

УДК 546.05

СИНТЕЗ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ФОСФАТОВ Na-Zr-Cu и Ca-Zr-Cu

© 2020 г. Д. О. Савиных^{1, *}, С. А. Хайнаков², А. И. Орлова¹, С. Гарсия-Гранда², Л. С. Алексеева¹¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия²Университет Овьедо, ул. Сан Франциско, 1, Овьедо, 33003 Испания

*e-mail: savinyhdmitry@mail.ru

Поступила в редакцию 17.05.2019 г.

После доработки 12.10.2019 г.

Принята к публикации 20.11.2019 г.

Выполнено моделирование составов фосфатов, образующих твердые растворы $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_3$, $0.1 \leq x \leq 0.5$ с ожидаемой структурой типа $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) с целью реализации кристаллохимического принципа для разработки материалов с регулируемым тепловым расширением. Новые фосфаты синтезированы по твердофазной технологии и охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии и РЭМ. Соединения кристаллизовались в структурном типе NZP, размер частиц составлял от 0.1 до 1 мкм. Методом высокотемпературной рентгенографии изучено тепловое расширение соединений в интервале температур от 25 до 700°C. Рассчитаны линейные, средние и объемные коэффициенты, а также значения анизотропии теплового расширения и проанализированы их зависимости от состава фосфатов Na, Zr, Cu и Ca, Zr, Cu в изучаемых рядах.

Ключевые слова: NZP, фосфат, РФА, твердый раствор, тепловое расширение**DOI:** 10.31857/S0002337X20040144

ВВЕДЕНИЕ

Соединения, являющиеся структурными аналогами $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP), известны своим малым и ультрамалым тепловым расширением [1–3]. Это свойство, а также высокие показатели устойчивости – термической (соединения не плавятся и не разлагаются при нагревании до температуры 1000–1600°C) [4–6], химической (устойчивы в водных средах [7–9] и расплавах хлоридов щелочных металлов [10]) и радиационной [11, 12] – создают предпосылки для использования их в качестве основы для высокопрочных керамических материалов, которые могут быть востребованы в атомной, космической, нефте- и газодобывающей отраслях промышленности, в каталитической химии. Присутствие в составе соединений ионов-хромофоров позволяет рассматривать их в качестве керамических пигментов [6, 13, 14].

Соединения NZP-семейства обладают каркасной октаэдро-тетраэдрической структурой и описываются общей кристаллохимической формулой $(\text{M1})^{\text{VI}}(\text{M2})_3^{\text{VIII}}[\text{L}_2^{\text{VI}}(\text{XO}_4)_3]$, где L – позиции каркаса, M1 и M2 – позиции полости [15]. Структура характеризуется высокой изоморфной емкостью. Возможность варьирования состава позволя-

ет регулировать свойства получаемых соединений в желаемом направлении. В работе [16] проведены расчеты возможных формульных составов соединений с таким каркасом. Многие из них получены, и их тепловое расширение исследовано, однако еще большее количество соединений и твердых растворов остаются неизученными.

Определение зависимости параметров теплового расширения от состава соединений является важной стадией при создании новых материалов. Согласно кристаллохимическим принципам, описанным в [17–19], вклад в величину тепловых деформаций вносит прежде всего изменение наиболее слабых межатомных связей, в структуре NZP – в межкаркасных полостях. Поэтому основными факторами, обуславливающими поведение NZP-соединений при нагревании, являются заселенность позиции полости и радиус катиона, находящегося в этой позиции.

В настоящей работе предстояло изучить влияние изменения заселенности внекаркасных позиций M1 и M2 на тепловое расширение. Ранее нами был изучен ряд фосфатов $\text{Ca}_{0.5(1+x)}\text{Zr}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ [20]. Замена Zr на Fe в каркасе привела к снижению абсолютных значений линейных коэффициентов теплового расширения. Однако, вследствие зна-

чительной разницы ионных радиусов катионов, происходило уменьшение объемов элементарной ячейки, что также могло оказывать воздействие на тепловое расширение. Для исключения этого эффекта предлагается замещение циркония ($R(\text{Zr}^{4+}) = 0.72 \text{ \AA}$) на медь ($R(\text{Cu}^{2+}) = 0.73 \text{ \AA}$).

