

УДК 546.776

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ МОЛИБДАТОВ В ВИДЕ ПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ

© 2019 г. М. Г. Токарев¹, Е. А. Потанина¹, *, А. И. Орлова¹, С. А. Хайнаков²,
М. С. Болдин¹, Е. А. Ланцев¹, Н. В. Сахаров¹, А. А. Мурашов¹,
С. Гарсия-Гранда², А. В. Нохрин¹, В. Н. Чувильдеев¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Россия, 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

²Университет Овьедо, Испания, 33003 Овьедо, ул. Сан Франциско, 1

*e-mail: Ekaterina.potanina@list.ru

Поступила в редакцию 23.05.2018 г.

После доработки 10.02.2019 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Получены новые твердые растворы состава $\text{Na}_x\text{Sr}_{1-2x}\text{Nd}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0-0.5$, $\Delta x = 0.1$) со структурой шеелита. Определены их кристаллографические параметры в зависимости от состава и температуры. Рассчитаны коэффициенты теплового расширения при $t = 25-1000^\circ\text{C}$: $\alpha_a = (12.9-14.9) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_c = (24.9-25.9) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Керамику спекали методом SPS при $t_{\text{max}} \approx 872-985^\circ\text{C}$ и $\tau \approx 650-750$ с. Относительная плотность керамики составила 97–99%.

Ключевые слова: шеелит, стронций, неодим, отходы, метод SPS

DOI: 10.1134/S0002337X19070200

ВВЕДЕНИЕ

Повышение экологической безопасности при обращении с радиоактивными отходами (РАО) является актуальной проблемой современной атомной индустрии. Улучшение известных и разработка новых материалов с нужными эксплуатационными характеристиками для изоляции высокоактивных отходов должны способствовать снижению риска от попадания радионуклидов в окружающую среду. В этом отношении перспективны кристаллические минералоподобные формы – реализация принципа “природоподобия”.

Среди них внимания заслуживают структурные аналоги минералов группы шеелита (CaWO_4) и, в частности, молибдаты.

Молибден изучается в настоящее время как перспективный материал для оболочек ТВЭЛ, заменитель используемому цирконии [1], который имеет недостатки: 1) может активно реагировать с водой с образованием водорода при температурах выше 700°C , что чрезвычайно опасно при авариях на АЭС; 2) реагирует с перегретым диоксидом урана в ядерном топливе, что приводит к выделению дополнительного тепла и снижает температуру плавления топлива, способствуя перегреву и плавлению активной зоны АЭС [2, 3]. Замена Zr

на Mo в названных конструкциях будет формировать новый тип Mo-содержащих отходов.

В [4] молибдаты со структурой повеллита, изоструктурного шеелиту, изучают для иммобилизации ядерных отходов, богатых молибденом (Moirich nuclear waste). Такие кристаллические формы могут также включать лантаноиды и актиноиды [5].

В природе шеелит кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4_1/a$) и состоит из полиэдров CaO_8 и WO_4 , соединенных через общие O-вершины [6].

Для соединений с такой структурой характерен широкий изовалентный и гетеровалентный изоморфизм. По данным [7], катионы Ca могут быть частично или полностью замещены на катионы Sr, Cu, Mn, Fe, Ba, PЗЭ (Nd, Pm, Sm, Eu), Cr, Nb, Ta, а катионы W – на Mo, Ge, V, I, Re. В литературе представлено большое число работ о соединениях со структурой шеелита, содержащих катионы: K, La–Lu [8]; Ca, Sr, Ba и PЗЭ [9]; ШЗЭ и Pm [10, 11]; Li, Na и Np [12]; Na и U(IV) [13]; K, Rb, Cs и Nd, Pu, Am [14]; Li, Na и Pu [15]; Li, K и La, Nd, Dy, Er [16]; Li, Rb, PЗЭ [17]; Li и K, Rb, Tl, Nd [18]; Li, Tl, PЗЭ [19]; K, Cu и Ho, Gd, Tb [20, 21]; Li, Ba и Gd, Tm [22]. Во всех изученных системах представлены либо индивидуальные соеди-

нения (вольфраматы и молибдаты Ca, Sr, Ba, PЗЭ), либо твердые растворы с двумя типами катионов: 1) щелочных и щелочноземельных элементов, 2) щелочных и *f*-элементов (PЗЭ, урана), 3) щелочноземельных и PЗЭ.

