInP_2O_7$

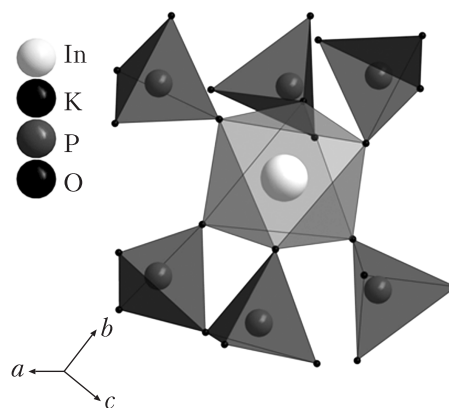
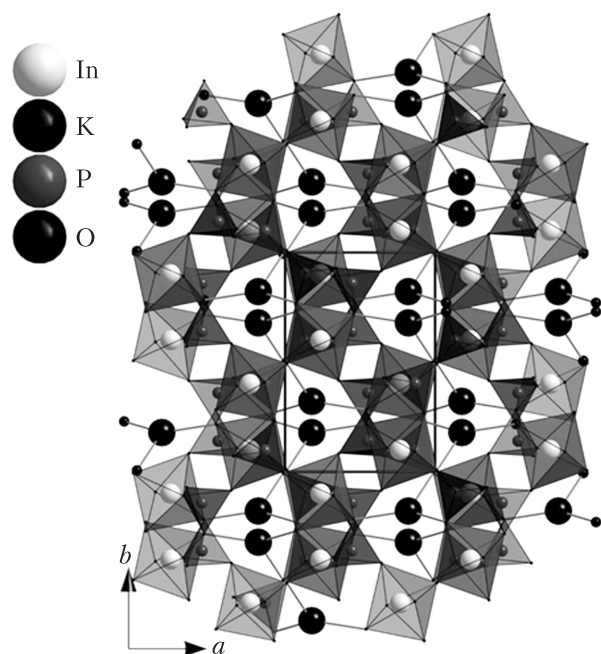


Рис. 3. Координаційне оточення  $\text{InO}_6$

Рис. 2. Кристалічний мотив каркасу  $\text{KInP}_2\text{O}_7$  з гексагональними каналами

ливань зв'язку  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  ( $\nu_s$  та  $\nu_{as}$ ), а симетричні та асиметричні коливання групи  $\text{PO}_3^-$  знаходяться в діапазоні  $1250-1050 \text{ cm}^{-1}$ .

Основою будови  $\text{KInP}_2\text{O}_7$  є жорсткий тривимірний каркас  $[\text{InP}_2\text{O}_7]_\infty$ , що утворений ізольованими октаедрами  $\text{InO}_6$ , які зв'язані між собою дифосфатними групами (рис. 2). Усі  $\text{InO}_6$ -октаедри ізольовані один від одного дифосфатними містками. Кожен з атомів індію зв'язаний через кисневі вершини з шістьма різними  $\text{P}_2\text{O}_7$ -групами, а кожна дифосфатна група, відповідно, об'єднує шість атомів індію. Така архітектура аніонної підґратки формує гексагональні тунелі вздовж осі  $c$ . Атоми калію розташовуються всередині цих тунелей.

Значення довжин зв'язку  $\text{P}-\text{O}$  є досить типовим для дифосфатної групи: три зв'язки мають близькі значення в межах  $1,47-1,53 \text{ \AA}$ , місткові зв'язки  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  подовжені та їх довжина становить  $1,60$  і  $1,61 \text{ \AA}$  для  $\text{P1}-\text{O4}$  та  $\text{P2}-\text{O4}$  відповідно.

Координаційне оточення атомів індію формують шість атомів кисню п'яти дифосфатних груп, з яких одна координувана бідентатно, а чотири – монодентатно (рис. 3). Індій має практично правильне октаедричне кисневе оточення. Довжини зв'язків  $\text{In}-\text{O}$  у поліедри  $\text{InO}_6$  знаходяться в межах  $2,08-2,14 \text{ \AA}$  (табл. 2), що є досить типовим для складних  $\text{In}$ -вмісних фосфатів. Довжини цих відстаней були уточнені в порівнянні з попередніми даними [7], а значення  $R$ - фактору значно зменшене від  $5,8 \%$  [7] до  $2,9 \%$  (див. табл. 1).