Среди Cu-содержащих соединений с NZP-структурой [14, 21–24] известны в том числе соединения с медью в каркасообразующих позициях ($\text{NaZr}_{2-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_3-2x(\text{SO}_4)_{2x}$). Что касается теплового расширения Cu-содержащих NZP-аналогов, описано только одно соединение со смешанной фосфатно-сульфатной анионной частью ($\text{NaZr}_{1.25}\text{Cu}_{0.75}(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{SO}_4)_{1.5}$) [24].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При моделировании составов новых NZP-фосфатов, осуществляемом подбором закладываемого при синтезе катионного состава с учетом кристаллохимической формулы соединений с NZP-структурой и требования сохранения электронной нейтральности, использовали формульные составы, рассчитанные в [16], в которых позиции каркаса занимают 4- и 2-зарядные катионы. При этом использовали знания о возможных координационных M–O-полиэдрах для Zr и Cu и величинах их ионных радиусов.

На основании такого подхода в качестве объектов исследования выбраны фосфаты, образующие ряды твердых растворов с замещением Zr на Cu в каркасных L–O₆-позициях: $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_3$, где $x = 0.10, 0.25, 0.50$.

Синтез соединений проводили твердофазным методом. Навески исходных реагентов: NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, взятые в стехиометрических соотношениях, диспергировали в агатовой ступке в виде суспензии с этиловым спиртом. Затем полученную смесь нагревали в муфельной печи при $t = 600, 700, 800, 900$ и 1000°C в течение 20 ч на каждой стадии с промежуточным диспергированием.

При совместном прокаливании оксихлорида циркония ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) и дигидрофосфата аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) цирконий связывается с фосфатным анионом [25, 26]. Таким образом исключаются образование летучего хлорида циркония (ZrCl_4) и, следовательно, возможность изменения катионного состава.

Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu LabX XRD 6000 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) в интервале углов 10° – 50° . ИК-спектры поглощения образцов, приготовленных методом тонкодисперсных пленок на подложке KBr,

записывали в диапазоне 1300 – 400 см^{-1} на спектрофотометре Shimadzu IR Prestige-21. Для изучения микроструктуры образца использовали растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6490. Тепловое расширение исследовали методом высокотемпературной рентгенографии. Высокотемпературную съемку рентгеновских спектров проводили на дифрактометре Panalytical X'Pert Pro с использованием высокотемпературной камеры Anton Paar HTK-1200N в интервале температур 25 – 700°C с шагом 100°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные образцы представляли собой поликристаллические порошки зеленого цвета. Интенсивность окраски зависела от содержания меди.

По данным рентгенофазового анализа образцов, после нагревания при $t = 700^\circ\text{C}$ (рис. 1) фосфаты кристаллизовались в ожидаемой структуре типа NZP, гексагональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}c$ (аналог $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [15]) для соединений натрийсодержащего ряда и пр. гр. $R\bar{3}$ (аналог $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ [2]) для соединений кальцийсодержащего ряда.

На рентгенограммах образцов натрийсодержащего ряда при $x = 0.25$ и 0.50 присутствовали рефлексы примесной фазы неуставленного состава. При $x = 0.50$ содержание примеси становилось значительным.

После нагревания при более высоких температурах в образцах кальцийсодержащего ряда образовалась вторая фаза состава $\text{BZr}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{B} = \text{Ca}$ и/или Cu в неопределенном соотношении), кристаллизующаяся в орторомбической сингонии, пр. гр. $Pnma$ (рис. 2). Соотношение фаз в образцах зависело от состава исходного соединения. Возможность перехода между этими двумя фазами на примере фосфата $\text{CaZr}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ описана в [27], однако в данном случае более вероятным объяснением является разложение исходного соединения, так как имеют место сосуществование фаз в широком температурном интервале, а также образование второй фазы и при $x < 0.5$. Все далее описанные исследования проводились с образцами после нагревания при $t = 700^\circ\text{C}$ на последней стадии.

На рис. 3 представлены ИК-спектры полученных соединений. Полосы поглощения в области 1250 – 950 см^{-1} отнесены к валентным асимметричным колебаниям ν_3 связи P–O фосфатного тетраэдра. Деформационные асимметричные колебания ν_4 представлены полосами в области 650 – 550 см^{-1} .