Поведение веществ со структурой шеелита при нагревании изучено в большей степени для индивидуальных соединений. Описанные в [23, 24] коэффициенты теплового расширения при $t = 25\text{--}1000^\circ\text{C}$ для CaWO_4 , CaMoO_4 , SrMoO_4 , BaMoO_4 составили: $\alpha_a = 13.5 \times 10^{-6}$, $\alpha_c = 22.8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; $\alpha_a = 12.7 \times 10^{-6}$, $\alpha_c = 21.4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; $\alpha_a = 11.4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; $\alpha_a = 9.38 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ соответственно. Изученные вольфраматы и молибдаты относят к материалам с высоким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР).

Необходимо учитывать, что порошковые образцы не являются надежной формой хранения компонентов РАО. В настоящей работе предлагается поликристаллические соединения помещать в керамические матрицы. При этом важное значение имеет метод спекания. В [25, 26] синтез керамики составов $\text{K}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MoO}_4$ и $\text{Li}_{0.5}\text{Ln}_{0.5}\text{MoO}_4$ (Ln = Nd, Er, Gd, Y, Yb, Sm, и Ce) проводили методом одноосного холодного прессования с последующим обжигом при $t = 560\text{--}720^\circ\text{C}$ в течение 2 или 5 ч, достигнутая относительная плотность составила $\rho_{\text{отн}} = 93\text{--}95\%$.

Условия процесса спекания керамики методом Spark Plasma Sintering (SPS), примененного в настоящей работе, являются широкорегулируемыми, в том числе спекание можно проводить при высоком давлении и относительно малых температуре и времени, что делает возможным получение керамик из материалов с низкими температурами разложения, легковозгоняющихся соединений, имеющих фазовые переходы при высоких температурах [27, 28].

При разработке материалов для консолидации отходов ядерных технологий в кристаллические матрицы важным является знание о формировании твердых растворов с более сложными составами, чем описанные выше, их поведении при нагревании и возможности получения из них плотной керамики.

В настоящей работе сделан шаг в таком направлении. Стояла задача получить и охарактеризовать твердые растворы молибдатов со структурой шеелита, в составе которых совместно могут присутствовать щелочные, щелочноземельные и редкоземельные элементы: Na, Sr, Nd. В них Sr, Nd являются имитаторами продуктов ядерного распада, а Nd — также имитатором минор-актиноидов.

Предстояло синтезировать твердые растворы состава $\text{Na}_x\text{Sr}_{1-2x}\text{Nd}_x\text{MoO}_4$ с $x = 0\text{--}0.5$, $\Delta x = 0.1$ установить концентрационные пределы их существования, оценить поведение при нагревании, получить и исследовать керамику на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез порошков. Для получения порошков использовали метод осаждения в водных системах. Исходные реагенты NaNO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в воде в стехиометрических количествах и при постоянном перемешивании добавляли раствор осадителя $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Наблюдали моментальное выпадение осадка. Перемешивание продолжали еще 30 мин. Образовавшуюся суспензию грели 10 ч при 90°C . Сухой остаток диспергировали в агатовой ступке в течение 20 мин и затем выдерживали при $t = 500, 600, 700, 800, 900, 1000^\circ\text{C}$ с $\tau = 15$ ч на каждой стадии. Контроль фазового состава и диспергирование в агатовой ступке выполняли после каждого этапа термостатирования.

Синтез керамики. Для спекания керамики использовали метод SPS. Порошки помещали в графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 10.8 мм и нагревали за счет пропускания миллисекундных импульсов постоянного электрического тока большой мощности (до 3 кА). Температуру измеряли с помощью пирометра Chino IR-АН, сфокусированного на поверхности графитовой пресс-формы. Спекание осуществляли в вакууме (6 Па). Величина приложенного одноосного давления составляла ~ 70 МПа.

Методы и установки. Элементный состав определяли с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) на установке JEOL JSM 6610LV (JEOL Ltd., Япония).

Фазовый состав порошков и керамики устанавливали на рентгеновском дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000 (CuK_α -фильтрованное излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}50^\circ$.

Высокотемпературные рентгенографические исследования выполняли на рентгеновском дифрактометре Panalytical X'Pert Pro с высокотемпературной камерой Anton Paar НТК-1200N в интервале температур $25\text{--}1000^\circ\text{C}$, в интервале углов $2\theta = 15^\circ\text{--}60^\circ$.

Спекание порошков в керамики проводили на установке DR. SINTER model SPS-625 Spark Plasma Sintering System (SPS SYNTEX INC. Ltd., Япония).