На противагу пірофосфату, в основі кристалічного каркаса  $\text{K}_3\text{In}_3(\text{PO}_4)_4$  знаходиться тривимірна аніонна підґратка  $[\text{In}_3(\text{PO}_4)_4]^{3-}$ . Елементарним будівельним блоком такої підґратки є фрагмент з трьох кисневих індієвих поліедрів, які з'єднані через спільне кисневе ребро і вершину, та чотирьох типів фосфатних тетраедрів. Кожний з таких блоків контактує з вісьмома відповідними, а як результат спостерігається утворення двовимірних сіток, які об'єднані в каркас  $\text{PO}_4$ -тетраедрами. Дослідженням структурам притаманний досить незвичний принцип поєднання кисневих поліедрів індію з утворенням ізольованих ланок  $[\text{In}_3\text{O}_{16}]$ .

При цьому поліедри  $In(1)O_6$  зв'язані через спільне ребро  $In(2)O_7$  та одночасно через спільну вершину з  $In(3)O_6$  поліедром. Поєднання кисневих октаедрів індію через спільне ребро з формуванням нескінченних ланцюжків є досить характерним для структур ряду фосфатів чи вольфраматів, наприклад:  $InPO_4$ ,  $AgIn(WO_4)_2$ ,  $NaIn(WO_4)_2$ . У ряді випадків також має місце формування ізольованих димерів із  $InO_6$ , зв'язаних через спільне ребро:  $InPO_4 \times H_2O$ ,  $Na_3In_2(PO_4)_3$ ,  $CaIn_2(PO_4)_2HPO_4$ . Також можливим є варіант формування нескінченних ланцюжків, зв'язаних через спільні вершини октаедрів  $InO_6$ , як це спостерігається в  $RbInPO_4(OH)$ . Таким чином, координаційна хімія індію у складнооксидних сполуках є різноманітною і не визначається брутто-формулою сполуки. Прогнозування координаційного числа індію можливе за умов аналізу полів кристалізації, в яких вони були отримані.

Розглянемо детальніше зміну координаційного числа індію в складі отриманих фосфатів залежно від умов їх одержання. Для індію найбільш характерними у складнооксидних сполуках є координаційні поліедри з координаційним числом 6 і лише в рідкісних випадках 8 (відповідні іонні радіуси мають значення 0,94 та 1,06 Å [9]). У розчинах-розплавах розрізу  $K_2Mo_2O_7-KPO_3$  практично у всьому інтервалі співвідношень компонентів спостерігається кристалізація ортофосфату  $InPO_4$ . У цієї сполуки виявлено нескінченні паралельні ланцюжки зі зв'язаних через протилежні кисневі ребра октаедрів  $InO_6$ , які об'єднані в тривимірний каркас фосфатними тетраедрами [10]. Подвійний молібдат  $KIn(MoO_4)_2$  утворюється в димолібдатних розплавах і вже містить ізольовані  $InO_6$ -октаедри. Збільшення співвідношення  $K/(P+Mo)$  у вихідному розчині-розплаві (розріз  $K_4P_2O_7-K_2Mo_2O_7$ ) також призводить до формування сполуки з ізольованим типом октаедрів  $InO_6$  – подвійний ортофосфат  $K_3In(PO_4)_2$ . Однак деполімеризація конденсованих поліедрів індію проходить поступово, що створює умови для формування сполук з оригінальним типом кристалічної упаковки –  $K_3In_3(PO_4)_4$  (утворення тримерів з двох  $InO_6$  та  $InO_7$  поліедрів). Область, що відповідає максимальному вмісту лужного металу, характеризується формуванням сполук з ізольованими кисневими поліедрами індію.

Висока лужність вихідних розплавів під час отримання  $KInP_2O_7$  у порівнянні з умовами одержання потрійних та інших подвійних дифосфатів тривалентних металів [10, 11] сприяє стабілізації саме острівкового типу архітектури в досліджуваному нами дифосфаті.

Таблиця 2. Порівняння структурних даних уточненого монокристала  $KInP_2O_7$  з наближеними

Міжатомна відстань	Досліджений монокристал	Дані за [7]	Відстань; кут; Параметри ґратки	Досліджений монокристал	Дані за [7]
In–O7	2,0781	2,0955	P2–O7	1,4770	1,4590
In–O1	2,1114	2,1054	P2–O5	1,5194	1,5170
In–O2	2,1197	2,1279	P2–O6	1,5312	1,5377
In–O3	2,1278	2,1349	P2–O4	1,6111	1,6049
In–O6	2,1349	2,1362	$\angle P1-O4-P2$	126,186°	125,623
In–O5	2,1365	2,1422	<i>a</i>	7,4092	7,4173
P1–O2	1,5068	1,4939	<i>b</i>	10,3990	10,407
P1–O1	1,5133	1,5161	<i>c</i>	8,3966	8,4050
P1–O3	1,5195	1,5185	<i>V</i>	621,16	622,96
P1–O4	1,6061	1,6247			

В межах кристалічного каркаса атоми індію ізольовані один від одного лінкерами  $P_2O_7^{2-}$ , що не тільки максимально віддаляють атоми індію один від одного, а в перспективі сприятимуть розділенню в просторі відповідних центрів люмінесценції. З іншого боку, дифосфатна група може виступати також у ролі ефективного переносника збудження люмінесценції, що має підвищити квантовий вихід емісії таких люмінофорів.