По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис. 4), фосфаты состояли из круп-

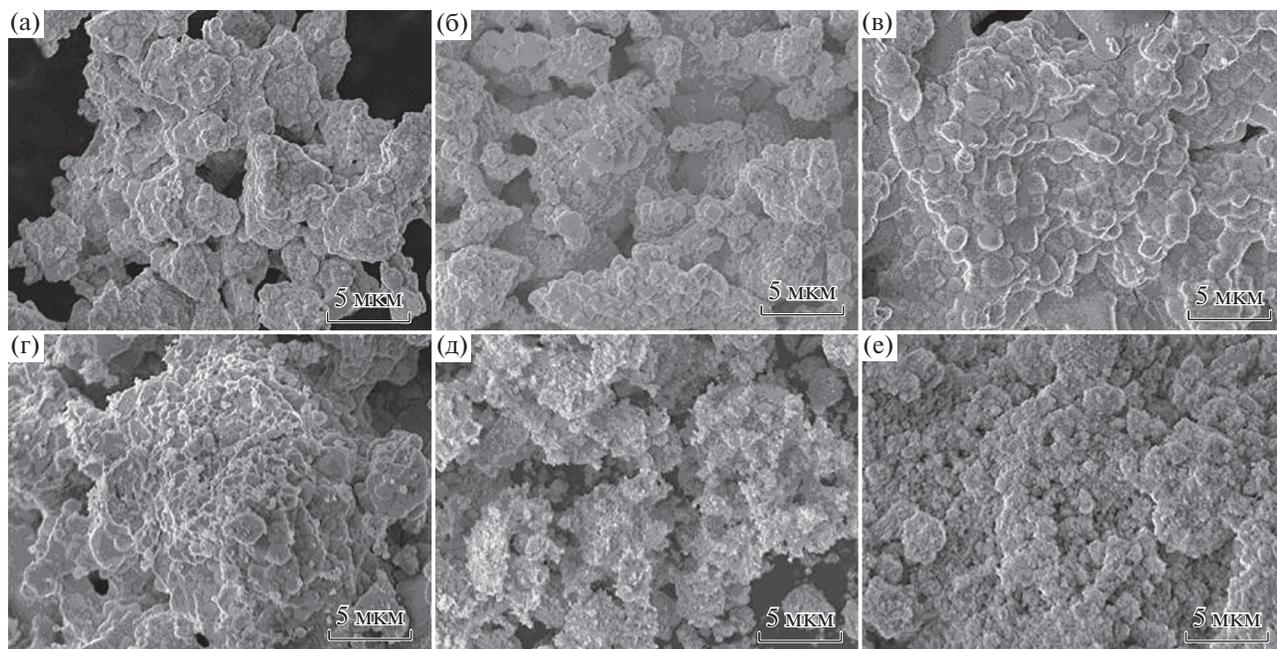


Рис. 4. РЭМ-снимки фосфатов рядов $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_3$ с $x = 0.1$ (а), 0.25 (б), 0.5 (в) и $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_3$ с $x = 0.1$ (г), 0.25 (д), 0.5 (е).

тарной ячейки исследуемых образцов при разных температурах.

Характер зависимостей параметров и объема элементарной ячейки от температуры (рис. 6) сильно связан с составами соединений. В большинстве случаев с увеличением температуры происходило уменьшение параметра a и рост параметра c , а также объема элементарной ячейки. Такое поведение является традиционным для фосфатов NZP-семейства. Исключение составлял крайний член кальцийсодержащего ряда $\text{CaZr}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.50$), для которого с ростом температуры уве-

личивались все параметры. В соединениях с натрием амплитуда изменения параметров элементарной ячейки при нагревании была выше, чем в образцах с кальцием.

Используя полученные зависимости, рассчитали значения осевых (α_a и α_c), средних ($\alpha_{\text{ср}}$) и объемных (β) коэффициентов теплового расширения, а также анизотропии теплового расширения ($\Delta\alpha$) исследуемых фосфатов в интервале температур от 25 до 700°C (табл. 2). Для соединений кальцийсодержащего ряда $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_3$ построили графическую зависимость параметров теплового расширения от состава (рис. 7).

Из анализа полученных результатов следует, что натрийсодержащие фосфаты и один из составов кальцийсодержащих фосфатов с максимальным содержанием меди ($x = 0.50$) относятся к классу среднерасширяющихся при нагревании материалов, кальцийсодержащие фосфаты с $x = 0.10$ и 0.25 – к классу малорасширяющихся.

Значения линейных коэффициентов и анизотропии теплового расширения для соединений с натрием выше, чем для соединений с кальцием.