Плотность керамики измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на весах Sartorius CPA 225D.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Порошковые образцы. Полученные образцы представляли собой мелкокристаллические порошки сиреневого цвета (кроме $x = 0$ – бесцветный).

Рассчитанные и экспериментально установленные значения x (табл. 1) различались незначительно.

Согласно данным РФА после термообработки, однофазные продукты составов $\text{Na}_x\text{Sr}_{1-2x}\text{Nd}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0-0.5$) образовались при $t = 800^\circ\text{C}$ и сохраняли свой состав после нагревания при $t = 1000^\circ\text{C}$ в течение $\tau = 15$ ч. На рис. 1 представлены рентгенограммы после всех стадий температурной обработки для образца $\text{Na}_{0.1}\text{Sr}_{0.8}\text{Nd}_{0.1}\text{MoO}_4$. Результаты для других составов были аналогичными. Дифрактограммы образцов после термостабирирования при $t = 800^\circ\text{C}$ приведены на рис. 2.

Порошки кристаллизовались в структурном типе шеелита, пр.гр. $I4_1/a$ (аналоги базы данных ICDD: SrMoO_4 – № 08-0482, $\text{Na}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MoO}_4$ – № 25-0852).

Таблица 1. Рассчитанные и экспериментально установленные элементные составы образцов $\text{Na}_x\text{Sr}_{1-2x}\text{Nd}_x\text{MoO}_4$

x	Na, x	Sr, $1 - 2x$	Nd, x
расчет	эксперимент		
0	0	1	0
0.1	0.11	0.78	0.11
0.2	0.20	0.60	0.20
0.3	0.29	0.42	0.29
0.4	0.41	0.18	0.41
0.5	0.5	0	0.5

На рис. 3 в виде графических зависимостей от состава приведены параметры элементарных ячеек a и c . Зависимости имели линейный характер для всего интервала значений x , с увеличением x величины a , c уменьшались.

Таким образом, в изучаемой системе наблюдается формирование ряда твердых растворов, реализуется гетеровалентное изоморфное замещение $2\text{Sr}^{2+} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Nd}^{3+}$.

Для полученных образцов $\text{Na}_x\text{Sr}_{1-2x}\text{Nd}_x\text{MoO}_4$ с $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ исследовали поведение при нагревании методом высокотемпературной рентгенографии в интервале температур от 25 до

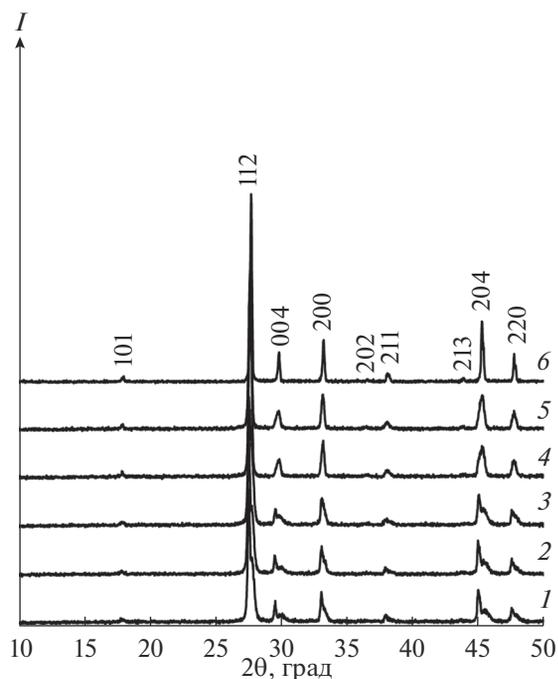


Рис. 1. Дифрактограммы порошка $\text{Na}_{0.1}\text{Sr}_{0.8}\text{Nd}_{0.1}\text{MoO}_4$ после термообработки при 500 (1), 600 (2), 700 (3), 800 (4), 900 (5), 1000°C (6).