Таким чином, оптимізований підхід до синтезу та особливості кристалічної будови  $KInP_2O_7$  обумовлюють перспективи подальших досліджень спектральних властивостей твердих розчинів на його основі. Координаційне оточення атомів індію та їх взаємна віддаленість має забезпечити легке легування дослідженого фосфату рідкісноземельними іонами як центрами люмінесценції з метою одержання нових люмінофорів.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Pramanik M., Salunkhe R. R., Imura M., Yamauchi Y. Phosphonate-derived nanoporous metal phosphates and their superior energy storage application. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. **8**. P. 9790–9797. doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01012>
2. Li X., Elshahawy A. M., Guan C., Wang J. Metal phosphides and phosphates-based electrodes for electrochemical supercapacitors. *Small*. 2017. **13**, № 39. 1701530. doi: <https://doi.org/10.1002/smll.201701530>
3. Clearfield A. Role of ion exchange in solid-state chemistry. *Chem. Rev.* 1988. **88**, № 1. P. 125–148. doi: <https://doi.org/10.1021/cr00083a007>
4. Hagerman M., Poeppelmeier K. Noncentrosymmetric oxides. *Chem. Mater.* 1998. **10**. P. 2753–2769. doi: <https://doi.org/10.1021/cm980140w>
5. Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y., Imanaka N., Adachi G. The electrical properties of ceramic electrolytes for  $LiM_xTi_{2-x}(PO_4)_3 + yLi_2O$ , M = Ge, Sn, Hf, and Zr systems. *Electrochem. Soc.* 1993. **140**. P. 1827. doi: <https://doi.org/10.1002/chin.199345017>
6. Boilot J., Collin G., Colombari P. Relation structure-fast ion conduction in the NASICON solid solution. *Solid State Chem.* 1988. **73**. P. 160–163. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90065-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90065-5)
7. Yongchun Z., Wendan C., Dongsheng W., Hao Z., Dagui C., Yajing G., Zigui K. Crystal and band structures, bonding, and optical properties of solid compounds of alkaline indium (III) pyrophosphates  $MInP_2O_7$  (M = Na, K, Rb, Cs). *Chem. Mater.* 2004. **16**. P. 4150–4159. doi: <https://doi.org/10.1021/cm0491330>
8. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A*. 1976. **32**, № 5. P. 751–767. doi: <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
9. Sheldrick G. SHELXL-97: Program for crystal-structure refinement. Univ. of Gottingen, 1997.
10. Слободяник М.С., Нагорний П.Г., Бойко Р.С., Заславський О.М. Синтез та структура фосфатів лужних металів і галію. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2013. № 10. С. 141–146.
11. Strutynska N.Yu., Baumer V.N., Zatoovsky I.V., Babaryk A.A., Slobodyanik N.S. The triple pyrophosphate  $Cs_3CaFe(P_2O_7)_2$ . *Acta Crystallogr. C*. 2010. **66**. P. i39–i41. doi: <https://doi.org/10.1107/S0108270110007195>

Надійшло до редакції 08.02.2018

#### REFERENCES

1. Pramanik, M., Salunkhe, R. R., Imura, M. & Yamauchi, Y. (2016). Phosphonate-derived nanoporous metal phosphates and their superior energy storage application. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, pp. 9790-9797. doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01012>
2. Li, X., Elshahawy, A. M., Guan, C. & Wang, J. (2017). Metal phosphides and phosphates-based electrodes for electrochemical supercapacitors. *Small*, 13, No. 39, 1701530. doi: <https://doi.org/10.1002/smll.201701530>
3. Clearfield, A. (1988). Role of ion exchange in solid-state chemistry. *Chem. Rev.*, 88, No. 1, pp. 125-148. doi: <https://doi.org/10.1021/cr00083a007>
4. Hagerman, M. & Poeppelmeier, K. (1998). Noncentrosymmetric oxides. *Chem. Mater.*, 10, pp. 2753-2769. doi: <https://doi.org/10.1021/cm980140w>