В образцах $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_3$ введение меди и соответствующее увеличение заселенности позиции M2 катионами Na не оказало значительного влияния на поведение соединений при нагревании: абсолютные значения линейных коэффициентов и анизотропия немного возросли (α_a на 7.7%, α_c на 2.1%, $\Delta\alpha$ на 2.8%), а средний и объ-

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек фосфатов рядов $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_3$

M	x	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
Na	0.1	8.819(3)	22.881(0)	1541.2(5)
	0.25	8.815(4)	22.885(2)	1540.1(6)
Ca	0.1	8.788(0)	22.777(1)	1523.3(8)
	0.25	8.789(7)	22.754(5)	1522.4(6)
	0.5	8.791(0)	22.720(9)	1520.6(7)

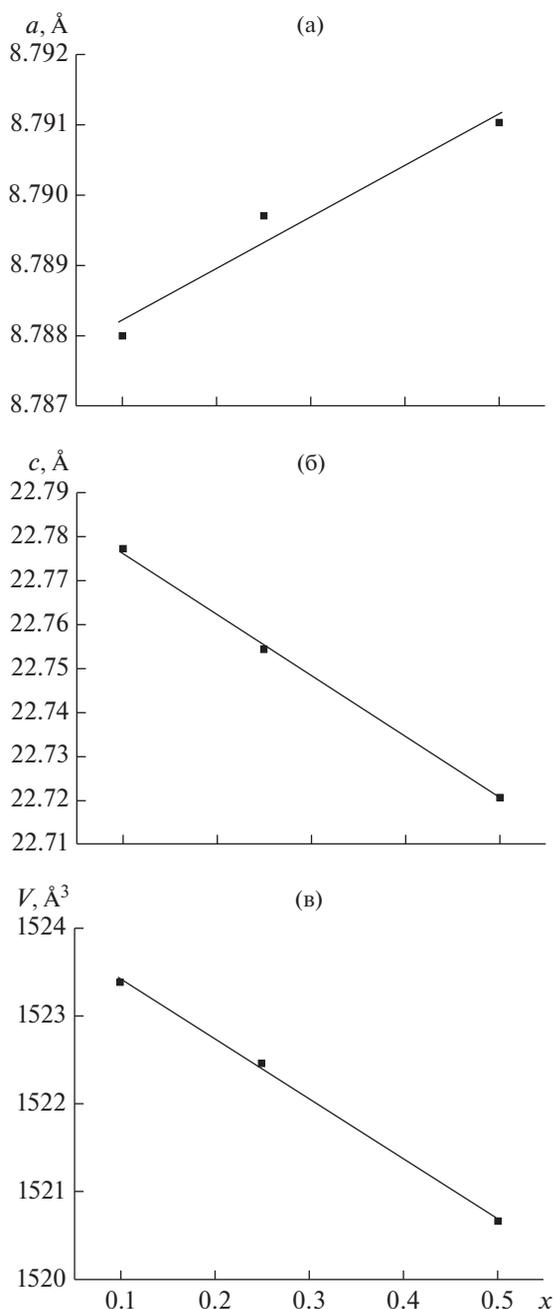


Рис. 5. Зависимости параметров элементарной ячейки a (а), c (б) и V (в) от состава фосфатов ряда $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_3$ с $x = 0.10, 0.25, 0.50$.

емный коэффициенты немного снизились ($\alpha_{\text{ср}}$ на 2.1%, β на 2.6%).

Введение меди (вместо циркония) в позиции каркаса и соответствующее увеличение заселенности кальцием позиции М1 наибольшее воздействие оказало на расширение вдоль оси a : α_a уменьшился по абсолютному значению на 77.6%, при этом сменив свой знак. Коэффициент тепло-