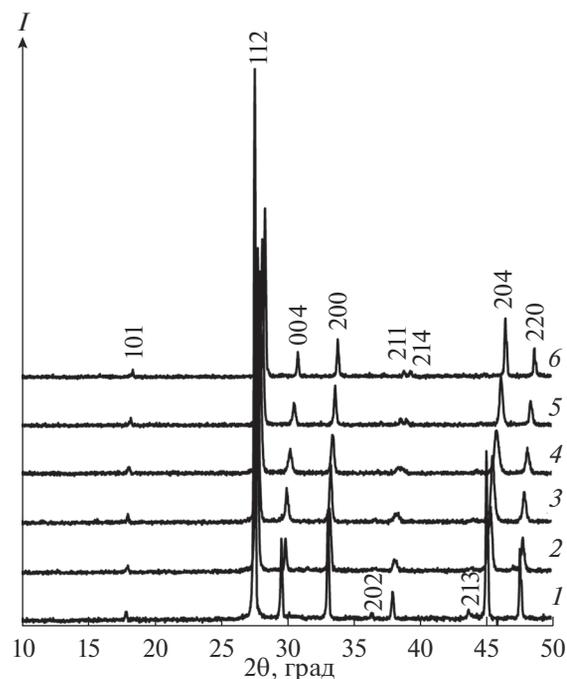


Рис. 2. Дифрактограммы порошков $\text{Na}_x\text{Sr}_{1-2x}\text{Nd}_x\text{MoO}_4$ с $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6) после термической обработки при $t = 800^\circ\text{C}$ ($\tau = 15$ ч).

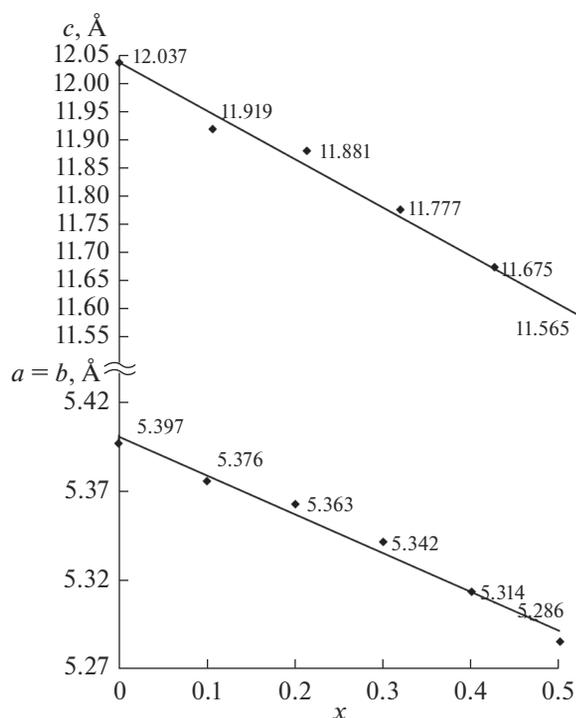


Рис. 3. Зависимости параметров a и c от состава образцов $\text{Na}_x\text{Sr}_{1-2x}\text{Nd}_x\text{MoO}_4$.

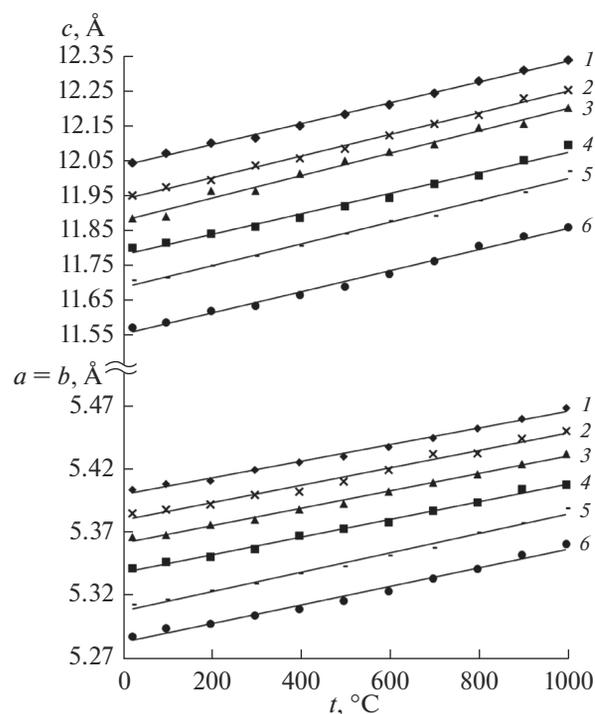


Рис. 4. Зависимости параметров элементарной ячейки a и c образцов $\text{Na}_x\text{Sr}_{1-2x}\text{Nd}_x\text{MoO}_4$ с $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6) от температуры.

1000°C. Зависимости рассчитанных параметров элементарной ячейки от температуры $a = f(t)$ и $c = f(t)$ (рис. 4) характеризуются монотонным ростом.