- Aono, H., Sugimoto, E., Sadaoka, Y., Imanaka, N. & Adachi, G. (1993). The electrical properties of ceramic electrolytes for  $LiM_xTi_{2-x}(PO_4)_3 + yLi_2O$ ,  $M = Ge, Sn, Hf$ , and  $Zr$  systems. *Electrochem. Soc.*, 140, pp. 1827-1833. doi: <https://doi.org/10.1002/chin.199345017>
- Boilot, J., Collin, G. & Colombari, P. (1988). Relation structure-fast ion conduction in the NASICON solid solution. *Solid State Chem.*, 73, pp.160-163. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90065-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90065-5)
- Yongchun, Z., Wendan, C., Dongsheng, W., Hao, Z., Dagui, C., Yajing, G. & Zigui, K. (2004). Crystal and band structures, bonding, and optical properties of solid compounds of alkaline indium (III) pyrophosphates  $MInP_2O_7$  ( $M = Na, K, Rb, Cs$ ). *Chem. Mater.*, 16, pp. 4150-4159. doi: <https://doi.org/10.1021/cm0491330>
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A*, 32, No. 5, pp. 751-767. doi: <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Sheldrick, G. (1997). SHELXL-97: Program for crystal structure refinement. Univ. of Gottingen.
- Slobodyanik, M. S., Nagorny, P.G., Boyko, R. S. & Zaslavsky, O. M. (2013). Synthesis and crystal structure of alkali metal and gallium phosphates. *Dopov. Nac. acad. nauk Ukr.*, No. 10, pp. 141-146 (in Ukrainian).
- Strutynska, N. Yu., Baumer, V. N., Zatovsky, I. V., Babaryk, A. A. & Slobodyanik, N. S. (2010). The triple pyrophosphate  $Cs_3CaFe(P_2O_7)_2$ . *Acta Crystallogr. C*, 66, pp. i39-i41. doi: <https://doi.org/10.1107/S0108270110007195>

Received 08.02.2018

*Д.В. Киселев, К.В. Тербиленко,**О.В. Петренко, В.Н. Баумер, Н.С. Слободяник*

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченка

E-mail: [kterebilenko@gmail.com](mailto:kterebilenko@gmail.com)

#### СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ $KInP_2O_7$ , ПОЛУЧЕННОГО ИЗ РАСПЛАВОВ $K-In-P-Mo-O$

Рассмотрены особенности синтеза и структура  $KInP_2O_7$ , полученного из фосфатно-молибдатных расплавов. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии пр. гр.  $P2_1/c$  (14),  $a = 7,4092(1)$ ,  $b = 10,3990(1)$ ,  $c = 8,3966(1)$ ,  $\beta = 106,23(0)^\circ$ ,  $V = 621,16(36) \text{ \AA}^3$ . В основе строения  $KInP_2O_7$  лежит жесткий трехмерный каркас  $[InP_2O_7]_\infty$ , образованный изолированными октаэдрами  $InO_6$ , которые между собой связаны шестью дифосфатными группами. Такая архитектура анионной подрешетки формирует гексагональные каналы вдоль оси  $c$ , в которых размещаются катионы калия. Легирование исследованного фосфата редкоземельными ионами открывает возможность его практического использования в качестве основы для люминофоров.

**Ключевые слова:** дифосфат, кристаллизация, индий, рентгеноструктурный анализ, монокристалл.

*D.V. Kyselov, K.V. Terebilenko,**O.V. Petrenko, V.N. Baumer, M.S. Slobodyanik*

Taras Shevchenko National University of Kiev

E-mail: [kterebilenko@gmail.com](mailto:kterebilenko@gmail.com)

#### SYNTHESIS AND STRUCTURE OF $KInP_2O_7$ OBTAINED FROM $K-In-P-Mo-O$ MELTS

The peculiarities of the crystallization from mixed phosphate – molybdate melts and the structure of  $KInP_2O_7$  have been investigated. The compound crystallizes in a monoclinic system, space group  $P2_1/c$  (14),  $a = 7.4092(1)$ ,  $b = 10.3990(1)$ ,  $c = 8.3966(1)$ ,  $\beta = 106.23(0)^\circ$ ,  $V = 621.16(36) \text{ \AA}^3$ . The three-dimensional framework  $[InP_2O_7]_\infty$  consists of isolated  $InO_6$  octahedra interlinked by six pyrophosphate groups. This type of architecture of the anionic sublattice forms hexagonal channels, where potassium cations are located. Doping the host studied with rare-earth metals would open a possibility of its practical application as a base of the phosphors.

**Keywords:** pyrophosphate, crystallization, indium, X-Ray diffraction, single crystal.