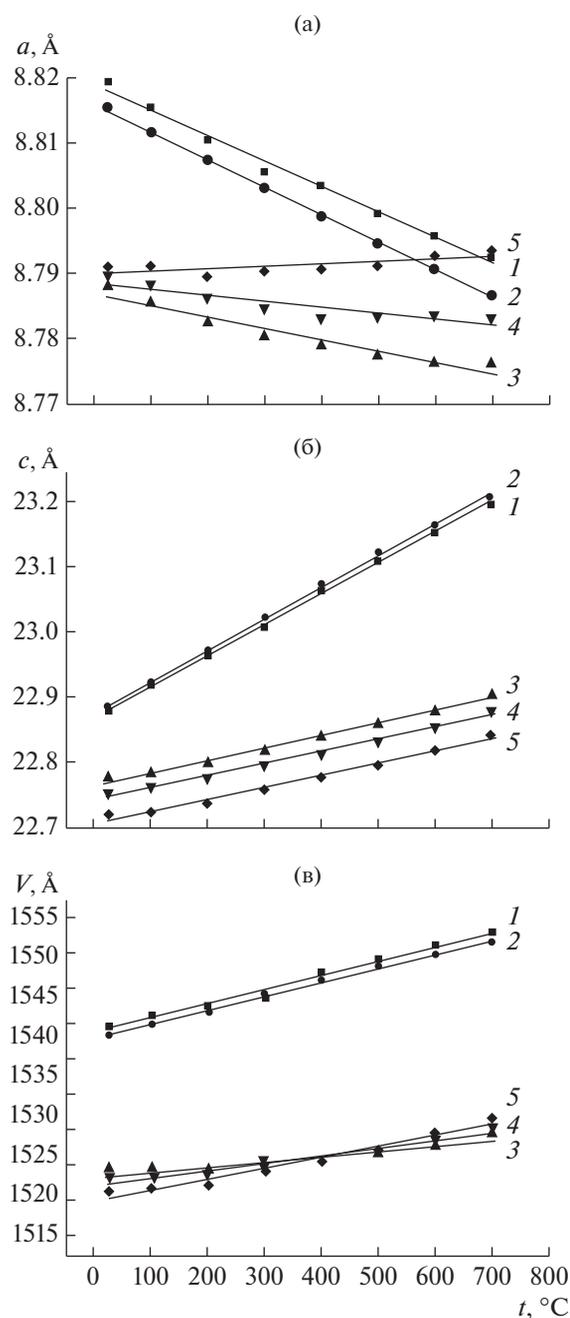


Рис. 6. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки a (а), c (б) и V (в) фосфатов рядов $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_3$ с $x = 0.10$ (1), 0.25 (2) и $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_3$ с $x = 0.10$ (3), 0.25 (4), 0.50 (5).

вого расширения вдоль оси c (α_c) немного уменьшился (на 3.3%), средний и объемный коэффициенты увеличились ($\alpha_{\text{ср}}$ на 107.5%, β на 103.4%); анизотропия ($\Delta\alpha$) уменьшилась на 26.5%.

Такая зависимость от состава аналогична описанной ранее для железосодержащих фосфатов $\text{Ca}_{0.5(1+x)}\text{Zr}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ [20].

Таблица 2. Параметры теплового расширения фосфатов рядов $Na_{1+2x}Zr_{2-x}Cu_x(PO_4)_3$ и $Ca_{0.5+x}Zr_{2-x}Cu_x(PO_4)_3$

M	x	$\alpha_a \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_c \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_{cp} \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\beta \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\Delta\alpha \times 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Na	0.1	-4.42	20.58	3.91	11.61	25.07
	0.25	-4.76	21.02	3.83	11.32	25.78
Ca	0.1	-2.05	8.47	1.46	4.46	10.52
	0.25	-1.14	8.17	1.97	6.00	9.31
	0.5	0.46	8.19	3.03	9.04	7.73

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено моделирование составов фосфатов, образующих ряды твердых растворов $Na_{1+2x}Zr_{2-x}Cu_x(PO_4)_3$ и $Ca_{0.5+x}Zr_{2-x}Cu_x(PO_4)_3$, где $x = 0.10, 0.25$ и 0.50 , с ожидаемой структурой NZP.

Получены и охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии и РЭМ новые медьсодержащие фосфаты. Установлено, что полученные соединения кристаллизуются в структурном типе NZP. Введение меди вместо циркония в состав соединений привело к небольшому уменьшению объема элементарной ячейки. Микроструктура образцов была неоднородной и характеризовалась большим разбросом в размерах кристаллитов, которые в свою очередь образовывали агломераты различного размера.

Показано, что введение ионов меди в состав изучаемых фосфатов приводит к получению окрашен-

ных соединений – в перспективе возможных керамических пигментов.