Значения осевых (α_a и α_c) и среднего ($\alpha_{\text{ср}}$) ТКЛР, а также анизотропии теплового расширения

Таблица 2. Коэффициенты и анизотропия теплового расширения молибдатов $\text{Na}_x\text{Sr}_{1-2x}\text{Nd}_x\text{MoO}_4$

x	$\alpha \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$			$\Delta\alpha$
	α_a	α_c	$\alpha_{\text{ср}}$	
0	12.9	24.9	18.9	12.0
0.1	13.0	25.1	19.1	12.1
0.2	13.0	25.2	19.1	12.2
0.3	14.9	25.4	20.2	10.5
0.4	13.1	25.5	19.3	12.4
0.5	13.2	25.9	19.6	12.7

ния ($\Delta\alpha$) исследуемых молибдатов представлены в табл. 2.

ТКЛР характеризовали изучаемые молибдаты как высокорасширяющиеся. Они близки к значениям коэффициентов для молибдата SrMoO_4 [24].

Керамические образцы. Из порошков $\text{Na}_x\text{Sr}_{1-2x}\text{Nd}_x\text{MoO}_4$ с $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ получили керамику методом SPS. Диаграммы спекания привели на рис. 5, режимы спекания, экспериментальные и относительные плотности – в табл. 3: $t_{\text{max}} \approx 872\text{--}985^\circ\text{C}$, $\tau \approx 650\text{--}750$ с, $\rho_{\text{отн}} \approx 97\text{--}99\%$.

Согласно данным РФА (рис. 6), керамические образцы сохранили состав исходных порошковых.

Таким образом, расширены представления о семействе Мо-содержащих фаз со структурой шеелита, получены новые данные о поведении молибдатов сложного катионного состава при нагревании. Показана перспективность применения технологии SPS для спекания Мо-содержащих фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образование твердых растворов $\text{Na}_x\text{Sr}_{1-2x}\text{Nd}_x\text{MoO}_4$ происходит во всем интервале x от 0 до 0.5. Параметры элементарных ячеек монотонно изменялись с изменением x . Иссле-