По данным высокотемпературной рентгенографии установлено, что изучаемые новые фосфаты Na-Zr-Cu и Ca-Zr-Cu относятся к классам средне- и малорасширяющихся при нагревании соединений: $1.46 \times 10^{-6} \leq \alpha_{cp} \leq 3.91 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда: грант РНФ, Проект 16-13-10464 “Перспективные керамические материалы с улучшенными и регулируемые служебными характеристиками: разработка, синтез, изучение”, 2019–2020 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lenain G.E., McKinsty H.A., Limaye S.Y., Woodward A.* Low Thermal Expansion of Alkali-Zirconium Phosphates // Mater. Res. Bull. 1984. V. 19. № 11. P. 1451–1456. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(84\)90258-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(84)90258-7)
2. *Limaye S.Y., Agrawal D.K., McKinsty H.A.* Synthesis and Thermal Expansion of $MZr_4P_6O_{24}$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) // J. Am. Ceram. Soc. 1987. V. 70. № 10. P. 232–236. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04884.x>
3. *Волгутов В.Ю., Орлова А.И.* Тепловое расширение фосфатов со структурой $NaZr_2(PO_4)_3$, содержащих лантаноиды и цирконий: $R_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ (R = Nd, Eu, Er) и $Er_{0.33(1-x)}Zr_{0.25x}Zr_2(PO_4)_3$ // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 5. С. 786–793.
4. *Слободяник Н.С., Нагорный П.Г., Корниенко З.И., Луговская Е.С.* О взаимодействии диоксида циркония с расплавами фосфатов щелочных металлов // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 2. С. 443–448.
5. *Петьков В.И., Орлова А.И., Егорькова О.В.* О существовании фаз со структурой $NaZr_2(PO_4)_3$ в рядах двойных ортофосфатов с различными соотношениями щелочного элемента и циркония // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37. № 6. С. 1004–1013.
6. *Gorodylova N., Kosinova V., Sulcova P.* Interrelations between Composition, Structure, Thermal Stability,

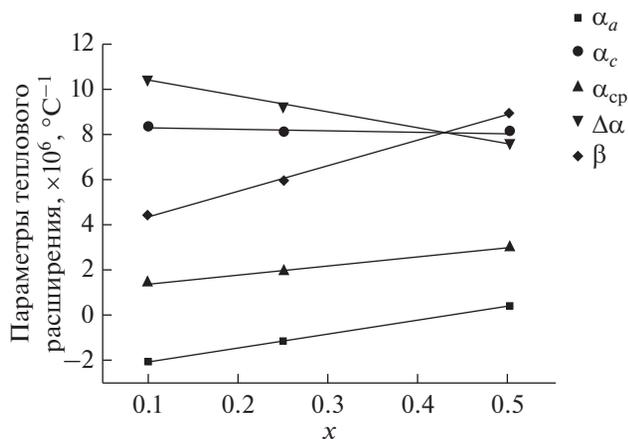


Рис. 7. Зависимости параметров теплового расширения $\alpha_a, \alpha_c, \alpha_{cp}, \beta, \Delta\alpha$ от состава фосфатов ряда $Ca_{0.5+x}Zr_{2-x}Cu_x(PO_4)_3$ с $x = 0.1, 0.25, 0.50$.