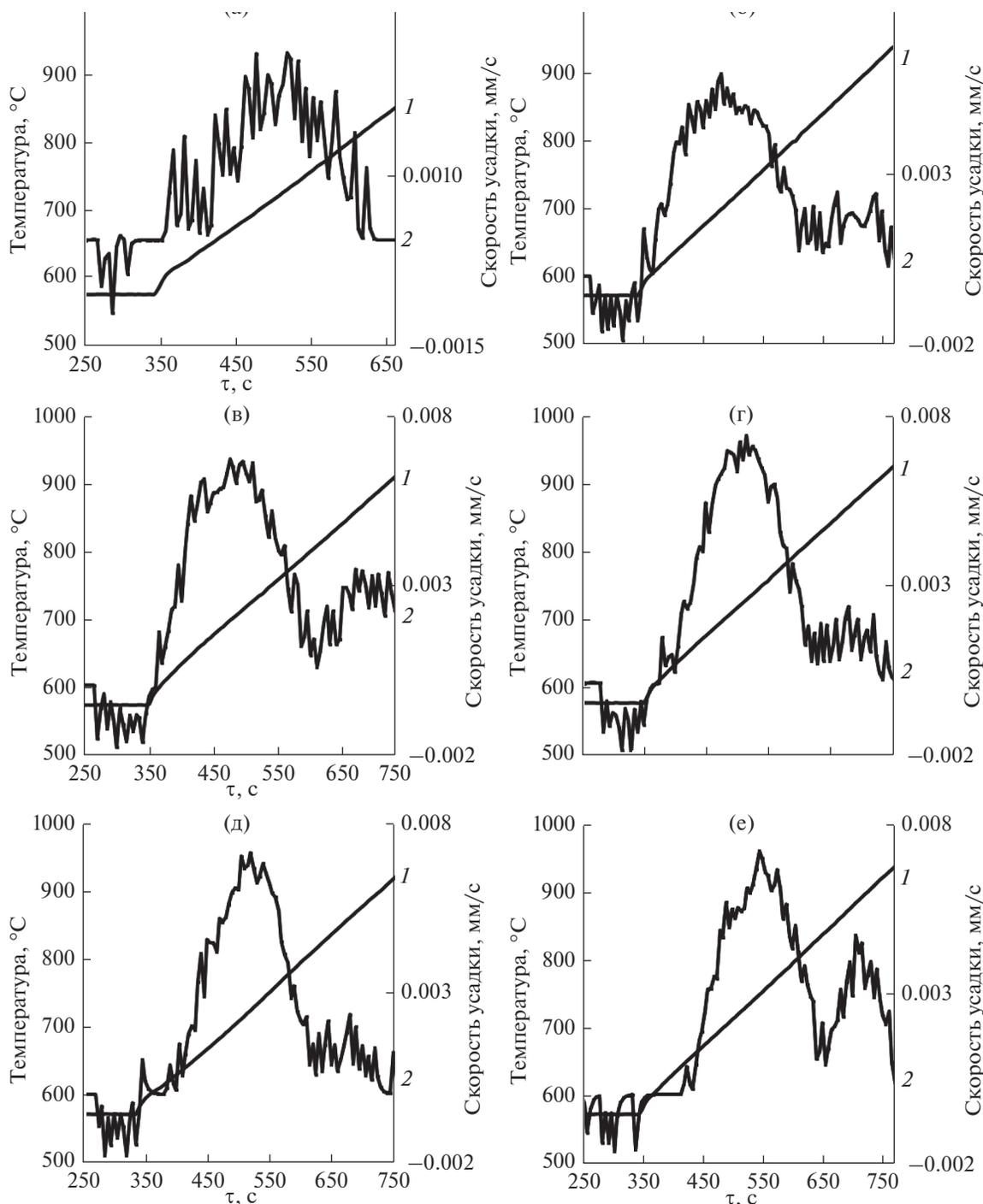


Рис. 5. Зависимости скорости усадки S и температуры t от времени нагрева/спекания для образцов $\text{Na}_x\text{Sr}_{1-2x}\text{Nd}_x\text{MoO}_4$ с $x = 0$ (а), 0.1 (б), 0.2 (в), 0.3 (г), 0.4 (д), 0.5 (е): 1 – температура спекания, 2 – скорость усадки.

Таблица 3. Режимы спекания и характеристики керамических образцов $\text{Na}_x\text{Sr}_{1-2x}\text{Nd}_x\text{MoO}_4$

x	P_{\max} , МПа	t_{\max} , °С	$S_{\max} \times 10^3$, мм/с	$\tau_{\text{сп}}$, с	$\rho_{\text{эксп}}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %
0	67.5	872	2.74	650	4.582 ± 0.008	97.08
0.1	67.3	985	6.99	750	4.675 ± 0.015	97.72
0.2	68.4	941	6.66	750	4.771 ± 0.009	99.29
0.3	69.1	942	7.28	750	4.783 ± 0.025	98.24
0.4	69	942	7.10	750	4.901 ± 0.009	98.93
0.5	68.5	942	7.16	750	4.987 ± 0.012	98.81

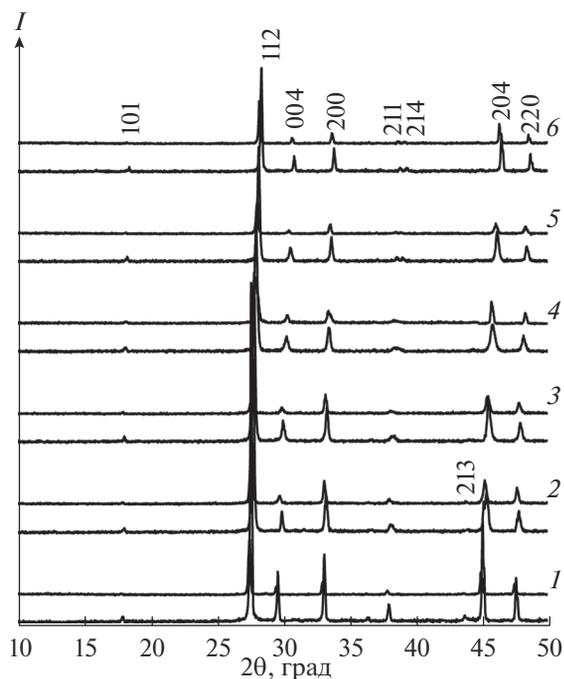


Рис. 6. Дифрактограммы молибдатов $\text{Na}_x\text{Sr}_{1-2x}\text{Nd}_x\text{MoO}_4$ с $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6): нижние дифрактограммы – порошковые, верхние – керамические образцы.

дование термической устойчивости показало, что полученные порошковые образцы сохраняли фазовый состав после термостатирования при $t = 1000^\circ\text{C}$. Найденные коэффициенты теплового расширения для интервала температур $25\text{--}1000^\circ\text{C}$ составили $\alpha_a = (12.9\text{--}14.9) \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$, $\alpha_c = (24.9\text{--}25.9) \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$. Получены керамические образцы с $\rho_{\text{отн}} \approx 97\text{--}99\%$.

Полученные результаты демонстрируют возможность применения шеелитоподобных кристаллических форм, содержащих молибден, в качестве матриц для иммобилизации компонентов РАО.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10464 “Перспективные керамические минералоподобные материалы с улучшенными и регулируемыми служебными характеристиками: разработка, синтез, изучение”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borisevich V.D., Yan J., Smirnov A.Y., Bonarev A.K., Zeng S., Sulaberidze G.A., Jiang D. Cascade Design for Isotopically Modified Molybdenum as an Alternative to

Zirconium Alloys // Chem. Eng. Res. Des. 2017. V. 128. P. 257–264. doi org/10.1016/j.cherd.2017.10.018

2. Burakov B.E., Anderson E.B., Shabalev S.I., Strykanova E.E., Ushakov S.V., Trotabas M., Blanc J.-Y., Winter P., Duco J. The Behavior of Nuclear Fuel in First Days of the Chernobyl Accident // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1997. P. 1297–1308. doi 10.1557/PROC-465-1297
3. Foreman M.R.St. An Introduction to Serious Nuclear Accident Chemistry // Cogent Chem. 2015. V. 1. № 1. P. 1–18. dx.doi.org/10.1080/23312009.2015.1049111
4. Brinkman K., Fox K., Marra J., Reppert J., Crum J., Tang M. Single Phase Melt Processed Powellite (Ba,Ca)MoO₄ for the Immobilization of Mo-Rich Nuclear Waste // J. Alloys Compd. 2013. V. 551. P. 136–142. doi org/10.1016/j.jallcom.2012.09.049
5. Bosbach D., Rabung T., Brandt F., Fanghanel T. Trivalent Actinide Coprecipitation with Powellite (CaMoO₄): Secondary Solid Solution Formation during HLW Borosilicate-Glass Dissolution // Radiochim. Acta. 2004. V. 92. P. 639–643. doi org/10.1524/ract.92.9.639.54976
6. Morozov V.A., Mironov A.V., Lazoryak B.I., Khaikina E.G., Basovich O.M., Rossell M.D., Van Tendeloo G. Ag_{1/8}Pr_{5/8}MoO₄: an Incommensurately Modulated Scheelite-Type Structure // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. № 4. P. 1183–1191. doi org/10.1016/j.jssc.2005.12.041
7. Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К., Клейнман И.А., Джурицкий Б.Ф. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты. Вольфраматы. М.: Наука, 1991. 261 с.
8. Hanusa J. Raman Scattering and Infra-Red Spectra of Tungstates KLn(WO₄)₂-Family (Ln: La–Lu) // J. Mol. Struct. 1984. V. 114. P. 471–474. doi org/10.1016/0022-2860(84)87189-6
9. Колыш А.В., Крюкова А.И., Коршунов И.А. Влияние растворимости компонентов на образование молибдатов редкоземельных элементов и 2-валентных металлов (кальция, стронция, бария) // Радиохимия. 1973. Т. 15. № 1. С. 3–7.
10. Колыш А.В., Крюкова А.И., Коршунов И.А. Влияние природы растворителя на образование смешанных кристаллов прометия с молибдатами щелочноземельных металлов из расплава. II. Сокристаллизация прометия с молибдатом кальция // Радиохимия. 1970. Т. 12. № 6. С. 814–818.
11. Колыш А.В., Крюкова А.И., Коршунов И.А. Влияние природы растворителя на образование смешанных кристаллов прометия с молибдатами щелочноземельных металлов из расплава. II. Сокристаллизация прометия с молибдатом стронция // Радиохимия. 1970. Т. 12. № 6. С. 808–814.
12. Pages M., Freundlich W. Phases of Scheelite Structure in the Neptunium Molybdate and Sodium or Lithium Molybdate Systems // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. V. 34. № 9. P. 2797–2801. doi org/10.1016/0022-1902(72)80584-0
13. Lee M.R., Mahe P. Molybdates et Tungstates d’Uranium IV et de Sodium // C.R. Acad. Sci. Paris. 1974. V. 279. № 26. P. 1137–1170.
14. Tabuteau A., Pages M. Identification and Crystal Chemistry of Double Molybdates of Alkali Metals (K, Rb, Cs) and Transuranium Elements (Np, Pu, Am) //