- and Chromatic Characteristics of New Nasicon-Related Solid Solutions of $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 17. P. 14629–14635.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.135>
7. *Suganth M., Kumar N.R.S., Varadaraju U.V.* Synthesis and Leachability Studies of NZP and Eulytine Phases // *Waste Manage.* 1998. V. 18. № 4. P. 275–279.
[https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(98\)00026-9](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(98)00026-9)
 8. *Buvanewari G., Varadaraju U.V.* Low Leachability Phosphate Lattices for Fixation of Select Metal Ions // *Mater. Res. Bull.* 2000. V. 35. № 8. P. 1313–1323.
[https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00316-0](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00316-0)
 9. *Pet'kov V., Asabina E., Loshkarev V., Sukhanov M.* Systematic Investigation of the Strontium Zirconium Phosphate Ceramic Form for Nuclear Waste Immobilization // *J. Nucl. Mater.* 2016. V. 471. P. 122–128.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.01.016>
 10. *Крюкова А.И., Коршунов И.А., Воробьёва Н.В., Муррофанова В.А.* Двойные фосфаты щелочных и редкоземельных элементов, а также титана, циркония, гафния в расплавах хлоридов щелочных металлов // *Радиохимия.* 1978. Т. 20. № 6. С. 818–822.
 11. *Ordóñez-Regil E., Contreras-Ramírez A., Fernández-Valverde S.M. et al.* Crystal Growth and Thermoluminescence Response of $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ at High Gamma Radiation Doses // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 443. P. 417–423.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.07.051>
 12. *Orlova A.I., Volgutov V.Yu., Mikhailov D.A. et al.* Phosphate $\text{Ca}_{1/4}\text{Sr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ of the $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ Structure Type: Synthesis of a Dense Ceramic Material and Its Radiation Testing // *J. Nucl. Mater.* 2014. V. 446. P. 232–239.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.11.025>
 13. *Gorodylova N., Kosinova V., Dohnalova Z. et al.* New Purple-Blue Ceramic Pigments Based on $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ // *Dyes Pigments.* 2013. V. 98. № 3. P. 393–404.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.03.004>
 14. *Gorodylova N., Kosinova V., Dohnalova Z. et al.* Thermal Stability and Colour Properties of $\text{CuZr}_4(\text{PO}_4)_6$ // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 126. № 1. P. 121–128.
<https://doi.org/10.1007/s10973-016-5415-9>
 15. *Hagman L.O., Kierkegaard P.* The Crystal Structure of $\text{NaM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}$ // *Acta Chem. Scand.* 1968. V. 22 P. 1822–1832.
<https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.22-1822>
 16. *Орлова А.И.* Изоморфизм в кристаллических фосфатах $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ -подобного строения и радиохимические проблемы // *Радиохимия.* 2002. Т. 44. № 5. С. 385–403.
 17. *Lenain G.E., McKinstry H.A., Alamo J., Agrawal D.K.* Structural Model for Thermal Expansion in $\text{MZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) // *J. Mater. Sci.* 1987. V. 22. № 1. P. 17–22.
<https://doi.org/10.1007/BF01160546>
 18. *Петьков В.И., Орлова А.И.* Кристаллохимический подход к прогнозированию теплового расширения соединений со структурой фосфата натрия-дициркония // *Неорган. материалы.* 2003. Т. 39. № 10. С. 1177–1188.
 19. *Roy S., Padma Kumar P.* Framework Flexibility of Sodium Zirconium Phosphate: Role of Disorder, and Polyhedral Distortions from Monte Carlo Investigation // *J. Mater. Sci.* 2012. V. 47. № 12. P. 4949–4954.
<https://doi.org/10.1007/s10853-012-6369-3>
 20. *Савиных Д.О., Хайнаков С.А., Орлова А.И., Гарсия-Гранда С.* Получение и тепловое расширение сложных фосфатов Ca, Fe, Zr со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 6. С. 622–627.
 21. *Christiansen R.H.-W., Warner T.E.* A Study of Copper Stoichiometry and Phase Relationships in the Copper-Zirconium Phosphate System: $\text{CuZr}_2(\text{PO}_4)_3$ – $\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. № 4. P. 1197–1205.
<https://doi.org/10.1007/s10853-005-3657-1>
 22. *Поварова Е.И., Пильнина А.И., Михаленко И.И.* Каталитическое дегидрирование пропанола-2 на Cu, Co, Ni-содержащих Na-Zr-фосфатах // *Журн. физ. химии.* 2012. Т. 86. № 6. С. 1041–1047.
 23. *Асабина Е.А., Орехова Н.В., Ермилова М.М. и др.* Синтез и каталитические свойства $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}; 0 \leq x \leq 2$) в реакциях превращения метанола // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 8. С. 864–869.
 24. *Савиных Д.О., Хайнаков С.А., Орлова А.И., Гарсия-Гранда С.* Новые фосфато-сульфаты со структурой NZP // *Журн. неорган. химии.* 2018. Т. 63. № 6. С. 685–694.
 25. *Gorodylova N., Sulcova P., Bosacka M., Filipek E.* DTA-TG and XRD Study on the Reaction between $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ for Synthesis of ZrP_2O // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014. V. 118. № 2. P. 1095–1100.
<https://doi.org/10.1007/s10973-014-3890-4>
 26. *Gorodylova N., Sulcova P.* DTA-TGA and XRD Study of the Formation of LISICON-type $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ Ceramic Using $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ as Precursor // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 133. № 1. P. 405–411.
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6736-z>
 27. *Orlova M., Perfler L., Tribus M. et al.* Temperature Induced Phase Transition of $\text{CaMn}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ Phosphate // *J. Solid State Chem.* 2016. V. 235. P. 36–42.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.12.014>