- J. Inorg. Nucl. Chem. 1980. V. 42. № 3. P. 401–403. doi 10.1016/0022-1902(80)80015-7
15. *Tabuteau A., Pages M., Freundlich W.* Sur les Phases de Structure Scheelite dans les Systèmes Molybdate de Plutonium-Molybdate de Lithium ou Sodium // Mater. Res. Bull. 1972. V. 7. № 7. P. 691–697. doi 10.1016/0025-5408(72)90058-X
16. *Basovich O.M., Khaikina E.G., Solodovnikov S.F., Tsyrenova G.D.* Phase Formation in the Systems $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--K}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Ln = La, Nd, Dy, Er) and Properties of Triple Molybdates $\text{LiKLn}_2(\text{MoO}_4)_4$ // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. № 5. P. 1580–1588. doi org/10.1016/j.jssc.2004.12.016
17. *Басович О.М., Хайкина Е.Г., Васильев Е.В., Фролов А.М.* Фазообразование в системах $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ и свойства $\text{LiRbLn}_2(\text{MoO}_4)_4$ // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 12. С. 2047–2051.
18. *Морозов В.А., Лазорак Б.И., Смирнов В.А., Михайлин В.В., Басович О.М., Хайкина Е.Г.* Кристаллические структуры и люминесцентные свойства тройных молибдатов $\text{LiMNd}_2(\text{MoO}_4)_4$ (M = K, Rb, Tl) // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 6. С. 977–982.
19. *Басович О.М., Хайкина Е.Г.* Синтез и исследование тройных молибдатов лития, таллия и редкоземельных элементов // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 9. С. 1419–1420.
20. *Szillat H., Müller-Buschbaum Hk.* Synthese und Kristallstruktur von $\text{KCuHoMo}_4\text{O}_{16}$ // Z. Naturforsch. 1994. V. 49. P. 350–354.
21. *Müller-Buschbaum Hk., Gallinat St.* Synthese und Röntgenstrukturanalyse von $\text{KCuGd}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ und $\text{KCuTb}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ // Z. Naturforsch. 1995. V. 50. P. 1794–1798.
22. *Клевцова Р.Ф., Васильев А.Д., Глинская Л.А., Круглик А.И., Кожжевникова Н.М., Корсун В.П.* Кристаллоструктурное исследование тройных молибдатов состава $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_3(\text{MoO}_4)_8$, Ln = Gd, Tm // Журн. структур. химии. 1992. Т. 33. № 3. С. 126–130.
23. *Achary S.N., Patwe S.J., Mathews M.D., Tyagi A.K.* High Temperature Crystal Chemistry and Thermal Expansion of Synthetic Powellite (CaMoO_4): a High Temperature X-ray Diffraction (HT-XRD) Study // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. P. 774–781. doi org/10.1016/j.jpcs.2005.11.009
24. *Binoy K.M., Hrudananda J., Asuvathraman R., Govindan Kutty K.V.* Electrical Conductivity and Thermal Expansion Behavior of MMoO_4 (M = Ca, Sr and Ba) // J. Alloys Compd. 2015. V. 640. P. 475–479. doi org/10.1016/j.jallcom.2015.04.054
25. *Pang L.-X., Zhou D., Cai C.-L., Liu W.-G.* Infrared Spectroscopy and Microwave Dielectric Properties of Ultra-Low Temperature Firing ($\text{K}_{0.5}\text{La}_{0.5}$) MoO_4 Ceramics // Mater. Lett. 2013. V. 92. P. 36–38. doi org/10.1016/j.matlet.2012.10.082
26. *Pang L.-X., Zhou D., Guo J., Yue Z.-X., Yao X.* Microwave Dielectric Properties of ($\text{Li}_{0.5}\text{Ln}_{0.5}$) MoO_4 (Ln = Nd, Er, Gd, Y, Yb, Sm, and Ce) Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2015. V. 98. № 1. P. 130–135. doi org/10.1111/jace.13247
27. *Hérisson de Beauvoir T., Molinari F., Chung-Seu U.C., Michau D., Denux D., Josse M.* Densification of MnSO_4 Ceramics by Cool-SPS: Evidences for a Complex Sintering Mechanism and Magnetoelectric Coupling // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 11. P. 3867–3874. doi org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.005
28. *Herisson de Beauvoir T., Sangregorio A., Bertrand A., Payen C., Michau D., Chunga U.-C., Josse M.* Cool-SPS Stabilization and Sintering of Thermally Fragile, Potentially Magnetoelectric, $\text{NH}_4\text{FeP}_2\text{O}_7$ (CJ-3:IL04) // Ceram. Int. In Press. doi org/10.1016/j.ceramint.2018.12.103